e. n. adaro

ESTUDIO SOBRE EL APROVECHAMIENTO DE LOS ESTERILES DE CARBON DE MUNOSA

ANEXOS TOMO I

PLAN ENERGETICO NACIONAL

SEPTIEMBRE 1981

empresa nacional adaro de investigaciones mineras, s.a.
enadimsa

50452

A N E X O S - TOMO I

A N E X O S - TOMO I

Contenido:

1.- CONTRATO ENTRE HUNOSA Y ENADIMSA

2.- TERMINOS DE REFERENCIA

3.- INFORME AL PEN SOLICITANDO AUMENTO PRESUPUESTO Y AMPLIACION PLAZO DE ENTREGA

4.- ESTUDIO TOMA DE MUESTRAS
- Anexo I: Producción lavaderos
- Anexo II: Instrucciones para la toma de muestras y normas para ello y para ensayos
- Comprobación de la fidelidad obtenida

5.- INFORME DE LA E.T.S.I.M.O. DE MAYO DE 1978

6.- INFORME DE LA E.T.S.I.M.O. DE DICIEMBRE de 1980

7.- ANALISIS REALIZADOS POR:
. F.L. smidth
. Fuller Company
. Krupp Ibérica S.A. (Polysius)
. Instituto de Cerámica y Vidrio
. Laboratorio Trabanquín (HUNOSA)

1.- CONTRATO ENTRE HUNOSA Y ENADIMSA

De una parte: D. Jesús Sáenz de Santamaría y Olavarría, mayor de edad, Doctor Ingeniero de Minas, provisto del D.N. de I. Nº 10.947.077, vecino de Madrid, con domicilio profesional en la calle de Serrano, número 116.

Y de otra parte:

D. José Antonio García Alonso, mayor de edad, Doctor Ingeniero de Minas, provisto del D.N.I. Nº 1.409.030, vecino de Oviedo, con domicilio en la calle González Besada nº 8, y

D. José Pérez López, mayor de edad, Doctor Ingeniero de Minas, provisto del D.N.I. Nº 11.015.227, vecino de Oviedo, con domicilio en la calle Pedro Antonio Menéndez nº 1.

I N T E R V I E N E N

El primero, en nombre y representación, como Director General de EMPRESA NACIONAL ADARO DE INVESTIGACIONES MINERAS, S.A. , abreviadamente ENADIMSA, constituída el 13 de julio de 1.942 ante Notario de esta capital Don Rafael Núñez Lagos como sustituto y para el protocolo de su compañero Don Francisco Núñez Moreno, bajo el número 193 de protocolo; inscrita en el

Registro Mercantil de la provincia al tomo 355 general, 2ª de la sección 3ª del libro de Sociedades, folio 145, hoja nº 24, con domicilio social en Madrid, calle de Serrano nº 116, y provista de C.I.F. nº A-28-003580. El Sr. Sáenz de Santamaría y Olavarría acredita su representación mediante escritura pública de apoderamiento otorgada a su favor el día 22 de Noviembre de 1.979, ante Notario de Madrid Don Victor Aguado Zaragoza, bajo el número 4.210 de su protocolo.

Los segundos, en nombre y representación, como Director de Desarrollo Industrial y Director Comercial respectivamente, de la EMPRESA NACIONAL HULLERAS DEL NORTE, S.A., abreviadamente - HUNOSA, constituída el 14 de Julio de 1.967 ante el Notario - de Madrid Don Luis Sierra Bermejo, bajo del número 2.758 de su protocolo; inscrita en el Registro Mercantil de Madrid, al tomo 2.183 general, 1.555 de la sección 3ª del Libro de Sociedades, folio 175, hoja nº 12.966, inscripción primera, con domicilio social en Oviedo, Avenida de Galicia nº 44, y provista de C.I.F. nº A-28-18.568. Los Sres. García Alonso y Pérez López acreditan su representación mediante escritura pública de apoderamiento otorgada a su favor el día 13 de Diciembre de 1.978, ante Notario de Oviedo Don Pedro Caicoya de Rato, nº 3.972 de su protocolo.

Los señores comparecientes, en el carácter con el que actúan, se reconocen la capacidad legal necesaria para contratar y obligarse y, a tal efecto

E X P O N E N

A) Que, entre las actuaciones prioritarias que propone el

Plan Energético Nacional, en adelante PEN, cabe señalar - "el incremento de las actividades de exploración de materias primas energéticas", ya que "las insuficiencias actuales del país en energía primaria, responden más a un bajo nivel de exploración y a una inadecuada distribución de los recursos empleados, que a una ausencia demostrada de recursos potenciales". Por ello, en el subsector carbonero, del cual el PEN espera obtener recursos adicionales de cierta consideración, se proponen, entre otras medidas de impulso, el fomento de la exploración e investigación geológica y tecnológica que permita potenciar una oferta energética suficiente.

B) Que, dentro del capítulo de la estrategia a seguir en el desarrollo de las tareas de investigación y exploración en el territorio nacional, el PEN indica textualmente "la actuación del Estado se desarrollará por empresas estatales cuya operatividad permite una mayor agilidad que la que resulta posible a otro tipo de entidades de carácter público. A tales efectos se les asignarán los medios necesarios".

. El citado Plan Energético Nacional, dentro del capítulo de reestructuraciones, hace específica referencia a ENADIMSA, Empresa estatal cuyo capital social está suscrito por el Instituto Nacional de Industria y el Instituto Geológico y Minero de España en un 80 y 20 por ciento respectivamente, considerando necesarias la extensión y potenciación de la misma en el campo de la investigación de carbón, recursos - geotérmicos y residuos sólidos.

A tal efecto, la Administración del Estado ha concedido a ENADIMSA, préstamos a largo plazo para hacer frente a las inversiones derivadas del PEN dirigidos a conseguir la utilización óptima del conjunto de recursos destinados a in

vestigación del carbón, recursos geotérmicos y residuos sólidos que deberán reintegrarse al Tesoro Público, a medida que se recuperen los fondos invertidos en los proyectos financiados con los mismos.

C) Que HUNOSA, siendo explotadora de yacimientos de carbón en la Cuenca Central Asturiana, produce unos residuos sólidos en sus diferentes lavaderos por un total de 14.000 t/día y al mismo tiempo, es la propietaria de las escombreras en las que en su día y en el momento actual se están almacenando estos residuos.

HUNOSA busca soluciones para resolver los problemas de toda índole que estos productos sólidos están generando, entre los que se encuentran los de deterioro del medio ambiente, cuyo respeto es, también, uno de los objetivos del mencionado P.E.N., y a tal fin desea obtener un valor añadido a este producto, utilizándolo como materia prima en la obtención de productos cerámicos para la construcción y de áridos ligeros, para los que tiene muy buenas condiciones y en los que es posible, además, aprovechar la fracción combustible que dichos estériles llevan incorporada.

D) Que ENADIMSA y HUNOSA habiendo alcanzado un total y completo acuerdo sobre el particular, desean formalizarlo a través del presente convenio, con arreglo a las siguientes

C L A U S U L A S

PRIMERA.- Por el presente convenio HUNOSA contrata a ENADIMSA la realización de un Estudio de Factibilidad para el "Aprovechamiento de los Estériles de Carbón", el cual se ejecutará de acuerdo con los términos de referencia que se incorporan como anexo al convenio, formando parte integrante del mismo a todos los efectos y con arreglo a lo estipulado en las cláusulas siguientes.

SEGUNDA.- El importe del presupuesto o costes de ejecución del proyecto, se fija en veinticuatro millones de pesetas de los cuales 18 millones serán aportados por ENADIMSA con cargo al préstamo que el Ministerio de Hacienda en aplicación del PEN, le ha concedido con fecha 29 de Marzo de 1979, a través del INI, en función del concepto presupuestario 20.04 965.2, y 6 millones de pesetas serán aportadas por HUNOSA.

TERCERA.- El plazo de ejecución de las fases de realización del mencionado proyecto será de nueve meses contados a partir de la fecha de la firma del presente convenio, pudiendo ser prorrogado por causa justificada.

CUARTA.- Serán de cuenta de HUNOSA todos los gastos que se deriven de la elevación a escritura pública del presente convenio, así como los impuestos, tasas, arbitrios, y demás cargas fiscales que graven el convenio, incluso el Impuesto General sobre Tráfico de Empresas.

QUINTA.- Cuando por causa de la ejecución del proyecto se introdujesen por ENADIMSA modificaciones que provoquen aumento de precio de las partidas presupuestarias o nuevas partidas, el mayor costo será aportado por ENADIMSA.

SEXTA.- Como aportación de HUNOSA a la realización de los trabajos objeto del presente convenio, la misma se obliga a:

Facilitar a ENADIMSA las muestras de estériles de los que es propietaria, efectuar la toma de las mismas en la manera y forma que aquella requiera para su análisis y colaborar con ENADIMSA en las distintas partes que componen el Estudio contratado, hasta completar la aportación por la cuantía del presupuesto de este convenio que es de su cuenta y cargo conforme a la cláusula SEGUNDA del presente Convenio.

SEPTIMA.- En cualquier momento de la vigencia del presente Convenio, ENADIMSA podrá subcontratar la totalidad o parte de los trabajos destinados al desarrollo de las distintas fases del proyecto, que figuran en los Términos de Referencia.

OCTAVA.- Realizada por HUNOSA la recepción provisional de los trabajos, y antes de la definitiva, ENADIMSA informará sobre la viabilidad técnica y económica del resultado obtenido en los trabajos de ejecución del proyecto, sometiendo su informe a conocimiento y evaluación del Comité de Supervisión del PEN.

Cuando el Comité de Supervisión del PEN estime que el proyecto no es explotable económicamente, lo comunicará tanto a ENADIMSA como a HUNOSA, que resolverán el presente convenio, tan pronto como queden extinguidas las obligaciones nacidas del mismo, reputándose a fondo perdido los desembolsos realizados por ENADIMSA y HUNOSA.

NOVENA.- En el caso de que el Comité de Supervisión del PEN estime que el proyecto es económicamente explotable, lo notificará tanto a ENADIMSA como a HUNOSA. Esta última procederá a realizar la recepción definitiva de los trabajos dentro de los treinta días siguientes y quedará obligada a reintegrar a ENADIMSA el total importe de su aportación al proyecto, con sus intereses correspondientes que se fijan al respecto en el 7,5 por ciento anual, de acuerdo con lo estipulado en la cláusula décima.

DECIMA.- HUNOSA dispondrá de un plazo de un año, a partir de la recepción definitiva del Estudio, para buscar financiación y al finalizar el mismo, comunicará fehacientemente a ENADIMSA si puede financiar la construcción de las plantas industriales.

En caso afirmativo, dispondrá de un periodo de carencia de 4

años desde la recepción definitiva del Estudio y transcurrido dicho periodo reembolsará a ENADIMSA la cantidad invertida por ésta con sus intereses correspondientes, contados desde la recepción definitiva, y en cantidades anuales e iguales durante cinco años.

En caso negativo, dejará en libertad a ENADIMSA para que gestione la búsqueda de una entidad interesada en el tema que se haga cargo de las obligaciones del presente convenio. Si al cabo de otros cuatro años esta entidad no se encuentra, se considerará que no es viable el proyecto, reputándose a fondo perdido los desembolsos realizados por ENADIMSA y HUNOSA, comprometiéndose esta última a no ejecutar el proyecto, si cambian las condiciones financieras, sin antes reintegrar a ENADIMSA su aportación.

En el caso de que fuese HUNOSA la que encontrara una entidad interesada en la ejecución del proyecto objeto de este estudio, esta entidad se subrogará en los derechos y obligaciones de HUNOSA, derivadas del presente convenio.

UNDECIMA.- El presente Convenio entrará en vigor en la fecha de su firma por los representantes de las partes contratantes y quedará extinguido:

a) Cuando se haya abonado a ENADIMSA la cantidad aportada por ésta con arreglo a la cláusula segunda en la forma estipulada en la Décima.

b) Cuando se de algún supuesto de resolución previsto en el presente Convenio.

DUODECIMA.- El presente Convenio se resolverá por cualquiera de las causas siguientes:

1.- El imcumplimiento de las cláusulas contenidas en el mismo.

2.- La extinción de la personalidad jurídica de cualquiera de las partes salvo el caso de que el patrimonio y organización de la persona extinguida sea incorporado a otra entidad, asumiendo esta última las obligaciones de aquélla según comunicación fehaciente.

3.- La declaración de quiebra o suspensión de pagos de cualquiera de las partes.

4.- El mutuo acuerdo de las partes.

5.- Aquéllas que se establecen expresamente en el Convenio con los efectos que en éste se han estipulado.

DECIMOTERCERA.- Si por intervención de Organismo competente hubiese suspensión definitiva ó temporal por espacio superior a seis meses, de la financiación de ENADIMSA, prevista en la cláusula SEGUNDA, se considerará resuelto el presente convenio, sin dar lugar a reclamación alguna entre las partes.

DECIMOCUARTA.- Cuando el Convenio se resuelva por causa imputable a una de las partes, ésta deberá reintegrar a la otra las cantidades por ella invertidas, hasta la fecha de la resolución, en la ejecución del proyecto, más sus intereses del 7,5% anual, en concepto de daños y perjuicios.

Cuando la resolución obedezca al mutuo acuerdo de las partes, se estará a lo válidamente estipulado al efecto entre las mismas.

DECIMOQUINTA.- En todo lo no previsto en el presente Convenio se estará a lo dispuesto en la Ley de Contratos del Estado y su Reglamento en relación con el Decreto 1005/1974 y, en su

defecto, en las normas del Derecho privado que le sean aplicables en cada caso.

DECIMOSEXTA.- Las partes contratadas, a través de la presente cláusula, otorgan contrato preliminar de arbitraje, estipulando que, en previsión de futuras diferencias que no puedan ser resueltas por ellas de forma privada y amistosa, se abligan a someter a la decisión de un árbitro de equidad, de acuerdo con la Ley de 22 de Diciembre de 1953, cualquier controversia, conflicto, diferencia ó discrepancia que surja entre ellas sobre interpretación, ejecución, modificación y rescisión de este contrato, y se obligan a la realización de cuantos actos sean necesarios para que el arbitraje tenga efecto, y en particular, a la designación del árbitro y a la determinación del tema controvertido, a través de la formalización del correspondiente contrato de compromiso dentro de los quince días siguientes a la fecha en que una de las partes requiera fehacientemente a la otra.

Caso de que alguna de las partes se negase a verificarlo o lo hiciera de modo que resultase inaceptable, la otra parte podrá dirigirse al Juez de la ciudad de Madrid pidiendo la formalización judicial del compromiso en el modo que determina la Ley de Arbitraje de Derecho privado.

Las partes designan ya como árbitro de equidad al Sr. Director General de Minas e Industrias de la Construcción del Ministerio de Industria y Energía u Organismo que le sustituya.

En prueba de conformidad con todas y cada una de las cláusulas del presente Convenio, los representantes de las partes, según intervienen, firman y rubrican el mismo en todas sus

hojas en ejemplar duplicado, uno para cada una de las partes , a un solo efecto jurídico, en los lugares y fechas que se expresan a continuación.

En Oviedo, a de de 1.980 En Madrid, a de de 1980

POR HUNOSA POR ENADIMSA

2.- TERMINOS DE REFERENCIA

TERMINOS DE REFERENCIA

I N D I C E

1.- ANALISIS DEL PROBLEMA, ESTUDIO DE LOS PROCESOS EXISTENTES .....

2.- ANALISIS Y ENSAYOS DE ESTERILES, INFORME TECNICO .....

3.- ESTUDIO DE MERCADO .....

4.- ESTUDIO TECNICO-ECONOMICO COMPARADO DE LAS OPCIONES .....

5.- SELECCION DEL PROCESO .....

6.- INGENIERIA BASICA .....

7.- ESTUDIO DE INVERSIONES .....

8.- ESTUDIO ECONOMICO-FINANCIERO .....

9.- CONCLUSIONES .....

1.- ANALISIS DEL PROBLEMA. ESTUDIO DE LOS PROCESOS EXISTENTES

1.1.- EN CUANTO AL PRODUCTO FINAL A OBTENER

1.1.1.- Estudio de la utilización dada a los productos a obtener a partir de los estériles de lavadero, a saber:

- Productos cerámicos (ladrillos, forjados, etc)
- Aridos ligeros.

1.1.2.- Estudio de la utilización dada a los áridos ligeros, en especial en:

- Hormigones ligeros
- Paneles prefabricados
- Bloques
- Aislamientos
- Industria del pretensado

1.1.3.- Idem, Idem, en el extranjero

1.1.4.- Estudio de especificaciones y características técnicas de los productos comercializados en España.

1.1.5.- Estudio de especificaciones y características técnicas de los productos comercializados en el extranjero.

1.1.6.- Estudio de los productos competidores en España y en el extranjero.

1.1.7.- Estudio de las especificaciones relativas al almacenamiento, embalaje y transporte. Determinación del radio de influencia teniendo en cuenta el precio del transporte.

1.1.8.- Estudio de la normativa española y extranjera referente a este producto.

1.1.9.- Estudio de la competencia en España de los productos manufacturados con áridos ligeros.

1.1.10.-Estudio de la normativa española y extranjera referente a los:

- Aridos ligeros
- Hormigones ligeros
- Bloques
- Aislamiento térmico y acústico
- Pretensados, etc.
- Productos cerámicos

1.1.11.-Estudio de la normativa extranjera referente al empleo de los productos indicados en 1.1.1 y 1.1.2.

1.1.12.-Estudio de las últimas novedades referentes a la utilización de áridos ligeros en el estado actual de la investigación.

1.2.- EN CUANTO AL PROCESO DE FABRICACION

1.2.1.- Estudio de las tecnologías actualmente existentes.

1.2.2.- Primera preselección de los procesos más adecuados a nuestra aplicación.

1.2.3.- Primer análisis de las tecnologías preseleccionadas , en cuanto a:

a) Materias primas utilizadas (incluídos aditivos)

b) Proceso

c) Especificaciones técnicas del producto final que se espera obtener

d) Consumo de energía

e) Otros consumos: agua, vapor, aditivos, etc.

f) Referencias

1.2.4.- Primera selección de empresas.

1.2.5.- Determinación con las empresas seleccionadas de:

a) Tipos de análisis y ensayos requeridos, tanto en lo que se refiere a la preparación de la materia - prima como los procesos de sinterización ó cocido.

b) Determinación del programa de muestreo, según el tipo de depósitos de estériles.

c) Determinación de los componentes útiles y noción - para la obtención del producto con cada proceso determinado. Especificación de intervalos.

1.3.- EN CUANTO AL MERCADO

1.3.1.- Determinación en primera aproximación del tipo de producto que puede ser interesante su comercialización.

1.3.2.- Encuesta preliminar con consumidores de los productos seleccionados, competidores, temas especialistas y Organismos Oficiales.

1.3.3.- Encuenta preliminar realizada entre los fabricantes - de bloques.

1.3.4.- Establecimiento de los objetivos del estudio del mercado que se va a realizar posteriormente para ello.

a) Hacer análisis de los informes obtenidos.

b) Determinación en primera aproximación del área geográfica a tener en cuenta.

c) Análisis comercial de los productos competidores - detectados.

d) Situación dentro del área geográfica seleccionada, de los competidores detectados.

e) Primera estimación del mercado total posible.

f) Obtención de precios de los productos competidores.

1.3.5.- Del análisis de los puntos anteriores, estimación sobre la tendencia del mercado.

2.- ANALISIS Y ENSAYOS DE MUESTRAS Y ESTERILES. INFORME TECNICO

2.1.- EN CUANTO A LA UBICACION DE LOS POSIBLES DEPOSITOS DE ESTERILES A UTILIZAR

2.1.1.- Teniendo en cuenta las posibles localizaciones de la planta, selección de los depósitos de estériles a tener en cuenta.

2.2.- EN CUANTO A LOS ANALISIS Y ENSAYOS

2.2.1.- Planificación de los análisis y ensayos a realizar.

2.2.2.- Organización del muestreo.

2.2.3.- Envío de muestras a laboratorio. Obtención de resultados.

2.3.- EN CUANTO A LA ELABORACION DEL INFORME TECNICO

2.3.1.- Envío de resultados a las empresas preseleccionadas.

2.3.2.- Elaboración del informe técnico final.

3.- ESTUDIO DE MERCADO

3.1.- ANALISIS PRELIMINAR DE LA SITUACION

3.1.1.- Con la información obtenida, determinación de los objetivos del estudio y detalles de la información que se requiere.

3.1.2.- Realización si es necesario de una segunda encuesta preliminar para verificar y corregir los objetivos fijados en 3.1.1.

3.1.3.- Determinación del área geográfica a tener en cuenta en el estudio.

3.2.- DESARROLLO DEL ESTUDIO

3.2.1.- Estudio del mercado propiamente dicho. Precios. Participación a tomar en el mercado. Crecimiento de la demanda y estudio de la competencia, etc.

3.2.2.- Estudio método de ventas y canales de distribución.

3.2.3.- Estudio promoción de ventas.

3.2.4.- Estudio de cualquier otra particularidad detectada como consecuencia de la información obtenida en 3.1.1 y 3.1.2.

4.- ESTUDIO TECNICO-ECONOMICO COMPARADO DE LAS OPCIONES

4.1.- DATOS TECNICO-ECONOMICOS A OBTENER

4.1.1.- Datos técnicos del proceso

Para cada opción debe obtenerse:

- Tipos de productos producidos
- Capacidad de producción
- Diagrama del proceso
- Descripción detallada de las instalaciones principales y auxiliares con plano general de su distribución en planta
- Grado de nacionalización de las instalaciones
- Consumo de materias primas, incluído aditivos
- Consumos de combustibles, energía, agua, vapor, etc.
- Preservación del medio ambiente, etc.

4.1.2.- Datos económicos-financieros

Para cada opción debe obtenerse:

- Precio total de suministro, montaje y puesta en marcha
- Pago por know-how y royalties
- Condiciones de pago
- Posibles fuentes de financiación
- Plazo de validez de la oferta
- Vida física o tecnológica de la instalación

- Estimación de los costos operativos
- Estimación del circulante

4.2.- ESTUDIO TECNICO-ECONOMICO DE LAS DIFERENTES ALTERNATIVAS

Con los datos anteriores:

4.2.1.- Valoración de las diferentes alternativas a tener en cuenta desde un punto de vista técnico comercial.

4.2.2.- Determinación de las inversiones a realizar en las alternativas elegidas.

4.2.3.- Cálculo de la rentabilidad y evaluación económico - financiera de las mismas.

4.2.4.- Primer análisis sobre posible viabilidad del proyecto.

5.- SELECCION DEL PROCESO

5.1.- Disensión de las ventajas e inconvenientes entre las alternativas seleccionadas y elección final de una de ellas.

5.2.- Toma de contacto con la empresa seleccionada para la elaboración de los datos necesarios para un estudio técnico económico más detallado.

6.- INGENIERIA BASICA

6.1.- SELECCION DE LA UBICACION EN LA PLANTA

6.2.- ELABORACION DE LA INGENIERIA BASICA

6.2.1.- Estudio de terrenos y su urbanización.

6.2.2.- Distribución en planta de la instalación.

6.2.3.- Ingeniería Básica de la obra civil e instalaciones.

6.2.4.- Determinación de los equipos e instalaciones de fabricación nacional.

6.2.5.- Determinación de los elementos de fabricación nacional a incorporar en los equipos a suministrar desde el exterior.

6.2.6.- Ingeniería básica de estructura y edificios.

6.2.7.- Ingeniería básica de las instalaciones auxiliares.

6.2.8.- Ingeniería básica de los almacenamientos de materias primas y productos terminados.

6.2.9.- Estudio de manutención de materias primas, materias auxiliares y productos térmicos.

6.2.10.-Proyecto de los equipos de control y verificación de materias primas, proceso y productos terminados.

6.2.11.-Determinación de la plantilla.

6.3.- PROGRAMACION

6.3.1.- Establecimiento del PERT de ejecución.

6.3.2.- Establecimiento del programa de inversiones

7.- ESTUDIO DE INVERSIONES

7.1.- PRESUPUESTO DE INVERSIONES EN INMOVILIZADO Y SU ESCALONAMIENTO EN EL TIEMPO

7.1.1.- Terrenos y su urbanización.

7.1.2.- Edificios y obras civiles.

7.1.3.- Instalaciones principales.

7.1.4.- Estructuras.

7.1.5.- Maquinaria y equipos.

7.1.6.- Instalaciones auxiliares.

7.1.7.- Montaje.

7.1.8.- Medios de almacenaje y manutención.

7.1.9.- Equipos de control y verificación.

7.2.- PRESUPUESTO DE INVERSIONES EN CIRCULANTE Y SU ESCALONAMIENTO EN EL TIEMPO

7.2.1.- Estimación normal del activo circulante total.

7.2.2.- Estimación normal de financiación por pasivo exigible.

7.3.- PRESUPUESTO DE GASTOS CAPITALIZABLES Y SU ESCALONAMIENTO EN EL TIEMPO

7.3.1.- Gastos de estudio preliminar.

7.3.2.- Gastos de ingeniería básica y patentes

7.3.3.- Gastos de ingeniería de detalle.

7.3.4.- Gastos de iniciación del negocio.

7.3.5.- Gastos imprevistos.

8.- ESTUDIO ECONOMICO-FINANCIERO

8.1.- ESTABLECIMIENTO DE LOS DATOS ECONOMICOS

8.1.1.- Determinación de la vida económica del proyecto.

8.1.2.- Determinación del volumen de ventas anual durante la vida económica del proyecto.

8.1.3.- Determinación de los costes de explotación.

8.1.4.- Determinación del tipo de amortización.

8.1.5.- Determinación de los costes administrativos.

8.1.6.- Determinación de los costes de distribución.

8.1.7.- Determinación de los porcentajes de impuestos y primas de seguros.

8.2.- ESTABLECIMIENTO DE LOS DATOS FINANCIEROS

8.2.1.- Establecimiento del coste del capital.

8.2.2.- Establecimiento de la tasa de inflación prevista y que elementos de cash-flow va a afectar.

8.2.3.- Establecimiento de las variaciones previstas en los elementos enumerados en 9.1.

8.2.4.- Análisis de las posibles fuentes de financiación, en especial las concernientes a créditos oficiales o a los posibles créditos que pueden ser conseguidos en el país de origen de la tecnología elegida.

8.3.- ESTUDIO DE LA RENTABILIDAD

8.3.1.- Establecimiento de los índices de rentabilidad.

8.3.2.- Análisis de la sensibilidad del proyecto de inversión.

8.3.3.- Análisis del riesgo del proyecto de inversión.

9.- CONCLUSIONES

Redacción del informe final con análisis de los datos obtenidos y recomendaciones a tener en cuenta en la decisión - final.

4.- ESTUDIO TOMA DE MUESTRAS

- ANEXO I.- Producción lavaderos
- ANEXO II- Instrucciones para la toma de muestras y normas para ello y para ensayos.
- Comprobación de la fidelidad obtenida

3.- INFORME AL PEN SOLICITANDO AUMENTO PRESUPUESTO Y AMPLIACION PLAZO DE ENTREGA.

PROYECTO PEN - ESTERILES DE CARBON
RESUMEN DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS
A 31 DICIEMBRE DE 1980

INDICE

	Pags.
1.- ANTECEDENTES	1
2.- POSIBILIDADES DEL PRODUCTO	3
3.- TRABAJOS REALIZADOS	4
3.1.- DOCUMENTACION	4
3.2.- ESTUDIO DE MERCADO	7
3.3.- ANALISIS	9
3.4.- VISITAS AL EXTRANJERO	11
3.4.1.- Francia	11
3.4.2.- Polonia	14
3.4.3.- Dinamarca	18
3.4.4.- Holanda	20
3.4.5.- Alemania	23
3.5.- COSTOS	25
4.- TRABAJOS PENDIENTES	26
5.- CONCLUSIONES	31

1.- ANTECEDENTES

Al iniciarse el proyecto sobre el aprovechamiento de los estériles de lavaderos de carbón, se pensaba en la fabricación de ladrillos y de áridos ligeros como las posibilidades más factibles y de mayor ahorro energético.

Conforme se iba obteniendo documentación de las distintas aplicaciones de los estériles carbonosos, el abanico de posibilidades de obtener otros productos u otras aplicaciones se fué ampliando.

Por ello la recopilación de documentación y la fuente de las mismas se diversificó considerablemente haciendo que esta fase del estudio se dilatara mucho más de las previsiones iniciales.

Una vez metidos en el estudio de procesos se detectaron ciertas anomalías en los ensayos y análisis que se iban realizando con relación a otros ya existentes. El origen de estas anomalías era la no representatividad de las distintas muestras utilizadas que se sacaban del lavadero.

Con objeto de subsanar los posibles errores y no volver a caer en los mismos, se realizó un estudio exhaustivo encaminado a obtener un plan de desmuestre fidedigno y que diera representatividad a todas las muestras necesarias para los distintos

ensayos que deberían realizarse.

El plan de desmuestre y la toma de muestra no estuvieron a punto hasta el mes de diciembre de 1980. El 23 de diciembre - se enviaron las muestras necesarias a las distintas firmas implicadas en el aprovechamiento de los estériles.

2.- POSIBILIDADES DEL PRODUCTO

La recopilación de la documentación existente sobre el tema de aprovechamiento de estériles de carbón, nos lleva a las siguientes posibles utilizaciones:

- Cerámica:
  - . Ladrillos
  - . Bovedillas
  - . Tejas
  - . Gres
- Aridos ligeros.
- Fabricación de cemento.
- Agricultura y jardinería:
  - . Invernaderos
  - . Parcelas experimentales
  - . Corrector de suelos
  - . Decolorante
  - . Plastificante
- Obras públicas:
  - . Carreteras
  - . Terraplenes
  - . Relleno
- Relleno de minas.
- Semirrefractarios.

3.- TRABAJOS REALIZADOS

3.1.- DOCUMENTACION

En la recogida de documentación no sólo se tiene en cuenta la literatura aparecida en libros y revistas especializadas, sino también todas las visitas realizadas tanto en España como en el extranjero, relacionadas con cualquiera de las posibilidades apuntadas anteriormente para el aprovechamiento de los estériles de carbón.

Asimismo se recogió la normativa existente en España sobre el material cerámico y refractario. En la actualidad no hay normativa para el árido ligero ni para el gres, aunque del primero se están realizando intentos para que en un futuro no lejano aparezcan las normas de fabricación y utilización.

En abril de 1980 se realizó una primera toma de contacto con los ladrilleros asturianos, visitándose en esta ocasión los siguientes:

Rubiera Oviedo, S.A.
Cerámicas de Siero
Prefabricados de Hormigón
Cerámicas Pando
Cerámicas La Lloral
Cerámicas Anieves Cueto, S.L.

Cerámicas Piti
Cerámicas del Nalón

De las diez fábricas programadas para visitar, habían cerrado:

José Ojeda Gutiérrez
Sagrario Menéndez Fernández
Cerámicas Villa, S.A.

Tienen hornotúnel Cerámica La Lloral y Cerámicas Villas, las otras tienen horno Hoffmann.

También en esa fecha se visitaron:

Cementos del Cantábrico
Cementos de Tudela de Veguín
Ensidesa

Se cursaron cartas solicitando información tecnológica a las siguientes firmas:

Veit Denner KG
Lytag
Leca
Houilleres du Bassiu de N. de Pas de Calais
Bauhutte Leifl Werke
Lias Leichtbaustoffe
Zell
Aglite
Selas Corporation
Plasmor
Tilving Construction Services

Argllexpan
Cintrat
Expansia

Contestando las cuatro primeras firmas que enviaron alguna documentación, y otras firmas se excusaron indicando que no era su cometido o que el exceso de trabajo les hacía no poder considerar nuestras pretensiones.

En España se han mantenido contacto e intercambio de pareceres con:

Arlita - Madrid y Alcalá de Henares
Instituto Eduardo Toroja
Instituto de Cerámica y Vídrio
ITECE - Fábrica de Tejas de Hormigón
Cerámica Cebrián
Estudio de Ingeniería Fernández Casado
F.L. Smidth (Leca-España)
EYPROSA (Haldex-España)
NTE
Ministerio de O.P. y Urbanismo
Delegación Comercial de Austria
Productos Dolomíticos
Polysius (Asociada a Krupp)
Cementos Valderribas
Hispalyt
Cerámica Puig, S.A.
Arexsa (Valencia)
Anefhop
Construcciones Duarín (Asturias)
Construcciones Los Alamos (Asturias)
Pacadar

Construcciones Eros Pérez
Blofersa
Laing Ibérica
Auxini
Constructura Asturiana, S.A.
IGME
Verdés - TC - Serveco (Barcelona)
Maquiceram

Asimismo, y pensando en la problemática del transporte - del material a fabricar, se visitaron:

Fruehanf
Carlos de Salamanca
Stúñiga
Briab Española
Fervás

de las que Fruehauf y Briab enviaron presupuestos de distintos tipos de caminos.

3.2.- ESTUDIO DE MERCADO

Se pidió oferta para realizar el estudio de mercado tanto para el árido ligero como para ladrillos y bovedillas a las siguientes sociedades:

Arlita
Metraseis
Macrométrica
Tea

Una vez recibidas las ofertas fueron seleccionadas Arlita

y Metraseis para la realización del estudio en cuanto a árido - ligero; por lo que se les pidió una oferta conjunta que una vez en nuestro poder se aceptó.

Este estudio de mercado del árido ligero se nos entregó en el mes de diciembre de 1980. En él se cifra una capacidad - aconsejable para una nueva factoría del orden de 80.000 a 100.000 m^3/a. aunque con una producción inicial de 27/21 % durante el primer año, porcentaje que iría aumentando cada año hasta llegar al - cuarto año de producción a un 82/65 %.

Para la realización del estudio de mercado de ladrillos y bovedillas se seleccionó Macrométrica que también nos entregó su trabajo en el mes de diciembre de 1980.

Debido a la crisis que atraviesa el sector de la construcción, se les pidió una aproximación lo más fidedigna posible - de la capacidad de producción de una fábrica de ladrillos en la actualidad y la previsión futura para 5 años.

En el estudio estiman una media de esa capacidad basándose en el cálculo de la demanda media anual de viviendas, que cifran en 18.658 viviendas, por lo que estiman en 170.000 t de - producto terminado la capacidad máxima de la fábrica.

Esta cifra es alta debido a que no han tenido en consideración la competencia del material.

En la actualidad y para que resulte rentable una fábrica de ladrillos, debe pensarse en una producción de 250 - 300 t/día que nos llevaría a los 100.000 t/año de producción. Existiendo el peligro de que si el sector de la construcción no mejora con las previsiones gubernamentales, habría un exceso de

producción.

3.3.- ANALISIS

Como ya se indicó anteriormente, se detectaron algunas anomalías en los análisis de los estériles de lavadero que se realizaron con motivo de este proyecto y los existentes de estudios anteriores encaminados a fines similares.

El origen de estas anomalías estaba en la poca representatividad de las muestras analizadas, por ello se ha realizado, por parte de HUNOSA, un estudio de toma de muestras con el fin de que todas las que se envíen a los distintos centros o entidades implicadas de alguna forma con el aprovechamiento de los estériles sean lo suficientemente representativas.

En este estudio se ha tenido en cuenta toda la normativa existente sobre toma de muestras, seleccionando las normas de aquellos países del mundo occidental cuya tecnología y características están próximas a las muestras. También se tuvo en cuenta el anteproyecto de la norma española UNE 22150, única existente en nuestro país actualmente.

Terminando el estudio de toma de muestras se realizó una comprobación de fidelidad del mismo con resultados altamente positivos.

Entonces se ha procedido a la toma de muestras y envío de las mismas a las distintas firmas, inicialmente seleccionadas para los ensayos necesarios que dictaminen sobre la fabricación de los posibles productos a obtener partiendo de los estériles de lavadero.

En este sentido, el 23 de diciembre de 1980, se han enviado muestras a las siguientes entidades:

- C d F Ingénierie, para que dictamine sobre la posibilidad de fabricación de ladrillo de cara-vista.

- Talleres Felipe Verdés, para ir preparando los ensayos a escala industrial para la fabricación de ladrillos de cara-vista.

- F.L.Smidth, para realizar ensayos de fabricación de árido ligero pasando oferta y costo del plan de trabajo a seguir hasta llegar al dimensionamiento de una fábrica.

- Haldex-Tatabania, con los mismos objetivos y pretensiones que el anterior.

- Krupp Ibérica, igual que los dos anteriores.

- Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias, para su investigación y/o experimentación en el campo de la agricultura.

- Instituto de Edafología, también como aplicación en la agricultura.

- Instituto de Cerámica y Vídrio, para que dictamine sobre la posibilidad de fabricación de gres.

La mayoría de estos análisis y ensayos, tanto a escala laboratorio como industrial, no estarán finalizados hasta dentro de 3 ó 4 meses.

3.4.- VISITAS AL EXTRANJERO

Las visitas realizadas al extranjero se han limitado exclusivamente a aquellas sociedades europeas que dispusieran de tecnología adecuada para las necesidades del proyecto de aprovechamiento de los estériles de lavadero, tanto en la fabricación de ladrillos como en la de árido ligero.

3.4.1.- Francia

En este sentido se cursó la primera de las visitas a la ciudad de Lens (Francia) durante los días 24 y 25 de abril de 1980. Se mantuvieron contactos con:

- CERCHAR, Empresa que llevaría la investigación sobre la posible utilización de los estériles en sus laboratorios e instalaciones semiindustriales de Verneuil. En las conversaciones mantenidas representaba a esta Empresa el ingeniero M. Cauvin.

- SURCHISTE, Empresa creada en 1959 para la fabricación de ladrillos partiendo de estériles de carbón. En las conversaciones mantenidas estuvieron presentes M. Gouffond, Director de División de Materiales de Construcción, y M. Dumoutiez, Director de la fábrica.

- SUREX, Empresa creada en 1976 para la fabricación de árido ligero a partir de estériles de carbón y actualmente parada.

- C d F INGENIERIE, división de ingeniería de Carbonnages de France, dedicada a la ingeniería y procesos de fabricación.

En las conversaciones estuvieron presentes, M. Mis, ingeniero de C d F para la fábrica de ladrillos, y M. Piquet, ingeniero de C d F para los áridos ligeros.

En las conversaciones mantenidas con estas sociedades se trataron los siguientes puntos:

- Valoración de esquistos.
- Aspectos técnicos de la fabricación de áridos ligeros.
- Granulados ligeros.
- Aspectos técnicos de la fabricación de ladrillos.
- Aspectos técnicos de la fabricación de semirefractarios.
- Fabricación de arenas ligeras.
- Posible colaboración de Carbonnages de France.
- Petición de oferta para los primeros análisis y ensayos.

También se visitaron las fábricas de Surchiste, donde se fabrica ladrillo de cara-vista, y de Surex, donde se inició la fabricación de árido ligero.

La fábrica de ladrillos, partiendo de estériles de carbón, resulta algo obsoleta y con exceso de personal. Fabrican únicamente ladrillos para fachadas, siendo su producción actual de 110.000 t/año. Un 10% de esta producción es vendida a Bélgica.

El precio de coste se descompone:

11 - 12%	Energía
5%	Materia prima
40%	Mano de obra
Resto	Amortización, gastos generales,etc.

Consumen 450 termias/t pero se puede reducir esta cifra.

El producto final cumple las normas francesas sobre este tipo de ladrillo, que contempla la resistencia mecánica, porosidad, resistencia a baja temperatura y eflorescencia.

El proceso de fabricación se puede resumir diciendo que traen la materia prima de una escombrera próxima, se tritura a 30 mm, se seca utilizando los gases de cocción al 10%, se muele a la siguiente granulometría:

90% < 800 micras
70% < 200 micras
5% < 100 micras

Seguidamente se mezcla con agua hasta un 8-9% de humedad almacenando la pasta, que luego va a la prensa donde se añade agua hasta un 12% en humedad. A continuación se moldea en forma de ladrillos que pasan al horno de secado durante 6 horas,donde se utiliza el aire procedente del horno de cocción. Los ladrillos secos pasan al horno de cocción, de 128 m de largo, donde termina el proceso de fabricación.

Consiguen un 50% de ahorro energético.

La fábrica de árido ligero, a partir de estériles de carbón, tiene una capacidad teórica de 300.000 m^3/año, pero no funciona por difucultades que se presentaron durante el proceso de fabricación.

Este proceso podría resumirse así: Se parte de un material de granulometría 0-80 mm que se tritura a 0-30 mm y se muele hasta 800 micras. Luego se mezcla con agua hasta un 10 % de humedad y se almacena para, a continuación, llevarlo a una extrusión con aporte de agua hasta el 12% de humedad y cortando

el producto, en cilindros de altura igual al diámetro, a la salida de la extrusión.

Se seca el producto, con gases del horno de expansión, y se introduce en una serie de 4 hornos rotativos instalados en cascada, donde sigue el siguiente proceso:

1° Precalentamiento a 800°C
2° Descarbonatación en ambiente oxidante hasta 1000°C
3° Preexpansión hasta 1.200°C
4° Expansión hasta 1.400°C

Finalmente se enfría a la salida del horno de expansión en lecho fluidificado.

Consume unas 700 termia/t, aunque podría reducirse esta cifra, consiguiendo un producto de las características siguientes:

- Densidad a granel	350 - 700 kg/m^3
- Absorción de agua	6 - 8 % en 48 horas
- Forma del grano	Casi esférica
- Granulometría	6 - 10 mm
	10 - 20 mm
	8 - 12 mm

3.4.2.- Polonia

Con idéntico criterio se cursó visita durante 13 y 14 de octubre de 1980 a Katowice (Polonia) donde se mantuvieron conversaciones con los siguientes señores:

Molnar Laczlo, Director General de HALDEX en Katowice.

Mochel Jobbagy, Economista de TATABANYA.
Audras Lux, Técnico-Económico de TATABANYA.

En las conversaciones mantenidas se trataron los siguientes puntos:

- Valoración de los esquistos
- Aspectos técnicos de la fabricación de ladrillos
- Aspectos técnicos de la fabricación de árido ligero
- Utilización en cementos
- Recuperación de carbón
- Posible colaboración en áridos ligeros
- Petición de oferta en este sentido.

Se visitaron las fábricas de HALDEX en Brezinka y en - Betrieb , ambas cercanas a Katowice.

La fábrica de Brezinka se dedica principalmente a la recuperación de carbón de los estériles de lavadero y el subproducto que queda, previamente seleccionado, lo destinan a otras aplicaciones. La distribución de la producción es la siguiente:

- Carbón 10%
- Estériles 90%
  . Ladrillos ... 10%
  . Cemento 10%
  . Rellenos y árido ligero. 70%

La separación del carbón la realizan en medios densos, con la particularidad de que el líquido denso lo consiguen a partir de la suspensión de las partículas no carbonosas que contienen los estériles. La densidad media que alcanzan es de 1,5 g/cm^3.

En Polonia tratan 5.000.000 t/año de estériles, por lo que recuperan 500.000 t/año de carbón. Consideran que si los estériles contienen un 7% de carbón como mínimo, la instalación de una planta de este tipo es rentable.

La fábrica de Betrieb se dedica a la fabricación de árido ligero a partir de los estériles de lavadero, que les envían de factorías de recuperación de carbón.

Utilizan el subproducto de 0-70 mm, con un poder calorífico residual de 400 a 700 Kcal/kg. En primer lugar se prepara el material al tamaño 0-10 mm y se pasa, por cinta transportadora, a un tambor granulador que conforma la fracción fina en gránulos menores de 10 mm.

A continuación se deposita en una cinta sinterizadora, en cuya cabeza se ceba la combustión por medio de quemadores de gas a la temperatura de 1000°C. A partir de este punto se mantiene la combustión por el quemado del carbón contenido en los estériles; para ello se aspira aire por debajo de la cinta sinterizadora.

El material tratado de esta manera se expande. El enfriamiento se realiza regando la superficie del material almacenado procedente de la cinta. Después se criba y clasifica en tres tamaños: 0/5 mm, 5/10 mm y 10/20 mm.

La capacidad de la planta es de 375.000 m^3/año.

La energía necesaria viene a ser 1/3 de la necesaria en el mismo proceso utilizando arcilla.

Las características del producto obtenido son:

Densidad a granel	500 a 900 kg/m^3
Conductividad térmica	0,4 - 0,6 kcal/m, h °C
Resistencia a la compresión	15/20 a 120/140 d a N
Aspecto externo	Escoriaceo

La opinión de HALDEX es que para que una planta de árido ligero sea rentable debe ser pensada para una producción mínima de unos 100.000 m^3/año.

Aunque el motivo principal de nuestra visita a Polonia - se centraba en la fabricación de árido ligero partiendo de los estériles de lavadero, en las conversaciones mantenidas con HALDEX también se trataron otros temas de interés para el proyecto.

Así, con relación a la fabricación de ladrillos partiendo de los citados estériles, se puede indicar que mezclan arcilla con esquistos que actúa como desengrasante y da mayor plasticidad a la pasta a obtener. Parten de una granulometría entre 0 y 3 mm que tiene un poder calorífico de 700 - 900 kcal/kg y con humedad del 12 - 15%. Utilizan horno túnel y obtienen un ahorro energético del 50% respecto al proceso tradicional en el que únicamente se utiliza arcilla. La desecación es más corta - utilizando estériles y se obtiene un ladrillo con menor porosidad.

En las 20 fábricas de ladrillos que existen en Polonia - utilizan 350.000 t/año de estériles de lavaderos procedentes de la fábrica de Brezinka. Actualmente están experimentando en Hungría la posibilidad de fabricar ladrillos partiendo exclusivamente de los estériles.

En cuanto a la utilización en cemento también destinan - 350.000 t/año procedentes de la fábrica de Brezinka. Siguen la

vía húmeda del proceso mezclando los estériles con los productos cementeros y corrigiendo el módulo de SiO_2 con arena en el caso de que fuera necesario.

Las fábricas de cemento poseen cuatro molinos, tres de ellos los destinan al material que normalmente usan y el cuarto es para el producto suministrado por la fábrica de Brezinka. También consiguen ahorro energético, aunque no lo cifraron.

3.4.3.- Dinamarca

Durante los días 16 y 17 de octubre de 1980 se realizó - la visita a este país, centrada en el fabricación de árido ligero a partir de estériles de lavadero, donde se mantuvieron conversaciones con las siguientes señores de la firma F.L. Smidth:

Barlebo, Ingeniero Jefe de la División Maquinaria Industrial.
Fundal, del Departamento de Desarrollo
Westborg, del Departamento de Procesos
Larsen , del Departamento de Ventas
Matthiesen, de la División de Maquinaria Industrial.

Se visitaron la planta de LECA, en Hinge, que fabrica el árido ligero a partir de arcilla, así como las instalaciones , laboratorio y planta piloto de F.L. Smidth.

La planta LECA tiene una producción de 1.200.000 m^3/año, cuando funcionan los cinco hornos rotativos que posee. En la actualidad únicamente trabajan con dos hornos, produciendo 700 / 800 m^3/día cada uno, debido a los condicionantes del mercado. La producción se reparte de la siguiente forma:

60% para bloques
20% para terrazas y techos
10% que venden en sacos o a granel
10% para aislamiento de interiores.

La granulometría que fabrican es: 0/3 mm, 3/10 mm y 10/20 mm.

El proceso de fabricación puede resumirse de la siguiente manera:

Parten de una cantera de arcilla próxima y que es de su propiedad, llevando por cinta transportadora el producto a la factoría. La humedad de la materia prima es del 30%.

El material pasa a una mezcladora para su homogeneización. Los finos se captan y humedecen aprovechándolos, por lo que se incluyen en el proceso. Pasa todo el material por un molino de rulos y a la salida se le añade 0,5/1% de fuel para mejorar la expansión. Se lleva a un laminador de paso 3 mm y ya se introduce en el horno rotativo de 57 m de longitud y 2,5/3,5 m de diámetro.

A la entrada del horno se realiza la granulación por medio de unas cadenas interiores y ya sigue el proceso normalmente; es decir, precalentamiento a 200/230 °C, calentamiento a 600 °C y expansión a 1100 °C. El horno está revestido interiormente de material refractario que impide que el árido se pegue a las paredes. A continuación el material se enfría por circulación de aire.

Como combustible utilizan una mezcla de carbón (70/75 %) y fuel (30/25 %), por lo que tienen una estación de molido muy

fino de carbón de donde se lleva al alimentador por medio de una corriente de aire a la que se añade el fuel. Los quemadores son desplazables en todas direcciones y la llama regulable.

Una vez enfriado el material pasa a una instalación de clasificado donde se separa en las siguientes granulometrías: 0/3 mm, 3/10 mm y 10/20 mm, como se dijo inicialmente.

El árido ligero de mayor tamaño tiene una densidad a granel de 250 kg/m^3, una resistencia a la compresión de 35 kg/cm^2, y una conductividad térmica de 0,14 kcal/m h °C.

De las conversaciones mantenidas y de la visita a sus instalaciones se puede decir que cabe la posibilidad de obtener árido ligero de densidades 350/500 kg/m^3 partiendo de los estériles de HUNOSA, aunque haya que añadirles arcillas u otros aditivos que mejoren la expansión del producto. Están dispuestos a realizar ensayos y pruebas. Para ello disponen de laboratorios capaces para ello, así como una planta piloto con un horno rotativo de 3 m con capacidad de producción de 15 kg/h.

3.4.4.- Holanda

Los días 18 y 19 de diciembre de 1980 se cursaron visitas a Heerlen y Eygelshaven con el objeto de concretar las necesidades del proyecto respecto a la fabricación de ladrillos y visitar la fábrica Steenfabriek Nielvelsteen, que siguen la tecnología francesa pero con mayor grado de mecanización en el proceso.

En Heerlen se mantuvieron conversaciones con los señores:

M. Gouffond, Director de División de Materiales de Construcción de Surchiste (Francia).

M. Mis , Ingeniero de C d F, para la fábrica de ladrillos de la división de ingeniería.

encaminadas al esclarecimiento de ensayos, análisis y precios - que ofertaron en su día, después de nuestra visita a Lens (Francia), ya que existían diferencias de interpretación.

Una vez aclaradas y discutidas las interpretaciones dadas a la oferta presentada por C d F , se llegó, de acuerdo entre las partes, a la siguiente solucción:

Los trabajos que se encargarían a C d F, estarán divididos en dos fases.

La primera fase constaría de la realización de los ensayos de laboratorio, descritos en su oferta puntos 2.1 a 2.8, encaminados a dictaminar sobre la aplicación de los estériles de lavadero de Hunosa en la fabricación de ladrillos, y a un precio de 7.960 F/muestra sobre cada uno de los tipos de estériles de los lavaderos de Mieres y Modesta.

Terminada esta fase, y según los resultados, se seleccionarían las muestras de estériles más adecuadas para la fabricación de ladrillos, con ellas se pasaría a la segunda fase. En principio se fijaron en dos el número de muestras a seleccionar para esta segunda fase, y se comunicaría la decisión a C d F para empezar los ensayos con ellas.

En caso de continuar con la segunda fase, el precio para cada muestra sería de 38.790 F.

Concluida la fase segunda C d F enviaría los resultados junto con una proposición de las líneas a seguir para llegar al

anteproyecto de una fábrica de ladrillos a partir de los estériles de lavaderos de carbón. Estiman en tres o cuatro meses la realización de estos trabajos.

En Eygelshaven se visitó la fábrica de ladrillos antes indicada, en la que se unieron los siguientes señores:

M. Maes, Director Comercial
M. Tilsse, Director de Producción.

Fué construida hace 15 años en las proximidades de una escombrera de estériles, por lo que hoy día no se puede considerar una fábrica moderna.

El proceso de fabricación, al utilizar la tecnología francesa, es muy similar al descrito anteriormente cuando se comentó la visita a Lens (Francia), apartado 3.4.1.

La principal diferencia estriba en que el material, a la salida de la amasadora, sigue dos caminos simétricos hasta llegar al único horno de cocción, añadiendo colorantes a la salida de la extrusionadora. El precalentado, en dos hornos de 41 m, de longitud, se realiza a 500 °C durante más de 10 horas.

El horno de cocción tiene una longitud de 114 m, alcanzándose una temperatura de 1030 °C. El ahorro energético se cifra en un 40/50 %, consumiendo en el proceso 36,4 m^3/t de gas.

La materia prima que utilizan (estériles) contiene un 4% de carbón, siendo su poder calorífico 200/250 kcal/kg.

La producción diaria es de 250 t/día, obteniendo ladrillos cara-vista de 2,2 kg de peso que cumplen con la normativa

existente.

3.4.5.- Alemania

Durante los días 20 y 21 de diciembre de 1980 se visitaron las instalaciones de Krupp en las cercanías de Dusseldorf , las de Polysius en Postfach y una fábrica de árido ligero cercana a Hannover.

Se mantuvieron conversaciones con los señores:

Naef, Ingeniero E.T.S. Departamento de Envases y Prensas de Krupp Ibérica.
Peckelsen, Ingeniero Cerámico de Krupp.
Gerd, Ingeniero Diplomado, Director de la fábrica de Polysius en Postfach.
y con el Director de la fábrica de áridos ligeros de Hannover.

de las mismas, se puede sintetizar que cabe la posibilidad de lograr fabricar árido ligero de los estériles de Hunosa, si bien habría que añadir algún agente de expansión en un porcentaje posiblemente no muy alto y que habría que determinar por ensayos y pruebas. La homogeneidad del producto es una característica ventajosa para el proceso.

Se quedó en enviar las muestras necesarias para la realización de una primera fase de ensayos que dictaminaran cual, o cuales, de las muestras son las más idóneas para la fabricación del árido ligero.

Si los resultados son positivos, se elegiría una o dos de las muestras para continuar las siguientes fases de estudio

siempre que la oferta que nos han de pasar fuese aprobada.

La visita a las instalaciones de Polysius en Postfach - fué satisfactoria ya que poseen el material adecuado para realizar toda clase de puebas y ensayos, con todas las variaciones posibles, para las necesidades del proyecto en cuanto al árido ligero se refiere. No solo podrían llegar a los ensayos semiindustriales, sino que están capacitados para el desarrollo de la ingeniería.

En las cercanías de Hannover se visitó una fábrica de áridos ligeros. El proceso de fabricación seguido en la misma se puede resumir así:

La materia prima, arcilla, está a unos 300 m de la fábrica; transportan el material a una trituradora y de allí a unos depósitos de almacenamiento. Luego llevan el producto a - dos alimentadores que lo pasan a un molino de rulos. Una vez molido se lleva a unos laminadores, pasando a continuación a la máquina extrusionadora. A la salida de la extrusión se va cortando el producto en cilindritos casi esféricos y se les baña - en arena o cal para evitar que se peguen en las paredes del horno.

Por medio de un elevador de cangilones se lleva el material al sistema de precalentamiento donde alcanza los 400/500°C. Por gravedad pasan al horno de expansión, que tiene 22 m de largo, subiendo la temperatura hasta 1.100 °C para, a continuación, pasar al proceso de enfriamiento. A la salida el material tiene 100/120 °C. Después clasifican el producto por tamaños y almacenan.

La producción de esta fábrica es de 250 m^3/día, distri

buida en los tamaños 0/2, 2/4, 0/4, 4/8 y 8/16 mm , con las siguientes características:

Granulometría mm	Absorción en peso %	Densidad aparente kg/dm^3	Densidad grano kg/dm^3	Resistencia kp/cm^2
0 - 2	8,2	0,75	1,6	77,7
2 - 4	14,9	0,55	1,0	32,0
0 - 4	12,8	0,64	1,4	53,0
4 - 8	14,0	0,48	0,82	28,3
8 -16	17,5	0,43	0,76	25,6

Como combustible utilizan un aceite de 9.800 cal/kg, en una cantidad de 65 kg/t, por resultarles un 20% más económico - que el fuel.

Actualmente están desarrollando pruebas con estériles de carbón, pero encaminados a la eliminación del carbón y posterior uso del producto resultante.

3.5.- COSTOS

El presupuesto total del proyecto es de 24 M pta, de los cuales 18 M pta corresponden a PEN-ENADIMSA.

A 31 de diciembre de 1980 el costo de los trabajos realizados, descritos anteriormente de manera resumida, es de 7,1 M pta frente a los 18 M pta presupuestados.

4.- TRABAJOS PENDIENTES

Como ya se ha dicho antes, el abanico de posibles utilizaciones para el aprovechamiento de los estériles de lavaderos de carbón se ha ido abriendo conforme se avanzaba en la toma de datos, documentación y cambio de impresiones. Muchas de esas posibles utilizaciones se fueron desechando; pero la fabricación de gres, partiendo de los estériles, fué tomando cada vez mayor entidad hasta el punto de no poder ser desestimada sin que el estudio perdiera la calidad requerida.

Por ello se han encargado los primeros análisis y ensayos encaminados a dictaminar sobre la posible utilización del estéril en cuanto a gres se refiere. Estos ensayos se han iniciado en el mes de enero de 1981 por parte del Instituto de la Cerámica y el Vídrio.

Sin tener en cuenta la posibilidad de fabricación de gres, quedan aún pendientes de realizar:

- Ensayos, pruebas y análisis sobre ladrillos
- Ensayos, pruebas y análisis sobre árido ligero
- Comparación y selección de procesos de ladrillos
- Comparación y selección de árido ligero
- Ingeniería básica de una fábrica de ladrillos
- Ingeniería básica de una fábrica de árido ligero
- Estudio de inversiones y económico-financiero de una

fábrica de ladrillos.

- Estudio de inversiones y económico-financiero de una fábrica de árido ligero
- Conclusiones tanto en el caso de ladrillos como en el de árido ligero.

Los ensayos, pruebas y análisis, en sus dos vertientes (ladrillos y árido ligero), tienen un plazo de ejecución de unos 4 meses, según las ofertas recibidas, contando a partir de la fecha de aceptación de los presupuestos ofertados y de la llegada de las muestras a los laboratorios.

Los análisis, pruebas y ensayos están programados en dos fases: La primera dictaminará sobre la posibilidad de fabricación -tanto para ladrillos como para árido ligero- de las muestras ya enviadas, seleccionando un par de ellas que pasarían a la siguiente fase. La segunda fase llegaría hasta las pruebas industriales e incluiría un anteproyecto de fabricación.

El inicio de la primera fase programada sería a finales del mes de febrero ó principio de marzo, por lo que hasta finales de junio no se dispondría de los resultados.

Un análisis de los trabajos pendientes y su valoración correspondiente en miles de Pta, se exponen a continuación.

a) Ladrillos		5.700
- Estudio de procesos	100	
- Análisis 1ª Fase (CdF)	800	
- Pruebas 2ª Fase (Verdés)	1.500	
- Comparación y selección	600	

- Ingeniería básica	2.200	
- Estudio de inversiones	100	
- Estudio económico-financiero ..	350	
- Conclusiones	50	
b) Arido ligero		4.815
- Estudio de procesos	100	
- Análisis 1ª Fase (KRUPP)	320	
- Análisis 1ª Fase (LECA)	430	
- Pruebas 2ª Fase (LECA)	265	
- Comparación y selección	600	
- Ingeniería básica	2.600	
- Estudio de inversiones	100	
- Estudio económico-financiero ..	350	
- Conclusiones	50	
c) Gres		6.668
- Estudio de procesos	600	
- Análisis 1ª Fase (INST.CERAMICA)	168	
- Pruebas 2ª Fase (INST.CERAMICA).	300	
- Estudio de mercado	1.300	
- Comparación y selección	800	
- Ingeniería básica	3.000	
- Estudio de inversiones	100	
- Estudio económico-financiero ..	350	
- Conclusiones	50	
d) Materia prima		2.700
- Estudio toma de muestras y plan de desmuestre	1.900	
- Análisis, ensayos y pruebas ...	800	

e) Imputación personal ADARO (Febrero-Septiembre) sin contabilizar anteriormente 650

TOTAL 20.533

El presupuesto inicial era de 24 M. Pta, de las que 6 M. Pta corresponden a HUNOSA, por lo que quedan 18 M. Pta para PEN ADARO.

La facturación a 31-1-81, correspondiente a PEN-ADARO, es de 7,5 M. Pta, por lo que el presupuesto pendiente es de 10,5 M. Pta.

Para concluir el trabajo pendiente se acaba de indicar la necesidad de 20,5 M. Pta, por lo que se considera que el mínimo aumento indispensable en el presupuesto del proyecto debería ser de 10 M. Pta.

La solicitud de este aumento presupuestario se basa principalmente en:

- Los incrementos en los precios producido en 1981
- El incluir entre los posibles aprovechamientos de los estériles la fabricación de gres.

Asimismo, se incluye una estimación del tiempo necesario para la ejecución de los trabajos descritos anteriormente.

ESTIMACION EN TIEMPO DE LOS TRABAJOS PENDIENTES

ACTIVIDADES PENDIENTES	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiemb.
1.- Estudio de Procesos								
2.- Análisis:								
. Ladrillos 1ª Fase								
. Ladrillos 2ª Fase								
. Aridos 1ª Fase								
. Aridos 2ª Fase								
. Gres 1ª Fase								
. Gres 2ª Fase								
3.- Estudio mercado gres								
4.- Comparación }								
5.- Selección }								
6.- Ingeniería básica								
7.- Estudio inversiones								
8.- Estudio económico-financiero								
9.- Conclusiones								

5.- CONCLUSIONES

a) El proyecto va atrasado.

Entre los motivos del atraso se pueden citar:

. El gran abanico de posibilidades que iban surgiendo durante la toma de documentación y entrevistas realizadas.

. La demora en la contestación de las cartas escritas solicitando tecnología extranjera.

. La situación política en Polonia, que hizo aplazar la visita a aquél país en dos ocasiones.

. La falta de acuerdo inicial con C d F, así como la demora que tuvieron en enviar su oferta.

b) Se necesitaría ampliación del plazo de entrega del proyecto, entre otras razones por:

. El atraso indicado anteriormente.

. El plazo dado por los organismos que realizan los ensayos, pruebas y análisis.

. La posibilidad de fabricación de gres, de suma impor-

tancia para el proyecto en caso de resultados positivos.

Esta ampliación del plazo sería necesaria, como mínimo, hasta finales del mes de septiembre de 1981.

c) El presupuesto debería ampliarse.

Como se indica en el epígrafe 4, los costes mímimos del trabajo pendiente se cifra en 20,5 M. Pta.

El presupuesto inicial del proyecto para PEN-ENADIMSA es de 18 M pta. A 31 de enero de 1981 el costo del trabajo realizado ascendía a 7,5 M pta, por parte de PEN-ENADIMSA. Luego queda disponible la cantidad de 10,5 M pta.

Al ser necesarios 20,5M.pta para cumplimentar las fases pendientes, y disponer de 10,5 M pta, faltarían 10 M pta.

Siguiendo el mismo criterio inicial del proyecto en cuanto a reparto presupuestario, éste se haría de la siguiente manera:

. Por parte de HUNOSA, ampliar el 2,5 M pta.

. Por parte de PEN-ENADIMSA, ampliar en 7,5 M pta.

Por lo tanto, la ampliación de presupuesto por parte de PEN-ENADIMSA debería ser de 7,5 M pta como mínimo.

d) Se tienen esperanzas razonables sobre la viabilidad del aprovechamiento de estériles de lavaderos.

. Ladrillos.- Podría pensarse, con un grado alto de fiabilidad, el montar una fábrica de ladrillos con capacidad de 250/300 t/día utilizando únicamente estériles .

. Arido ligero.- En este caso sería necesario la mezcla del estéril con arcilla, u otros aditivos, para hacer posible la fabricación del árido ligero. Se podría ir a una factoría de capacidad 100.000 m^3/año, aunque la producción inicial se fijara en un 21% de su capacidad productiva.

. Gres.- En el caso afirmativo de su posible fabricación, se espera un mercado más amplio y seguro que las otras dos aplicaciones.

TITULO	PROYECTO ESTERILES DE CARBON RESUMEN DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS A 31 DE DICIEMBRE DE 1980
CLIENTE	PLAN ENERGETICO NACIONAL
FECHA	FEBRERO - 1981

Referencia : P8/14/201

Departamento : PLANTAS MINERALURGICAS

I N D I C E

1. JUSTIFICACION DEL ESTUDIO

2.- OBJETO

3.- DESMUESTRE

3. 1.- PRINCIPIOS TEORICOS

3. 2.- CONSIDERACIONES GENERALES

3. 2. 1.- Posibilidad de un muestreo correcto

3. 2. 2.- Modo práctico de realizar la muestra

3. 2. 2. 1.- Obtención de una homogeneidad de distribución

3. 2. 2. 2.- Procesos segregadores

3. 2. 3.- Práctica del muestreo

3. 2. 3. 1.- Lote de forma cualquiera

3. 2. 3. 2.- Lote en forma de capa

3. 2. 3. 3.- Lote en forma de cinta

3. 2. 3. 4.- Lote en forma de sólido de revolución

3. 2. 3. 5.- Lote en movimiento

4.- FUNCIONAMIENTO LAVADEROS/POZOS

4. 1.- LAVADERO DE MIERES

4. 1. 1.- Proceso de tratamiento del carbón

4. 1. 2.- Toma de muestras

4. 1. 2. 1.- Puntos de toma

4. 1. 2. 2.- Aparatos usados

4. 1. 2. 3.- Toma de muestras

4. 1. 2. 4.- Preparación de la muestra

4. 1. 2. 5.- Etiquetado y transporte

4. 2. - LAVADERO DE MODESTA

4. 2. 1. - Proceso del tratamiento del carbón

4. 2. 2. - Toma de muestras

4. 2. 2. 1. - Puntos de toma

4. 2. 2. 2. - Aparatos usados

4. 2. 2. 3. - Toma de muestras

4. 2. 2. 4. - Preparación de la muestra

4. 2. 2. 5. - Etiquetado y transporte

4. 2. 3. - Laboratorio del Lavadero

5. - COMPARACION DE LAS NORMAS VIGENTES

5. 1. - INTRODUCCION

5. 2. - DEFINICIONES

5. 3. - CARACTERISTICAS GENERALES

5. 3. 1. - NF

5. 3. 2. - ISO

5. 3. 3. - DIN

5. 3. 4. - ASTM

5. 3. 5. - Anteproyecto UNE

5. 4. - RECOMENDACIONES

6. - ANALISIS

6. 1. - NUMERO DE TOMAS ELEMENTALES

6. 2. - PESO DE LAS TOMAS ELEMENTALES

6. 3. - PUNTOS DE TOMA

6. 3. 1. - Lavadero de Mieres

6. 3. 2. - Lavadero de Modesta

6. 4. - TOMA DE MUESTRAS

6. 5. - APARATOS USADOS EN LA TOMA DE MUESTRAS

6. 6. - PREPARACION DE LA MUESTRA

6. 7. - CONSERVACION, ETIQUETADO Y TRANSPORTE

7.- CONCLUSIONES

ANEXOS:

I PRODUCCIONES LAVADEROS MIERES Y MODESTA

II NORMAS PARA LA TOMA DE MUESTRAS DE ESTERILES

1. JUSTIFICACION DEL ESTUDIO

De las investigaciones realizadas hasta la fecha por parte de ENADIMsa y HUNOSA sobre el estudio para el "Aprovechamiento de los estériles de carbón", se desprende que la gama de sus posibles aplicaciones se puede resumir en:

- materiales de construcción
  - áridos ligeros, en sus diferentes usos como tales, fabricación de hormigones ligeros, estructurales, aislante térmico, etc.
  - productos cerámicos, tales como ladrillos, bovedillas, material refractario, etc.
- industrias cementeras
  - como sustituyente de la arcilla para la fabricación del clínker.
  - como aditivo para la fabricación de cementos con adiciones activas activas y puzolánicos
- obras públicas, como material para rellenos, etc.
- recuperación de alúmina
- agricultura, como material para acondicionamiento de suelos

además de su potencial contenido de energía, que se puede aprovechar bien por sí sola o bien para disminuir el consumo de la misma en el proceso de obtención de alguno de los posibles usos mencionados anteriormente.

Asimismo, de las conversaciones mantenidas se deduce que para el estudio de dichas aplicaciones, en sus diferentes campos de utilización, es necesario conocer los parámetros característicos relativos a los estériles, para lo cual es imprescindible enviar muestras de los mismos, para sus análisis, a los organismos o entidades que se encarguen del estudio de una o varias de las aplicaciones de los estériles. Además, se deben determinar algunos parámetros de éstos comunes a todas las muestras a enviar y si se tiene en cuenta que para conocer las cualidades de un ma-

terial es preciso analizarlo, pero que de nada sirve un buen análisis de un material si la muestra que se ha analizado no es representativa de las propiedades medias del material a analizar, ya que el valor del análisis depende, en primer lugar, de la perfección con que se haya llevado a cabo la toma de muestras, la cual; a su vez, depende de la preparación, cuidado y habilidad de la persona encargada de ejecutarla y de la exactitud de los medios empleados y dado que en España no existe norma oficial vigente sobre la toma de muestras de carbón, nace la necesidad de establecer unas directrices para tal fin.

Por ello, en la reunión mantenida el día 12 de Mayo del presente año entre ENADIMSA y HUNOSA se acordó la realización del estudio del plan de desmuestre de los estériles del carbón, en principio, centrados en los de granos, menudos y finos de los Lavaderos de Mieres y Modesta de HUNOSA, cuyos datos de producción figuran en el Anexo I.

2. OBJETO

El fin principal de este estudio es el que todas las muestras que se tomen de los estériles del carbón para su envío a los distintos centros o entidades, para el estudio del "Aprovechamiento de los estériles del carbón", sean representativas del material desechado por los Lavaderos de Modesta y Mieres. Para ello se han marcado las siguientes líneas :

1) comprobación de que la alimentación a cada uno de los lavaderos es una mezcla homogénea de los productos extraídos por cada uno de los pozos, o elaboración, en su defecto, del sistema por el cual regirse para que sea representativa. (Se considera que al ser la alimentación un material con cualidades medias, los estériles también cumplirán esas condiciones ya que los procesos del tratamiento del carbón no intervienen, salvo casos excepcionales, en el mismo).

2) elaboración o elección, entre las existentes, de una norma para que la toma de muestras de los estériles se realice de forma correcta en ambos Lavaderos.

3) fijación de los puntos en donde se deben tomar las muestras de cada uno de los tres tipos de estériles considerados.

4) elaboración o elección entre las existentes, de una norma para la preparación, envasado y transporte, de las muestras que se tomen.

5) elección de las normas o procedimientos para la determinación de los parámetros generales de los estériles comunes a todas las muestras a enviar.

3. DESMUESTRE

3.1. PRINCIPIOS TEORICOS

Si se define una muestra media como la parte de la masa total que corresponde, en cuanto a las propiedades que se desean analizar, a la media de dicha cantidad total y que se forma por la reunión de varias parciales tomadas de una manera uniforme, sistemática y repartidas en el conjunto de toda la masa, la obtención de la muestra representativa comprende tres fases:

1) Toma de las muestras parciales de la masa y formación con ellas de la muestra media.

2) Trituración y reducción en peso de la muestra media para obtener la muestra reducida o muestra de laboratorio.

3) Trituración y reducción en peso de la muestra reducida de laboratorio hasta obtener una muestra pequeña del suficiente grado de finura para realizar sobre ella las determinaciones analíticas.

La primera fase se realiza "in situ", en los lugares de la toma de muestra, la segunda puede realizarse en un lugar cercano, pero adecuado, o en el laboratorio, mientras que la tercera se efectúa siempre en el laboratorio.

A medida que se aumenta el número y peso de las muestras parciales mayor es el grado de aproximación a la muestra total pero si ésta es demasiado grande pueden producirse errores al reducirla. Además hay que compaginar el número y peso de las muestras parciales con el tiempo y trabajo que suponga su recogida, por lo cual es muy importante establecer el número y pesos mínimos de las muestras parciales a tomar para que la muestra total obtenida represente, dentro de los límites de exactitud que se desee, al

conjunto de la masa.

Si se tiene en cuenta que el número y peso de las muestras parciales depende principalmente del :

- contenido en cenizas
- tamaño de los granos

a medida que aumentan estos dos factores deberá aumentarse aquellos. La aplicación de la teoría de errores a la toma de muestras ha permitido la determinación del número mínimo de muestras parciales que se deben tomar de una masa de una heterogeneidad y tamaños dados, para obtener una exactitud dada. Asimismo del estudio matemático de la teoría de toma de muestras se deduce que el peso de la muestra total es independiente de la masa de material, dentro de ciertos intervalos, siempre que ésta rebase una cantidad mínima ya que la variación en la composición del lote a causa de la extracción de la muestra es despreciable, dependiendo sólo de la homogeneidad del material, o sea, de los factores enumerados al principio de este párrafo y eventualmente de la distribución sistemática y uniforme de las muestras en la masa total.

Otro factor a tener en cuenta para el cálculo del número de muestras a tomar es el estado del material en el momento de la toma, así, si está en movimiento dicho número será menor que si está en reposo, debido a la dificultad que presentan los sólidos para un demuestre uniforme en este último caso, por lo cual, al ser la cantidad de muestra igual para ambos estados, el peso de las muestras parciales será menor en el segundo que en el primero.

Por tanto, los pasos a seguir para la deducción del número y peso de las muestras parciales son :

1º Fijación del grado de exactitud, el cual variará con el uso a que se destine el carbón y que será tanto mayor cuanto mayor

es el número de muestras parciales.

2º Determinación de la cantidad mínima de muestra total, así como el tonelaje máximo de masa para el cual es suficiente tomar una sola muestra, a partir, principalmente, del contenido en cenizas y tamaño de los granos. Hay que tener en cuenta que otras propiedades como: contenido de agua, poder calorífico, etc., hacen necesario un aumento en la cantidad de muestra.

3º Deducción del número y peso de las muestras parciales, basándose en factores tales como: estado de reposo o movimiento del material, etc.

Es de señalar que existe un error medio de la muestra de carbón el cual aumenta con el contenido en cenizas de tal modo que el número de muestras parciales para obtener un determinado grado de exactitud es mayor para un carbón con muchas cenizas que para otro con pocos. El Cuadro I muestra el error medio de las muestras al variar el contenido en cenizas.

Cuadro I

Porcentaje en cenizas del carbón	Error medio de las muestras
hasta 7	1
de 7 a 10	1 a 1,5
de 10 a 15	1,5 a 2
más de 15	2 a 2,5

3.2. CONSIDERACIONES GENERALES

En esta investigación se presenta el problema del desmuestre de

un lote de mineral que forma parte de otro más extenso que comprende además de los estériles del carbón, objeto del presente estudio, otro carbón mineral con un porcentaje más o menor grande de cenizas.

Como se verá en los capítulos siguientes, el todo-uno que se extrae de varios pozos se conduce por diferentes medios de transporte al lavadero donde se procede a separar dos fracciones distintas, siendo su límite el determinado por razones puramente comerciales : una fracción denominada carbón con un precio de venta según sus características y otra llamada estéril sin valor e incluso con un precio de signo negativo si se considera situado a la salida del lavadero y teniendo en cuenta su posterior costo de almacenamiento. Al ser esta fracción la que se intenta valorizar se necesita conocer sus características principales para los fines que se pretende en su utilización.

En principio cabe presumir una marcada heterogeneidad del lote que se ha llamado "estériles" tanto teniendo en cuenta su origen como las manipulaciones a que se ve sometido durante el proceso de lavado. A pesar de ello es necesario hacer un desmuestre del mismo que sea representativo dando a esta palabra el sentido verdadero que debe dársele en la práctica del muestreo, es decir, que sea a la vez :

CORRECTO : de manera que se asegure a cada uno de los fragmentos que constituyen el lote la misma probabilidad de ser elegidos en la muestra, y

FIEL : que el error de muestreo, o sea, que la diferencia entre el contenido o propiedad a medir en el lote y el de la muestra, esté poco disperso en torno a su media.

por lo que se debe introducir el concepto de equiprobabilidad, así: Un desmuestre se dice que es EQUIPROBABLE cuando una mues-

tra formada por N trozos o elementos del lote elegidos en grupo - es idéntica, estadísticamente hablando, a la misma muestra formada eligiendo del lote el mismo número de elementos tomados al - azar uno a uno.

Se demuestra en la teoría estadística del desmuestre que el error de un muestreo equiprobable es el más débil que se puede cometer cuando se procede a un desmuestre directo de un lote de mineral. En cualquier caso, la equiprobabilidad es un límite difícilmente accesible en la mayoría de los casos, pero que, sin embargo, es preciso buscar su aproximación.

3.2.1. Posibilidad de un muestreo correcto

Por otra parte, por la teoría estadística del muestreo se puede demostrar que en un lote de mineral dotado de homogeneidad de distribución, todos los elementos de volumen que pueden desglosarse del lote constituyen una muestra - equiprobable del mismo siempre y cuando la muestra sea - correcta en el sentido que se ha dado a este concepto anteriormente.

Conviene, pues, precisar que se entiende por homogeneidad de distribución. En principio se llama homogeneidad - de CONSTITUCION de un lote de mineral cuando todos - los elementos de volumen que se pueden elegir en su seno tienen constitución idéntica. Y, por supuesto, se llama - heterogéneo el lote que está en situación opuesta.

Por extensión una materia troceada se dice homogénea - cuando:

- la materia de la cual proceden los fragmentos es ella misma homogénea.

- la materia de la cual proceden los fragmentos es heterogénea pero la composición media es la misma para todos los fragmentos.

De cualquier forma incluso echando mano de la segunda consecuencia hay que convenir que, en la práctica, lo normal, es la heterogeneidad.

En cualquier caso tanto la homogeneidad como la heterogeneidad de constitución es una propiedad intrínseca de la materia independiente de la distribución espacial de los fragmentos en el lote.

Lo práctico, lo que se puede manejar lo constituye la homogeneidad de DISTRIBUCION. Se llama así la homogeneidad que permite la independencia entre la posición y orientación de un elemento de volumen y de las características de la población de fragmentos que ellos contienen.

A título de ejemplo se puede considerar una mezcla de agua y alcohol y hacer dicha mezcla tan perfecta que el producto final parezca homogéneo de constitución. Sin embargo, esta mezcla homogénea a nivel molecular ya no tiene características de homogeneidad de constitución, pero sí podemos hablar de homogeneidad de distribución.

Todo lo anterior permite, ahora, maniobrar para aproximarse lo más posible a la equiprobabilidad.

3.2.2. <u>Modo práctico de realizar la muestra</u>

De todo lo anterior se deduce que se debe buscar la realización de un muestreo correcto en una masa que esté provista de cierta homogeneidad de distribución.

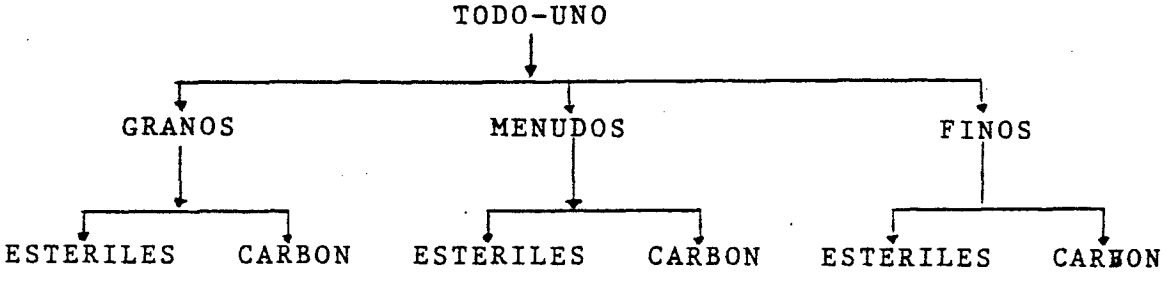
Comenzando por el final:

3.2.2.1. Obtención de una homogeneidad de distribución

En el proceso que se desarrolla entre el almacenamiento del todo-uno en los pozos hasta su división en dos fracciones y almacenamiento de los estériles divididos en tres grupos: granos, menudos y finos, hay una serie de operaciones que conviene clasificar desde la óptica que interesa:

1. Carga bajo silo en camión
2. Carga bajo silo en vagón de ferrocarril
3. Descarga de camión y vagón en tolva
4. Carga en cinta bajo silo
5. Descarga de cinta en silo, situándose el punto de descarga en el eje del mismo
6. Descarga en silo de una cinta desplazable
7. Descarga de cinta sobre cinta
8. Cribas de clasificación granulométrica
9. Aparatos de separación de estériles y carbones
10. Balsa decantadora

y por otra parte el proceso en general puede resumirse en:



Veamos, pues, dentro de este esquema qué operaciones son homogeneizadoras y cuáles disgregadoras

En todo momento, no obstante, se debe tener en cuenta la presencia de segregaciones producidas, en nuestro caso, por :

a) Campo gravitatorio
b) Fuerzas ejercidas por el fluído ambiente, dependiendo de la masa de fragmentos y de la viscosidad del fluído
c) Fuerzas de rozamiento entre paredes fijas y fragmentos móviles
d) Fuerzas ejercidas por sacudidas y vibración
e) Fuerzas de capilaridad
f) Fuerzas producidas por corrientes de agua

De cualquier modo conviene distinguir entre una segregación relativamente uniforme en la que es de esperar en la distribución espacial de los elementos una ley relativamente simple con ciertos elementos de simetría, de una segregación anárquica como yuxtaposición de un gran número de acciones segregadoras más o menos uniformes o más o menos antagonistas que se traduce en una distribución espacial compleja.

3.2.2.1.1. Homogeneización espacial tridimensional

No tiene aplicación en nuestro caso ya que buscando una distribución espacial totalmente casual, sólo puede conseguirse agitando el lote y sometiéndolo a movimientos bruscos y desordenados.

Es un proceso útil a nivel de laboratorio, no de grandes masas.

3.2.2.1.2. Homogeneización bidimensional

Se trata de una homogeneización en el interior de una familia de planos paralelos que en la práctica puede alcanzarse por segregación lineal (generalmente vertical y debida a la gravedad) ejercida sobre un lote homogéneo tridimensional.

En la práctica este tipo de homogeneización corresponde al conseguido por almacenamiento prolongado en silos.

3.2.2.1.3. Homogeneización lineal

Corresponde al tipo clásico de disposición del material en capas sucesivas de poco espesor pero grande en número.
Ejemplo típicos son :

- carga de vagones o camiones bajo silo, si el flujo de material es constante y la velocidad de desplazamiento del vagón o camión bajo carga es constante
- descarga a caudal constante que se desplaza a velocidad constante sobre un área fija
- los casos anteriores en los que la distribución no es necesariamente uniforme en el tiempo cuando el lote está constituído de capas sucesivas de la misma longitud formadas por transportadores "va y viene"
- por último, se tienen los lotes en movimiento continuo como el que se sitúa en una correa, tubería, etc.

3.2.2.1.4. Homogeneización de revolución

Se consigue en la formación de montones de forma cónica, en general por descarga de un cierto caudal en un punto fijo.
Es el caso de descarga de cinta transportadora en el eje de un silo cilíndrico.

Es el procedimiento típico que se realiza en el cuarteo de una muestra.

3.2.2.2. Procesos segregadores

Es evidente que procesos como el que realizan los aparatos lavadores y cribas de clasificación son claramente segregadores que destruyen cualquier tipo de homogeneidad anterior, pero que sin embargo producen una segregación uniforme : en nuestro caso una clasificación granulométrica - en tres clases de tamaños conocidos y una separación del - material en 2 fracciones de características también conocidas.

En resumen, son homogeneizadoras las operaciones :

- 4, 5, 6 y 7 del apartado 3.2.2.
- las operaciones 1, 2 y 3 son bien homogeneizadoras bien disgregadoras según la forma de realizarse
- las 8 y 9 son operaciones de segregación uniforme

mientras que la 10 produce una segregación no deseable.

3.2.3. Práctica del muestreo

Sin entrar en el desarrollo matemático en el que se fundamenta la práctica del muestreo correcto, la realización material del mismo debe cumplir unas determinadas condiciones.

A su vez hay que tener en cuenta si el lote es o no manipulable o está en movimiento.

Descartando el lote no manipulable se distinguirán :

3.2.3.1. Lote de forma cualquiera

Esta ley uniforme puede ser sustituída por un programa de tomas extendidas en el tiempo al azar durante todo el transporte del lote.

b) Lote en movimiento bajo forma de unidades discretas poco - numerosas o de importancia variable.

El mineral está repartido en unidades de transporte, por ejemplo, vagones o camiones de diferentes capacidades, - uniformemente rellenos.

Hay que hacer una selección primaria seleccionando una serie de unidades según una ley de probabilidad uniforme.

Posteriormente se sacan muestras de cada unidad seleccionada procediendo como en las recomendaciones anteriores.

En el plano práctico es preferible tomar la muestra en el - elemento de carga del vagón o camión si éste es un transportador continuo.

4. FUNCIONAMIENTO LAVADEROS/POZOS

4.1. LAVADERO DE MIERES

4.1.1. Proceso del tratamiento del carbón

Este lavadero tiene una capacidad de tratamiento de 450 t/h y trata los carbones procedentes de los Pozos Polio, Tres Amigos, Barredo, Montsacro y San Nicolás.

Las producciones de los Pozos Polio y Tres Amigos, situados a 6,6 y 5,5 km, respectivamente, del lavadero, se transportan a éste por ferrocarril propio de HUNOSA. En los días de las visitas realizadas el envío se efectuaba por camiones debido a avería en la máquina del ferrocarril. Los vagones o camiones descargan en una fosa situada a pie del lavadero cayendo el material desde ésta a una cinta que lleva el material a unas cribas, en las cuales se separan los tamaños superiores a 150 mm que pasan a una cinta de escogido en donde se separan manualmente los estériles del carbón. Los estériles se depositan al lado del Lavadero y se envían por camiones a la escombrera de Pumardongo situada a 4 km, mientras que el carbón va a ventas comerciales. A la vista del proceso y sistema de transporte se puede decir que las producciones de estos Pozos prácticamente no se mezclan ya que el tren es el mismo para los dos, transportando alternativamente el material de los mismos.

La producción del Pozo San Nicolás, situado a 3,5 km del lavadero, se transporta a éste por una cinta de 550 t/h de capacidad.

La producción del Pozo Barredo, situado a 2,1 km de distancia del lavadero, se transporta por ferrocarril (F.E.V.E.) hasta una tolva de 400 t de capacidad, desde esta tolva hasta un silo de regulación de 800 t se lleva por medio de una cinta de 300 t/h de capacidad y desde aquí y hasta la cinta que viene del Pozo San Nicolás en otra cinta de 550 t/h de capacidad. Por ello, se puede considerar que en este proceso existe una mezcla de las producciones de estos dos pozos. El material de esta última cinta va a las cribas que separan los tamaños mayores de 150 mm siguiendo el proceso descrito anteriormente para los Pozos Polio y Tres Amigos.

La producción del Pozo Montsacro, situado a 12 km de distancia del Lavadero, se envía a éste por medio de camiones que basculan directamente a las tolvas de almacenamiento, ya que la separación de tamaños superiores a 150 mm se efectúa en las instalaciones del Pozo. Estos tamaños se trituran por debajo de 150 mm, se incorporan con los pasantes de las cribas y se transportan conjuntamente al Lavadero.

El material menor de 150 mm de los Pozos Polio, Tres Amigos, Barredo y San Nicolás, una vez pasado por las cribas va a unas tolvas de almacenamiento por medio de una cinta desplazable. Estas tolvas de almacenamiento son 40 y tienen una capacidad total de 6000 t. Las tolvas se van llenando por orden de colocación a medida que va llegando el material dejando las dos últimas para la producción de Montsacro. Por tanto, se puede considerar que en el almacenamiento de la producción de los cuatro pozos mencionados al principio de este párrafo existe una mezcla del material.

Para la salida del material de las tolvas se usan tres vibradores colocados : dos en tolvas alternas o más separadas

y uno en las del Pozo Montsacro, con el objeto de mezclar los todo-uno de los diferentes Pozos ya que en ocasiones pueden llenarse dos tolvas con el carbón procedente de un mismo pozo o de un mismo grupo de Pozos según se detalló anteriormente.

Según las necesidades y marcha del lavadero se regula la salida de las tolvas sobre una cinta que dirige el material al proceso de tratamiento de lavado propiamente dicho del cual sólo se mencionarán algunas características ya que éste no es el objeto de este estudio. Asimismo, no se harán distinciones, en general, en cuanto a la clasificación de carbones por tamaños, por lo que se nombrarán en cuanto a sus denominaciones globales de granos, menudos y finos.

De la caída del material de las tolvas se puede considerar que existe una mezcla del todo-uno de los Pozos.

De la separación por tamaños en las cribas se clasifican en: 150 - 10 y 10 - 0 mm. Los primeros mediante un tratamiento de líquidos densos a base de magnetita dan dos productos: carbón y estéril, siendo éstos almacenados en un silo de 100 t de capacidad del cual mediante una cinta que, posteriormente, se divide en dos, se retiran los estériles. Una de las cintas va a dos tolvas de estériles comunicadas entre sí de 600 t de capacidad cada una; la otra va para el Pozo San Nicolás transportando los estériles para rellenos. Los estériles de las tolvas se envían por ferrocarril y de éste por cintas a la escombrera de Pumardongo. El 70% aproximadamente de la producción de estériles de granos se envía para rellenos.

Los tamaños comprendidos entre 10 y 0 mm se pasan por unas cribas separándolos en dos : de 10-0,5 y menores de 0,5 mm. Los primeros que constituyen los menudos pasan a unos ciclones de los cuales se obtienen asimismo dos productos: carbón y estériles, siendo éstos almacenados en un silo de 100 t de capacidad, del cual mediante una cinta desembocan en la cinta que lleva los estériles de granos a las dos tolvas comunicadas entre sí, para ser, posteriormente, transportados, junto a los estériles de granos, a la escombrera de Pumardongo. No obstante, un 10% de la producción de estériles de menudos se envía para rellenos.

Los finos, que comprenden los tamaños menores de 0,5 mm, después de espesados y pasados por las celdas de flotación, a las que se añaden aceites del tipo de la creosota y algo de gas-oil, se obtiene, como en los casos anteriores, dos productos : carbón y estériles, siendo éstos llevados a unos ciclones para separar la fracción 0,5-0,3 mm para ventas comerciales y enviar, la restante, al río por medio de un canal, lo cual es debido al gran problema que plantea el almacenamiento de este material bien en escombreras por aludes, etc., o bien en balsas de decantación como consecuencia de la orografía del terreno en la zona donde está ubicado el lavadero y sus alrededores.

Asimismo al Lavadero llegan las producciones de las explotaciones a cielo abierto de Carinsa y Lusorio, pero sin entrar en el tratamiento de lavado. El material de Lusorio se pasa por una criba de 50 mm de luz de malla siendo el material superior amontonado a pie de lavadero ya que es una cantidad pequeña; el que pasa por dicha criba, al

igual que el de Carinsa, se mezcla con carbón del lavadero y se envía por cinta al silo de mixtos comerciales para venta. En los días de las visitas realizadas al Lavadero las producciones de estas dos explotaciones eran aproximadamente de 50 t/día debido a la existencia de unas fallas en las mismas.

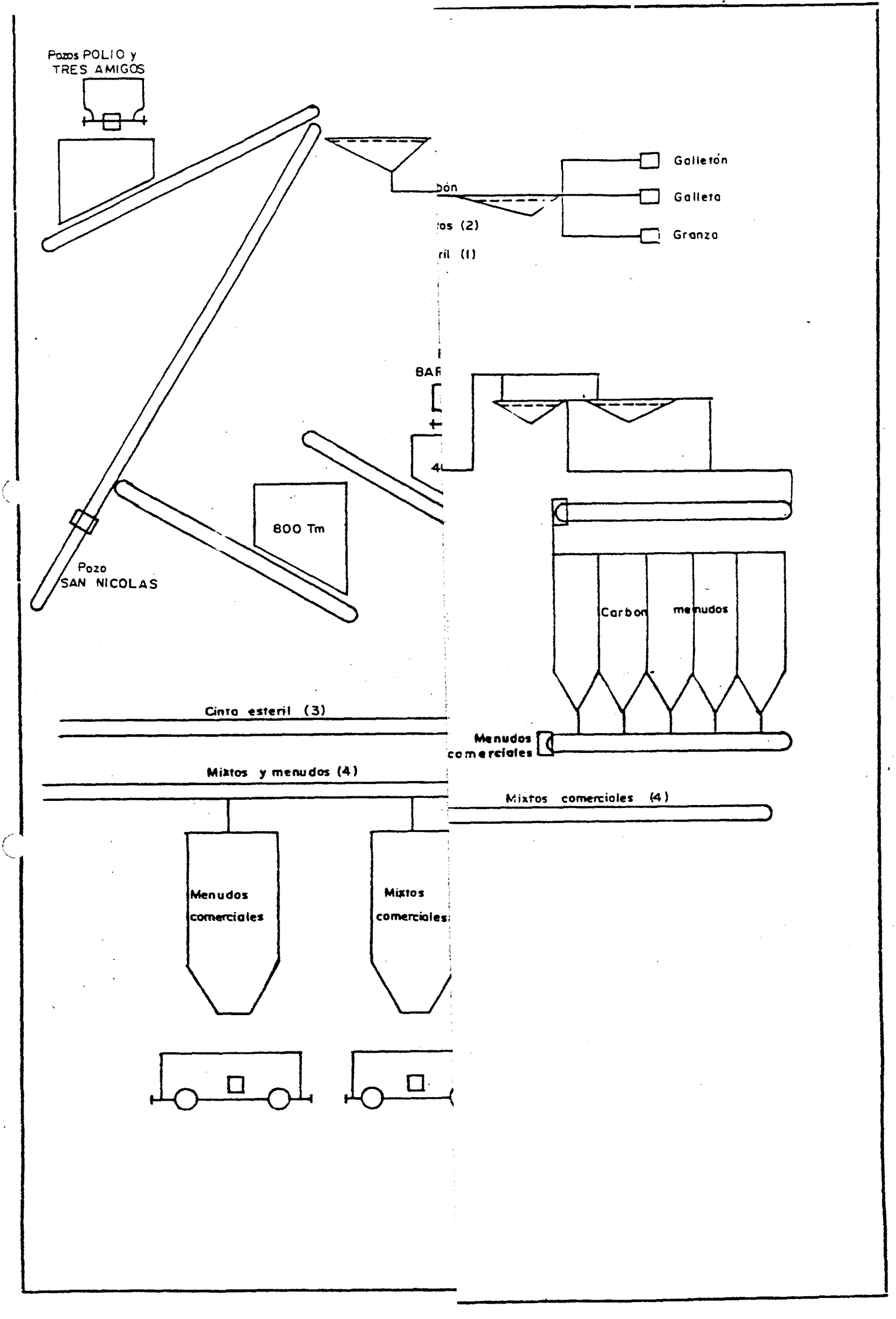
En el Esquema I figura el funcionamiento, de forma muy simplificada, del Lavadero, en el cual sólo se representa una rama de los procesos existentes en el mismo, ya que en la otra rama, en el caso de que haya dos, siguen los mismos pasos, y se sitúan los diversos puntos de toma de muestras.

De la visita realizada al Lavadero se observa que está totalmente automatizado, poseyendo un cuadro de mandos donde se regulan diversos parámetros del lavadero (alimentación, etc.) y donde se detecta el funcionamiento de las distintas máquinas y aparatos existentes por medio de efectos luminosos sobre una representación impresa del lavadero.

El sistema de transporte del material dentro del lavadero se realiza por medio de cintas.

El lavadero no posee sistema automático de toma de muestras, por lo que se realiza por medio de utensilios manuales.

La magnetita es recuperada prácticamente en su totalidad de manera que las pequeñísimas cantidades que pasan con los carbones y estériles no influyen en la determinación de las cenizas debido a la gran relación entre las cantidades de carbón o estéril/magnetita.


Pozos POLIO y
TRES AMIGOS
Galletón
Galleta
Granza
os (2)
ril (1)
BAR
800 Tm
Pozo
SAN NICOLAS
Carbon
menudos
Cinta esteril (3)
Menudos
comerciales
Mixtos y menudos (4)
Mixtos comerciales (4)
Menudos
comerciales
Mixtos
comerciales

Similarmente ocurre con la creosota y gas-oil añadidos en las celdas de flotación.

En este lavadero no se añade agente de agregación para el espesamiento de finos, sino que el floculante, cuya composición básica es una poliacrilamida, se agrega a las aguas de rebose del espesador que van a las balsas de decantación próximas al lavadero y cuyos finos espesados se venden como productos comerciales.

4.1.2. Toma de muestras

4.1.2.1. Puntos de toma

En el Lavadero de Mieres las tomas de muestras se realizan, sistemáticamente, en los lugares siguientes :

1.- Bruto

(a) La del Pozo Nicolasa a la salida de la cinta que proviene del Pozo, en el momento que bascula a la cinta de unión con la del Pozo Barredo.

(b) La del Pozo Barredo a la salida de la cinta que parte de la tolva de 400 t de capacidad y que bascula a otra cinta que va al silo de 800 t

(c) Las de los Pozos Polio y Tres Amigos en el momento de descarga de los vagones del ferrocarril a la tolva.

(d) La del Pozo Montsacro a la salida de los dosificadores de las tolvas de almacenamiento reservadas para este Pozo.

(e) Las de las explotaciones a cielo abierto de Carinsa y Lusorio se toman en el momento de descargue de los camiones.

2. Todo-uno

(a) A la salida de la cinta que procede de las tolvas de almacenamiento y lleva el material a las cribas de clasificación.

3. Granos

(i) Bruto

(a) A la salida de la cinta que proviene de las cribas de clasificación.

(ii) Carbón

(a) La de los que van directamente a ventas comerciales a la salida de las cribas según su clasificación : galletón, galleta y granza.

(iii) Estéril

(a) A la salida de la cinta que proviene de la máquina Teska

4. Menudos

(i) Bruto

(a) A la salida de la cinta que va a los ciclones

(ii) Carbón

(a) La de los que van directamente a tolvas para ventas comerciales a la salida de la cinta distribuidora de las tolvas.

(b) La del menudo comercial a la salida de la cinta que los transporta desde la caída de las tolvas.

(c) La de los mixtos a la salida de los ciclones que va a dar a las tolvas de mixtos de menudos.

(iii) Estériles

(a) A la salida de la cinta que los lleva a las tolvas de estéril de menudo.

5. Finos

(i) Bruto

(a) A la salida de las rejillas curvas existentes antes de la entrada a los conos de entrada a flotación.

(ii) Carbón

(a) La de los finos "A" a la salida de los filtros de vacío

(b) La de los finos "B" a la salida de los filtros de vacío

(iii) Estériles

(a) A la salida del canal que va al río.

Además de las anteriores se toman las siguientes muestras de carbones, también de forma sistemática :

(a) A la entrada de la cinta de unión de las cintas procedentes de los silos de mixtos de menudos y finos "A" y "B"

(b) A la salida del silo de menudo comercial

(c) A la salida del silo de mixtos comerciales

Para la toma esporádica de muestras se fijan los lugares y condiciones en que se tiene que realizar la misma.

Como se puede apreciar las tomas están distribuídas por todo el lavadero y establecidas, en su mayor parte, a la entrada y salida de los procesos, con lo cual además de tener un control sobre las cualidades de los productos entrantes y salientes en cada uno de aquellos, se posee un control sobre el funcionamiento de los aparatos y máquinas relativos a cada proceso.

En general, la toma de muestras puede efectuarse con comodidad ya que los lugares establecidos están fácilmente accesibles, a excepción de la toma de carbón de granos a la salida de las cribas, en la cual, por medidas de seguridad, la protección impide una maniobrabilidad adecuada para el manejo de la pala. En la del todo-uno a la salida de la cinta de entrada al lavadero, debido al caudal de material y la gran velocidad de la cinta, la toma se realiza con dificultad y resulta relativamente peligrosa al descansar todo el peso de material sobre la persona que la ejecuta.

En el Esquema I de funcionamiento del lavadero están representados los puntos de toma de muestras.

4.1.2.2. Aparatos usados

Para la toma de muestras propiamente dicha, en el Lavadero de Mieres, se utilizan los aparatos que se describen a continuación.

1.- Bruto

En este caso se usa un recipiente rectangular de hierro, cuya forma y dimensiones se especifican en el Cuadro II con una capacidad de 9 litros, lo que supone pode recoger muestras hasta un peso de 17 kg aproximadamente. Dicho recipiente está provisto de un mango de madera de 1 m de largo que permite tomar las muestras con cierto margen de seguridad ya que se realizan en el momento de descargar las producciones de los pozos, que contienen material de tamaños considerables y gran velocidad de caída, de los camiones, vagones y cintas transportadoras.

2.- Todo-uno

En este caso el recipiente que se usa es de hierro, cuya forma y dimensiones se especifican en el Cuadro II, con una capacidad de 7 litros, lo que supone pode recoger muestras hasta un peso de 14 kg aproximadamente. Dicho recipiente está provisto de un mango de madera de 0,85 m que permite tomar las muestras con cierto margen de seguridad ya que se realiza en el momento de bascule de la cinta de entrada al lavadero la cual además de poseer una gran velocidad aporta un caudal de material imporante, como se dijo anteriormente.

3.- Granos

En este caso dependiendo del lugar donde se efectúe la toma se usan dos utensilios de características similares cuyas formas y dimensiones se especifican en el Cuadro II.

Cuando la toma se realiza a la salida de las cribas, debido al mayor barrido necesario, que en las cintas, para la toma y las protecciones de seguridad existentes, se emplea una pala metálica con mango de madera de 1 m de largo que permite recoger muestras de hasta un peso de 5 kg aproximadamente.

Cuando la toma se realiza a la salida de las cintas, dado que están ubicadas en lugares más accesibles y el barrido de la toma es más pequeño que en las cribas, se emplea una paleta cuyos recipiente y mando son de hierro que permite recoger muestras hasta un peso de 1,5 kg aproximadamente.

4.- Menudos

En este caso el aparato que se usa es un recogedor cuya forma y dimensiones se especifican en el Cuadro II, siendo el recipiente de hierro y el mando de madera, que permite recoger muestras hasta un peso de 3 kg aproximadamente.

5.- Finos

En este caso, dependiendo del lugar donde se efectúe la toma, se usan dos utensilios cuyas formas y dimensiones se especifican en el Cuadro II.

En el caso de los finos "A" y "B" el recipiente es el recogedor descrito para el caso de los menudos.

Para el resto de tomas de los finos se usan dos aparatos de idéntica forma pero distintas dimensiones. Su forma de tronco de pirámide con la abertura en la base de menor superficie es para evitar la alteración de la muestra por la entrada masiva de material que ocurriría caso de ser la abertura por la base de mayor superficie. El que para los finos (estériles) se emplee el de mayor capacidad que para el bruto es como consecuencia de que aquellos están dispersos en agua y se tomaría, por tanto, menor cantidad de material. Los recipientes son de hierro y están provistos de un mango relativamente largo de hierro que permite tomar muestras desde alturas o a diversas profundidades.

6. Productos comerciales

En este caso, dependiendo del lugar donde se ejecuta la muestra, también se usan dos aparatos cuyas formas y dimensiones se especifican en el Cuadro II.

Cuando la toma se realiza en la descarga de los silos se usa un recipiente metálico de 1,1 l de capacidad que permite coger muestras hasta un peso de 1,6 kg aproximadamente, provisto de un mango, asimismo, métálico.

Si la toma se efectúa en los camiones o vagones que transportan los productos comerciales o en pilas de almacenamiento de estos productos, se usa la sonda que consiste en un mango de madera introducido en un cilindro hueco metálico con una ranura a lo largo de casi toda la longitud del cilindro que permite introducir una espátula, cuchillo, etc., para sacar del cilindro las partículas que estén obturadas en el mismo. Con la sonda se pueden tomar muestras a diferentes produndidades introduciéndola varias veces en el mismo lugar de la toma. La terminación en pico del cilindro es para una mejor penetración dentro de la masa del carbón.

7. Almacenamiento

Las tomas de muestra que se van efectuando cada un cierto período de tiempo se van depositando en unos recipientes, bien directamente o bien después de haberlas reducido, hasta completar el número de tomas que componen una muestra.

El tipo de recipiente, cuya forma y capacidad figuran en el Cuadro II, es el mismo en todos los casos, aunque de dife-

rentes volúmenes, dependiendo de los lugares y cantidad de la toma. Para los productos comerciales se usa el recipiente de 30 l de capacidad provisto de tapa, mientras que para el resto se usa el de 10 l de capacidad.

El que estos últimos figuren sin tapa no significa que en su día estuviesen desprovistos de ella, sino que con el transcurso del tiempo se fueron rompiendo y actualmente, al no ser sustituídas, en todos los lugares en que se usa éste, no poseen tapa. El uso de la tapa tiene como objetivo fundamental la humedad, evitando pérdidas o aumentos (caso de los días de lluvia) y secundarios como el que caigan dentro del recipiente sustancias extrañas a la muestra.

4.1.2.3. Toma de muestras

La toma de muestras propiamente dicha se realiza con los aparatos descritos en el apartado correspondiente, utilizando el adecuado para cada caso.

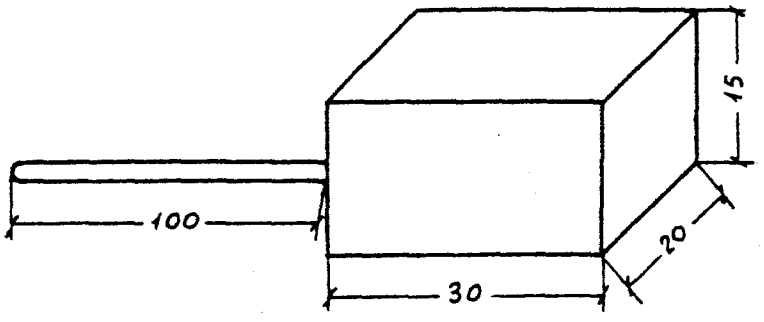
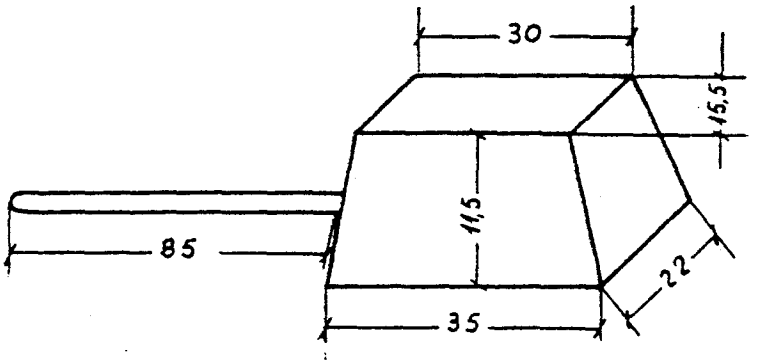
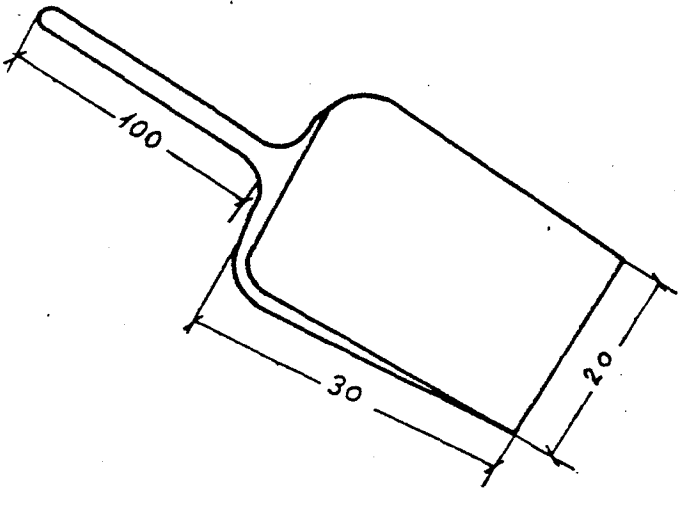
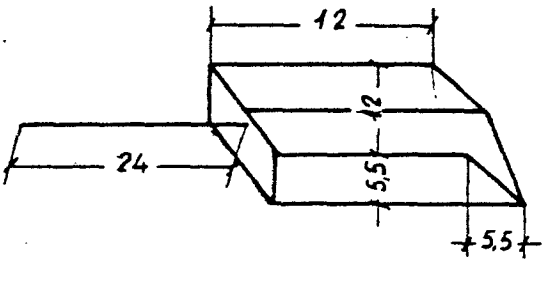
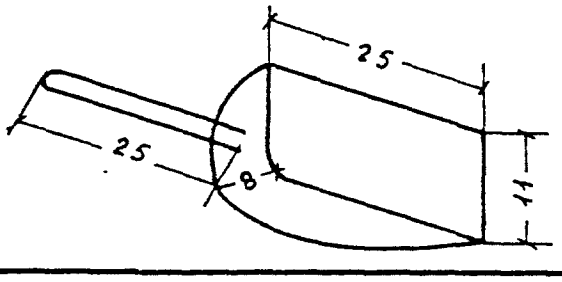
Las técnicas empleadas para ello son dos, dependiendo de si la toma se efectúa con el material en movimiento o en reposo, aunque ambas con el mismo objetivo, abarcar la zona más amplia posible de la masa de material.

Así, si se realiza con el material en movimiento se "barre" con el aparato toda la anchura de caída de material introduciéndolo por uno de los extremos y sacándolo por el otro. Tal es la técnica empleada en la toma a la salida de las cintas, basculado de los camiones, descargas de los silos, etc.

Si se realiza con el material en reposo, se cogen muestras

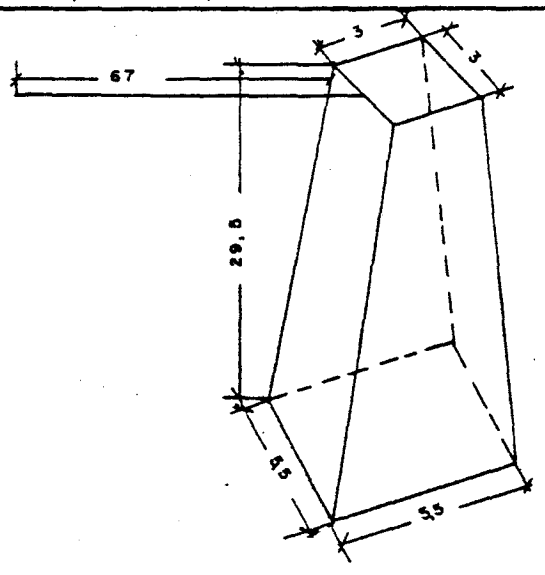
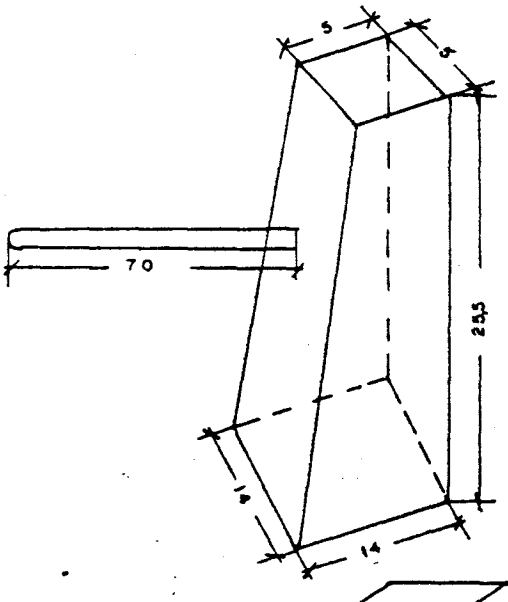
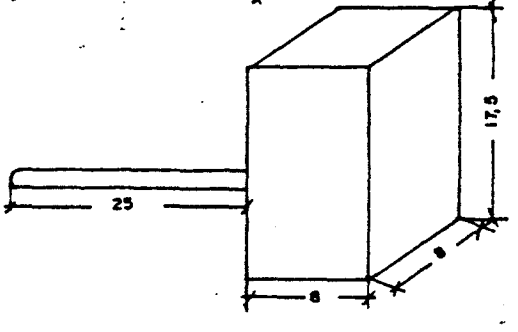
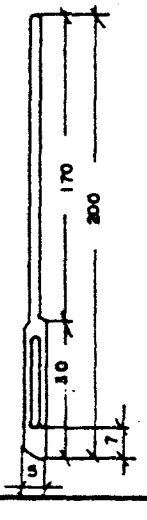
CUADRO II

APARATOS USADOS EN LA TOMA DE MUESTRAS EN EL LAVADERO DE MIERES

Aparatos medidos en cm.	Características	Uso en
	Recipiente de hierro Mango de madera Capacidad : 9 litros Peso muestra:≃17 Kg	Bruto
	Recipiente de hierro Mango de madera Capacidad 7 litros Peso muestra:≃14 Kg	Todo uno
	Recipiente de hierro Mango de madera Peso muestra:≃5 Kg	Brutos granos
	Recipiente de hierro Mango de hierro Peso muestra:≃1,5 Kg	Resto granos
	Recipiente de hierro Mango de madera o hierro Peso muestra : 3 Kg	Menudos y finos "A" y "B"

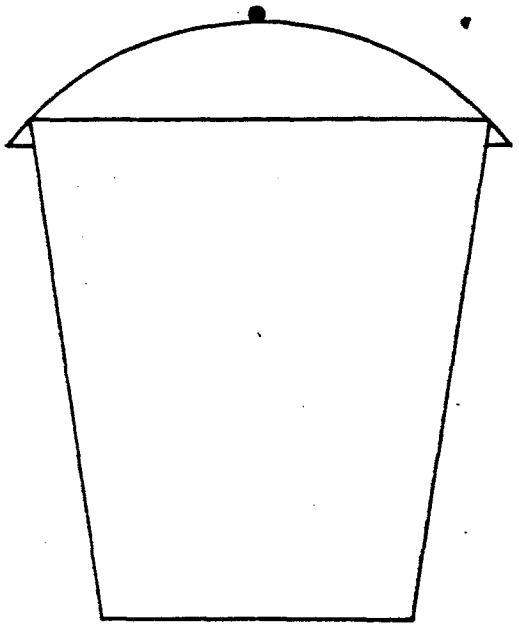
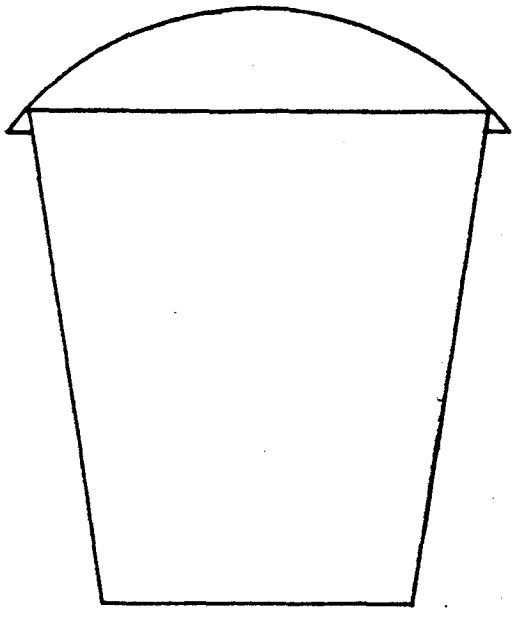
CUADRO II

APARATOS USADOS EN LA TOMA DE MUESTRAS EN EL LAVADERO DE MIERES

Aparatos medidos en cm	Caracteristicas	Usa en
	Recipiente de hierro mango de hierro o asa Capacidad: 0,50 L	Brutos finos
	Recipiente de hierro mango de hierro Capacidad: 2,5 L	Esteriles finos
	Recipiente de hierro mango de hierro Capacidad: 1,1 L Peso muestra ≃ 1,6 K.	Productos comerciales Salida finos
	Cilindro hierro mango de madera	Material en reposo

CUADRO II

APARATOS USADOS EN LA TOMA DE MUESTRAS EN EL LAVADERO DE MIERES

Aparatos medidos en cm.	.Caracteristicas	Uso en
	Recipiente de plastico Capacidad : 30 L. Asa metalica	Productos Comerciales
	Recipiente metalico o de plastico Capacidad : 10 L. Asa metalica	Resto muestras

en diversos puntos y a diferentes profundidades, repartidas uniformemente por toda la masa del carbón, como es el caso de los productos comerciales y vagones.[1]

En el Lavadero de Mieres, para una marcha normal del mismo, las tomas parciales se realizan :

- bruto	
- de los pozos que envía su producción por camiones	cada 3 camiones
- de los pozos que envía su producción por ferrocarril	cada 5 vagones
- de los pozos que envían su producción por cinta	cada 1 hora
- todo-uno	cada 1 hora
- bruto de granos, menudos y finos ..	cada 1 hora
- productos comerciales	según se va cargando
- resto muestras parciales	cada $\frac{1}{2}$ hora

Las muestras se forman :

- en bruto, todo-uno y bruto de granos menudos y finos	por acumulación de las parciales durante toda la jornada
- la de los productos comerciales	por la acumulación durante toda la jornada para cada expedición
- resto de muestras	acumulación de 4 parciales.[1] Por tanto se toman 8 muestras al día

Las cantidades aproximadas que se toman de muestra, suponiendo una marcha correcta del Lavadero, se reflejan en el

Cuadro III.

CUADRO III

CANTIDADES EN LA TOMA DE MUESTRAS

	toma parcial	muestra	al día
Bruto			
- vagones	10 kg	120 kg	120 kg
- camiones	10 "	150 "	150 "
- cinta	8 "	120 "	120 "
- granos	4 "	60 "	60 "
- menudos	3 "	45 "	45 "
- finos	1 "	14 "	14 "
Resto granos	1 "	4 "	30 "
Resto menudos	2 "	8 "	60 "
Resto finos	4 "	15 "	120 "
Productos comerciales	1,5 "	-	según nº de vagones o camiones

Durante la primera hora de funcionamiento del lavadero no se toma muestra alguna debido a los propios ajustes de la maquinaria y los materiales que quedan del día anterior.[1]

Dependiendo de la cantidad de muestra tomada, del número de tomas que componen una muestra y de la capacidad del recipiente, una vez hecha la toma o bien se almacena directamente en éste o bien se reduce previamente la cantidad en cada una de las muestras parciales para, a continuación, almacenarla en el recipiente, colocado a tal efecto en un lu-

gar próximo a la toma, hasta completar la muestra, tal y como se indica en el esquema.

La operación de reducción de la muestra consiste en obtener una cantidad menor de la misma que sea representativa. Para ello se hacen las operaciones de trituración, mezcla y cuarteo, las cuales se realizan, asimismo, para la preparación de la muestra, por lo cual, la explicación del proceso seguido se detallará en el apartado siguiente.

4.1.2.4. Preparación de la muestra

Este proceso, que consta de las operaciones de trituración, mezcla y cuarteo, las cuales se indican en el Esquema II, tiene como objeto la obtención de una muestra reducida representativa de la cantidad total de la muestra tomada, ya que para la ejecución de los análisis de carbón se necesitan cantidades pequeñas.

Las formas, dimensiones y características de los aparatos usados en estas operaciones figuran en el Cuadro IV.

Para la preparación de la muestra en primer lugar se extiende ésta sobre una placa de hierro y se tritura golpeando con el pisón, haciéndolo caer sobre los granos, hasta que todo el material pase por un tamiz de 10 mm de luz de malla. En el caso de que algún grano no se triture se muele con el pisón de moler apretándolo con éste contra la chapa de hierro y haciendo girar el pisón. Cuando no existe placa de hierro se hace sobre una superficie lisa y dura. A continuación se procede a mezclar el material triturado

con la paleta de chapa para que forme una mezcla homogénea, la cual se extiende sobre la placa y se divide en cuatro partes, como se indica en el Esquema III, con ayuda de la paleta en ambos casos. Una vez dividida se eligen dos partes opuestas, desechando las otras dos, que se vuelven a mezclas para conseguir un amalgama homogéneo; luego se extiende en forma de círculo y se divide en cuatro partes. Seguidamente se juntan las dos partes opuestas situadas en las posiciones que antes se desecharon y así sucesivamente hasta conseguir la cantidad deseada para la muestra reducida, que es de 0,5 kg. En el caso que se necesiten dos muestras, al final, dos de las partes opuestas forman una y las otras dos otra.

Este es el proceso que se sigue en el caso de que la muestra parcial necesite una reducción debido a la cantidad tomada, número de tomas y capacidad del recipiente, a la cual se hizo referencia en el apartado anterior. Evidentemente tanto en el caso de que se tenga que hacer una reducción de la muestra parcial como en la preparación de la muestra total si se trata de material menudo o fino no es necesario triturar ya que todo el material pasará por el tamiz con una luz de malla de 10 mm.

Tanto las reducciones de las muestras parciales, que se hacen después de cada toma, como la preparación de las muestras totales, que se efectúan al final de la jornada del lavadero, se realizan en un lugar destinado a tal fin, próximo al de la toma, salvo en el caso de los productos comerciales (menudos), almacenados en las instalaciones a pie del lavadero, que se realiza en el laboratorio de éste, también

al final de la jornada.

En el caso de los productos comerciales almacenados en Sueros la preparación de la muestra se hace al final de las tomas parciales para cada expedición en el laboratorio del Lavadero.

El material desechado en cada uno de los cuarteos se vuelve a echar al proceso del lavadero en las cercanías donde se ha realizado la preparación.

Una vez hecha la preparación de la muestra y obtenida la muestra reducida, que como se indicó anteriormente, es de 0,5 kg, se coloca en una bandeja metálica y se lleva a la plancha de secado del Laboratorio del Lavadero en donde se realiza el análisis de cenizas.

El proceso indicado hasta ahora es el seguido para todas las muestras, excepto las de productos comerciales.

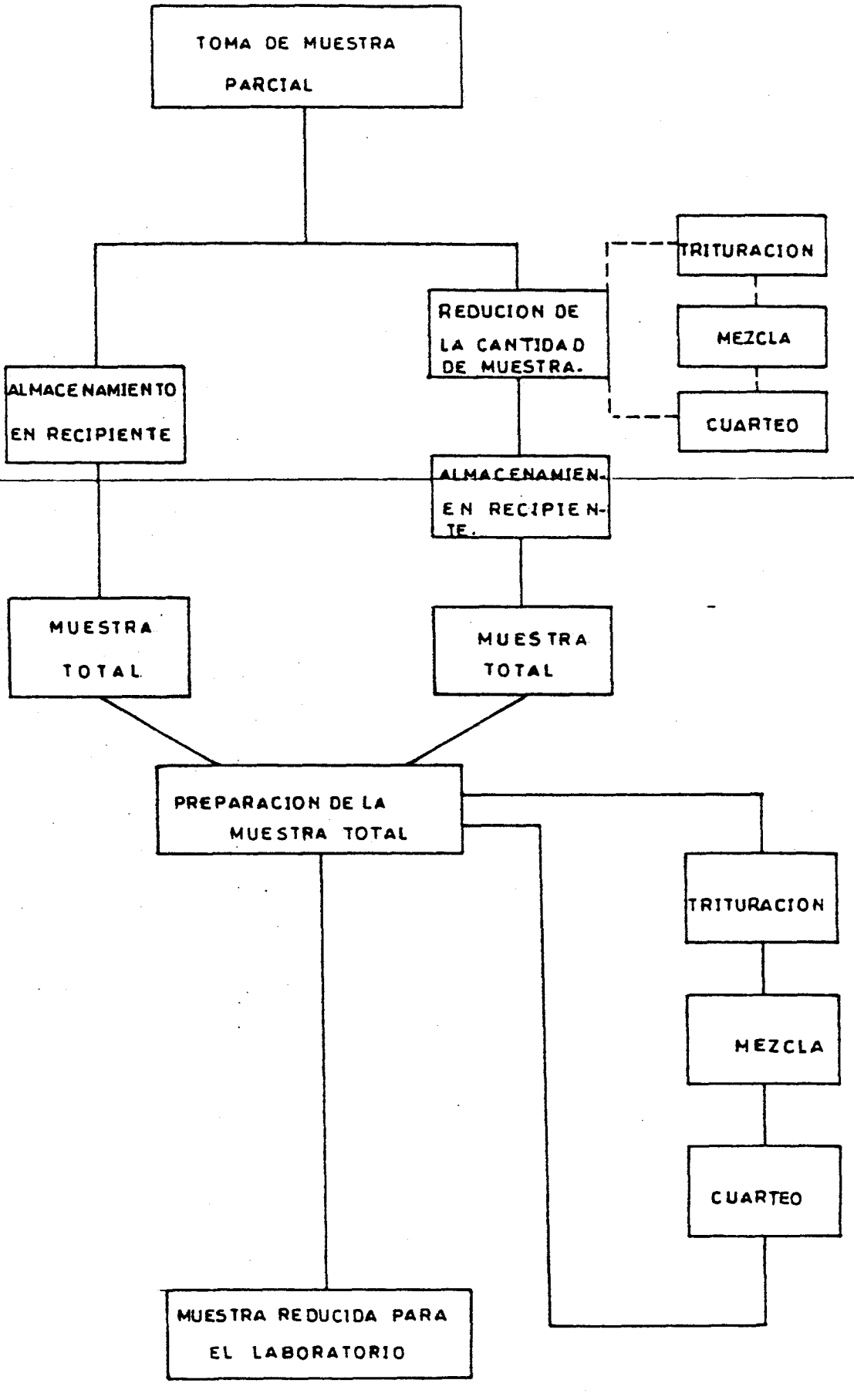
En el caso de las muestras de las producciones brutas de los Pozos, el Laboratorio envía una muestra de contraste de 100 g dentro de un sobre, cuyo modelo se adjunta, al Laboratorio de Trabanquín para el análisis de cenizas.

En las muestras de productos comerciales el proceso varía ya que hay que tomar también muestra para la determinación de la humedad. Para ello, una vez formada la muestra total se mezcla perfectamente y se divide en dos partes :

- una de ellas se vuelve a mezclar y reducir en peso de la forma en que se indicó al principio de este capítulo hasta conseguir la muestra reducida deseada, de la cual se to-

ESQUEMA II

OPERACIONES SEGUIDASPARA LA OBTENCION DE LA MUESTRA REDUCIDA PARA EL LABORATORIO



ESQUEMA III

PREPARACION DE LA MUESTRA

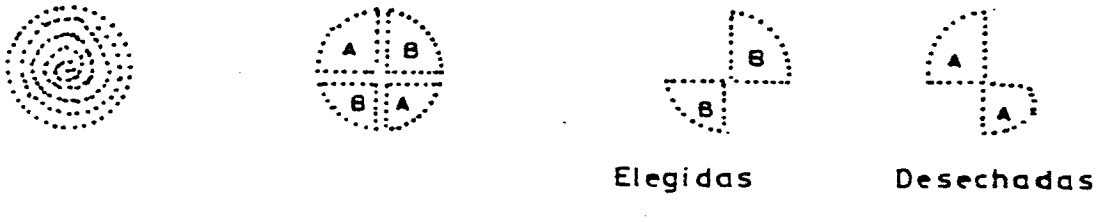
TRITURACION

MEZCLA

CUARTEO

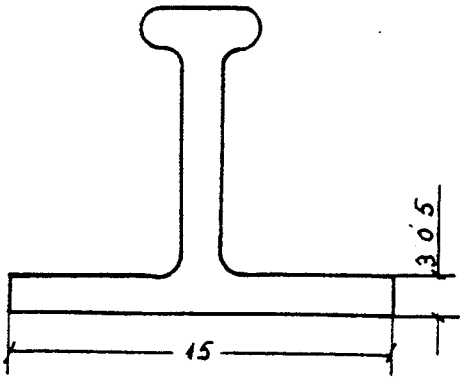
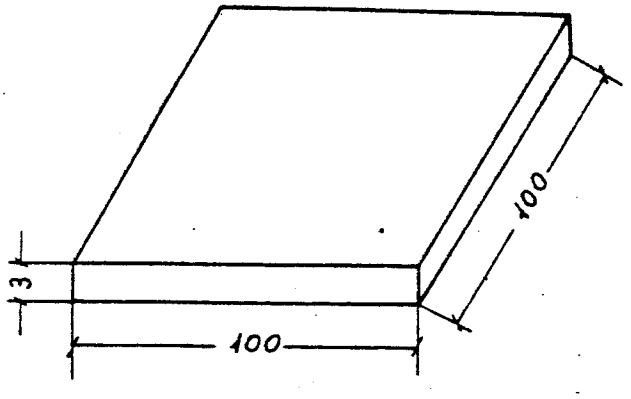
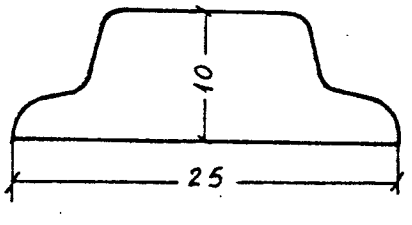
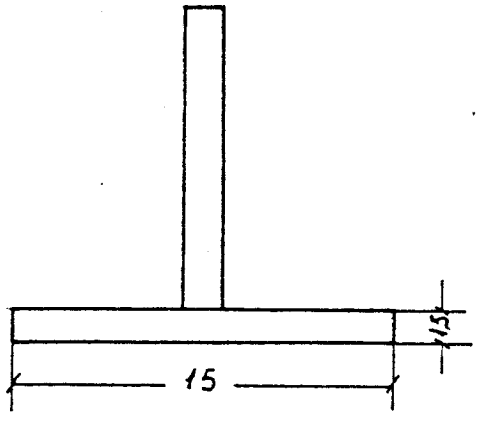
MEZCLA MUESTRAS ELEGIDAS

CUARTEO



CUADRO IV

APARATOS USADOS EN LA PREPARACION DE LA MUESTRA

Aparatos medidos en cm	Caracteristicas	Uso
	Base y mango de hierro Peso: 5 Kg	Pisón para moler
	Hierro	Placa
	Hierro Espesor: 1mm	Paleta de chapa
	Base de hierro Mango de madera de dimensiones variables	Pisón para triturar

man tres muestras de 1,3 kg aproximadamente que se introducen en unos frascos de plástico, de 1 litro de capacidad, y se cierran herméticamente. Estas muestras son enviadas, una para el Comisariado Marítimo (cuando este las controla), otra para el Laboratorio de Trabanquín y la tercera para el Laboratorio del Lavadero, en donde realizan la determinación de humedad y cenizas.

- en la otra se realiza la preparación indicada para el resto de las muestras, es decir, se tritura, mezcla y cuartea hasta conseguir la muestra reducida de 0,5 kg, la cual se coloca en una bandeja metálica y se envía al laboratorio del Lavadero en donde analizan el contenido en cenizas, sirviendo como contraste con la que se envío sin triturar.

4.1.2.5. Etiquetado y transporte

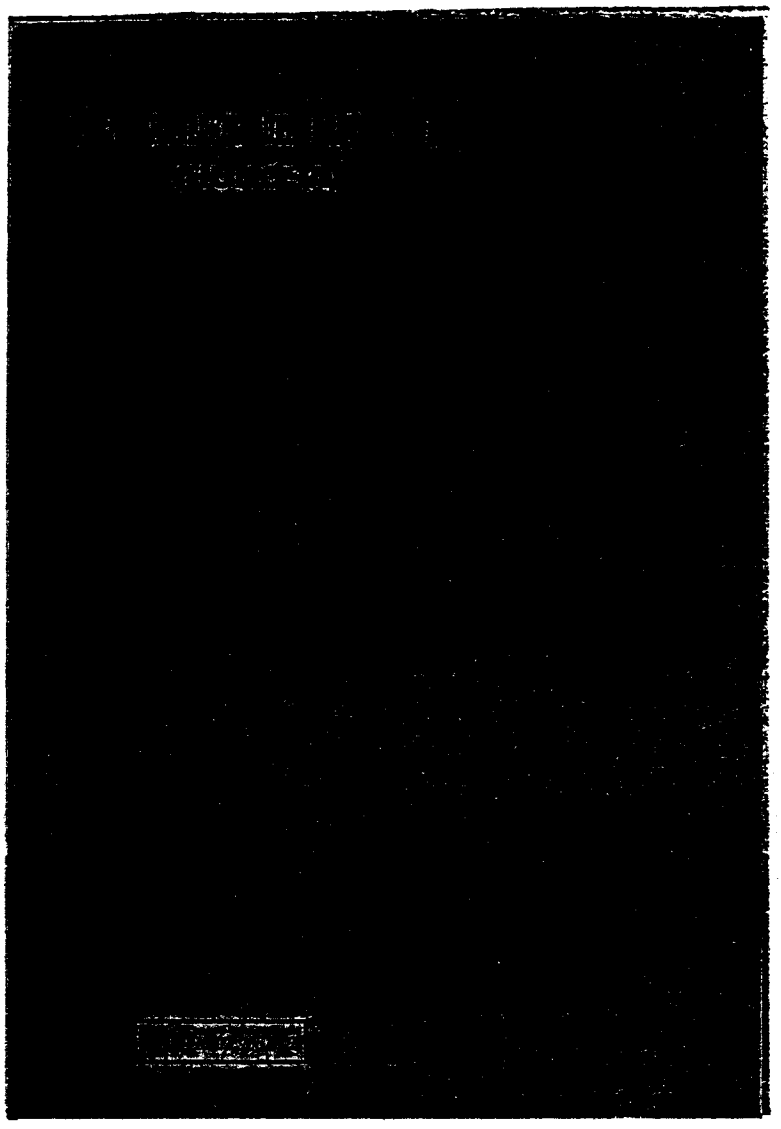
(a) Etiquetado

Todas las muestras que salen del Laboratorio van referenciadas con una etiqueta cuyo modelo se adjunta.

Si las muestran van en bolsas de plástico o sacos se introduce una de las etiquetas dentro de los mismos y otra fuera atada con una cuerda al saco. Si las muestras son para humedad, para que el papel de la etiqueta no la adsorba y se pueda leer, se coloca una entre la tapa y el frasco de manera que quede sujeta al enroscar la tapa al frasco.

(b) Transporte

Las muestras que se envían diariamente al Laboratorio del Trabanquín en frascos de plástico se transportan, colocados en una caja de madera, en un vehículo Land-Rover.



Sobre en el que se envían las muestras del bruto al Laboratorio de Trabanquín

Procedencia _____

Cliente _____

Clasificado _____

Tm. _____

Fecha _____

Núm. _____

C - 96.00.0113 - 9

Etiqueta

El resto de las muestras que se envían en sacos o bolsas de plástico se envían, asimismo, por un vehículo Land-Rover.

4.11.13. Laboratorio del Lavadero

En este Laboratorio se realizan los siguientes ensayos :

- sistemáticamente : cenizas y humedad (para el carbón comercial
- esporádicamente : granulometrías, pérdidas de magnetita, densimetría por flotación

siguiendo las normas UNE correspondientes.

4. 2. - LAVADERO MODESTA

4. 2. 1. - Proceso del tratamiento del carbón

Este lavadero tiene una capacidad de tratamiento de 600 t/h y trata los carbones procedentes de los Pozos Venturo, Sotón, Maria Luisa, Samuño y parte de los provenientes de la explotación a cielo abierto de La Matona.

La producción del Pozo Venturo, que dista 8 Km, se transporta al lavadero prácticamente en su totalidad por camiones. Una pequeña parte se envía a través del Pozo Sotón por los medios de éste. Se tiene previsto que en un futuro próximo una gran parte de la producción de este Pozo se envíe a través del Pozo Sotón.

La producción de la explotación a cielo abierto de La Matona se envía por camiones al Pozo Maria Luisa, donde la clasifican por tamaños. Los menores de 30 mm se quedan en Maria Luisa directamente para ventas comerciales y los superiores a 30 mm lo envían por camiones al lavadero de Modesta. La cantidad que se transporta hasta éste es de 150-200 t/día.

Las producciones de los Pozos Samuño, Maria Luisa y Sotón, que se encuentran a unas distancias de 4, 1 y 5 Km respectivamente del lavadero, salvo una pequeña parte del último que se envía por camiones, van, la de cada uno, por medio de vagones hasta un silo de una capacidad de 450 t a partir del cual sale una cinta de 1500 t/hora con las producciones de los tres pozos anteriores. La distancia desde el silo hasta donde descarga esta cinta es de 1 700 m. Por lo expuesto se puede conside

rar que existe una mezcla parcial de las producciones de los tres pozos puesto que las tres cintas provenientes de cada uno de ellos descargan en el silo.

El material de la mencionada cinta pasa a otra de unos 30 metros, denominada del 2º plano, de la cual pasa a otra de 200 m que desemboca en unas cribas de clasificación de tamaños mayores y menores de 150 mm. A esta cinta se bascula asimismo, el material de los camiones procedentes de los Pozos Venturo, Sotón y La Matona, que van llegando durante todo el día. Por ello, se puede considerar que en la misma existe una primera mezcla de toda la producción que llega al lavadero.

De esta cinta el material pasa a unas cribas que lo separan en tamaños superiores e inferiores a 150 mm. Los superiores pasan, a su vez, a una cinta de escogido donde se separa manualmente el carbón de los estériles, los cuales se envían para rellenos en los pozos mediante la cinta de 1700 m ya que es doble. El carbón se tritura y se une al material que pasa por las mencionadas cribas, el cual cae a dos cintas desplazables y de doble sentido de velocidad que lo van distribuyendo en 8 silos iguales con una capacidad total de 4.500 t. Los silos se llenan hasta una cierta carga constante para todos, según las características de producción. De ello se deduce que aquí se puede considerar que existe una segunda mezcla.

Según las necesidades del lavadero se regula la salida de los silos sobre una cinta que dirige el material al proceso de lavado propiamente dicho. De la caída del material de los silos se puede considerar que existe una tercera mezcla.

A continuación el todo-uno entra en el proceso de tratamiento del cual solo se mencionarán algunas características ya que éste no es el objeto de este estudio. Asimismo, no se harán distinciones en cuanto a la clasificación de carbones por tamaños, por lo que se nombrarán en cuanto a sus denominaciones globales de granos, menudos y finos.

De la separación por tamaños en las cribas se clasifican en 150-30, 30-10 y 10-0 mm. Los dos primeros mediante un tratamiento por líquidos densos a base de magnetita dan un carbón y unos estériles, los cuales se van almacenando en dos silos de 750 t cada uno, de forma que cuando uno se llena se almacena en el otro.

Estos estériles de granos se envían casi en su totalidad para rellenos en los pozos por medio de la cinta de 1700 m. Una parte pequeña se envía para la escombrera de La Matona por camiones.

Los tamaños de 0-10 mm se separan por medio de rejillas en dos grupos: de 10 a 0,5 y menores de 0,5 mm. Los primeros, que constituyen los menudos, entran en las cajas de lavado de las cuales se obtienen dos productos, como en los casos anteriores: carbón y estéril, siendo estos almacenados en los dos silos de estériles de menudos de 750 t de capacidad que mediante camiones son transportados a la escombrera de La Matona. Estos silos se van llenando primero uno y luego el otro y se descargan de la misma manera.

De los finos, que comprenden los tamaños entre 0 y 0,5 mm despues de espesados y pasados por las celdas de flotación, a las que se añaden aceites del tipo de la creosota y gasoil, se obtienen, asimismo, dos productos: carbón y esté-

riles , siendo estos llevados a otro espesador, al que se le añade un floculante, cuya composición básica es una poliacrilamida en una concentración de 0,5 g/l, y sulfato de aluminio, para a continuación y una vez espesados, pasar a los filtros de vacio con el objeto de hacerlos manejables y transportalos a una escombrera.

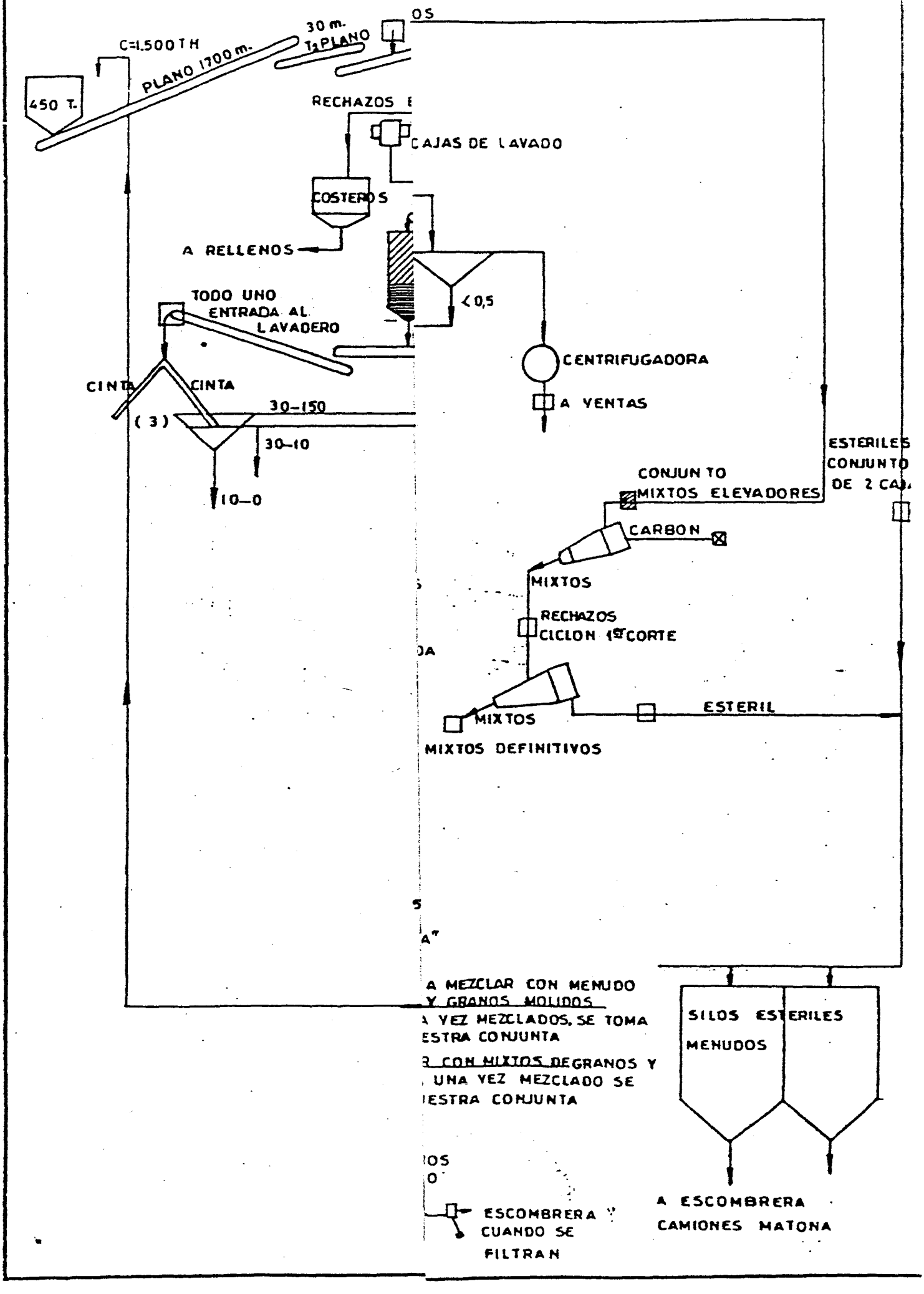
Actualmente los estériles de finos después de espesados son enviados al río sin pasar por los filtros de vacio. Ello es debido al gran problema que plantea el almacenamiento de este material bien en escombreras por los aludes, etc. o bien en balsas de decantación como consecuencia de la orografía del terreno en la zona donde está ubicado el lavadero y sus alrededores. No obstante, cuando alguna entidad (cerámica de Siero) se lleva estos finos, se filtra y el material se almacena en un lugar destinado a tal fin a pie de lavadero.

En el esquema IX se especifica de forma muy simplificada el funcionamiento del lavadero, en el cual sólo se representa una rama de los procesos existentes en el mismo, ya que la otra rama sigue idénticos pasos y donde se sitúan los diversos puntos de toma de muestras.

De la visita realizada al lavadero se observa que está totalmente automatizado, poseyendo un cuadro de mandos en donde se regulan entradas de alimentación, etc. y donde se detecta el funcionamiento de las distintas máquinas y aparatos existentes por medio de efectos luminosos sobre una representación impresa del lavadero.

El sistema del transporte del material, dentro del lavade-

MATONA Y SOTON + VENTI



ro se realiza por medio de cintas.

El lavadero tiene sistema automático de tomas de muestras; no obstante, la toma de muestra se realiza por medio de utensilios manuales.

La magnetita es recuperada prácticamente en su totalidad, de manera que las pequeñísimas cantidades que pasan con los carbones y estériles no influyen en la determinación de las cenizas debido a la relación entre las cantidades de carbón o estériles/magnetita.

De manera análoga sucede con la creosota añadida en la celda de flotación y el floculante en el espesador de finos.

4.2.2.-Toma de muestras

4.2.2.1.-Puntos de toma

En el lavadero de Modesta las tomas de muestra se realizan sistemáticamente en los siguientes puntos:

1.-Bruto

a) Las de los procedentes de los Pozos Venturo y Sotón, que no llega por cinta, y de la explotación a cielo abierto de La Matona, en el momento del basculado de los camiones que va a la cinta (de 200 m) de llegada a las cribas de clasificación del lavadero.

b) Las de los procedentes de los Pozos Sotón, María Luisa y Samuño, se toman al final de la cinta mencionada anteriormente, pero cuando no se bascula ningún camión procedente de Venturo, Sotón o La Matona.

2. Todo-uno

a) La del todo-uno se toma a la salida de la segunda cinta que lleva el material desde los silos al proceso de lavado propiamente dicho.

3. Granos

a) De los que se clasifican para la venta comercial en los medios de transporte que se utilicen, camiones, vagones, etc.

b) De los que se muelen y se mezclan con el menudo en la salida de la cinta que sale del menudo.

c) De los mixtos en la salida de la cinta que viene del molino y que los lleva a mezclar con los mixtos de menudos y finos.

Estériles

a) En el momento de vertido de las dos cintas que provienen de los tambores de lavado de los granos.

4. Menudos

Bruto

a) En la salida de la canal de las rejillas que separan los menudos de los finos.

Carbón

a) La de los que van directamente a ventas comerciales a la salida de las centrifugadoras.

b) La de los mixtos en la caída de los cangilones de los elevadores a la cinta.

c) La del conjunto de los mixtos en la cinta de unión de las dos cintas de las dos cajas de lavado.

d) La del carbón de los ciclones del primer corte, al caer de las cribas.

e) La de los mixtos definitivos al caer en la cinta en la salida de los ciclones del 2º corte.

Estériles

a) En la caída de los cangilones de los elevadores que los sacan de las cajas de lavado.

b) En la cinta de unión de las dos cintas que transportan los estériles ya que el proceso tiene dos ramas idénticas.

c) En la salida de la cinta que proviene de los ciclones del 2º corte.

5. Finos

Bruto

a) A la salida de las tuberías de impulsión que van al depósito de entrada a las balsas de flotación.

Carbón

a) De los finos "A" a la salida de los filtros de secado. Estos finos se mezclan posteriormente con el menudo y granos molidos y una vez mezclados se toma muestra conjunta en el vertido de la cinta del conjunto de ellos.

b) De los finos "B" a la salida de los filtros de secado. Estos finos se mezclan posteriormente con los mixtos

de granos y menudos y una vez mezclados se toma muestra conjunta en el vertido de la cinta del conjunto de todos los mixtos.

Estériles

a) A la salida de la cinta a la entrada al espesador de estériles de finos.

b) En el caso de que los estériles se filtren, a la salida de la cinta que proviene de los filtros.

Aunque en la mayoría de las ocasiones en el momento de mencionar el punto de toma se hace referencia a una toma, hay que señalar que, debido a factores de capacidad y producción, los procesos se desdoblan en dos ramas idénticas por lo cual, a veces, la toma es doble o alternativa en cada una de las dos ramas.

Para la toma esporádica de muestras se fijan los lugares y condiciones en que se tiene que realizar la misma.

Como se puede apreciar, las tomas están distribuidas por todo el lavadero y establecidas, en su mayor parte, a la entrada y salida de los procesos, con lo cual, además de tener un control sobre las cualidades de los productos entrantes y salientes en cada una de aquellas, se posée un control sobre el funcionamiento de los aparatos y máquinas relativas a cada proceso.

En general, la toma de muestras puede efectuarse con comodidad ya que los lugares establecidos están fácilmente accesibles. En las del bruto y todo-uno es de destacar el gran caudal de material y la velocidad de la cinta con la

consiguiente dificultad que ello entraña.

En el esquema IX de funcionamiento del lavadero, están representados los puntos de toma de muestras.

4. 2. 2. -Aparatos usados

Para la toma de muestras propiamente dicha, en el Lavadero de Modesta se utilizan los aparatos que se describen a continuación:

Bruto

En este caso dependiendo del lugar donde se efectúe la toma, se usán dos utensilios de características similares cuyas formas se especifican en el cuadro V.

Cuando la toma se realiza en el momento de bascular los camiones debido al mayor barrido necesario que en la cintas, se emplea una pala metálica con mago de madera de 1 m de largo que permite recoger muestras de hasta un peso de 5 Kg aproximadamente.

Cuando la toma se realiza a la salida de las cintas dado que el barrido es más pequeño que en los camiones, se emplea una paleta, cuyos recipiente y mango son de hierro, que permite recoger muestras hasta un peso de 2 Kg aproximadamente.

Granos y menudos

En estos casos se emplea la paleta metálica descrita para el bruto.

Finos

En este caso dependiendo del lugar donde se efectúa la toma,

se usan los utensilios cuyas formas y dimensiones se especifican en el cuadro V.

Para los finos "A" y "B" y de las mezclas posteriores, el utensilio es la paleta que se usa para el bruto, granos y menudo.

Para el resto de las muestras se usa el aparato cuya forma y dimensiones se indican en el cuadro V. El recipiente consiste en un cilindro de hierro provisto de un mango también de hierro que permite tomar muestras desde alturas diferentes o a diversas profundidades.

En el caso de que se filtren los estériles, si la toma se realiza a la salida de la cinta, se utiliza la paleta indicada anteriormente y si se toma, en ocasiones, en la pila de almacenamiento, se hace con la sonda, la cual se describe a continuación.

Productos comerciales

En este caso, al realizarse la toma en los camiones o vagones que transportan los productos comerciales o en pilas de almacenamiento de estos productos, se usa la sonda que consiste en un mango de madera introducido en un cilindro hueco metálico con dos ranuras a lo largo de casi toda la longitud del cilindro que permite introducir una espátula, cuchillo, etc. para sacar del cilindro las partículas que estén obturadas en el mismo. Con la sonda se pueden tomar muestras a diferentes profundidades introduciéndola varias veces en el mismo lugar de la toma.

Almacenamiento

Las tomas de muestra que se van efectuando cada un cierto

período de tiempo, se van depositando en unos recipientes, bien directamente o bien después de haberlas reducido, hasta completar el número de tomas que componen una muestra.

El tipo de recipiente, cuya forma y dimensiones figura en el cuadro V, es prácticamente el mismo en todos los casos, aunque de diferentes volúmenes, dependiendo del lugar y de la cantidad de la toma. Para el bruto que llega por camiones se emplea en ocasiones un bidón metálico de 200 l de capacidad. Para los productos comerciales se usa el recipiente de 50 l de capacidad, mientras que para el resto se usan indistintamente los de 10 a 15 l de capacidad y en ambos casos provistos de tapas.

Existen algunos sin tapa lo cual no significa que en su día estuviesen desprovistos de ella, sino que en el transcurso del tiempo se fueron rompiendo y no fueron sustituídas. El uso de la tapa tiene como objetivo fundamental la humedad, evitando pérdidas o aumentos (caso de los días de lluvia) y secundarios como el que caigan dentro del recipiente sustancias extrañas a la muestra.

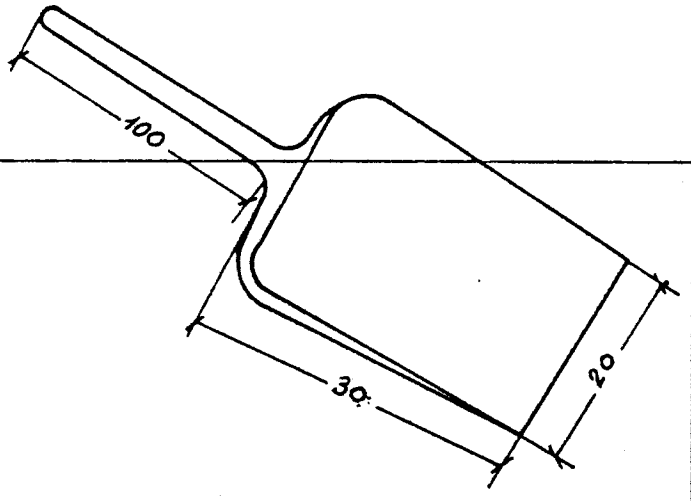
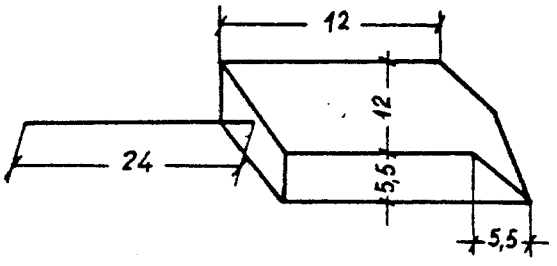
4. 2. 2. 3. - Toma de muestras

La toma de muestras propiamente dicha se realiza con los aparatos descritos en el apartado correspondiente, utilizando el adecuado en cada caso.

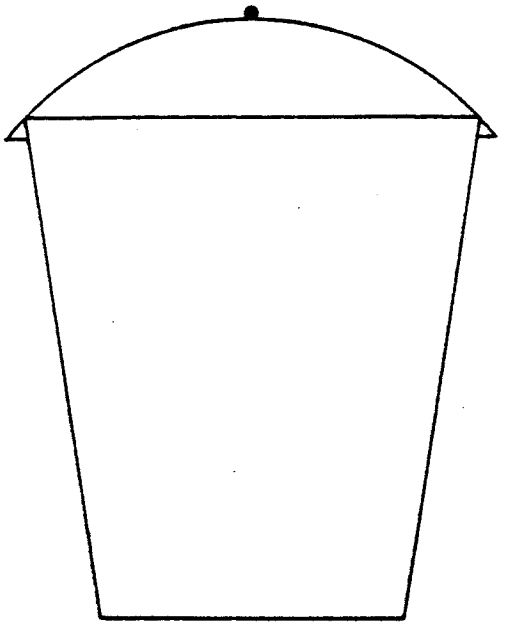
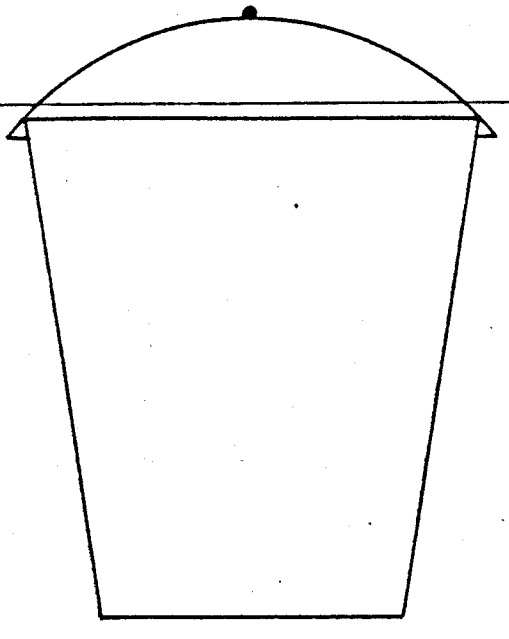
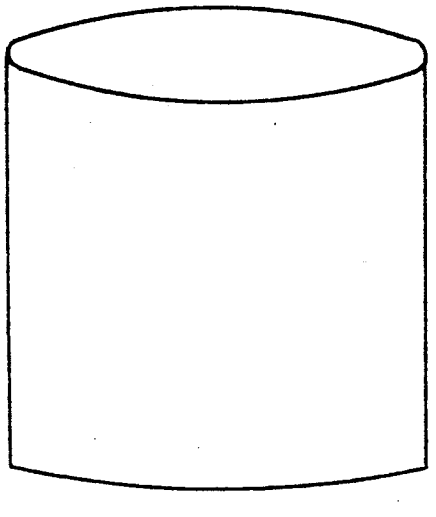
Las técnicas empleadas para ella son dos, dependiendo de si la toma se efectúa con el material en movimiento o en reposo, aunque ambas con el mismo objetivo: abarcar la zona más amplia posible de la masa material.

CUADRO V

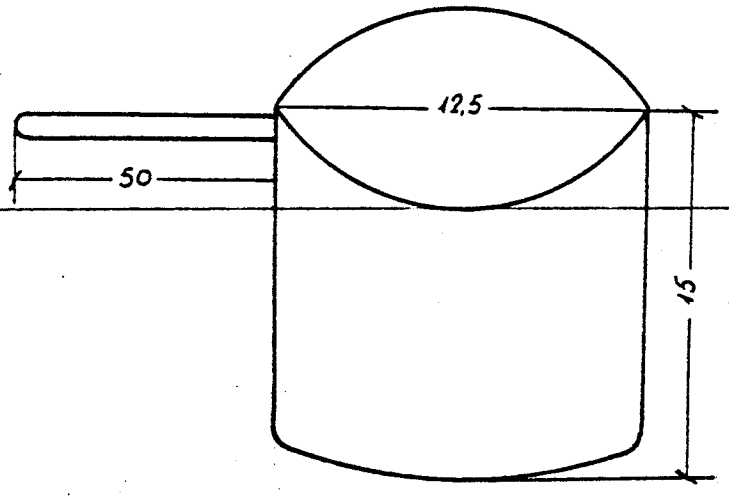
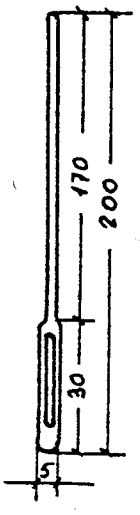
APARATOS USADOS

Aparatos medidos en cm	Caracteristicas	Uso en tomas de muestra
	Recipiente de hierro Mango de madera Peso muestra: ≈6Kg	Bruto (Camiones)
	Recipiente de hierro Mango de hierro Peso muestra: ≈1,5Kg	Bruto (cintas) Granos Menudos Finos (carbón)

CUADRO V

Aparatos medidos en cm	Características	Uso en tomas de muestra
	Recipiente de plástico. Capacidad: 50 l. Asa metálica.	Productos comerciales
	Recipiente metálico ó de plástico. Capacidad 10 ó 15 l. Asa metálica	Resto muestras
	Bidón metálico Capacidad: 200 l.	Bruto (camiones)

CUADRO V

Aparatos medidos en cm	Características	Uso en tomas de muestra
	Recipiente de hierro. Mango de hierro. Capacidad: 1,8 L.	Bruto y esteriles finos
	Cilindro hierro. Mango de madera.	Productos comerciales

Así, si se realiza con el material en movimiento se "barre" con el aparato toda la anchura de caída del material introduciéndolo por uno de los extremos y sacándolo por el otro. Tal es la técnica empleada en la toma a la salida de las cintas, basculado de camiones, descarga de los silos, etc.

Si se realiza con el material en reposo, se cogen muestras en diversos puntos y a diferentes profundidades, repartidas uniformemente por toda la masa de carbón, como es el caso de los productos comerciales.

En el Lavadero de Modesta, para una marcha normal del mismo, las tomas parciales se realizan:

- para el bruto de los pozos que envían su producción por camiones	todos los camiones
- para los productos comerciales	según se va cargando.
- resto de muestras	cada 3/4 hora

Las muestras se forman:

-la de los productos comerciales	por acumulación durante toda la jornada para cada expedición.
-la del resto de las muestras ...	por acumulación de las elementales durante toda la jornada.

Las cantidades aproximadas que se toman de muestra, suponiendo una marcha correcta del lavadero, figuran en el cuadro VI.

CUADRO VI

CANTIDADES EN LA TOMA DE MUESTRAS

	Toma parcial	Muestra
Bruto		
- Camiones	3 Kg	100 Kg
- cinta	1 "	15 "
- finos	0,3 (11)	10 "
Productos comerciales	1,5 "	según nº de camiones o vagones
Finos "A" y "B"	2 "	30
Resto muestras	1	15

Durante la primera hora de funcionamiento del lavadero no se toma muestra alguna, debido a los propios ajustes de la maquinaria y los materiales que quedan del día anterior.

Dependiendo de la cantidad de muestra tomada, del número de tomas que componen una muestra y de la capacidad del recipiente, una vez hecha la toma, o bien se almacena directamente en éste o bien se reduce previamente la cantidad en cada una de las muestras parciales, para, a continuación, almacenarla en el recipiente colocado a tal efecto en un lugar próximo a la toma, hasta completar la muestra tal y como se indica en el esquema.

La operación de reducción de la muestra consiste en obtener una cantidad menor de la misma que sea representativa. En general, para ello se hacen las operaciones de trituración, mezcla y cuarteo, las cuales se realizan, así mismo, para la preparación de la muestra, aunque en ocasiones no se ejecute alguna de ellas, por lo cual, la explicación del proceso seguido se detallará en el apartado siguiente.

4. 2. 2. 4. -Preparación de la muestra

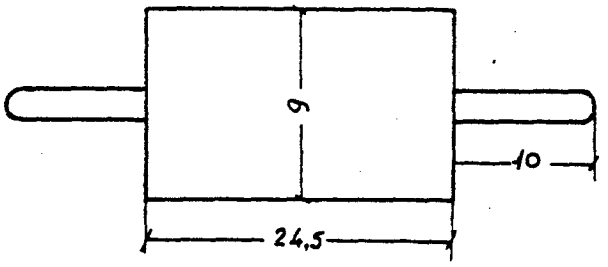
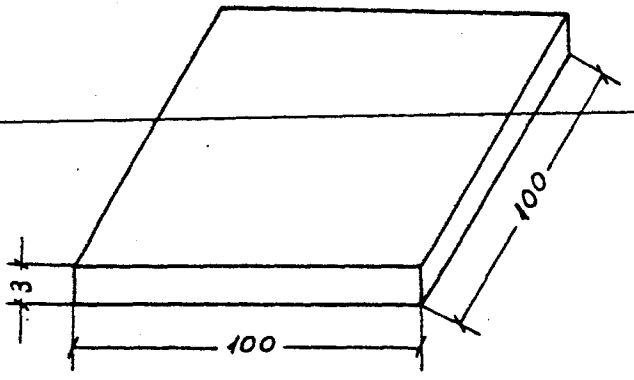
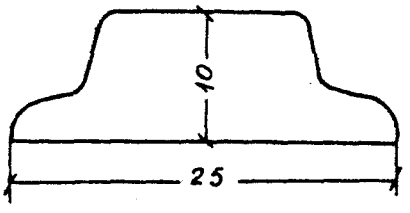
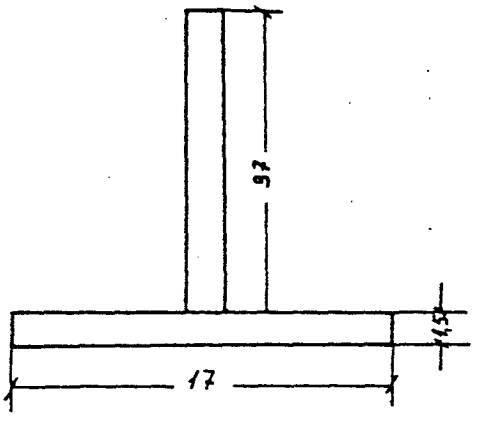
Este proceso, que consta de las operaciones de trituración, mezcla y cuarteo, las cuales se indican en el esquema, tiene como objeto la obtención de una muestra reducida representativa de la cantidad total de la muestra tomada, ya que para la ejecución de los análisis de carbón se necesitan cantidades pequeñas.

Las formas, dimensiones y características de los aparatos usados en estas operaciones, figuran en el cuadro VII.

Para la preparación de la muestra, en primer lugar, se extiende ésta sobre una placa de hierro y se tritura golpeando con el pisón, haciéndolo caer sobre los granos hasta que todo el material pase por un tamiz de 10 mm de luz de malla. En el caso de que algún grano no se triture, se muele con el pisón o rodillo. Cuando no existe placa de hierro se hace sobre una superficie lisa y dura. A continuación se procede a mezclar el material triturado con la paleta de chapa para que se forme una mezcla homogénea la cual se extiende sobre la placa y se divide en cuatro partes, como se indica en el esquema X, con la ayuda de la paleta en ambos casos. Una vez dividida se eligen dos partes opuestas, desechando las otras dos, que se vuelven a mezclar para conseguir un amalgama homogéneo; luego se extiende en forma de círculo o rectángulo y se divide en cuatro partes. Seguidamente se juntan las dos partes opuestas situadas en las posiciones que antes se desecharon y así sucesivamente hasta conseguir la cantidad deseada para la muestra reducida. En el caso que se necesiten dos o más muestras, al final, se divide en cuatro o más partes, cogiendo dos partes para cada muestra.

CUADRO VII

APARATOS USADOS EN LA PREPARACION DE LA MUESTRA

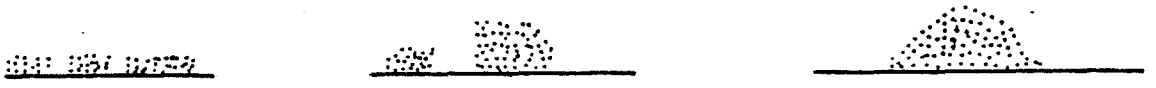
Aparatos medidos en cm	Caracteristicas	Uso
	Acero.	Rodillo para moler.
	Hierro.	Placa.
	Hierro. Espesor : 1 mm.	Paleta de chapa.
	Base hierro. Mango de madera de dimensiones variables.	Pisón para triturar.

ESQUEMA X

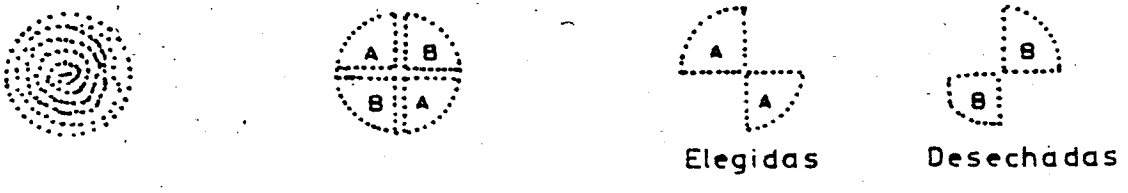
PREPARACION DE LA MUESTRA

TRITURACION

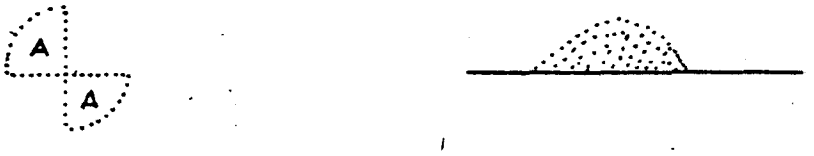
MEZCLA



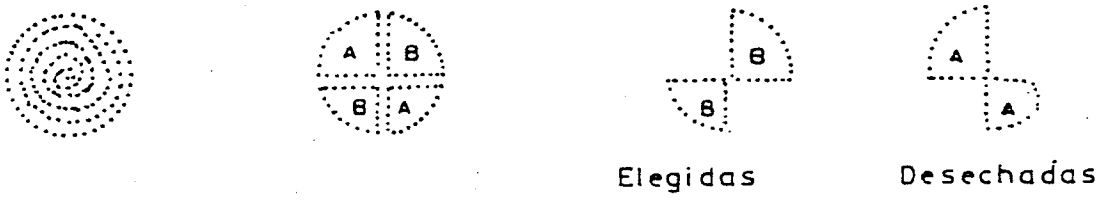
CUARTEO



MEZCLA DE LAS ELEGIDAS



CUARTEO



Este es el proceso que se sigue en el caso de que la muestra parcial necesite una reducción debido a la cantidad tomada, número de tomas y capacidad del recipiente, a la cual se hizo referencia en el apartado anterior. Evidentemente tanto en el caso de que se tenga que hacer una reducción de la muestra elemental como en la preparación de la muestra total si se trata de un material menudo o fino, no es necesaria la operación de trituración ya que todo el material pasará por el tamiz con una luz de malla de 10 mm.

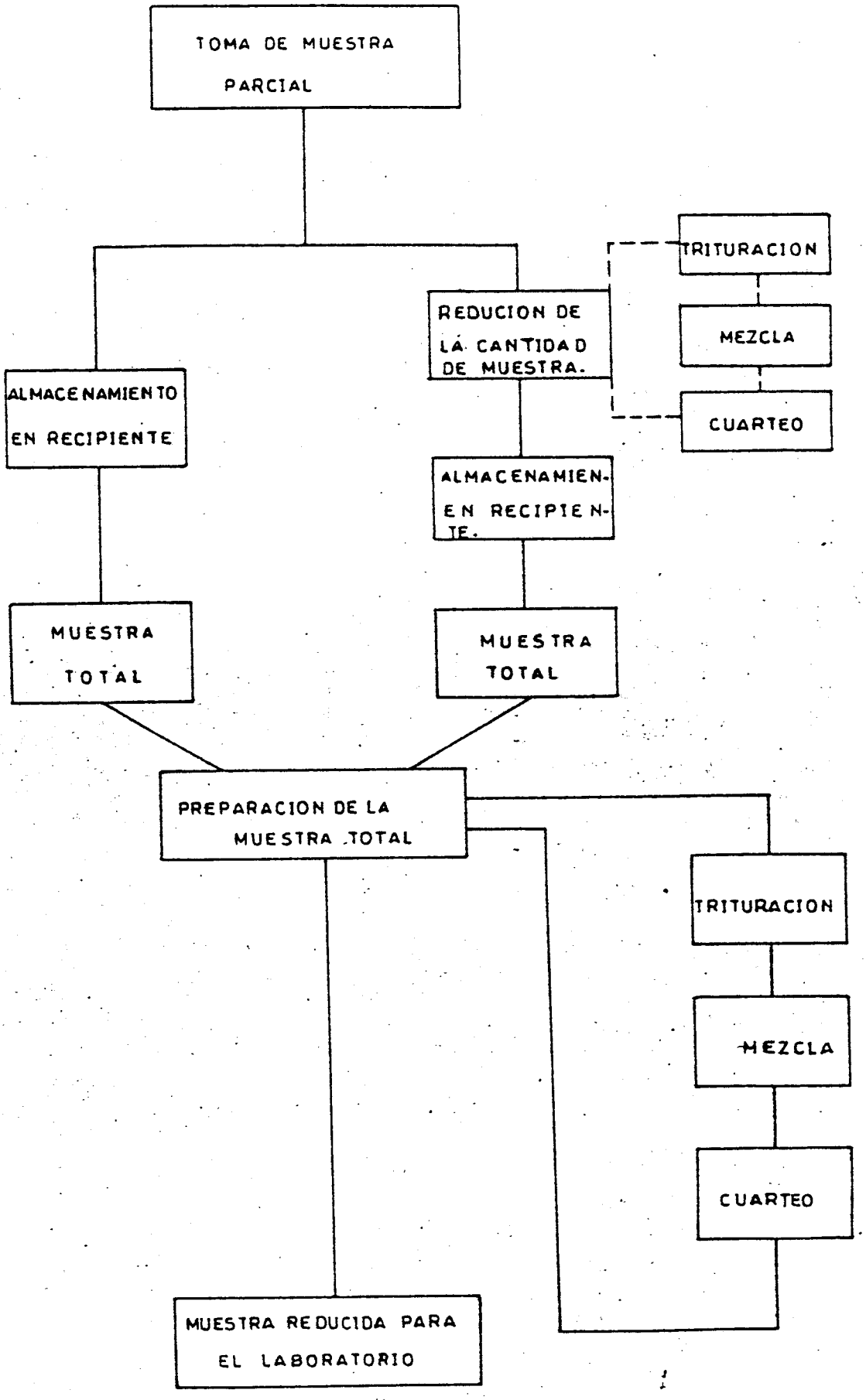
Las reducciones de las muestras parciales que se hacen después de cada toma, se realizan en un lugar destinado a tal fín próximo al de la toma, pero sin la ejecución de la operación de trituración, esquema XI, es decir, se mezcla el material homogéneamente y a continuación se realiza el cuarteo o en ocasiones se toman partes de diferentes lugares de la muestra sin efectuar cuarteo alguno. La reducción de la muestra total se realiza bien en el laboratorio del lavadero, para lo cual se lleva la muestra entera, como es el caso de productos comerciales y finos, o bien en el lugar de toma para el resto de las tomas, pero sin hacer la operación de trituración, por lo cual llevan al laboratorio, por ejemplo, en el caso del bruto y los estériles de granos, una bolsa de plástico con 10 Kgm. de material.

De lo dicho anteriormente, se deduce para todos los casos, que la preparación de la muestra, con objeto de lograr una muestra reducida para los análisis, se realiza con todas sus operaciones en el laboratorio del lavadero.

El material desechado en cada una de las reducciones, se vuelve a echar al proceso del lavadero en las cercanías don-

ESQUEMA XI

OPERACIONES SEGUIDA PARA LA OBTENCION DE LA MUESTRA REDUCIDA PARA EL LABORATORIO



de se ha realizado la preparación.

En las muestras de productos comerciales el proceso, dado que hay que tomar muestra para humedad, es el siguiente: la muestra total se mezcla homogéneamente y a continuación se reduce en peso hasta conseguir la cantidad suficiente para 3 muestras de 1,3 Kg aproximadamente que se introducen en unos frascos de plástico de 1 l de capacidad y se cierran herméticamente. De estas muestras, dos son enviadas: una para el Comisariado Marítimo (cuando éste las controla) y otra para el Laboratorio de Trabanquín, en donde se realizan, entre otros ensayos, humedad y cenizas. La tercera se queda en el laboratorio del lavadero en donde se realiza la preparación indicada en el comienzo de este apartado, ya que en este laboratorio, generalmente no determina la humedad.'

4. 2. 2. 5. - Etiquetado y transporte.

Etiquetado

Todas las muestras que salen del laboratorio van referenciadas con una etiqueta cuyo modelo se adjunta.

Si las muestras van en bolsas de plástico o sacos, se introduce una de las etiquetas dentro de las mismas y otra fuera atada con una cuerda al saco. Si las muestras son para humedad, para que el papel de la etiqueta no la absorba y se pueda leer, se coloca una entre la tapa y el frasco de manera que quede sujeta al enroscar la tapa al frasco.

Procedencia _____

Cliente _____

Clasificado _____

Tm. _____

Fecha _____

Núm. _____

C - 96.00.0113 - 9

5. COMPARACION DE LAS NORMAS VIGENTES

5.1. INTRODUCCION

Para el fin propuesto por este estudio se han seleccionado las normas de aquellos países del mundo occidental cuya tecnología y características están más próximas a las nuestras.

En general, estas normas se encuentran agrupadas bajo el título genérico de combustibles sólidos, sin embargo su campo está restringido a: hullas, antracitas y lignitos duros, quedando, por tanto, excluídos los lignitos pardos, turbas, coque, etc.

Aunque, asimismo, no existen normas, entre los catálogos consultados, para la toma y preparación de los estériles de carbón, como tales, se pueden incluir dentro de ellas considerando éstos como un carbón con alto contenido en cenizas.

Hay que resaltar que, en la actualidad, no existe norma española oficial vigente, aunque sí un anteproyecto, UNE 22 150, en estudio por el Comité correspondiente y algunas monografías españolas, generalmente antiguas. No obstante dicho anteproyecto se incluye en el estudio comparativo para su cotejamiento con el resto de las normas ya en vigor y sus posibles consecuencias posteriores en las instalaciones de HUNOSA.

Las normas consultadas, que se adjuntan en el Anexo II, han sido las siguientes :

NF M 01 - 001 . Combustibles minéraux solides. Méthodes d'échantillonnage des houilles et lignites durs

NF M 02 - 003. Combustibles minéraux solides. Méthodes d'échantillonnage des houilles et lignites durs. Exécution d l'échantillonnage

NF M 01 - 004 Combustibles minéraux solides. Méthode d'échantillonnage des houilles et des lignites durs. Traitement d l'échantillonnage

ISO 1988 Hard coal - Sampling

DIN 51701 Feste Brennstoffe. Probenahme und Probeaufbereitung von körniger Brennstoffen

ASTM D 2234-72 Collection of a gross sample of coal

UNE 22150 Combustible sólidos. Desmuestre de carbones (Anteproyecto)

5.2. DEFINICIONES

Con objeto de establecer criterios en las tomas de muestras para todas las normas y dado que coinciden, en esencia, las mismas, a continuación se dan algunas definiciones que interesan a este respecto y que se usan en el texto :

- Muestra total o global es el conjunto de material integrado por la totalidad de las muestras a tomas elementales
- Tomas o muestras elementales o parciales son las porciones de igual masa extraídas del lote a desmuestrar
- Muestra especial para humedad es la fracción de la muestra global extraída con la mayor rapidez y mínima manipulación posible.
- Muestra para laboratorio es la obtenida de la muestra global por sucesivos cuarteos y trituraciones pudiendo dar una o más muestras para los laboratorios

En otros casos se definirán en el texto.

5.3. CARACTERISTICAS GENERALES

5. 3. 1. NF

La normativa francesa bajo el título global de "Combustibles minerales sólidos. Métodos de desmuestre de las hullas y lignitos duros" presente, para el caso que nos ocupara, las siguientes normas :

M 01 - 001 Combustibles minéraux solides. Méthodes d'echantillonnage des houilles y lignites durs

M 01 - 003 Exécution de l'échantillonnage

M 01 - 004 Traitément de l'échantillonnage

M 01 - 005 Méthodes permettant d'évaluer les erreurs aléatoires de préparation et d' analyse d'un échantillon

M 01 - 006 Méthodes permettant de déceler l'existence des erreurs systématiques

M 01 - 007 Compléments et justifications scientifiques

donde las seis últimas complementan la M 01 - 001, de las cuales las dos primeras amplian lo relativo a la toma y preparación de la muestra, mientras que las restantes dan los métodos para evaluar y disminuir los errores y las justificaciones científicas que dieron lugar a la elección del método de desmuestre.

El conjunto de estas normas presenta una gran concordancia técnica con la norma internacional ISO 1988 - 1975 - "Hard coal - Sampling". La diferencia esencial con ésta se basa en el tratamiento de la muestra global en vista de la obtención de una muestra para humedad y dado que las modalidades de obtención de esta muestra están estrechamente ligadas al modo operatorio para la determinación de

la humedad, las divergencias entre ellas tienen repercusión sobre el desmuestre.

El objetivo de la norma francesa se fijó en obtener en el 95% de los casos, para un contenido de cenizas o humedad, las precisiones siguientes :

Naturaleza del carbón	Precisión de referencia
Menos del 20% de cenizas (sobre muestra seca) o de humedad	± una décima parte del valor observado del contenido en cenizas o humedad
Más del 20% de cenizas (sobre muestra seca) o de humedad	± 2% de cenizas o de humedad

Sin embargo, permite flexibilidades en cuanto a cambiar los objetivos de precisión después de que se haga el estudio correspondiente.

Su campo de aplicación son las hullas y lignitos duros

5.3.2. ISO

Esta organización presenta para el caso que nos ocupa la Norma ISO 1988 "Hard coal - Sampling".

Esta norma internacional ha sido aprobada por varios países con excepción de Francia. En la misma está recogida la toma y preparación de las muestras, los métodos para evaluar y disminuir los errores y las teorías científicas que dieron lugar a la elección del método de demuestre.

En esencia y salvo en el tratamiento de la muestra global en vista de la obtención de una muestra para humedad, como se dijo en la norma francesa NF, coincide con ésta.

Asimismo, el objetivo de la norma ISO se fijó en obtener en el 95% de los casos, para un contenido de cenizas o humedad, las precisiones siguientes :

Característica	Tipo de carbón	Precisión de referencia
Cenizas	Menos del 20% (1)	± una décima parte de las cenizas verdaderas
	Más del 20% (1)	± 2% absoluto
Humedad	Menos del 20% (1)	± una décima parte de la humedad verdadera
	Más del 20% (1)	± 2% absoluto

(1) Referido a muestra seca

También permite flexibilidades en cuanto a cambiar los objetivos de precisión después de que se haga el estudio correspondiente.

Su campo de aplicación son las hullas y lignitos duros.

5.3.3. DIN

La normativa alemana, para el objeto de este estudio, presenta bajo el título global de "Combustibles sólidos", la Norma DIN 51701 "Toma y preparación de muestras de combustibles granulados".

Esta norma no fija ningún objetivo en cuanto a la precisión,

aunque su fin, como en las anteriores, es que la muestra corresponda a la calidad de la cantidad de combustible a juzgar.

Su ámbito de aplicación son los combustibles granulados, entre los cuales se pueden mencionar: hullas, coque, etc.

5.3.4. ASTM

La normativa americana presenta para el objeto de este estudio la Norma D 2234-72 "Collection of a gross sample of coal."

El método está concebido para alcanzar un grado de precisión tal que en el 95% de los casos los valores encontrados en la determinación del contenido en cenizas sea del 10%.

No obstante permite referirse a otros constituyentes para alcanzar una precisión dada, así como a cambiar los objetivos de precisión después de que se haga el estudio correspondiente.

5.3.5. Anteproyecto UNE

Este anteproyecto coincide, prácticamente en su totalidad, con las normas NF, aunque de manera reducida, no fijando objetivo de precisión alguno.

Es aplicable exclusivamente a hullas, antracitas y lignitos duros.

5.4. RECOMENDACIONES

De la comparación de las normas mencionadas se puede deducir que prácticamente todas las normas coinciden en sus filosofías.

Asimismo, se observa que los grupos de normas NF, ISO y Anteproyecto UNE, presenta una gran concordancia entre sí, salvo en el tratamiento de la muestra global para humedad entre las dos primeras y que la última no trata las tomas con tanta amplitud como aquellas, mientras que la ASTM y DIN tienen su propio carácter.

No obstante, como se puede ver y con excepción del número y peso mínimo de las tomas elementales en donde existen diferencias, como consecuencia de la base teórica a partir de la cual desarrollaron la norma, entre los diferentes grupos, en el resto de los apartados, existe, en esencia, una similitud entre todas las normas, aunque unas las hayan tratado con más profundidad o detalle que otras.

Debe tenerse en cuenta que no existen normas, entre los catálogos consultados, para la toma y preparación de los estériles de carbón como tales, por lo cual se consideran éstos como carbones con un alto contenido en cenizas.

Por tanto y como consecuencia de que en la actualidad no existe norma española vigente sobre la toma de muestras de carbón, ya que sólo hay un anteproyecto UNE sobre la misma, el cual no puede tomarse al pie de la letra, aunque sí como base, puesto que en el transcurso del período hasta su aprobación puede sufrir modificaciones, cabe una de las tres soluciones siguientes:

- elaboración de una norma totalmente nueva
- elaboración de una norma basada en el anteproyecto UNE
- elección de una norma entre las existentes en el extranjero

Dado que la primera posibilidad conduciría a un estudio exhaustivo de la toma de muestras por parte de especialistas en la materia, lo cual llevaría un tiempo muy considerable del que no se dispone y un alto costo que entendemos no estaría justificado debido a que la Norma UNE saldrá en un tiempo más o menos corto, se debe desechar esta posibilidad.

En la segunda, además de los motivos alegados para la primera, aunque en menor escala, hay que tener en cuenta que existe una norma extranjera con una gran coincidencia técnica con el anteproyecto UNE, lo cual sería "inventar lo inventado" y con el riesgo de llegar a conclusiones diferentes de las que, cuando entre en vigor, contemple la norma, por lo que entendemos se debe, asimismo, desechar esta solución.

De lo antedicho parece más adecuado elegir entre las normas extranjeras, aconsejando, por nuestra parte, la francesa NF, fundamentándonos en los siguientes hechos:

- el anteproyecto UNE y la NF presenta una gran concordancia, aunque el primero sea más reducido que la segunda
- es, entre las analizadas, una de las más completas
- en el Instituto Nacional del Carbón de Oviedo y otras empresas mineras, siguen, para la toma de muestras, las NF.

No obstante y con fines prácticos, se han realizado unas instrucciones que se adjuntan en el Anexo II, para toma de muestras de los estériles de los Lavaderos, en donde se reflejan número y peso de las tomas, preparación de las muestras, aparatos, etiquetado, transporte, etc.

Por otra parte, se estima muy conveniente realizar las oportunas verificaciones de las precisiones fijadas en las normas NF para la toma de muestras en los Lavaderos a que hemos hecho referencia, según dichas normas recomendadas y las instrucciones prácticas elaboradas a tal efecto, como consecuencia, en primer lugar, de las propias consideraciones que se desprenden del estudio, de que, análogamente al estudio de cualquier nuevo producto que se pretenda sacar al mercado, es necesario enlazar la teoría con la práctica con el objeto de coprobar si están relacionadas, mejorar la toma de muestras modificando aquellos puntos que presentan grandes desviaciones, corregir errores, etc., y en segundo lugar de realizar la toma de muestras siguiendo las directrices de unas normas extranjeras que se consideran las más adecuadas por las razones expuestas anteriormente y unas instrucciones, basadas en conclusiones teóricas.

Asimismo se aconseja impartir a los tomadores de muestras unos cursillos sobre las mismas basados en las normas NF (no se debe olvidar que dichas normas son técnicamente más perfectas que el anteproyecto UNE y que presentan una gran concordancia con éste), la vigilancia del establecimiento de rutinas, que las muestras y su preparación se hagan correctamente, etc.

En cuanto a los métodos de los ensayos a realizar sobre las muestras consideramos que se deben seguir los establecidos en las normas UNE cuando existan y en el caso de que no hubiese para un determinado ensayo suplirla con la correspondiente NF. Dichas normas están recogidas en el Anexo II.

6. ANALISIS

Si bien no existe una homogeneización del material a la salida de los pozos puede considerarse que sí la hay en el Lavadero.

De acuerdo con lo expuesto en los capítulos anteriores y en comparación con las normas NF elegidas, se puede deducir, con respecto a cada uno de los puntos considerados, lo siguiente:

6.1. NUMERO DE TOMAS ELEMENTALES

Se observa que existe una diferencia considerable, según se puede apreciar en el Cuadro VIII, en donde figura el ejemplo para una producción del todo-uno de 3 000 t/día en el Lavadero de Mieres y 5 000 t/día en el Lavadero de Modesta y que se toma en cinta transportadora.

CUADRO VIII

	Nº de tomas
NF	55
Lavadero de Mieres	15
NF	71
Lavadero de Modesta	15

Dichas diferencias se reducen en los siguientes pasos del tratamiento del carbón ya que se establecen divisiones por tamaños y en éstas, a su vez, pueden existir dos ramas en el proceso y subdividirse por tipos de materiales.

Las diferencias son debidas, principalmente, a la falta de personal dedicado a la toma de muestras.

6.2. PESO DE LAS TOMAS ELEMENTALES

En este caso las cantidades se aproximan bastante, aunque en los Lavaderos están regidas por las capacidades de los aparatos que se usan.

6.3. PUNTOS DE TOMA

Las tomas están distribuídas por todo el Lavadero y establecidas, en su mayor parte, a la entrada y salida de los procesos, con lo cual, además de tener un control sobre las cualidades de los productos entrantes y salientes en cada uno de aquéllos, se posee un control sobre el funcionamiento de los aparatos y máquinas relativos a cada proceso.

En cuanto a los estériles, si analizamos lo dicho en el capítulo 3, subapartado 3.2.2., se tiene que:

6.3.1. Lavadero de Mieres

Dado que el bruto llega al Lavadero sobre cinta o de vagones o camiones pasa a cinta, se pueden considerar como operaciones homogeneizadoras. A continuación pasa a unas cribas donde se separan los tamaños de 150-10 mm, y menores de 10 mm, operación segregadora pero, en este caso, uniforme. Los primeros van mediante cinta, operación homogeneizadora, a las máquinas de lavado, segregadora pero uniforme, favorable para nuestros fines puesto que la segregación es de diferentes tipos de materiales, los cuales van, por cintas, a los silos correspondientes, ambas homogeneizadoras. De los estériles de granos se toma muestra a la salida de la cinta que va a los silos, con lo cual se es

tima que el punto está bien elegido por la gran dificultad que existe de tomarla en el silo y porque si se tomase en la carga bajo silo en camión podría ser una operación disgregadora.

Los tamaños menores de 10 mm van por cinta, homogeneizadora, a unas cribas, segregadora pero uniforme y favorable en este caso, donde se separan de 10 a 0,5 mm y de 0,5-0 mm. Los primeros pasan por una cinta, homogeneizadora, y van a unos ciclones, segregadores pero uniformes y asimismo favorables ya que la segregación es de diferentes tipos de materiales, los cuales van, por cintas, a los silos correspondientes, siendo ambas operaciones, transporte y descarga de las cintas a los silos, homogeneizadoras. De los estériles de menudo se toma muestra a la salida de la cinta que va a las tolvas de estéril, con lo cual se estima que el punto está bien elegido por las mismas razones expuestas anteriormente.

Los finos pasan por unos conos y de aquí a las celdas de flotación, siendo ambos segregadores pero uniformes, favorables ya que separan diferentes tipos de materiales, de los que pasan a un canal que desembocan en el río. La toma de muestras de los estériles de finos se realiza en dicho canal, homogeneizador, por lo cual se considera que el punto está bien elegido.

De lo expuesto se deduce que los puntos de toma de muestras de los estériles están bien elegidos.

6.3.2. Lavadero de Modesta

Como consecuencia de que los pasos seguidos para el tratamiento del carbón es muy similar al del Lavadero de Mieres salvo que introduce un espesador en el bruto de finos, operación segregadora no deseable pero se debe tener en cuenta que el proceso continúa a través de operaciones homogeneizadoras y segregadoras uniformes, favorecedoras ya que separan diferentes tipos de materiales y otro para el espesado de estériles de finos, pero que se hace la toma antes de la entrada en él o después de la salida de los filtros de vacío, en las cintas correspondientes, se considera que los puntos de toma de muestras de los estériles están bien elegidos por las razones expuestas en el caso del Lavadero de Mieres.

6.4. TOMA DE MUESTRAS

En general, en ambos Lavaderos, la toma de muestras se realiza conforme a lo prescrito en las Normas NF.

6.5. APARATOS USADOS EN LA TOMA DE MUESTRAS

Los aparatos usados para menudos y finos cumplen en general las prescripciones dadas por la Norma NF,para los granos sus medidas son muy justas o están por debajo de las establecidas y para el bruto no las cumplen, sobretodo en el Lavadero de Modesta.

Ello es debido a que al no tener en uso aparatos mecánicos, las medidas haría que fuesen muy pesados y poco manejables.

En cuanto al almacenamiento, los recipientes tanto para la muestra para otros ensayos como para la humedad, están de acuerdo con la NF si se les equipa de tapadera.

6.6. PREPARACION DE LA MUESTRA

En general, en ambos Lavaderos, se sigue lo prescrito en las normas, salvo que en ocasiones se reduce la toma elemental, lo cual es debido a la no acumulación de material para su almacenamiento en el recipiente de almacenamiento de las muestras elementales, simplificando posteriormente la labor de la preparación de la muestra total.

No obstante, se considera que esta operación de reducción de la toma elemental no se debe realizar ya que en el caso más favorable los errores de preparación de la muestra se multiplicarían por un número considerable y por ello, las tomas elementales se deben acumular en uno o varios recipientes para efectuar una sola preparación de la muestra total.

Los utensilios manuales usados para la preparación de la muestra siguen, en general, lo prescrito.

6.7. CONSERVACION, ETIQUETADO Y TRANSPORTE

En estos casos y en términos generales, cumplen lo establecido en las Normas NF.

Para corregir las desviaciones mencionadas anteriormente y con fines prácticos, se han realizado unas instrucciones, que se adjuntan en el Anexo II, para la toma de muestras de los estériles de los Lavaderos, en donde se reflejan número y peso de las tomas, preparación de las

muestras, aparatos, etiquetas, transporte, etc.

7. CONCLUSIONES

Una muestra media es la parte de la masa total que corresponde, en cuanto a las propiedades que se desean analizar, a la media de la cantidad total y que se forma por la reunión de varias parciales tomadas de una manera uniforme, sistemática y repartidas en el conunto de toda su masa. Por ello, un desmuestre debe ser representativo, dando a esta palabra el sentido verdadero que encierra en la práctica del desmuestre, es decir, que sea a la vez correcto y fiel, y además equiprobable. La obtención de la muestra representativa se realiza en tres fases:

1) Toma de las muestras elementales y formación con ellas de la muestra total
2) Trituración y reducción en peso de ésta para obtener la muestra reducida o de laboratorio.
3) Trituración y reducción en peso de la muestra del laboratorio hasta obtener una muestra pequeña del suficiente grado de finura para realizar sobre ella determinaciones analíticas.

El número y peso de las muestras parciales depende fundamentalmente del contenido en cenizas y del tamaño de los granos, debiendo aumentarse aquéllos a medidas que aumentan dichos factores ya que al aumentar el número y peso de las muestras parciales mayor es el grado de precisión.

Los pasos a seguir para la deducción del número y peso de las muestras elementales son:

1º Fijación del grado de exactitud
2º Determinación de la cantidad mínima de muestra total a partir, principalmente, del contenido en cenizas y del tamaño de los granos.
3º Deducción del número y peso de las muestras parciales, basándose en factores tales como: estado de reposo o movimiento del material, etc

Dado que no existen normas, entre los catálogos consultados, para la toma y preparación de los estériles de carbón como tales, se consideran estos como carbones con un elevado contenido en cenizas.

De la comparación de las normas se deduce que prácticamente todas coinciden en sus filosofías y que salvo en el número y pesos mínimos de las tomas elementales, y en algunos casos en el tratamiento de la muestra global para humedad, en el resto de los apartados presentan, en esencia, una gran concordancia entre sí.

Como consecuencia de que en la actualidad no existe norma española vigente sobre la toma de muestras de carbón, caben tren posibilidades:

- elaboración de una norma totalmente nueva
- elaboración de una norma basada en el anteproyecto UNE
- elección de una norma entre las existentes en el extranjero

Por las razones de tiempo, costo, etc., aducidas en el apartado 5.11., se considera más adecuado la elección de la norma francesa NF para la toma y preparación de las muestras, fundamentándonos en los siguientes hechos:

- el anteproyecto UNE y la NF presenta una gran concordancia, aunque el primero sea más reducido que la segunda, con lo cual es de prever que cuando entre aquél en vigor no haya que hacer modificaciones o éstas sean mínimas.
- es, entre las analizadas, una de las más completas
- en el Instituto Nacional del Carbón de Oviedo y otras empresas mineras, siguen, para la toma de muestras, la NF

Comparando esta norma con la situación real en los Lavaderos de Mieres y Modesta se observa que existen diferencias considerables en cuanto al número de tomas elementales y en los aparatos usados en las tomas del

bruto, mientras que en el resto, aunque no existe una coincidencia total, concuerdan en lo fundamental. Por ello y con finos prácticos, se han elaborado unas instrucciones, que se adjuntan, al igual que las normas, en el Anexo II, para la toma de muestras de los estériles de dichos Lavaderos, en donde se reflejan número y peso de las tomas, preparación de las muestras, aparatos, etiquetado, transporte, etc.

No obstante, se estima muy conveniente realizar las oportunas verificaciones de las precisiones fijadas en las normas NF para la toma de muestras en los Lavaderos mencionados, según las normas recomendadas y las instrucciones prácticas elaboradas a tal fin, por las razones de enlazar la teoría con la práctica, mejorar la toma de muestras, etc., aducidas en el apartado 5.4., además de las que se deducen del estudio.

Asimismo se recomienda impartir a los tomadores de muestras unos cursillos sobre las mismas basadas en las normas NF y la vigilancia del establecimiento de rutinas, que las muestras se tomen y preparen correctamente, etc.

En cuanto a los métodos de los ensayos a realizar sobre las muestras se considera que se deben seguir los establecidos en las normas UNE cuando existan y en el caso de que no hubiese para un determinado ensayo suplirla por la NF.

ANEXO I: PRODUCCION DE LAVADEROS

En el Lavadero de Modesta se usan los datos de Mayo de 1.979 a Abril de 1.980 por considerarlos más acordes con la actualidad ya que contemplan una mayor producción de la explotación a cielo abierto de La Matona. Asimismo las bajas de producción habidas en los meses de Febrero a Abril de 1.979 se reflejan en los meses de Febrero y Marzo de 1.980.

En el Lavadero de Mieres se usan los datos de 1.979 para abarcar un período de la explotación a cielo abierto de Lusorio ya que si bien en la segunda mitad de dicho año no hubo producción, está previsto comience otra vez en 1.980. De hecho, en Abril de este año se han tratado 2.217 toneladas.

Todas las producciones que figuran sin paréntesis son las controladas mediante pesaje, mientras que las que figuran entre paréntesis son estimadas por no existir un control de pesaje sobre las mismas.

Los % estimados para los estériles no controlados por pesada sobre la producción bruta seca en Mieres y sobre la húmeda en Modesta, son:

	> 150 mm	Finos
Lavadero de Mieres	4	7
Lavadero de Modesta	2	8,25

Todos los datos que figuran, a excepción del contenido en cenizas, se refieren a producciónes húmedas.

Los % de humedad estimados son:

	Carbón		Estéril		
	Bruto	Lavado	> 150 mm	Granos + Menudos	Finos
Lavadero Mieres	7	10	4	12	25
Lavadero Modesta	8	10	4	17	22

La producción de estériles que figura entre paréntesis en granos y menudos en el Lavadero de Mieres corresponde a los estériles enviados para rellenos al Pozo San Nicolás. Asimismo de las 416.928 t del mismo tipo, 304.139 t se transportan a la escombrera de Pumardongo y el resto, 112.789 t, son para rellenos en los Pozos Montsacro y Polio. La producción de estériles de granos y menudos se puede considerar al 50%.

La producción de estériles de granos del Lavadero Modesta se envía para rellenos a los diferentes Pozos cuya producción trata.

En general, las producciones que se figuran se envían a :

	Lavadero de Mieres	Lavadero de Modesta
> 150 mm	Escombrera	Rellenos
Granos	Rellenos	Rellenos
Menudos	Escombrera	Escombrera
Finos	Río	Río

AÑOS 1.979
1.980

LAVADERO DE MODESTA

PRODUCCIONES

MESES	LAVADA			BRUTA		
	MARIA LUISA	SAMUÑO	SOTON	VENTURO	LA MATONA	TOTAL LAVADERO
MAYO 79	24.800 48.016	18.900 36.447	20.300 39.188	11.700 22.671	200 240	75.900 146.562
JUNIO 79	23.200 45.894	16.000 31.356	19.400 37.943	9.900 19.479	700 840	69.200 135.512
JULIO 79	12.800 24.969	10.100 19.855	10.700 21.004	5.800 11.413	3.300 4.000	42.700 81.241
AGOSTO 79	11.600 22.735	9.600 18.700	9.700 18.968	5.900 11.648	6.200 7.561	43.000 79.612
SETIEMBRE 79	20.800 41.460	15.600 31.025	13.900 27.626	8.900 16.053	5.800 7.073	65.000 123.237
OCTUBRE 79	23.500 46.984	18.500 36.872	17.100 34.135	9.300 18.507	5.600 6.829	74.000 143.327
NOVIEMBRE 79	25.300 50.600	19.600 39.200	18.000 36.000	9.800 19.600	2.800 3.415	75.500 148.815
DICIEMBRE 79	20.000 40.000	15.300 30.600	14.300 28.600	8.600 17.200	6.900 8.415	65.100 124.815
ENERO 80	22.800 45.600	18.300 36.600	19.200 38.400	10.200 20.400	4.000 4.878	74.500 145.878
FEBRERO 80	17.100 34.550	10.300 20.907	13.700 26.830	7.100 14.002	6.400 7.805	54.600 104.094
MARZO 80	11.800 23.600	8.700 17.400	12.500 25.000	6.000 12.000	6.100 12.200	45.100 90.200
ABRIL 80	22.700 45.450	17.100 34.255	18.700 37.268	9.400 18.827	10.900 13.293	78.800 149.093
TOTAL	236.400 469.858	178.000 353.217	187.500 370.962	102.600 201.800	58.900 76.549	763.400 1.472.386

LAVADERO DE MIERES

AÑO 1.979

PRODUCCIONES

MESES	LAVADA			BRUTA			
	BARREDO	POLIO	TRES AMIGOS	SAN NICOLAS	MONTSACRO	LUSORIO	TOTAL LAVADERO
ENERO	10.026 23.689	11.378 22.054	9.193 18.457	12.250 25.242	14.721 29.000	2.717 4.588	60.285 123.030
FEBRERO	4.738 11.487	6.118 12.514	4.736 9.982	7.718 15.642	7.156 14.290	2.184 3.353	32.650 67.268
MARZO	7.684 16.255	11.866 24.397	9.620 19.599	12.940 26.948	9.389 18.300	3.001 5.901	54.500 111.400
ABRIL	7.616 16.251	10.071 19.339	7.534 15.042	10.405 22.071	12.582 24.100	3.292 6.297	51.500 103.100
MAYO	12.510 25.816	14.230 27.087	10.800 20.953	17.579 35.238	19.400 36.745	4.481 6.861	79.000 152.700
JUNIO	11.810 24.322	13.310 25.718	9.710 18.860	14.262 28.636	17.213 33.099	- -	66.305 130.635
JULIO	5.966 12.401	7.945 15.366	5.082 9.921	10.280 18.824	8.510 17.171	- -	37.738 73.683
AGOSTO	6.192 12.395	3.692 7.205	5.430 11.530	9.880 18.000	7.806 15.700	- -	33.000 64.830
SETIEMBRE	7.480 14.541	10.277 20.422	6.913 14.103	10.910 21.362	13.270 26.700	- -	48.850 97.128
OCTUBRE	12.462 25.684	11.179 22.836	9.589 20.530	17.290 32.750	15.480 30.200	- -	66.000 132.000
NOVIEMBRE	13.280 26.578	12.380 24.374	9.970 20.818	20.360 40.400	18.010 35.150	- -	74.000 147.320
DICIEMBRE	9.740 20.600	9.870 18.700	7.810 16.700	17.950 35.000	14.330 28.400	- -	59.700 119.400
TOTAL	109.504 230.019	122.316 240.012	96.387 196.495	161.824 320.113	157.867 308.855	15.675 27.000	663.573 1.322.494

AÑOS 1.979
1.980

LAVADERO DE MODESTA

ESTERILES

MESES	PRODUCION					%				CONTENIDO EN CENIZAS		
	> 150 mm	Granos	Menudos	Finos	Total	>150 m/m	Granos	Menudos	Finos	Granos	Menudos	Finos
MAYO 79	(3.050)	33.228	31.449	(16.120)	(83.847)	3,6	39,6	37,5	19,3	87,7	85,1	77,3
JUNIO 79	(2.820)	28.144	28.453	(14.910)	(74.327)	3,8	37,9	38,3	20,0	88,0	85,3	79,2
JULIO 79	(1.690)	18.650	16.277	(8.940)	(45.557)	3,7	40,9	35,7	19,7	88,0	84,4	79,8
AGOSTO 79	(1.660)	16.385	13.297	(8.760)	(40.102)	4,1	40,9	33,1	21,9	87,7	84,1	79,8
SETIEMBRE 79	(2.570)	24.071	22.153	(13.550)	(62.344)	4,1	38,6	35,5	21,7	87,8	84,4	79,5
OCTUBRE 79	(2.990)	29.954	29.926	(15.770)	(78.640)	3,8	38,1	38,1	20,0	88,2	84,6	79,9
NOVIEMBRE 79	(3.100)	35.391	32.106	(16.370)	(86.967)	3,6	40,7	36,9	18,8	87,8	85,0	78,2
DICIEMBRE 79	(2.600)	26.421	28.684	(13.730)	(71.435)	3,6	37,0	40,1	19,3	87,9	85,5	78,3
ENERO 80	(3.040)	31.558	30.727	(16.050)	(81.375)	3,7	38,8	37,8	19,7	87,7	85,0	78,9
FEBRERO 80	(2.170)	24.192	21.118	(11.450)	(58.930)	3,7	41,0	35,8	19,5	87,6	85,0	78,9
MARZO 80	(1.880)	14.758	23.313	(9.920)	(49.871)	3,8	29,6	46,7	19,9	87,3	84,6	78,8
ABRIL 80	(3.100)	30.730	31.491	(16.390)	(81.711)	3,8	37,6	38,5	20,1	87,5	85,2	79,8
TOTAL	(30.670)	313.482	308.994	(161.960)	(815.106)	3,8	38,4	37,9	19,9	87,8	85,1	79,0

AÑO 1.979

LAVADERO DE MIERES

ESTERILES

MESES	PRODUCCION				%				CONTENIDO EN CENIZAS		
	>150 mm	Granos + menudos	Finos	Total	>150 m/m	Granos +menud.	Finos	Total	Granos	Menudos	Finos
ENERO	(4.770)	41.899 (14.430)	(10.680)	(71.779)	6,6	78,5	14,9	100	86,84	85,26	78,06
FEBRERO	(2.600)	22.935 (7.390)	(5.840)	(38.765)	6,7	78,2	15,1	100	85,30	85,55	80,10
MARZO	(4.310)	33.647 (12.950)	(9.670)	(60.577)	7,1	76,9	16,-	100	87,80	84,68	78,96
ABRIL	(4.000)	28.982 (11.930)	(8.960)	(53.872)	7,4	75,9	16,7	100	88,10	84,35	79,90
MAYO	(5.920)	40.120 (18.750)	(13.250)	(78.040)	7,6	75,4	17,-	100	89,32	84,60	81,20
JUNIO	(5.060)	39.541 (15.340)	(11.350)	(71.291)	7,1	77,-	15,9	100	89,25	85,10	77,90
JULIO	(2.850)	22.813 (7.040)	(6.400)	(39.103)	7,3	76,3	16,4	100	85,60	84,90	78,60
AGOSTO	(2.520)	25.708 (5.910)	(5.630)	(39.768)	6,3	79,5	14,2	100	89,33	85,33	78,53
SETIEMBRE	(3.760)	23.276 (11.140)	(8.430)	(46.606)	8,1	73,8	18,1	100	88,92	84,95	79,87
OCTUBRE	(5.120)	43.489 (14.430)	(11.450)	(74.489)	6,9	77,8	15,3	100	88,47	84,48	78,20
NOVIEMBRE	(5.720)	51.765 (16.370)	(12.780)	(86.635)	6,6	78,6	14,8	100	89,07	84,10	80,35
DICIEMBRE	(4.620)	42.753 (13.980)	(10.360)	(71.713)	6,4	79,1	14,5	100	88,82	84,95	78,25
TOTAL	(51.250)	416.928 (149.660)	(114.800)	(732.638)	7,0	77,3	15,7	100	88,25	84,79	79,17

ANEXO II: INSTRUCCIONES PARA LA TOMA DE MUESTRAS Y NORMAS PARA ELLO Y PARA ENSAYOS.

INSTRUCCIONES PARA LA TOMA DE MUESTRAS

OBJETO

Estas instrucciones tienen como único fin complementar las Normas NF sobre toma y preparación de las muestras, bien ampliándolas en aquellos puntos en que sea necesario o bien aplicándola a casos concretos en la toma de muestras de estériles de los Lavaderos de Mieres y Modesta, es decir, están elaboradas con fines prácticos, pretendiendo facilitar con ellas la labor del encargado de la realización de la toma de muestra.

Asimismo, se pretende, en aquellos casos en que sea posible, una racionalización en la toma de muestras en ambos Lavaderos.

NUMERO DE TOMAS ELEMENTALES

Se consideran dos casos en cuanto a la cantidad de material y dentro de cada uno si es para humedad o para otros ensayos.

t/día	Número de tomas para:	
	Humedad	Otros ensayos incluído o no la humedad
		Cinta transportadora o caída libre
Hasta 1 000	16	16
Hasta 1 600	20	20

Se debe hacer una muestra total diaria para cada uno de los tipos de estériles.

PESO MINIMO DE LAS TOMAS ELEMENTALES

Se tomarán, como mínimo:

Granos ..... 6,250 kg
Menudos ..... 0,500 kg
Finos ..... 0,200 kg

PUNTOS DE TOMA

Se realizarán en los puntos donde se estén tomando actualmente, salvo en los casos que se indican, es decir:

Lavadero de Mieres

- Granos : a la salida de la cinta que proviene de la máquina de lavado de granos.
- Menudos : a la salida de la cinta que los lleva a las tolvas de estéril de menudo.
- Finos : a la salida del canal que va al río

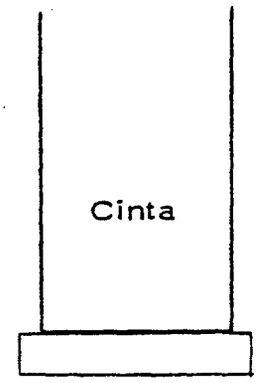
Lavadero de Modesta

- Granos : en el vertido de las dos cintas que provienen de los tambores de lavado de granos
- Menudos : a la salida de la cinta que los lleva a las tolvas de estéril de menudo.
- Finos : a la salida de la cinta que proviene de los filtros de vacío.

TOMA DE MUESTRAS

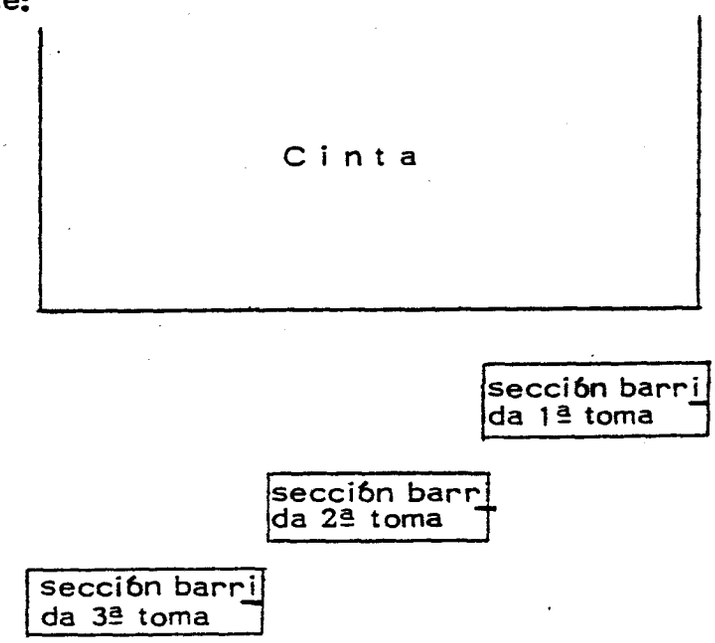
La primera muestra se deberá realizar al azar y el resto a intervalos regulares a partir de ella.

Se realizará "barriendo" con el aparato toda la sección, en ambas direcciones, de la cinta o canal, de forma que la velocidad de pasada sea uniforme y de manera que el carbón no rebose del aparato, tal y como se indica en el dibujo



Sección "barrida"

En el caso de que no se pueda abarcar toda la sección de la corriente en una pasada, debido a su caudal, etc., se harán tomas sucesivas y alternativas de manera que se cubra toda la sección, según se indica en el esquema siguiente:



pudiendo considerar las 2, 3, etc., tomas que en que se divida la sección, como una toma elemental.

En las muestras para humedad la muestra deberá tomarse tan rápidamente como sea posible para evitar pérdidas o aumentos de la misma.

APARATOS USADOS

Se usarán los indicados en el cuadro adjunto.

PREPARACION DE LA MUESTRA

Se distinguen tres casos:

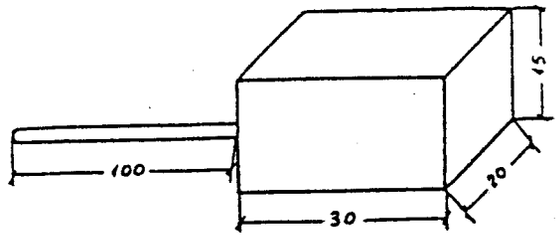
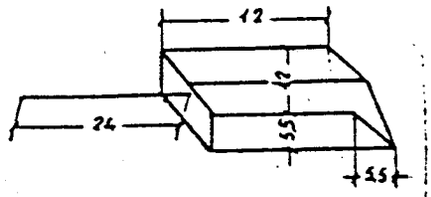
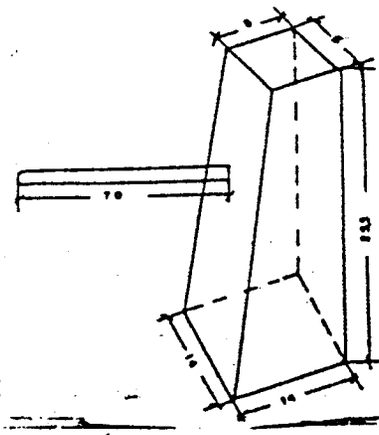
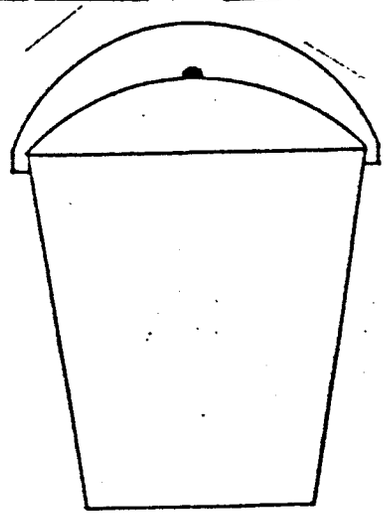
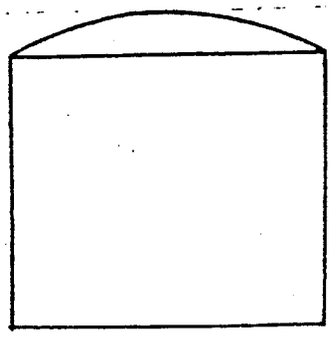
a) Muestra para humedad

Deben tomarse precauciones para evitar toda pérdida de humedad. El trabajo debe hacerse rápidamente; de preferencia en un lugar fresco y utilizando los recipientes adecuados.

La muestra depositada sobre una chapa de hierro o suelo seco, liso y duro, se mezcla homogéneamente y se forma un cono que se aplana. Se efectúan 10 tomas elementales espaciadas regularmente sobre la masa. La cantidad de las tomas elementales depende de la granulometría.

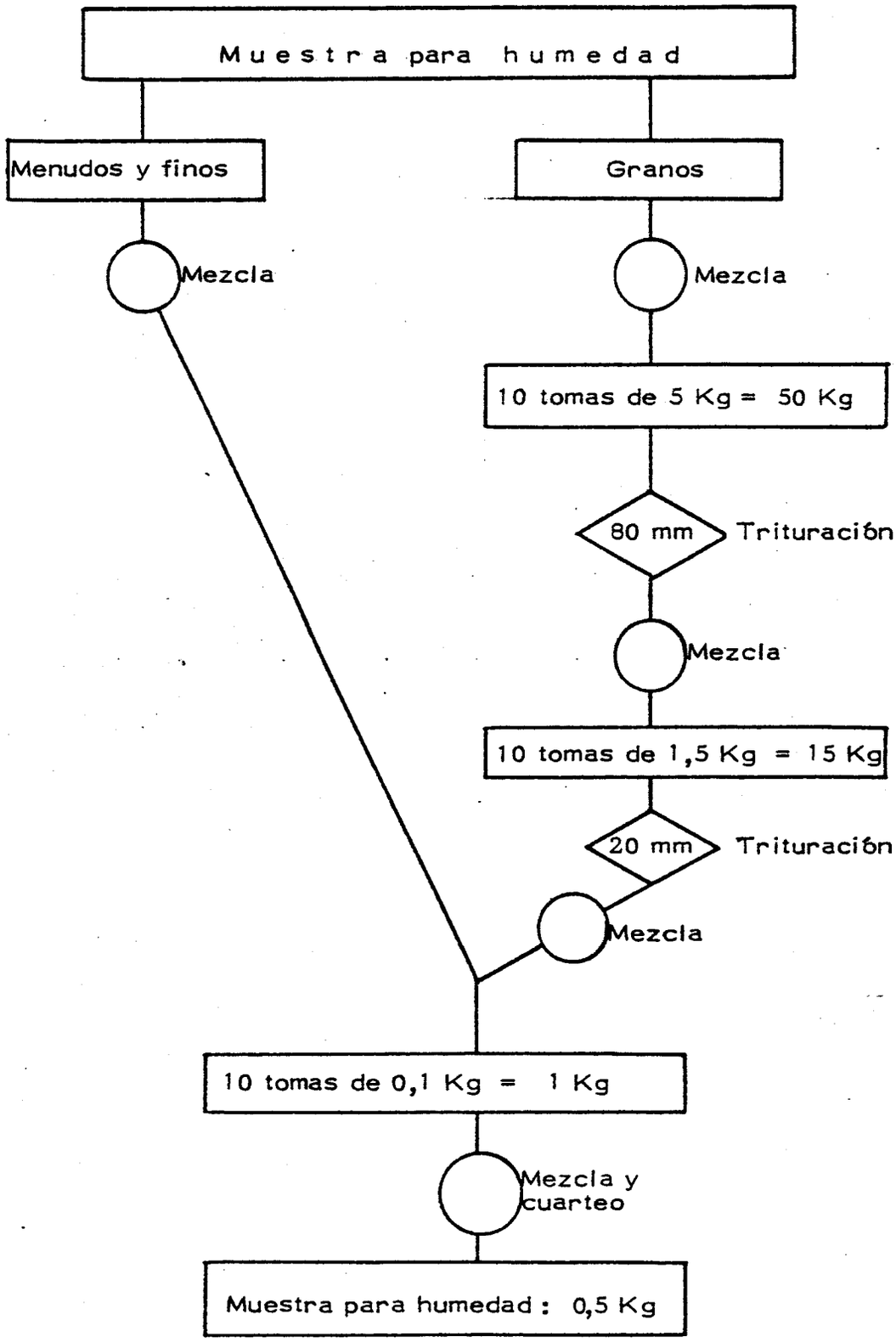
- Menudos y finos: se toman 10 muestras de 0,1 kg, es decir, 1 kg; a continuación se mezcla y cuartea para conseguir 0,5 kg que será la muestra para humedad.
- Granos: se toman 10 muestras de 5 kg, es decir, 50 kg, a continuación se tritura a un tamaño menor de 8o mm y se mezclan formando un cono que se aplasta, después se hacen 10 tomas de 1,5 kg cada una repartidas uniformemente por toda la masa y se trituran a un tamaño menor de 20 mm; se mezcla homogéneamente, se forma un cono que se

APARATOS USADOS EN LA TOMA DE MUESTRAS

Aparatos medidos en cm.	Características	Uso en esteriles de
	Recipiente de hierro Mango de madera Capacidad 11,25 L Peso muestra 22 Kg	Granos
	Recipiente de hierro Mango de hierro Peso muestra: 1,5 Kg	Menudos
	Recipiente de hierro mango de hierro Capacidad: 2,5 L.	Finos
	Recipiente metalico o de plastico Capacidad min. 10 L asa metalica Tapa	Menudos y Finos
	Bidon metalico Capacidad min. 200 L Tapa	Granos

aplasta y se hacen 10 tomas de 0,1 kg, o sea, 1 kg, el cual se mezcla y cuartea para conseguir 0,5 kg que es la muestra para humedad.

En el esquema siguiente se indican los pasos a seguir:



En el caso de los finos del Lavadero de Mieres se filtran para eliminar el agua en que van diseminados y a continuación se continúa el proceso indicado anteriormente.

b) Muestra para ensayos

- Granos : se trituran los tamaños grandes hasta que todo pase por el tamiz de 10 mm de luz de malla, a continuación se mezcla homogéneamente y se cuartea las veces suficientes para conseguir una muestra de 6 kg, la cual se tritura hasta que pase por el tamiz de luz de malla de 3 mm, se mezcla homogéneamente y se cuartea para obtener una muestra de 2 kg, la cual, a su vez, se tritura hasta 1 mm, se mezcla y se cuartea para obtener 0,6 kg que es la muestra para el laboratorio.
- Menudos : se tritura hasta que pase todo por el tamiz de 3 mm y se continúa el proceso como en los granos
- Finos : se mezcla homogéneamente y se cuarte para obtener una muestra de 0,6 kg.

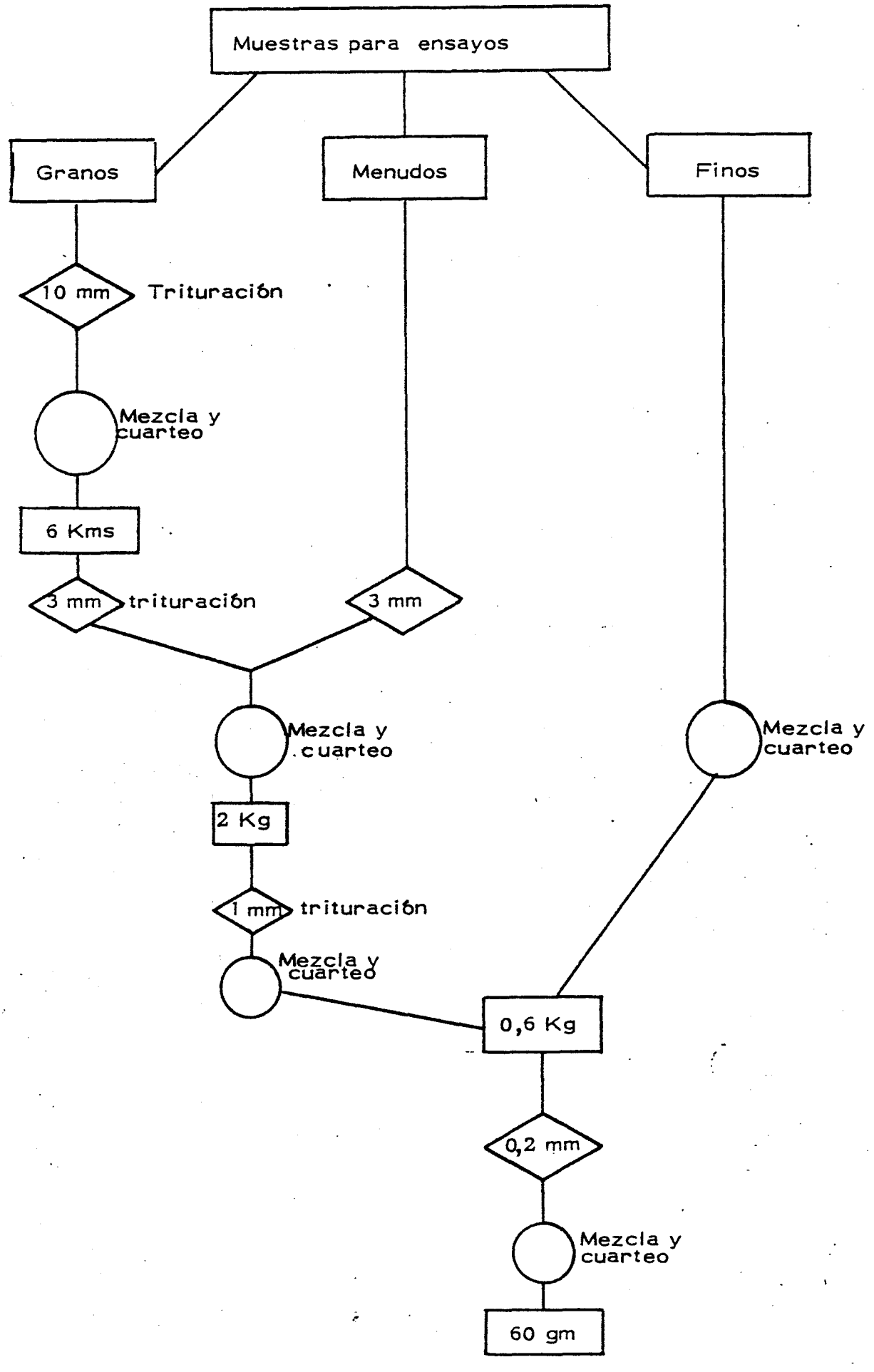
Cada muestra, en el laboratorio, se tritura hasta que pasen por el tamiz de 0,2 mm, se mezcla y se cuartea para obtener submuestras de 60 g para ensayos.

Con el fin de reducir los errores al mínimo se recomienda pasar de los 3 mm a los 0,2 mm, es decir, eliminar el proceso de trituración hasta 1 mm y las operaciones anejas a ella.

En el esquema de la página siguiente se reflejan dichos pasos.

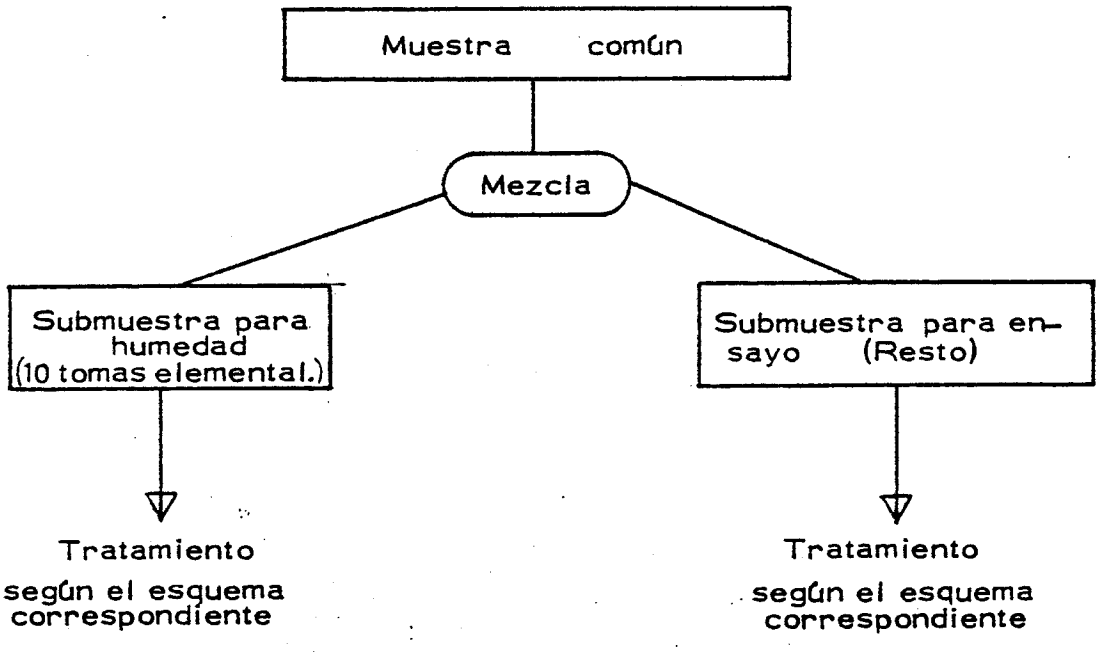
c) Muestra común

En este caso se mezcla homogéneamente y se forma un cono que se


Muestras para ensayos
Granos
Menudos
Finos
10 mm
Trituración
Mezcla y cuarteo
6 Kms
3 mm
trituración
3 mm
Mezcla y cuarteo
Mezcla y cuarteo
2 Kg
1 mm
trituración
Mezcla y cuarteo
0,6 Kg
0,2 mm
Mezcla y cuarteo
60 gm

aplana, del cual, para humedad, se hacen 10 tomas elementales y se continúa como se indicó en el apartado de "Muestra para humedad". El resto de la muestra constituye la submuestra para ensayos y se opera como se indica en el apartado del mismo nombre.

En el esquema siguiente figuran los pasos mencionados.



Las operaciones de trituración, mezcla y cuarteo se realizan como se indican en el esquema adjunto.

Aparatos usados

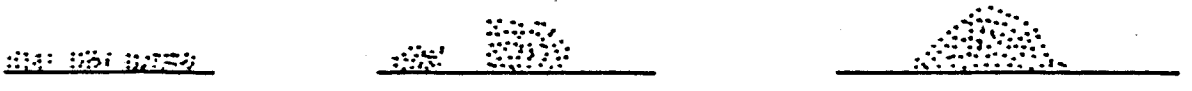
Para la preparación manual se usarán los utensilios siguientes:

ESQUEMA III

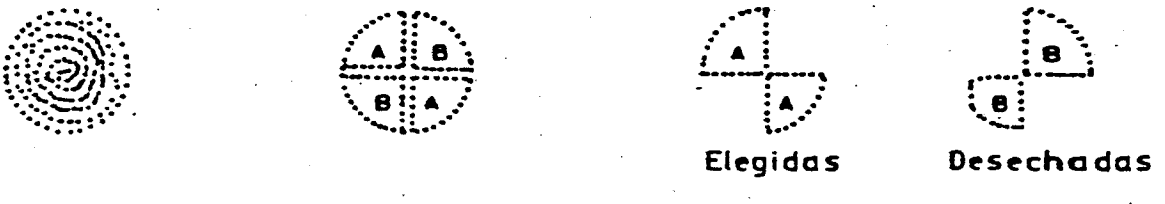
PREPARACION DE LA MUESTRA

TRITURACION

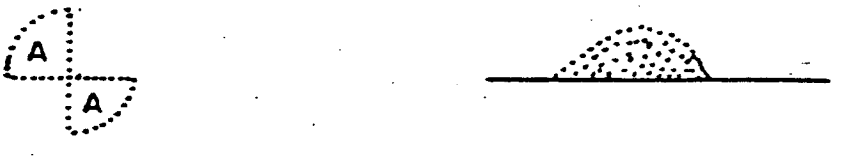
MEZCLA



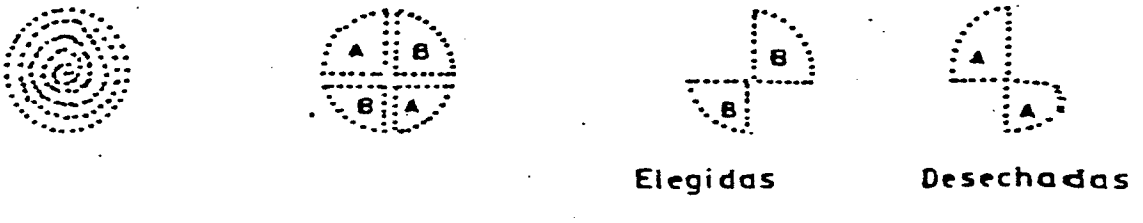
CUARTEO



MEZCLA MUESTRAS ELEGIDAS

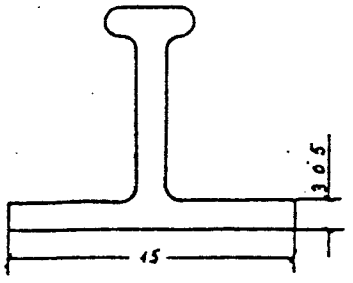
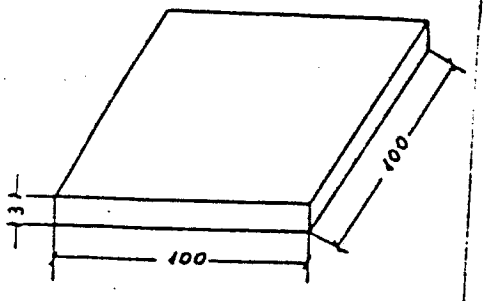
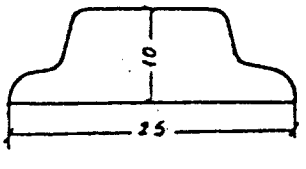
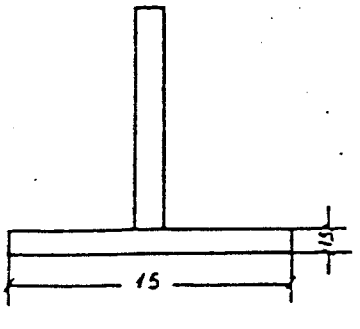
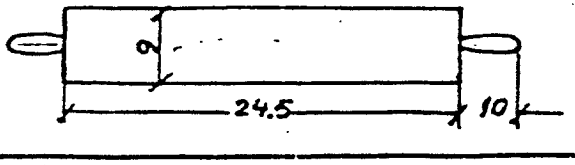


CUARTEO



CUADRO IV

APARATOS USADOS EN LA PREPARACION DE LA MUESTRA

Aparatos medidos en cm	Caracteristicas	Uso
	Base y mango de hierro Peso: 5 Kg	Pisón para moler
	Hierro	Placa
	Hierro Espesor: 1 mm	Paleta de chapa
	Base de hierro Mango de madera de dimensiones variables	Pisón para triturar
	Acero	Rodillo para moler

CONSERVACION, ETIQUETADO Y TRANSPORTE

Conservación

Las muestras para humedad se guardarán en recipientes de plástico, vidrio o metálicos (que no sean afectados por ella) estancos y de cierre hermético.

Las muestras para ensayos se guardarán en bolsas de plástico u otro material de manera que no haya pérdidas del mismo.

En todos los casos deberán llenarse.

Etiquetado

Todas las muestras deberán estar identificadas para lo cual llevarán una etiqueta con los siguientes datos como mínimo:

- Procedencia
- Clase de estéril
- Fecha de toma
- Observaciones

en cuyo último punto se anotará, por ejemplo, lugar de toma si fue distinto del habitual, condiciones atmosféricas en el caso de que hayan influído en la toma, etc.

Se introducirá una etiqueta dentro del recipiente o envase, salvo para humedad, y otra se unirá al mismo por la parte de fuera.

Transporte

En el transporte de las muestras por medio de furgoneta, Land-Rover, automóvil, ferrocarril, etc., se evitará que las mismas sufran alteraciones o pérdidas de material para lo cual se acondicionarán adecuadamente.

TOMA DE MUESTRAS

NF M 01-001	Méthodes d'échantillonnage des houilles et lignites durs
NF M 01-003	Exécution de l'échantillonnage
NF M 01-004	Traitement de l'échantillon
NF M 01-005	Méthode permettant d'évaluer les erreurs aléatoires de préparation et d'analyse d'un échantillon
NF M 01-006	Méthode permettant de déceler l'existence des erreurs systématiques
NF M 01-007	Complément et justifications scientifiques
ISO 1988	Hard coal - Sampling
DIN 51701	Probenahme und Probeaufbereitung von körnigen Brennstoffen
ASTM D 2234-72	Collection of a gross sample of coal
Anteproyecto UNE	Desmuestre de carbones

NORME FRANÇAISE
HOMOLOGUÉE

COMBUSTIBLES MINÉRAUX SOLIDES

MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE DES HOUILLES ET LIGNITES DURS

NF
M 01-001
Septembre 1973

BIBLIOTECA DE MINAS
I.1
HUNOSA

SOMMAIRE

		Pages
1	GÉNÉRALITÉS	3
1.1	OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION	3
1.2	PRINCIPES GÉNÉRAUX ET DÉFINITIONS	3
1.3	FIDÉLITÉ DE RÉFÉRENCE	4
1.4	RÈGLES PRATIQUES	4
1.5	TABLEAU SYNOPTIQUE RÉSUMANT LES DIVERSES OPÉRATIONS DE L'ÉCHANTILLONNAGE	4
2	CONSTITUTION DE L'ÉCHANTILLON GLOBAL	5
2.1	NOMBRE DE PRÉLÈVEMENTS ÉLÉMENTAIRES	5
2.2	MASSES MINIMALES DES PRÉLÈVEMENTS ÉLÉMENTAIRES	6
2.3	RECUEIL DE L'ÉCHANTILLON	7
3	TRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON GLOBAL	8
3.1	CAS DU CHARBON TRÈS MOUILLÉ	9
3.2	CAS DU CHARBON VISIBLEMENT HUMIDE	9
3.3	CAS DU CHARBON APPAREMMENT SEC	9
3.4	CONSERVATION ET TRANSPORT DE L'ÉCHANTILLON	10
4	CHANGEMENT DE LA FIDÉLITÉ ET VÉRIFICATION DE LA FIDÉLITÉ OBTENUE	11
4.1	CHANGEMENT DE LA FIDÉLITÉ GLOBALE	11
4.2	VÉRIFICATION DE LA FIDÉLITÉ GLOBALE OBTENUE	11
4.3	DÉTECTION DES ERREURS SYSTÉMATIQUES	12
4.4	VÉRIFICATION DE LA FIDÉLITÉ DES OPÉRATIONS DE TRAITEMENT ET D'ANALYSE	12
5	CAS PARTICULIERS	13
6	PROCÈS-VERBAL D'ÉCHANTILLONNAGE	13

Homologuée
par arrêté du 15-9-73
J.O. du 18-9-73

La présente norme remplace la norme de même indice homologuée le 1er juillet 1966

© AFNOR 1973
Droits de reproduction et de traduction réservés pour tous pays.

Édité par l'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), Tour EUROPE CEDEX 7 92080 PARIS LA DÉFENSE Tél. (1) 768-11-11.

79483. Hemmerlé, Petit et Cie. 10-73.

NF M 01-001 1er TIRAGE 9-73

Solid mineral fuels ; methods of sampling coals and hard lignites
Feste Brennstoffe, Probenahme von Steinkohlen und Hartbraunkohlen

LISTE DES FASCICULES DE DOCUMENTATION COMPLÉTANT LA NORME NF M 01-001

NF M 01-003 — Exécution de l'échantillonnage.

NF M 01-004 — Traitement de l'échantillon.

NF M 01-005 — Méthodes permettant d'évaluer les erreurs aléatoires de préparation et d'analyse d'un échantillon.

NF M 01-006 — Méthodes permettant de déceler l'existence des erreurs systématiques.

NF M 01-007 — Compléments et justifications scientifiques.

AVANT-PROPOS

A la date d'homologation de la présente norme, celle-ci et les Fascicules de documentation qui la complètent présente une large concordance technique avec la norme internationale ISO 1988 (*) *« ECHANTILLONNAGE DES CHARBONS ET LIGNITES DURS »*

La différence essentielle porte sur le traitement de l'échantillon global en vue de l'obtention d'un échantillon pour humidité. Les modalités d'obtention de cet échantillon sont en effet étroitement liées au mode opératoire retenu pour la détermination de l'humidité, et les divergences entre la norme française NF M 03-002 *et la Recommandation* ISO/R 589 *ont des répercussions sur l'échantillonnage.*

(*) Actuellement au stade de projet.

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente norme donne les règles d'échantillonnage d'un lot de combustible solide, c'est-à-dire les règles qui doivent être observées pour obtenir un échantillon représentant avec une exactitude suffisante les qualités moyennes de l'ensemble du lot.

La norme s'applique aux houilles et aux lignites durs. Elle ne s'applique pas nécessairement aux autres catégories de combustibles solides, tels que lignites bruns, cokes, etc.

Elle ne s'applique pas non plus aux analyse granulométriques et analyses densimétriques car il ne s'agit plus d'établir la valeur moyenne d'un caractère pour l'ensemble du lot, mais de fournir une valeur moyenne pour chacune des différentes classes (densimétrique ou granulométrique) des éléments d'un lot.

Des normes particulières seront établies pour les échantillonnages à faire en vue de la détermination de ces propriétés d'un lot. Les masses des prélèvements élémentaires, les méthodes de prélèvement et de traitement de l'échantillon global seront alors assez différentes.

1.2 PRINCIPES GÉNÉRAUX ET DÉFINITIONS

Pour réaliser l'échantillonnage, on recueille dans le lot à échantillonner un certain nombre de **prélèvements élémentaires**, en principe de **même masse**. Chacun de ces **prélèvements élémentaires** est constitué par une petite masse de charbon extraite du lot en un seul emplacement.

L'ensemble des prélèvements élémentaires recueillis constitue **l'échantillon global**. Cet échantillon global sera réduit en masse et en calibre pour constituer un ou plusieurs échantillons pour laboratoire du ou desquels on extraira des échantillons pour essais.

Quel que soit le soin apporté à ces travaux, les valeurs des caractères déterminées au laboratoire ne sont pas exactement celles du lot considéré, deux types d'erreurs s'introduisent en effet au cours de ces opérations :

— **les erreurs accidentelles ou aléatoires** qui n'ont pas de raison de se reproduire si l'on fait de la même façon un second échantillonnage (par exemple celles qui résultent de la présence dans un prélèvement élémentaire de charbons anormalement propres ou exceptionnellement sales qui se trouvent par hasard au point où l'on fait ce prélèvement). Ces erreurs sont positives ou négatives.

— **les erreurs systématiques** qui se reproduisent si l'on recommence l'échantillonnage ou le traitement par le même appareillage ou la même méthode, car elles sont imputables à l'appareillage ou à la méthode d'échantillonnage (par exemple celles qui résultent du prélèvement d'une proportion trop forte de la couche supérieure, lors d'un échantillonnage sur bande, portant deux couches de nature différente) où à ces deux causes réunies. Ces erreurs ont toujours le même signe au cours d'une période limitée. Aucun procédé statistique ne peut les réduire ; la seule façon de les supprimer est de les déceler d'abord, et d'en éliminer la cause ensuite.

Les erreurs susdites ont deux origines :

— **l'erreur aléatoire de prélèvement** qui provient, d'une part, de l'hétérogénéité du lot et, d'autre part, des erreurs inhérentes à l'échantillonnage et inévitables en ce qui concerne leur partie aléatoire.

— **les erreurs de traitement (*) et d'analyse** qui proviennent, d'une part, des erreurs introduites lors des opérations de traitement et, d'autre part, des erreurs résultant des méthodes d'analyses.

On dit que l'échantillonnage est **fidèle** lorsque les erreurs accidentelles, quelle que soit leur origine, sont faibles.

On dit que l'échantillonnage est **juste** lorsqu'il n'introduit pas d'erreur systématique.

Nous admettons dans ce qui suit que les erreurs d'échantillonnage, de traitement et d'analyse ne comportent pas d'erreurs systématiques ; on s'efforcera de déceler ces dernières, puis dans la mesure du possible, d'en éliminer la cause (Voir NF M 01-006).

(*) Improprement appelés parfois erreurs de réduction.

La condition essentielle pour qu'un échantillonnage soit susceptible d'avoir la fidélité désirée et puisse être exempt d'erreur systématique est que la masse à échantillonner soit accessible dans toutes ses parties.

Un lot se présentant sous la forme d'un courant de charbon satisfait le mieux à la condition essentielle d'accessibilité (Voir NF M 01-003).

1.3 FIDELITE DE REFERENCE

Les règles données dans la présente norme ont été fixées en vue d'obtenir dans 95 % des cas d'échantillonnage, les fidélités suivantes pour un taux de cendres ou la teneur en humidité.

NATURE DU CHARBON	FIDELITE DE REFERENCE
Moins de 20 % de cendres (sur sec) ou d'humidité	± un dixième de la valeur observée du taux de cendres ou de la teneur en humidité.
Plus de 20 % de cendres (sur sec) ou d'humidité	± 2 % de cendres ou d'humidité

Les indices de matières volatiles et les teneurs en soufre ou autres constituants chimiques, sont alors donnés avec une fidélité généralement meilleure.

Note On a également admis, pour établir ces règles, que la variance de traitement et d'analyse était le cinquième de la variance globale ce qui revient grossièrement à dire que l'erreur aléatoire de traitement et d'analyse a un ordre de grandeur qui est d'environ la moitié de l'erreur aléatoire de prélèvement.

1.4 RÈGLES PRATIQUES

Toutes les règles préconisées dans la présente norme sont applicables dans les cas généraux, mais il arrive très fréquemment en matière d'échantillonnage que des conditions particulières se présentent. On peut désirer obtenir une fidélité différente de la fidélité de référence (voir article 4.1). On peut après un contrôle de la fidélité (voir article 4.2) constater que les charbons échantillonnés permettent de se contenter de règles plus simples, ou, au contraire, nécessitent des prélèvements plus nombreux. Enfin, il faut surtout, et dans de très nombreux cas, déceler les erreurs systématiques puis en éliminer la cause, ce qui peut amener à adopter des méthodes différentes de celles décrites ici.

Afin de faciliter la tâche des responsables de l'échantillonnage, des fascicules de documentation exposent plus en détail les difficultés les plus courantes rencontrées (voir NF M 01-003) les raisons pour lesquelles on a adopté telle ou telle mesure (voir NF M 01-007) et décrivent un certain nombre d'appareils utilisés en pratique (voir NF M 01-004). Ils pourront ainsi en toute connaissance de cause, respecter les grandes règles de l'échantillonnage tout en les adaptant à leurs problèmes particuliers.

1.5 TABLEAU SYNOPTIQUE RÉSUMANT LES DIVERSES OPÉRATIONS DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Le tableau ci-après indique les articles d'après lesquels les responsables de l'échantillonnage, pourront déterminer les caractéristiques de l'échantillonnage, compte tenu des données relatives au lot.

DONNÉES RELATIVES AU LOT	CARACTÉRISTIQUES DE L'ÉCHANTILLONNAGE À DÉTERMINER	ARTICLES DE RÉFÉRENCE
Importance du lot Qualité du charbon État du lot	Nombre de prélèvements élémentaires	2.1
Granulométrie	Masse des prélèvements élémentaires	2.2
État du lot	Méthode de recueil	2.3
Humidité apparente du charbon	Méthode de traitement des échantillons	3.1 et 3.2
Granulométrie	Étapes de la division, de la comminution	3.3
	Conservation et transport des échantillons finals	3.4
	Procès-verbal d'échantillonnage	6
Éventuellement	Vérification (ou changement) de la fidélité	4

2. CONSTITUTION DE L'ÉCHANTILLON GLOBAL

L'échantillon global est obtenu par de nombreux prélèvements élémentaires de relativement faible importance, aussi uniformément répartis que possible dans la masse du lot à échantillonner.

La fidélité du résultat de l'échantillonnage croît, toutes choses égales, avec le nombre des prélèvements élémentaires et l'on devra, pour changer la fidélité, agir sur le nombre des prélèvements élémentaires et non sur leur masse (voir article 4).

Une répartition judicieuse de ces prélèvements dans l'ensemble du lot à échantillonner peut contribuer à rendre plus rares les erreurs systématiques au cours du prélèvement.

2.1 NOMBRE DE PRÉLÈVEMENTS ÉLÉMENTAIRES

Pour fixer ce nombre, on distinguera deux cas :

— échantillonnage pour humidité,

— échantillonnage pour autres essais.

Dans ces deux cas, le nombre des prélèvements élémentaires doit dépendre de la variabilité du lot. Les nombres du tableau ci-après ont été fixés en se basant sur les enseignements de la pratique et les résultats de travaux expérimentaux. Ils sont valables pour les charbons réputés les plus difficiles à échantillonner et doivent donc, pour les charbons normalement rencontrés, être plus grands qu'il n'est strictement nécessaire pour assurer la fidélité de référence.

Pour simplifier, on n'a envisagé que deux éventualités : charbons épurés (*) et charbons non épurés. En effet, dans la première de ces éventualités, le charbon a été considérablement mélangé et homogénéisé pendant les opérations d'épuration tandis que dans la seconde, le lot est souvent beaucoup plus hétérogène.

On considérera enfin les différents états dans lesquels se présenteront les lots : sur convoyeurs ou sur une chute libre située dans le courant de charbon, sur wagons ou péniches, sur des navires de mer, en tas de stockage.

(*) On ne peut faire entrer dans la catégorie des charbons épurés un chargement simultané de plusieurs espèces de charbons épurés, sans mélange préalable.

La combinaison de ces diverses possibilités donne le tableau suivant du nombre de prélèvements élémentaires à effectuer pour un lot de masse inférieure à 1 000 tonnes :

QUALITÉ du charbon	HUMIDITÉ	AUTRES ESSAIS (1)			
		Etat du lot			
		Convoyeur et chute libre	Wagons et péniches	Navires de mer	Tas de stockage
épuré	16	16	24	32	32
non épuré	32	32	48	64	64

(1) Il est possible de ne prélever qu'un seul échantillon global pour humidité et pour autres essais. Le nombre de prélèvements sera celui adopté pour les essais autres que la détermination de l'humidité tout en s'entourant des précautions prévues ultérieurement pour le recueil des deux types d'échantillons.

Si, pour des lots de faible importance, il est adopté un nombre de prélèvements plus faible, la fidélité prévue risque de ne pas être obtenue.

Si la masse du lot est supérieure à 1 000 tonnes, on pourra :

— soit (et de préférence) subdiviser arbitrairement le lot en fractions inférieures à 1 000 tonnes et faire sur chacune d'elles les prélèvements indiqués, ce qui donnera autant d'échantillons globaux que de fractions.

— soit considérer l'ensemble du lot, mais augmenter le nombre de prélèvements élémentaires en multipliant les nombres du tableau par :

$$\sqrt{\frac{M}{1\,000}}$$

M étant la masse du lot en tonnes, ce qui ne donnera qu'un seul échantillon global.

2.2 MASSES MINIMALES DES PRELÈVEMENTS ÉLEMENTAIRES

Lorsque la dimension des morceaux constituant le lot est inférieure à 125 mm, cette masse est déterminée par la formule empirique $P = 0{,}05\ D$,

où P est la masse du prélèvement en kilogrammes, et

D la dimension nominale (*) supérieure des morceaux de charbon, exprimée en millimètres.
P ne doit néanmoins jamais être inférieur à 0,200 kilogramme.

Il est, en outre, nécessaire que, lors d'un échantillonnage, tous les prélèvements élémentaires aient des masses en principe égales ; le prélèvement de volumes égaux de charbon comme on le fait en réalité dans l'échantillonnage suffit généralement à assurer cette condition.

Lorsque la dimension nominale supérieure dépasse 125 mm, l'exactitude de l'échantillonnage devient problématique et des précautions particulières doivent être prises. On peut par exemple évaluer approximativement le pourcentage en masse de morceaux dont la dimension supérieure nominale est supérieure à 125 mm. On échantillonne alors suivant les méthodes classiques le charbon dont la dimension nominale supérieure est inférieure à 125 mm ; on prélève d'autre part les gros morceaux à la main, suivant une répartition analogue et aussi uniforme que possible. Les deux échantillons sont préparés et analysés séparément et on calcule la moyenne pondérée des résultats.

OBSERVATION

La masse minimale des prélèvements élémentaires a été fixée de façon à ne pas introduire au moment du prélèvement une erreur systématique pour des raisons de granulométrie. Les plus gros grains pourront en effet ainsi s'y trouver en nombre suffisant pour ne pas modifier systématiquement leur pourcentage dans le prélèvement.

(*) La dimension nominale supérieure des morceaux d'un lot est l'ouverture du tamis à trous ronds sur lequel le refus représente 5 % au plus de la masse du lot.

Suivant les méthodes de prélèvement employées, il est parfois impossible de ne prélever que les masses prévues. Il n'y a aucun inconvénient à les dépasser un peu, mais il n'y a aucun intérêt à les dépasser largement, car la fidélité n'en serait pas pratiquement améliorée et l'échantillon global serait anormalement gros.

2.3 RECUEIL DE L'ECHANTILLON

2.3.1 Points de prélèvements

La règle générale à observer consiste à répartir aussi uniformément que possible les points de prélèvements dans l'ensemble de la masse à échantillonner. Le prélèvement sur un courant de charbon (immobile ou en mouvement) constitue le cas le plus favorable car tous les morceaux du lot à échantillonner ont des chances égales d'être prélevés, le prélèvement lui-même est exempt d'erreur systématique s'il porte sur toute la largeur du flot, enfin les résultats trouvés se prêtent à l'analyse statistique.

2.3.1.1 *Cas d'un courant de charbon (*)*

Les prélèvements doivent être régulièrement répartis dans le temps. Il faudra en principe prélever toute la largeur du flot. Si ce n'est pas possible, faire des prélèvements effectués successivement et alternativement sur des sections du flot déterminées à l'avance et tels que sa section totale soit ainsi couverte sans lacune ni chevauchement.

Il faudra veiller à ce que la périodicité des prélèvements ne risque pas de coïncider avec une quelconque périodicité de la qualité du charbon échantillonné.

2.3.1.2 *Cas du wagon isolé*

Si l'on ne peut accéder au charbon du wagon que par le dessus, on divisera par la pensée sa surface suivant un quadrillage régulier, dont les mailles couvrent des volumes analogues, compte tenu de l'inclinaison des flancs, et l'on fera les prélèvements autant que possible au milieu de chaque volume suivant le principe ci-après.

Si l'on peut accéder au wagon pendant le cours de son déchargement, il faudra essayer de répartir les prélèvements dans tout son volume. A cet effet, on pourra subdiviser préalablement par la pensée ce volume en un certain nombre de parties approximativement équivalentes et l'on fera les prélèvements dans chacune de ces parties (et si possible au voisinage des centres de celles-ci), au fur et à mesure qu'elles seront accessibles.

2.3.1.3 *Cas d'un train de wagons*

Les points de prélèvements prévus dans le cas précédent sont répartis uniformément et suivant une loi quelconque fixée à l'avance, sur les différents wagons de la rame.

Si l'échantillonnage doit se faire pendant le déchargement rapide des wagons par culbutage latéral ou vidage par le fond, les prélèvements seront répartis régulièrement sur le flot de charbon déversé.

2.3.1.4 *Cas d'une péniche*

Les règles sont les mêmes que dans le cas des wagons, mais on considérera que le chargement d'une péniche se compose d'éléments juxtaposés dont la séparation peut être matérialisée par des cales différentes ou effectuée par la pensée. On traitera chacune de ces fractions comme un wagon.

2.3.1.5 *Cas d'un navire de mer*

La profondeur des cales d'un tel navire étant beaucoup plus grande que celle d'une péniche, on sera obligé d'opérer en deux ou trois étapes. On devra échantillonner au chargement ou au déchargement ; par exemple, lorsqu'il y aura dans le navire environ un sixième, la moitié et les trois quarts de la cargaison dans le cas du chargement ou inversement dans le cas du déchargement.

2.3.1.6 *Cas d'un stock*

Un stock ne peut être valablement échantillonné que si l'on peut accéder à toutes ses parties. Il faudra le subdiviser par la pensée en volumes de masses analogues et faire un prélèvement au voisinage du centre de chacun de ces volumes.

(*) L'échantillonnage sur convoyeur arrêté entre dans ce cas.

2.3.2 Mode de prélèvement

Tous les appareils, outils ou dispositifs utilisés pour effectuer des prélèvements élémentaires devront avoir des ouvertures égales à 2,5 fois la dimension nominale supérieure du charbon à échantillonner. Cette règle s'applique tant aux sondes, aux pelles et poches d'échantillonnage manuel, qu'aux appareils d'échantillonnage automatique.

Cette disposition a pour but, d'une part, de rendre difficile la formation de voûtes par arcboutement de plusieurs morceaux et, d'autre part, de laisser aux gros morceaux les mêmes possibilités d'entrée dans l'appareil qu'aux petits.

2.3.2.1 *Combustibles en mouvement*

Chaque fois que l'on pourra disposer d'un point de déversement de dimensions convenables, il sera souhaitable d'y installer un dispositif d'échantillonnage automatique. On peut aussi, lorsqu'un tel dispositif n'existe pas, opérer à la main en balayant le flot avec une poche d'ouverture rectangulaire d'assez grandes dimensions telles que le charbon ne risque pas de déborder. Dans tous les cas on devra prélever dans un mouvement aussi uniforme que possible toute la largeur du débit de la chute.

Exceptionnellement, et si le débit est trop fort ou la largeur trop grande, les prélèvements élémentaires pourront être faits en différents points du déversement. Ils pourront être effectués, soit à l'aide d'un dispositif automatique, soit avec une poche à grand manche et à ouverture de forme rectangulaire.

Quand on ne peut disposer d'un point de chute, on pourra prélever sur l'appareil de transport (courroie transporteuse ou couloir) une bande traversant tout le flot. Cette opération devra être faite sur le transporteur arrêté, ou, à défaut, avec un dispositif automatique qui balayera bien le fond du transporteur.

2.3.2.2 *Combustibles au repos*

Si l'on ne peut accéder au combustible que par sa surface supérieure, on utilisera autant que possible une sonde. Il faudra veiller à ce que celle-ci pénètre jusqu'au fond du tas, principalement dans le cas des échantillonnages pour humidité. Quand on ne peut y parvenir, noter la profondeur atteinte par la sonde.

Si l'on ne dispose pas de sonde ou si le tas est trop épais, il faudra accéder aux points de prélèvements qu'on s'est fixé, soit par des «puits», soit par des tranchées, en veillant à ce que le prélèvement soit fait dans la masse de combustible en place et non dans les éboulis provoqués par le creusement.

Si l'on peut accéder successivement à tous les points de prélèvement, on se servira de pelles ayant une capacité un peu supérieure à celle de la masse du prélèvement élémentaire prévu et l'opérateur ne remplira sa pelle que de façon à obtenir approximativement la masse désirée. Il faudra, avant de faire le prélèvement toujours écarter la couche superficielle qui a souvent subi une altération. Ainsi, il faudra faire un trou de 10 à 20 cm dans une surface horizontale avant de faire le prélèvement.

Il faudra de même écarter les grains superficiels du talus d'éboulement dans le cas d'une surface inclinée.

3. TRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON GLOBAL

L'échantillon global est généralement important et parfois très important (plusieurs dizaines à plusieurs centaines de kg). Il faut en extraire deux échantillons traités représentatifs de l'ensemble et de masse inférieure à 1 kg, l'un destiné à la détermination de la teneur en eau de la livraison (échantillon pour humidité), l'autre destiné aux déterminations (échantillon pour laboratoire à partir duquel sera préparé l'échantillon pour essai).

L'échantillon pour humidité doit être prélevé rapidement avant tout traitement ou à la rigueur, après un broyage très grossier, pour éviter les pertes d'humidité. Il est constitué à partir de 10 prises régulièrement espacées, effectuées sur l'échantillon préalablement étalé en couche peu épaisse (voir NF M 01-004).

Pour constituer l'échantillon pour essai trois opérations sont nécessaires :

1 — la réduction en granulométrie, appelée comminution, et obtenue par broyage.
2 — le mélange destiné à homogénéiser l'échantillon.
3 — la réduction de la masse, appelée division et obtenue à l'aide de diviseurs d'échantillon (exceptionnellement par quartation manuelle).

L'emploi de broyeurs mécaniques et de diviseurs peut rendre inutile l'opération d'homogénéisation.

3.1 CAS DU CHARBON TRÈS MOUILLÉ (PRODUITS SCHLAMMEUX PAR EXEMPLE) — DIVISION PRÉALABLE DE L'ÉCHANTILLON.

Si l'échantillon global, visiblement humide, est trop important et trop humide pour pouvoir être séché préalablement tout entier dans les installations existantes (ou si l'on ne peut pas le sécher car il convient au préalable de prélever l'échantillon pour humidité), il faudra le diviser d'abord. Souvent, la seule méthode utilisable est la méthode de la quartation qui consiste à opérer de la façon suivante :

Etendre la totalité de l'échantillon sur un sol dur, de préférence sur une forte tôle. Concasser grossièrement, si c'est nécessaire, avec une dame ou un outil analogue. Rassembler l'échantillon en un cône avec une pelle, ou avec des palettes, en versant chaque fois le charbon sur le sommet et en prenant soin qu'il s'écoule dans toutes les directions. Recommencer cette opération. Aplatir le cône, diviser la galette ainsi formée par deux diamètres perpendiculaires. Rejeter deux quarts opposés. — Rassembler les deux autres. — Recommencer l'opération sur cet échantillon réduit jusqu'à obtention d'une masse que l'on pourra sécher préalablement.

On se ramène ainsi au cas suivant.

3.2 CAS DU CHARBON VISIBLEMENT HUMIDE — SÉCHAGE PRÉALABLE DE L'ÉCHANTILLON

Pour la constitution de l'échantillon pour laboratoire, il est important, s'il est visiblement humide de le sécher partiellement avant toute opération. En effet, la comminution et la division des charbons trop humides se fait très mal et sont souvent entachées d'erreurs systématiques par suite d'une ségrégation des grains et agglomérats.

Si l'échantillon doit servir à la détermination de l'humidité, il devra être pesé avant et après cette opération de préséchage et sa perte de masse notée.

Suivant que le préséchage sera fait à la température ambiante, en atmosphère conditionnée ou à l'étuve, les durées ci-après ne devront pas être dépassées afin de ne pas risquer une oxydation sensible de l'échantillon.

Température	Durée
Température ambiante	
15 à 25 °C	24 h
30 °C	6 h
45 °C	3 h
105 °C	1 h
NOTE : La température de séchage ne doit cependant pas dépasser 30 °C si des essais d'agglutination ou de gonflement doivent être effectués.	

Une bonne ventilation (renouvellement de l'air du local, une fois par minute environ) accélère l'opération.

On obtient ainsi un charbon apparemment sec, c'est-à-dire en équilibre avec l'hygrométrie de l'atmosphère (charbon « sec à l'air »)

3.3 CAS DU CHARBON APPAREMMENT SEC — TRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON

Quand l'échantillon sera apparemment sec, soit naturellement, soit après séchage préalable, devra être traité en une ou plusieurs étapes.

En principe, chaque étape comprend d'abord une comminution (réduction de la granulométrie), un mélange et une division (réduction de la masse). Le broyage par broyeur mécanique peut constituer également une assez bonne opération de mélange.

Le nombre d'étapes dépendra de la taille de l'échantillon initial et du matériel dont on dispose. Les masses et dimensions de grains des étapes intermédiaires qui sont recommandées sont les suivantes :

DIMENSIONS	MASSE	
	Condition A (1)	Condition B (2)
10 mm	1,5 kg	6,0 kg
3 mm	0,5 kg	2,0 kg
1 mm	0,15 kg	0,6 kg

(1) La condition A s'applique au charbon épuré ayant un taux de cendres inférieur à 10 %.
(2) La condition B s'applique à toutes les autres conditions.

Dire que le charbon a été amené à la dimension de 10 mm, revient à dire que 95 % de la masse du charbon doit passer dans un tamis d'ouverture de maille égale à 10 mm. Comme le charbon s'échauffe au cours de cette opération, ce qui risque de le dénaturer, il y a intérêt à utiliser des broyeurs qui ne surbroient pas. On pourra pour cela, soit utiliser des broyeurs qui éliminent, au fur et à mesure de leur production, les grains qui passent à l'ouverture fixée, soit utiliser des broyeurs, préalablement étalonnés avec des charbons analogues, et pour lesquels on a déterminé la durée de broyage nécessaire à l'obtention du résultat.

Il faudra particulièrement veiller à éviter toute perte de matières.

La division de l'échantillon se fera à l'aide de diviseurs. Les diviseurs séparant l'échantillon en deux parties à peu près égales, entrainent un peu plus d'opérations. Les diviseurs prélevant un cinquième ou un dixième de la masse sont plus rapides et peuvent être utilisés pour les charbons assez homogènes (charbons épurés).

On pourra, si c'est nécessaire (cas des charbons très hétérogènes) faire précéder les opérations de traitement par une homogénéisation de l'échantillon dans un mélangeur convenable.

3.4 CONSERVATION ET TRANSPORT DE L'ÉCHANTILLON

Les échantillons pour humidité ou les échantillons résultant des opérations intermédiaires de traitement devront être recueillis dans des récipients en métal, en matières plastique ou en verre de capacité légèrement surabondante propres et secs.

La rapidité des opérations est importante dans le cas des échantillons pour humidité.

Les échantillons réduits finals devront être recueillis dans des récipients peu oxydables et ayant un moyen de fermeture étanche. Il vaudrait mieux qu'ils soient bien remplis. Dans certains cas (charbons très oxydables ou à fort indice de matières volatiles) il peut être utile de remplir avec de l'eau les récipients contenant les échantillons, lorsque les essais (autres que la détermination de l'humidité) à effectuer un certain temps après leur prélèvement, risquent d'être affectés par une oxydation ou un départ de matières volatiles.

Toutes dispositions doivent être prises pour que les récipients contenant les échantillons finals soient parfaitement identifiables.

Le nombre des échantillons finals doit être fixé par les conventions entre parties. Dans le cas où on prépare plusieurs échantillons finals, on décide souvent de pousser le traitement jusqu'au stade de l'échantillon pour essai en broyant jusqu'à 0,2 mm.

Il y a lieu de noter qu'une partie de ce traitement se fait quelquefois sur place, au fur et à mesure du recueil des prélèvements élémentaires, du moins en ce qui concerne la division de l'échantillon.

Cette façon de faire n'est vraiment correcte que si la division n'est pas trop poussée et si on peut utiliser des diviseurs d'échantillon.

La division manuelle par étalement de l'échantillon sur une aire propre et quartation ne devra être utilisée que faute de mieux et à condition d'opérer un brassage soigné de la masse et un ramassage méticuleux des parties fines.

4. CHANGEMENT DE LA FIDÉLITÉ ET VÉRIFICATION DE LA FIDÉLITÉ OBTENUE

Des formules simples, applicables dans le cas général, sont fournies ci-après. Elles permettront de résoudre un certain nombre de problèmes. Mais les fascicules de documentation montreront la façon dont elles ont été établies, préciseront leur domaine d'application et en indiqueront d'autres, utilisables dans divers cas.

4.1 CHANGEMENT DE LA FIDÉLITE GLOBALE (Voir NF M 01-007)

On a indiqué au chapitre 1.3 quelles étaient les fidélités de référence pour lesquelles les prescriptions précédentes ont été établies.

Or, il peut se faire que l'on désire obtenir une fidélité meilleure ou au contraire que l'on puisse se contenter d'une fidélité plus faible que les fidélités de référence.

On devra alors multiplier le nombre de prélèvements élémentaires par le coefficient :

$$K = \frac{4 F_1^2}{5 F_2^2 - F_1^2} \quad (*)$$

F_1 étant la fidélité de référence en points de cendre ou d'humidité.

F_2 étant la fidélité désirée.

4.2 VÉRIFICATION DE LA FIDÉLITÉ GLOBALE OBTENUE (Voir NF M 01-007)

Le nombre initial des prélèvements élémentaires ayant été fixé, ainsi qu'il a été dit plus haut, de façon à obtenir la fidélité de référence pour les charbons réputés les plus difficiles à échantillonner, ce nombre assurera, au seuil de probabilité habituel de 95 %, la fidélité de référence pour les charbons normalement à échantillonner. Il risque seulement d'être souvent surabondant. La vérification de la fidélité permettra de le réduire convenablement.

La vérification de la fidélité peut s'obtenir par deux méthodes différentes suivant l'origine du charbon.

4.2.1 Échantillonnage subdivisé

Ce mode d'échantillonnage est à utiliser dans le cas des livraisons en lots séparés, lorsqu'on veut vérifier la fidélité obtenue. On placera alors successivement en rotation circulaire et dans six récipients différents, les prélèvements élémentaires recueillis, ce qui constituera donc six sous-échantillons qu'on préparera et analysera séparément. Dans ce cas, le nombre des prélèvements élémentaires recueillis devra être celui indiqué par la norme, majoré si c'est nécessaire du nombre de prélèvements voulu pour le porter à un multiple de 6. On sera donc en présence de six résultats.

1° On notera les deux résultats respectivement le plus haut et le plus bas et on calculera la différence en valeur absolue entre ces deux résultats, qui s'appelle l'étendue, et qu'on appellera W ;

2° On calculera les deux valeurs limites W_B et W_H déterminées par les relations :

$$W_B = 1{,}3\,F \qquad W_H = 5{,}4\,F.$$

dans lesquelles F est la fidélité désirée.

3° Si W est inférieur à la limite inférieure W_B, on peut admettre que la fidélité obtenue est supérieure à celle désirée. Si on reçoit ultérieurement une livraison du même charbon, on pourra réduire le nombre de prélèvements élémentaires initialement recueillis de 33 % ;

4° Si W est compris entre W_B et W_H on peut admettre que la fidélité désirée a été obtenue ;

(*) Cette formule tient compte de l'hypothèse suivant laquelle la variance des opérations de traitement et d'analyse est le cinquième de la variance totale.

5° Si W est supérieur à la limite supérieure W_H, on admettra que la fidélité désirée n'a pas été obtenue et il faudrait donc augmenter le nombre de prélèvements élémentaires. Lorsqu'on a reçu les résultats d'analyse, il est généralement trop tard pour effectuer sur le lot reçu les prélèvements additionnels nécessaires, mais si on reçoit ultérieurement une livraison du même charbon le nombre des prélèvements élémentaires, initialement recueillis, sera augmenté de 50 %. La fidélité effectivement obtenue peut être alors approximativement calculée par l'expression :

$$\pm \frac{1}{2} \sqrt{G - \frac{M^2}{6}}$$

dans laquelle M est la somme des 6 résultats de sous-échantillons et G la somme de leurs carrés.

4.2.2 **Échantillonnage dédoublé**

Ce mode d'échantillonnage est à utiliser dans le cas des échantillonnages dits «continu» ou «intermittent» sur courant de charbon régulier livré de façon continue à de très gros consommateurs.

C'est un échantillonnage subdivisé, réduit à deux sous-échantillons pour chaque unité de la livraison et qui permettra, lorsqu'on aura obtenu 10 paires de résultats, de savoir si l'on a suréchantillonné ou sous-échantillonné. Mais les calculs sont un peu plus complexes que dans la méthode précédente (voir NF M 01-007).

4.3 DÉTECTION DES ERREURS SYSTÉMATIQUES

Les méthodes précédentes permettent de déterminer la fidélité des échantillonnages, c'est-à-dire leur degré d'exactitude en l'absence d'erreur systématique inhérente à la méthode d'échantillonnage et à l'appareillage.

Il arrive malheureusement souvent que, soit la méthode de prélèvement des échantillons, soit l'appareillage, soit ces deux causes réunies introduisent des erreurs systématiques (par exemple, dans le cas des méthodes de prélèvement, périodicité des prélèvements en concordance avec une périodicité du caractère à étudier). Il est toujours difficile de déceler de telles erreurs. Le fascicule de documentation NF M 01-006 «Méthodes permettant de déceler l'existence d'erreurs systématiques» fournit des directives destinées à permettre de surmonter cette difficulté.

Il est en général très difficile de déceler une telle erreur et la plupart du temps il sera nécessaire de confier cette tâche à un statisticien averti.

Néanmoins, si l'on peut échantillonner la même livraison de charbon par plusieurs méthodes, dont la méthode suspectée et si celle-ci donne un résultat assez différent des autres, il y a une grande probabilité pour qu'elle soit entachée d'erreur systématique.

4.4 VÉRIFICATION DE LA FIDÉLITÉ DES OPÉRATIONS DE TRAITEMENT ET D'ANALYSE (Voir NF M 01-005)

Pour fixer les règles données dans l'article 1, on a admis que la variance de traitement de l'analyse était le cinquième de la variance totale d'échantillonnage ; cette hypothèse peut ne pas toujours être exacte. Il est donc opportun de pouvoir vérifier que la variance de traitement et d'analyse ne dépasse pas la valeur indiquée précédemment.

A cet effet on opérera comme il suit :

1° Les opérations décrites précédemment seront effectuées sur des lots successifs d'une même qualité de charbon.

2° Après avoir prélevé, par la méthode employée dans la pratique, un échantillon global, on en extraira, par comminution à 3 mm et division, deux échantillons pour laboratoire de masse comprise entre 100 et 1000 g

Par comminution à 0,2 mm et division de ces échantillons pour laboratoire, on obtient deux échantillons pour essais de masse inférieure à 100 g sur chacun desquels on prélève une prise d'essai de 1 g permettant de faire les analyses dont on fournira les deux résultats (Voir schéma)

Un gramme de matière prélevé sur l'un de ces échantillons pour laboratoire permettra de faire les analyses dont on fournira les deux résultats (voir graphique page 15).

3° On calcule la différence h des résultats de ces deux analyses.

4° On recueille et traite de la même façon 10 paires de sous-échantillons pour laboratoire et on se trouve donc finalement en présence de 10 différences h dont on calculera la moyenne arithmétique $\overline{h}$.

5° Cette moyenne $\overline{h}$ obtenue doit en principe se placer, si la variance d'échantillonnage et d'analyse est bien celle prévue, entre les valeurs de référence 0,37 F et 0,13 F. Si deux jeux successifs de 10 paires d'échantillons pour laboratoire recueillis, comme il est dit plus haut, donnent des valeurs de $\overline{h}$ comprises entre ces deux valeurs de référence, on admet que la variance de traitement et d'analyse est bien celle prévue.

6° Si $\overline{h}$ est inférieur à 0,13 F, on admet que cette variance est inférieure à celle prévue, ce qui n'a que des avantages.

7° Si $\overline{h}$ est supérieur à 0,37 F, on admet que cette variance est trop élevée et le tableau de la norme indiquant les masses et dimensions de grains de chacune des étapes du traitement n'est plus applicable. Il faut alors évaluer les variances des erreurs se produisant à chaque étape du traitement. Le fascicule de documentation sur les erreurs de traitement et d'analyse (NF M 01-005) indique alors la façon de procéder.

5. CAS PARTICULIERS

Les indications qui précèdent ont été établies plus spécialement pour la détermination du taux de cendres et de l'humidité, mais les principes qui ont présidé à leur établissement sont valables pour d'autres analyses.

Néanmoins, pour la plupart des autres analyses, les échantillons globaux prévus seront surabondants.

Si donc, on ne désire obtenir qu'un seul caractère (indice de matières volatiles, teneur en soufre, pouvoir calorifique...) avec une fidélité donnée, on pourra souvent diminuer considérablement l'importance de l'échantillon global et simplifier le mode opératoire.

Le vendeur et l'acheteur pourront, en appliquant les méthodes de vérification de la fidélité décrites, se mettre d'accord sur des règles simplifiées dérivées de celles indiquées dans la norme.

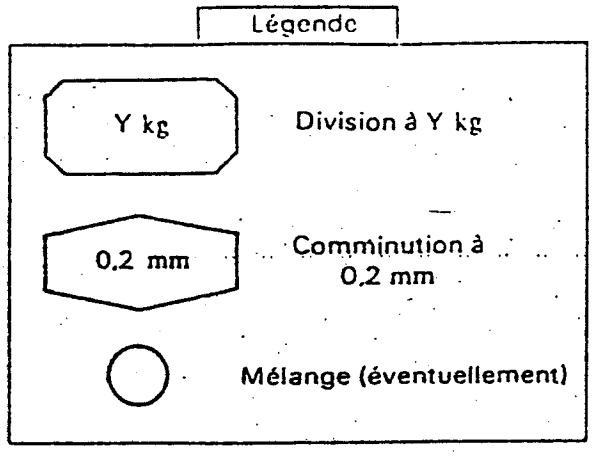
6. PROCÈS-VERBAL D'ÉCHANTILLONNAGE

Tout échantillon doit être accompagné d'un procès-verbal d'échantillonnage. Celui-ci devra porter un numéro qui devra se retrouver sur le récipient et dans le récipient contenant l'échantillon final.

Le procès-verbal devra contenir des indications précises sur la constitution du lot (masse, numéros de wagons, désignation des péniches, etc.) ainsi que le lieu, l'heure, la date de l'échantillonnage et le nom du responsable de l'échantillonnage.

Des renseignements sur le nombre et la masse des prélèvements élémentaires, leur mode de prélèvement sur le lot et la méthode de préparation de l'échantillon figureront dans le procès-verbal qui contiendra quelques lignes en blanc où l'on pourra indiquer éventuellement les modifications qu'il a fallu apporter à ces règles lors de l'échantillonnage considéré.

Toutes autres indications sur des circonstances susceptibles d'influer sur la fidélité de l'échantillonnage (par exemple état atmosphérique ou durée d'égouttage des wagons dans le cas d'échantillonnage pour détermination de l'humidité) devront être portées sur le procès-verbal.



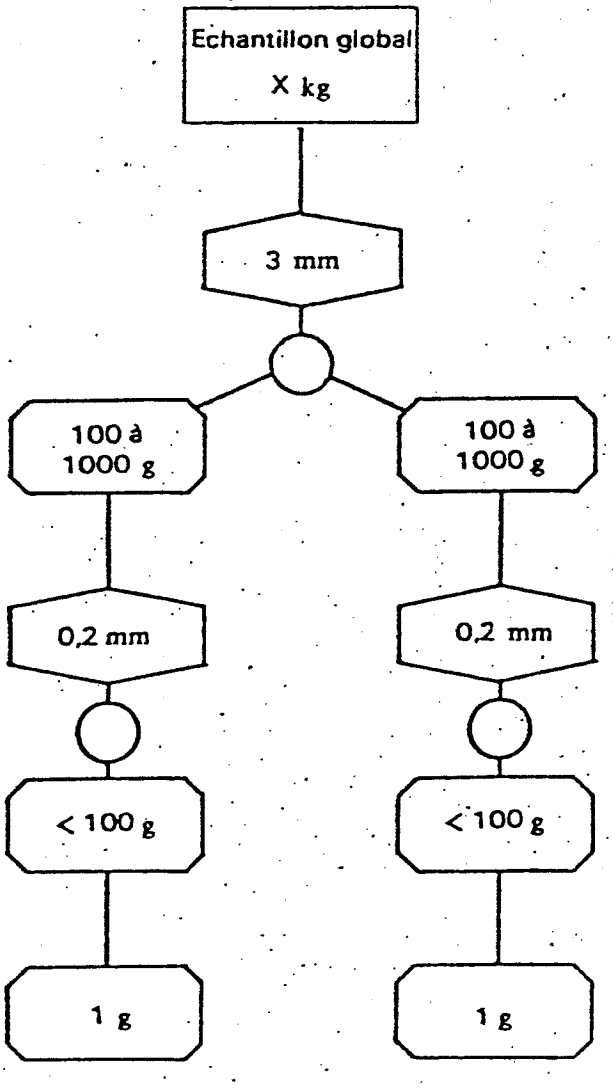


Schéma de traitement de l'échantillon global pour la vérification de la fidélité des opérations de traitement et d'analyse.

ÉDITÉE PAR L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), 23, rue Notre-Dame-des-Victoires, PARIS-2e. Tél. 236-95-80. Bureau de vente : 19, rue du 4-Septembre, PARIS-2e. Tél. 742-60-55.

SOMMAIRE

1 OBJET 2

2 INSTRUCTIONS A DONNER AUX PRÉPOSÉS A L'ÉCHANTILLONNAGE 2

3 POINTS DE PRÉLÈVEMENTS 3

3.1 CHARBON EN MOUVEMENT 3

3.2 CHARBON SUR MOYEN DE TRANSPORT 3

3.3 CHARBON EN STOCK 6

4 MODES DE PRÉLÈVEMENT 7

4.1 COMBUSTIBLES EN MOUVEMENT 7

4.2 COMBUSTIBLES AU REPOS (sur moyen de transport ou en stock) 12

4.3 PRÉLÈVEMENTS ÉLÉMENTAIRES TROP IMPORTANTS 12

Le présent fascicule de documentation fait partie d'une série de cinq fascicules qui complètent la norme NF M 01-001 « Combustibles minéraux solides, méthodes d'échantillonnage des houilles et lignites durs ».

Ces fascicules de documentation sont les suivants :

Combustibles minéraux solides :

NF M 01-003 Exécution de l'échantillonnage

NF M 01-004 Préparation de l'échantillon

NF M 01-005 Méthode permettant d'évaluer les erreurs aléatoires de préparation et d'analyse d'un échantillon

NF M 01-006 Méthode permettant de déceler l'existence des erreurs systématiques

NF M 01-007 Compléments et justifications scientifiques

2642. Imprimerie Petit et Cie. 3-67 NF M 01-003 1er TIRAGE 4-67

Reproduction interdite.

Par ailleurs, il y a lieu de noter qu'en cours de transport, l'égouttage ou l'évaporation font varier continuellement la quantité d'eau contenue dans le chargement; un échantillonnage à l'arrivée donnera fréquemment des humidités plus faibles qu'au départ.

En conséquence, il est recommandé d'effectuer les prélèvements pour détermination d'humidité aussitôt après le chargement.

Si c'est impossible, des dispositions particulières doivent être prises pour obtenir un échantillon représentatif : faire de préférence les prélèvements à la sonde, sur toute la hauteur du chargement, après avoir pratiqué un trou d'une vingtaine de centimètres de profondeur afin d'éliminer les couches superficielles qui peuvent avoir été séchées par le vent ou mouillées par la pluie.

3.22 Wagon isolé

3.221 Comme le dit la norme NF M 01-001, il faut diviser la surface du wagon en carrés ou en rectangles correspondant à des volumes couverts à peu près équivalents. Ainsi dans le cas d'un wagon à flancs inclinés, les rectangles situés le long des bords auront une surface plus grande que ceux situés au centre au-dessus de la plus grande profondeur du wagon (fig. 1). Le prélèvement sera fait vers le centre et de préférence à mi-hauteur du chargement, sauf dans le cas d'emploi de sonde où on doit essayer d'aller jusqu'au fond du chargement.

Si le wagon est accessible pendant le déchargement par des portes latérales, on pourra placer les points de prélèvements approximativement sur la verticale du centre des rectangles et vers le milieu de la profondeur du wagon (voir fig. 2).

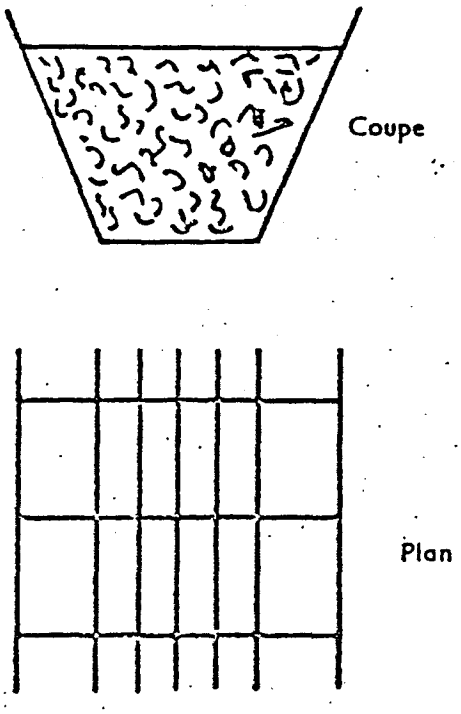


Figure 1 - Quadrillage sur un wagon non parallélépipédique.

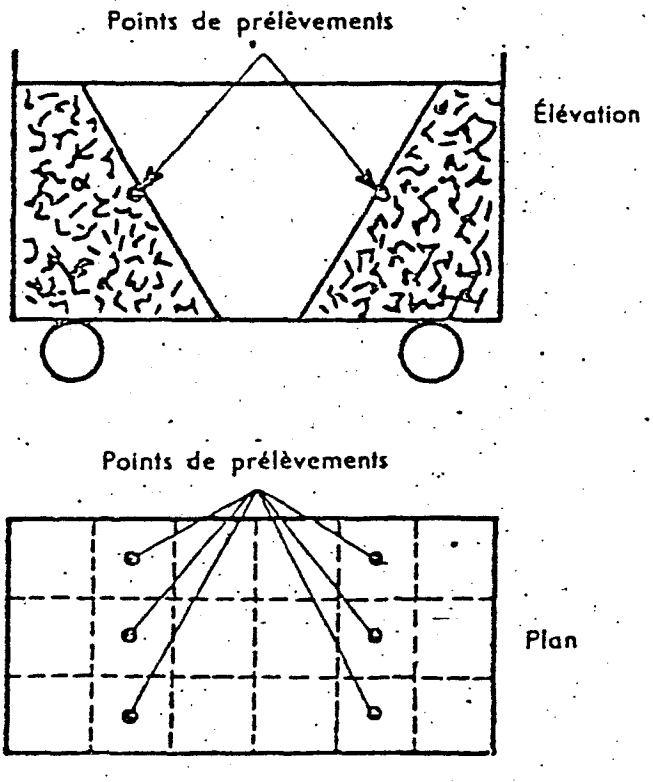


Figure 2 - Échantillonnage pendant le déchargement par portes latérales.

L'échantillonnage à l'aide d'une poche pendant le déchargement du wagon par le fond est problématique et à déconseiller si d'autres procédés peuvent être utilisés.

3.222 De nombreuses raisons peuvent être la cause d'irrégularités de chargement dans le wagon. Il est fréquent en particulier que ce chargement soit composé de cônes se chevauchant et dus au déplacement non continu du wagon sous le point de chargement (fig. 3). Il se produit lors de la formation de ces cônes des classements par grosseur (les gros morceaux roulent à la surface du cône), par masse volumique (les morceaux lourds s'enfoncent lors des vibrations) et par forme (les morceaux plats restent où ils tombent).

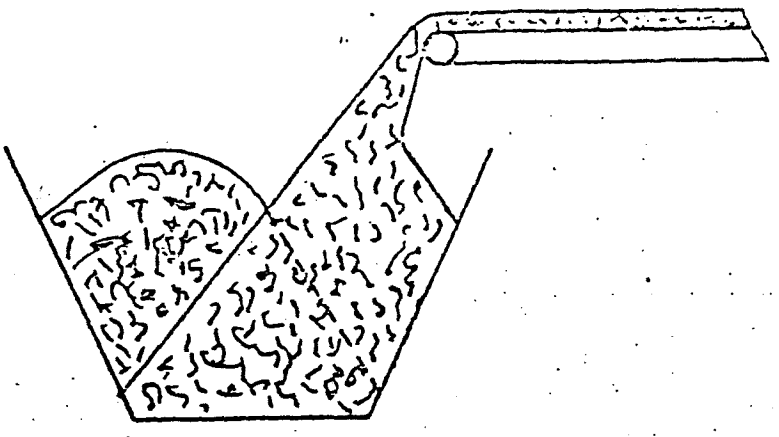


Figure 3 - Chargement du wagon par cône.

Si l'on opère les prélèvements par sonde, on peut souvent ne pas tenir compte de ces ségrégations, la sonde traversant les différentes couches qui sont seulement un peu plus hétérogènes.

Si les prélèvements ne peuvent être faits qu'en surface, le responsable ou l'exécutant de l'échantillonnage devra parfois modifier son quadrillage en conséquence.

3.223 Dans tous les cas, il y a lieu de craindre que la surface du charbon ne soit pas représentative du chargement. Il faudra donc, avant de faire des prélèvements, pratiquer un trou de 10 à 30 cm pour écarter les produits de la surface avant de prendre une pelletée ou d'enfoncer la sonde.

3.224 Signalons enfin que les échantillonneurs jugent parfois que le recueil de 24 prélèvements élémentaires sur un seul wagon représente un travail hors de proportion avec le volume du charbon à échantillonner.

Si l'échantillonnage est fait à la pelle, il faut attirer leur attention sur le fait que réduire les prélèvements élémentaires, de 24 à 6 par exemple, risque de rendre la fidélité de l'échantillonnage moitié moins bonne et donc de ne pas permettre d'atteindre la fidélité prévue, si le charbon n'est pas très homogène.

Si l'échantillonnage est fait à la sonde, l'importance des prélèvements élémentaires, et le fait qu'ils intéressent toute la hauteur du wagon, permet souvent d'atteindre la fidélité prévue en suivant les règles habituelles de l'échantillonnage, même avec une dizaine de prélèvements élémentaires.

3.23 Train de wagons

3.231 Les observations faites dans le cas du wagon isolé sont valables dans le cas du train de wagons.

3.232 La répartition des prélèvements élémentaires dans les différents wagons du train peut se faire ainsi :

Si le nombre de wagons est inférieur au nombre de prélèvements élémentaires à faire, on effectuera 2 prélèvements dans un certain nombre de wagons pris au hasard et un dans tous les autres, ou 3 et 2 (exemple : 24 prélèvements sur 10 wagons dont 4 à 3 prélèvements et 6 à 2 prélèvements).

Si le nombre de wagons est supérieur au nombre de prélèvements, on fera un prélèvement dans autant de wagons qu'il faut de prélèvements et on n'en fera pas dans les wagons en excédent, choisis au hasard.

3.233 Il y a intérêt à répartir les points de prélèvements en divers endroits dans les différents wagons. Ainsi, si l'on doit faire 48 prélèvements sur 33 wagons, on établira le quadrillage suivant de la surface des wagons (fig. 4) et on prélèvera dans 2 cases sur 15 wagons, chaque case devant être utilisée 2 fois; dans une case dans 15 autres wagons, chaque case devant être utilisée une fois et, enfin, dans 3 cases prises au hasard pour les 3 derniers wagons.

1	4	7	10	13
2	5	8	11	14
3	6	9	12	15

Figure 4 - Quadrillage du wagon.

3.234 Dans le cas de livraisons régulières (de même origine, de granulométries voisines, de teneurs en cendres analogues, etc.) faites à un gros consommateur et réparties dans le temps, on peut considérer que l'on a affaire à un courant de charbon et appliquer les indications fournies dans le fascicule de documentation NF M 01-007.

3.24 Péniches

La plupart des observations faites pour les wagons sont valables pour les péniches.

Si la hauteur de charbon dans la péniche est telle que les sondes puissent traverser toute l'épaisseur du chargement, on opérera comme pour les wagons.

Si la hauteur est plus grande, et jusqu'à 4 m, il est souhaitable d'attendre que la péniche soit à moitié chargée ou déchargée pour faire l'échantillonnage sur la base d'un quadrillage de toute sa surface.

Si la hauteur est plus grande que 4 m, on la traitera comme un navire de mer.

3.25 Navires de mer

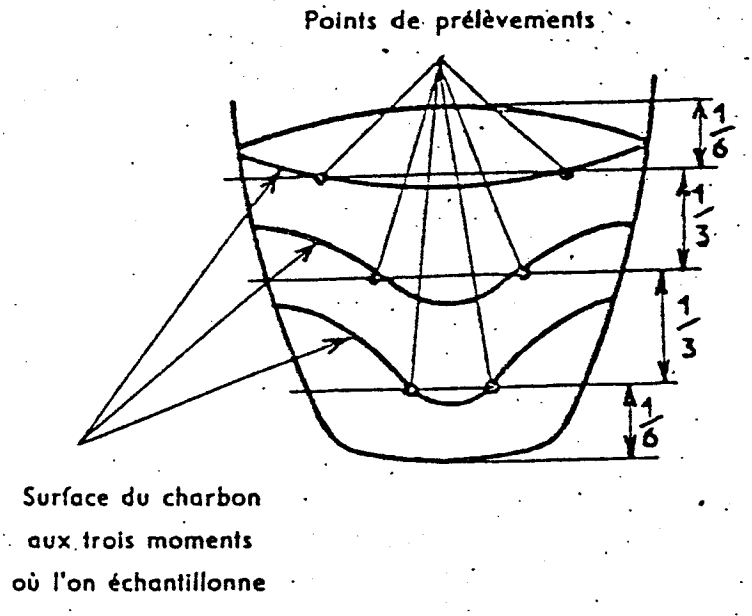


Figure 5 - Coupe d'une cale.

La meilleure façon de procéder consiste à opérer sur le courant de charbon amenant le chargement ou emportant le déchargement du bateau.

Il faut, de plus, noter que si le bateau comprend plusieurs cales, il y aura souvent lieu d'échantillonner le charbon de chaque cale séparément.

Lorsqu'on ne pourra pas échantillonner sur courant continu de charbon (par exemple, chargement à la benne preneuse à partir d'un stock) il faudra faire les prélèvements lors d'interruption des opérations de chargement ou de déchargement.

On peut, par exemple, faire l'échantillonnage à trois moments du déchargement indiqués sur la figure 5 et alors qu'environ un quart, la moitié et les cinq sixièmes de la cargaison sont déchargés.

3.3 CHARBON EN STOCK

L'échantillonnage des charbons en stock est très généralement sujet à caution du fait, d'une part, des origines souvent hétérogènes et mal connues de ces charbons et, d'autre part, des dégradations irrégulières de la qualité de ces produits.

Il ne faudra jamais faire de prélèvement en surface, celle-ci étant généralement oxydée, pulvérisée, desséchée. On devra donc pratiquer un trou de 20 à 30 cm de profondeur avant de recueillir un prélèvement à la pelle ou, mieux, à la sonde.

Si l'épaisseur du charbon est grande et qu'une certaine précision dans l'échantillonnage soit nécessaire, il faudra y pratiquer des tranchées pour atteindre des points de prélèvements satisfaisants. Parfois le creusement de puits permettra d'obtenir des indications suffisamment précises.

En tout état de cause, des renseignements sur la façon dont a été constitué le stock devront être recherchés et seront d'une grande utilité pour l'établissement du plan d'échantillonnage par le responsable. Celui-ci sera parfois alors amené à considérer qu'il a affaire à plusieurs stocks indépendants.

En ce qui concerne l'humidité, celle d'un stock ancien est assez uniforme, sauf pour sa partie superficielle.

4 MODES DE PRÉLÈVEMENTS

On peut classer en deux grandes familles les procédés de prélèvements : l'échantillonnage par appareils échantillonneurs automatiques et l'échantillonnage manuel par des agents échantillonneurs.

Les premiers ont l'avantage d'économiser de la main-d'œuvre et de n'être pas subjectifs; ils ont l'inconvénient de nécessiter des installations où leurs emplacements ont été ménagés, de fournir ordinairement des échantillons trop abondants, d'agir aveuglément sans tenir compte des variations du flot et d'être susceptibles de donner des erreurs systématiques s'ils sont mal conçus ou mal réglés.

Les seconds ont l'inconvénient de nécessiter des opérations longues et coûteuses et d'être sujets aux fraudes; ils ont l'avantage de permettre des ajustements intelligents lorsque c'est nécessaire, de signaler, si l'on n'a pu y remédier, les anomalies existantes ou survenues et de pouvoir être utilisés sur les installations les moins bien équipées.

En principe, l'appareil d'échantillonnage doit balayer la totalité du flot, s'arrêter en dehors de celui-ci après chaque passage et le charbon recueilli ne doit pas déborder. Sa vitesse de passage et son nombre de traversées dans un temps donné, devraient rester constants. Mais il arrive que des appareils ne respectent pas ces conditions soient quand même satisfaisants dans certaines circonstances.

En principe, le préposé à l'échantillonnage doit être consciencieux, impartial et observateur. Il ne doit pas craindre de prendre des initiatives, mais doit toujours en rendre compte.

Il faut enfin évoquer ici un cas particulier abordé au paragraphe 2.2 de la norme NF M 01-001, à savoir celui de très gros morceaux. Dans le cas des morceaux anormalement gros, l'échantillonneur automatique est sujet à caution. Le préposé à l'échantillonnage peut tenter d'en tenir compte en prélevant sur ces morceaux des fragments dont la masse totale devrait constituer un pourcentage de l'échantillon total égal à celui des gros morceaux dans l'ensemble du lot. Pour effectuer cette opération il devra s'efforcer de les casser perpendiculairement au plan de stratification.

4.1 COMBUSTIBLES EN MOUVEMENT

4.11 La meilleure façon de faire un échantillonnage sur un flot de charbon transporté par courroie consiste à arrêter périodiquement celle-ci et à faire le prélèvement pendant son immobilité. Cette méthode nécessite un accord des exploitants, difficile à obtenir, mais peut être considérée alors comme une des plus fidèles. On opérera dans ce cas conformément à la figure 6.

Si les deux tôles verticales ne peuvent être enfoncées sans que l'on écarte des morceaux, on prendra soin de les écarter toujours du même côté, c'est-à-dire, par exemple, en poussant dans la zone prélevée ceux rencontrés par la tôle de gauche et, hors de cette zone, ceux rencontrés par la tôle de droite.

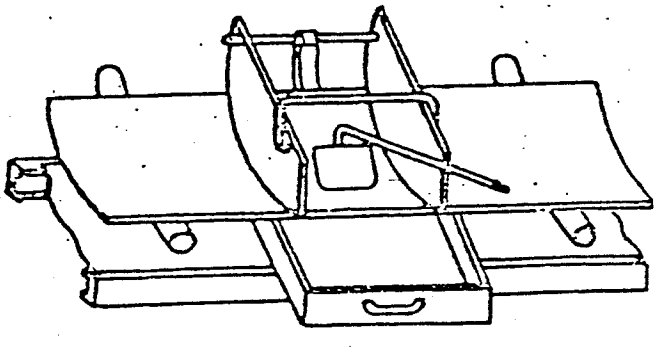


Figure 6 - Échantillonnage sur courroie arrêtée.

On peut parfois, si la vitesse du flot n'est pas trop grande, prélever une tranche de celui-ci perpendiculairement à son sens de déplacement (voir fig. 7).

On risque alors toujours de laisser des fines sur le fond de la courroie.

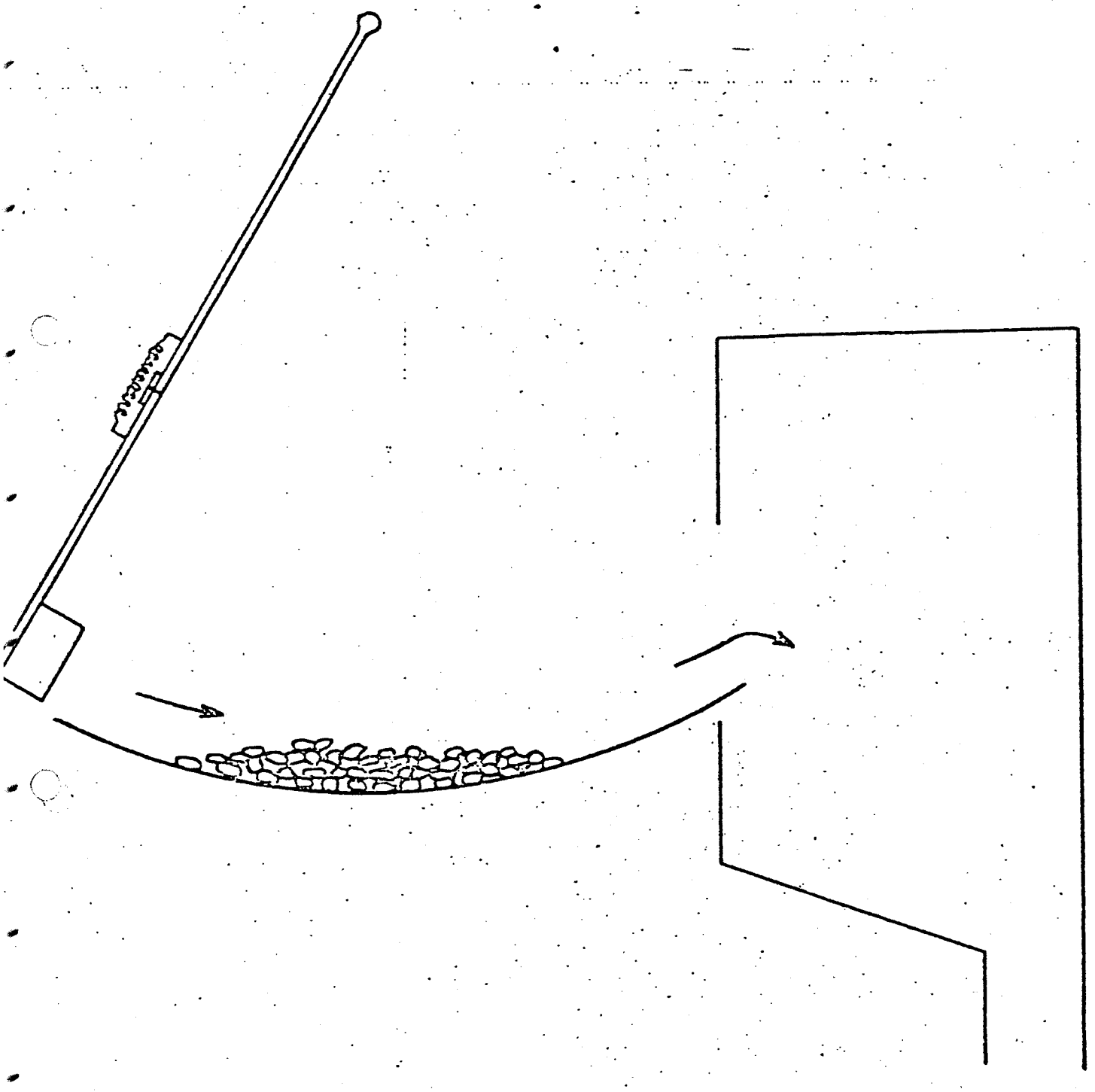
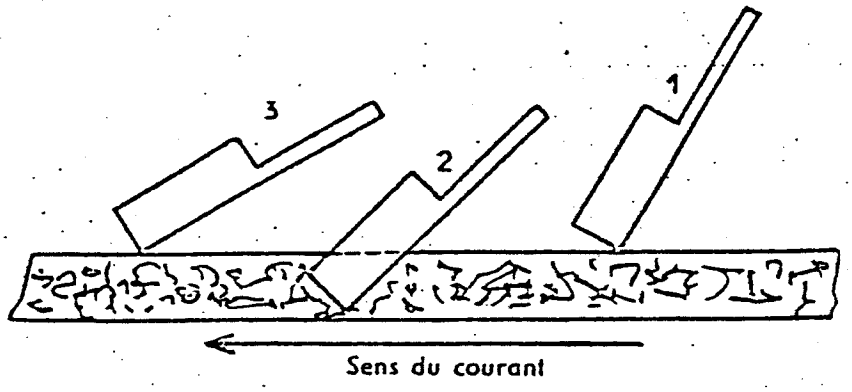


Figure 7 - Échantillonnage sur courroie en mouvement.

On peut aussi faire le prélèvement dans le sens du mouvement (pour éviter un choc sur la pelle) avc des pelles à fond plat. Il faut alors veiller à prendre toute la largeur du flot en une ou plusieurs fois, e à aller jusqu'au contact de la courroie transporteuse (fig. 8).

Ces opérations ne peuvent être faites que jusqu'à des débits de 200 tonnes à l'heure et encore sor elles souvent entachées d'erreurs.



POSITIONS SUCCESSIVES DE LA PELLE

Figure 8 - Échantillonnage à la pelle sur courroie en mouvement (positions successives de la pelle).

4.12 Dans le cas de courant de charbon, il vaudra toujours mieux, quand on le pourra, faire des prélèvements à un point de chute.

Si l'on opère à la main on utilisera des poches à grand manche (fig. 9) dont les parois seront verticales ou peu inclinées, sauf pour les très fins. On fera glisser le manche sur une barre d'appui et on coupera alternativement le flot de gauche à droite et de droite à gauche.

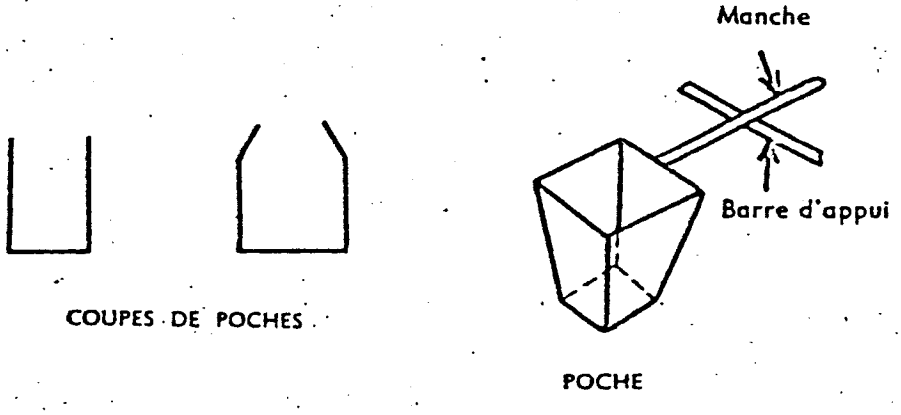


Figure 9

Si l'on opère avec un appareil automatique, on pourra utiliser des dispositifs de principes très divers pour balayer le flot (fig. 10, 11, 12) ou pour le détourner un instant périodiquement (fig. 13).

4.13 Pour recueillir des produits transportés par un courant d'eau, on utilisera un récipient dont le fond sera constitué par un tamis ou une tôle perforée, si l'on ne s'intéresse pas aux produits très fins.

Si les produits sont très fins, la poche employée aura une fente assez étroite (fig. 14).

Si les produits doivent être recueillis dans un couloir il faudra y pratiquer un ressaut (fig. 15) pour pouvoir faire passer un récipient à fente à travers le flot de matière. Un élargissement en aval du couloir du ressaut permettra de sortir le récipient à l'extérieur de la nappe de liquide.

4.14 Lorsque l'on devra faire des prélèvements sur des norias on pourra employer un dispositif du genre de celui de la figure 16.

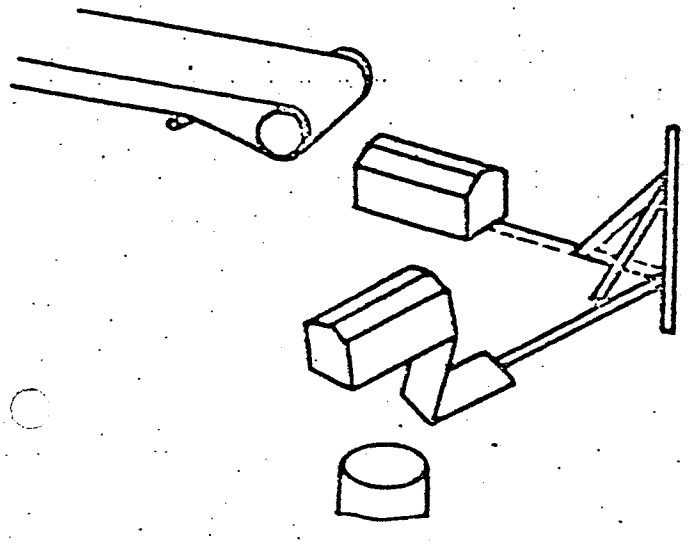


Figure 10 - Échantillonneur avec balayage du flot par rotation (puis vidage du godet par le fond).

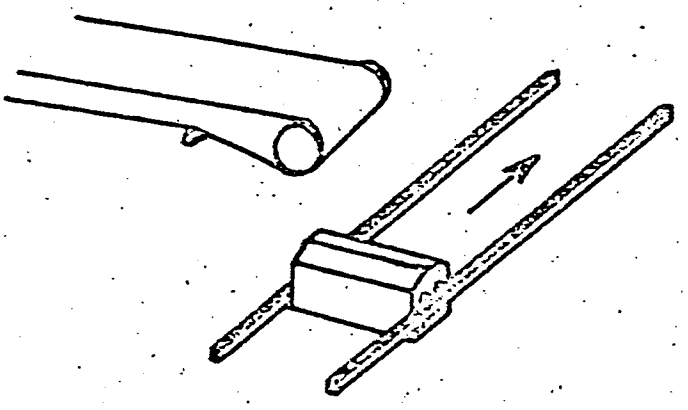


Figure 11 - Échantillonneur avec balayage du flot par translation.

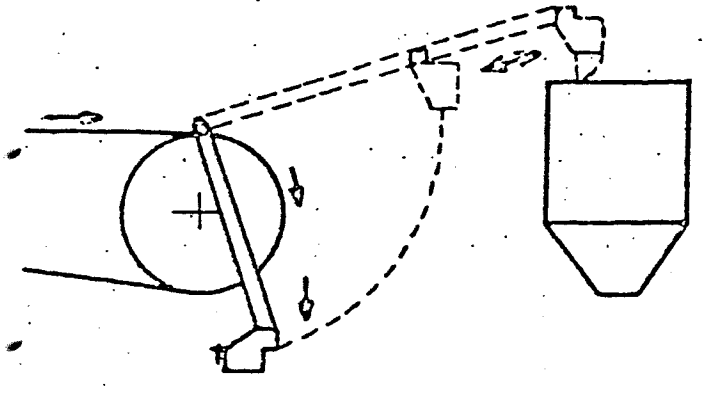


Figure 12 - Échantillonneur avec godet traversant le flot perpendiculairement (vidage du godet par le fond après translation).

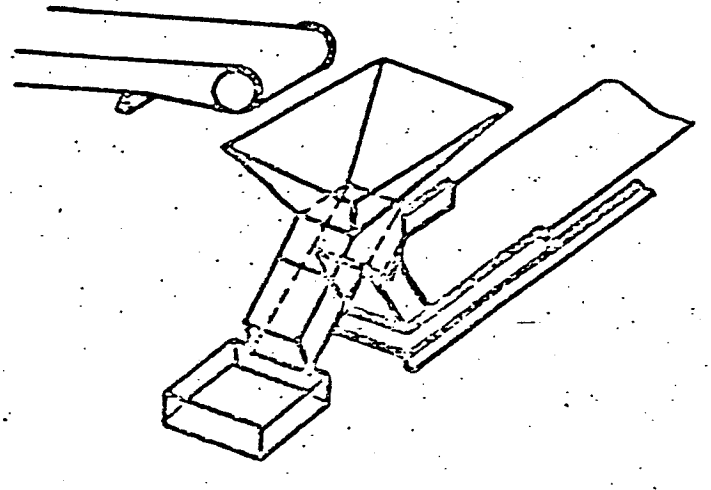


Figure 13 - Échantillonneur dans lequel le flot est dévié périodiquement et pendant un instant vers le récipient de recueil de l'échantillon.

Figure 14 - Poche d'échantillonnage à la main sur flot de charbon fin.

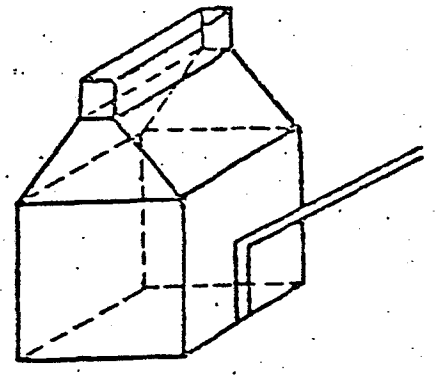


Figure 15 - Échantillonnage dans un couloir (un récipient est en position de prélèvement, l'autre est en dehors du flot).

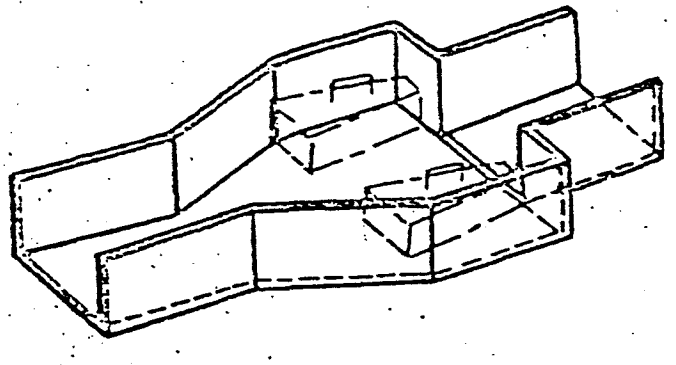
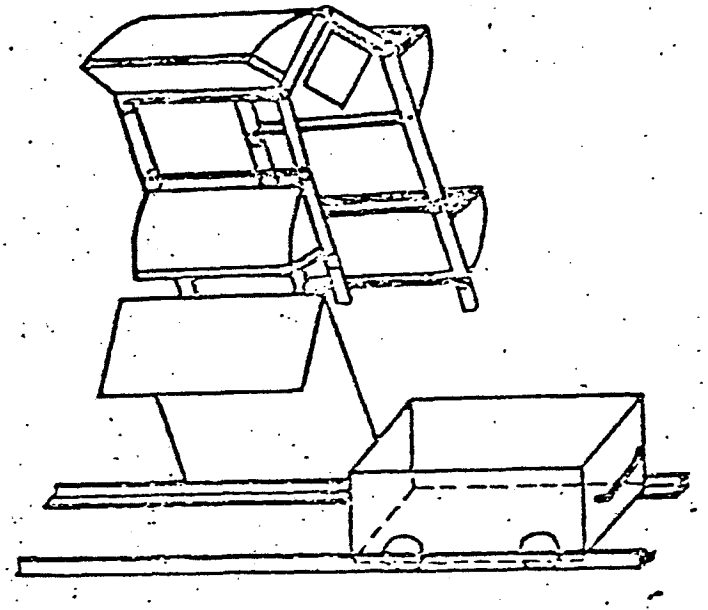


Figure 16 - Échantillonnage à la chute des produits transportés par élévateur (Le récipient recueille de temps en temps le contenu d'un godet de l'élévateur.)



Si le volume d'un godet est trop gros on pourra n'amener le chariot alternativement que sous la moitié droite puis gauche du déflecteur, ou remplacer le déflecteur indiqué sur la figure par un déflecteur ne laissant tomber dans le chariot que la moitié de la charge du godet.

4.2 COMBUSTIBLES AU REPOS (sur moyen de transport ou en stock).

Les prélèvements ne sont faits dans ce cas qu'avec deux types d'instruments.

4.21 Les pelles, qui devraient être de dimensions différentes suivant le calibre nominal supérieur du charbon à échantillonner. La figure 17 en fournit un exemple.

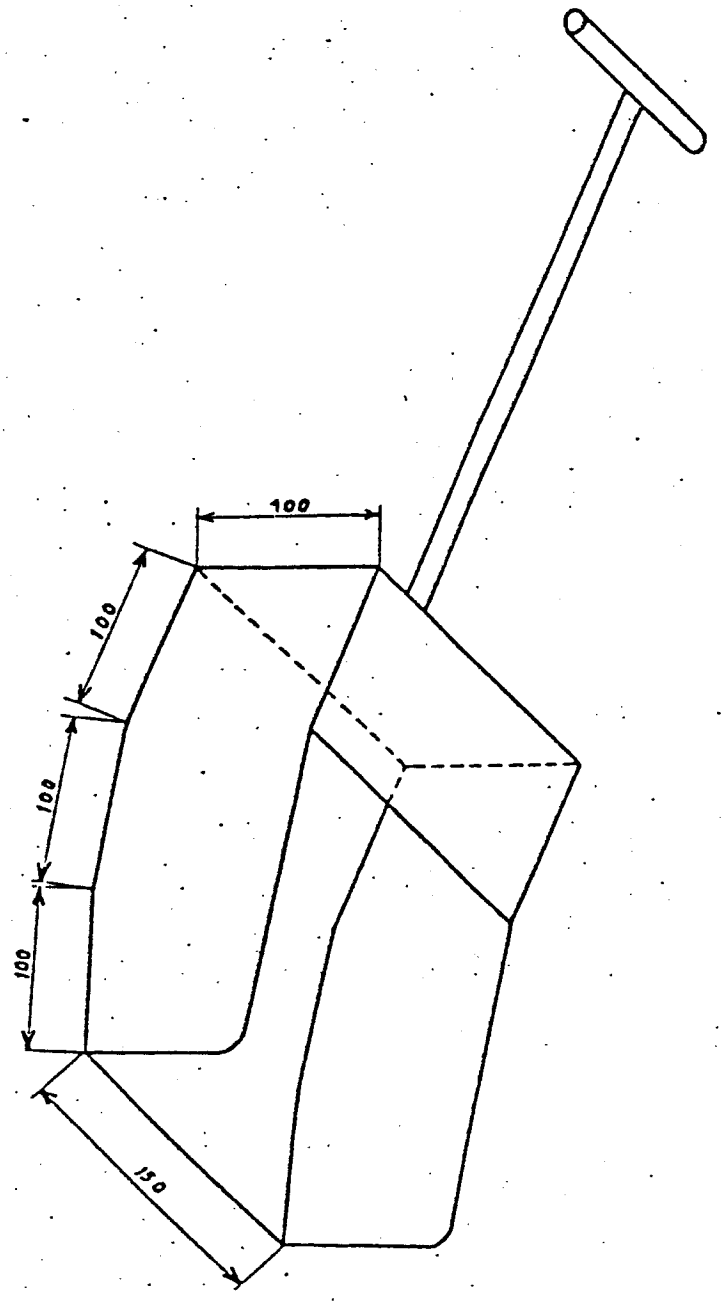


Figure 17 - Schéma de pelle d'échantillonnage (grains de calibre inférieur à 50).

4.22 Les sondes, qui font des prélèvements plus abondants que ceux qui sont prescrits mais permettent c pénétrer en des points du lot d'accès difficile. A vrai dire, la sonde ne fait pas un prélèvement élémentair mais un groupe de prélèvements « en grappe ». Cependant, seul un statisticien pourra, en faisant un hypothèse sur la variance du charbon le long du trajet de la sonde, autoriser l'échantillonneur à réduir le nombre des prélèvements ainsi effectués.

L'emploi de la sonde est, par ailleurs, limité à des produits de dimensions maximales moyennes 20 à 25 mm. Elle ne peut, même dans ce cas, être employée que sur des produits peu tassés et sera, pa suite, parfois inutilisable dans des wagons ayant subi les trépidations d'un voyage.

Pour faire un échantillonnage correct, la sonde doit en principe atteindre le fond du wagon ou de l péniche. Si le préposé à l'échantillonnage ne peut y parvenir, il devra noter la profondeur à laquelle a pu opérer et continuer par le même procédé, car ce mode d'échantillonnage, même imparfait, est supé rieur à celui qui consiste à faire des prélèvements superficiels.

Lorsqu'on retirera la sonde, elle ne devra pas laisser échapper les produits qu'elle contient; on a dans ce but, imaginé des sondes légèrement tronconiques ou munies d'un couvercle à glissière (fig. 1 et 19). On peut également enfoncer la sonde un peu obliquement et la munir de longues poignées pou qu'elle puisse être enfoncée en tournant, par deux hommes.

Signalons enfin que l'on a réalisé des sondes mues mécaniquement et installées au-dessus d'une voi en un point d'échantillonnage des wagons.

4.3 PRÉLÈVEMENTS ÉLÉMENTAIRES TROP IMPORTANTS

Lorsque les prélèvements élémentaires dépassent de beaucoup la masse minimale prescrite dan la norme NF M 01-001 (coups de sonde, godets d'échantillons ou d'élévateurs, etc.) on peut :

— soit (et s'ils sont tous de volume analogue) les rassembler et les traiter comme les prélè vements globaux habituels malgré leur dimension un peu exceptionnelle;

— soit (pour ceux qui sont anormalement importants) les diviser chacun par des méthode très analogues à celles indiquées dans la norme NF M 01-001 pour les ramener au volume que l'on s'est fixé.

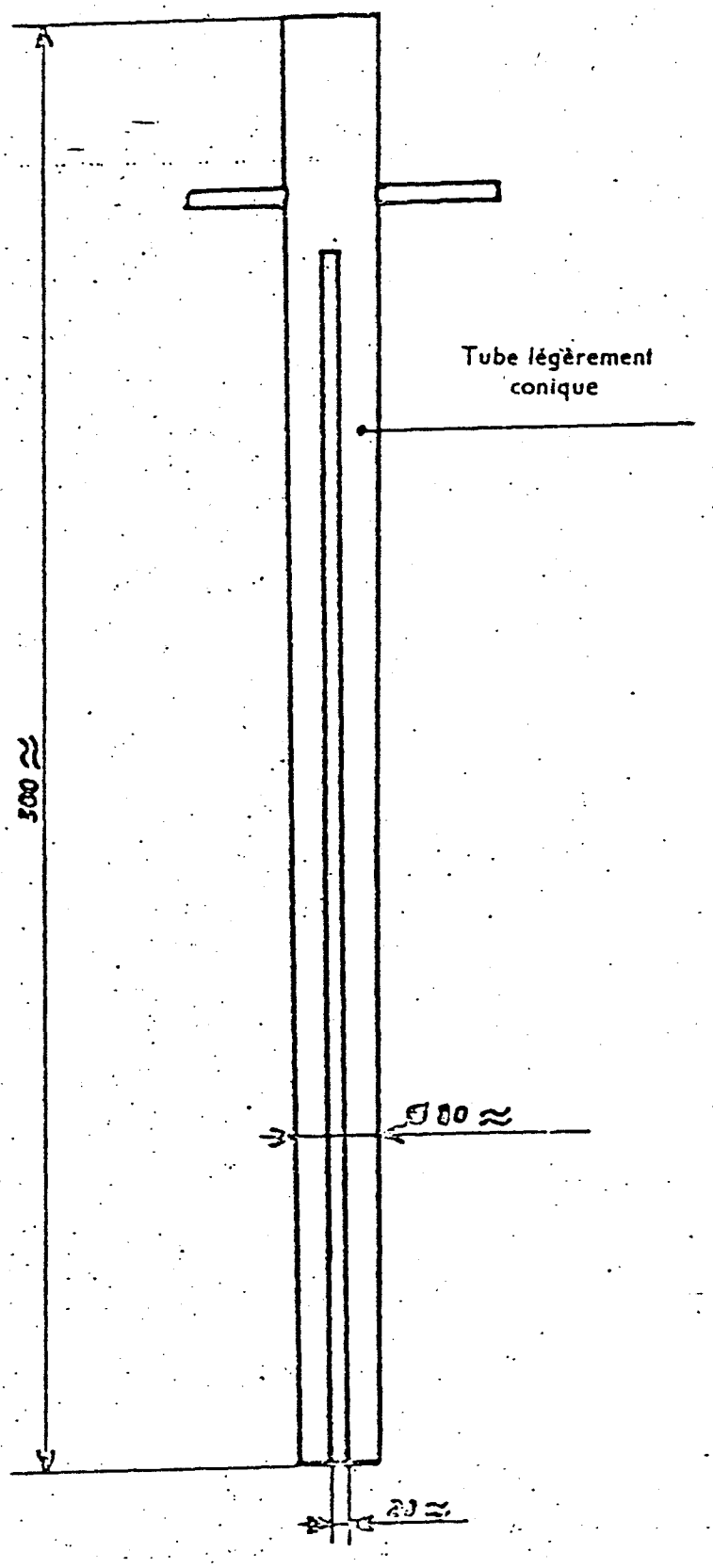


Figure 18 - Sonde légère fendue.

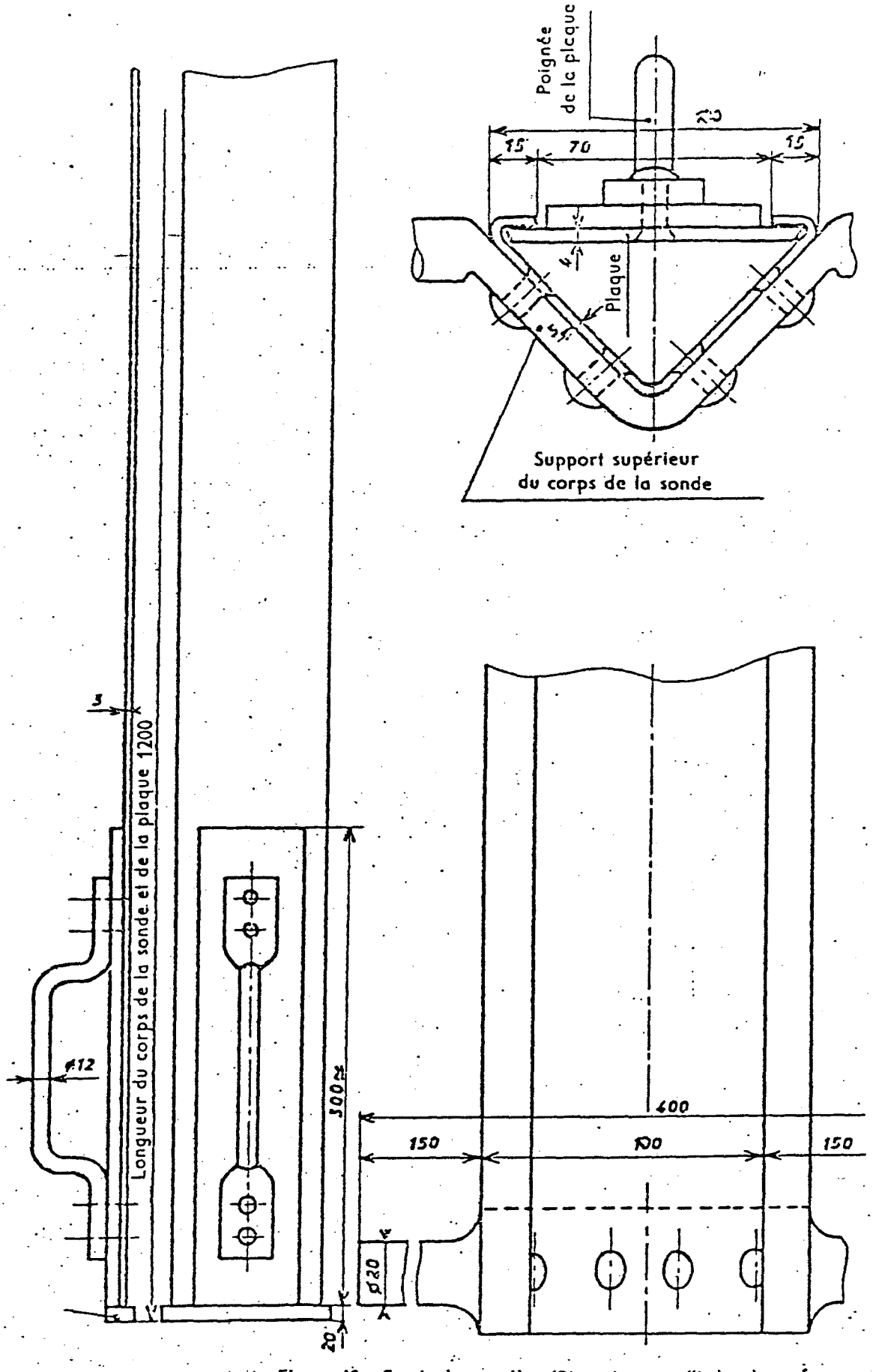


Figure 19 - Sonde à poussière *(Dimensions en milimètres).*

FASCICULE DE DOCUMENTATION	COMBUSTIBLES MINÉRAUX SOLIDES MÉTHODE D'ÉCHANTILLONNAGE DES HOUILLES ET DES LIGNITES DURS TRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON	NF M 01-004 Août 1973

SOMMAIRE

		page
	AVANT-PROPOS	2
1.	OBJET	3
2.	TERMINOLOGIE	3
2.1	COMMINUTION	3
2.2	MÉLANGE	3
2.3	DIVISION	3
2.4	ÉCHANTILLON GLOBAL	3
2.5	ÉCHANTILLON « POUR HUMIDITÉ »	3
2.6	ÉCHANTILLON « POUR LABORATOIRE »	3
2.7	ÉCHANTILLON « POUR ESSAI »	4
2.8	PRISE D'ESSAI	4
2.9	ÉCHANTILLON DE CONTROLE	4
3.	SIGNES ABRÉVIATIFS UTILISÉS DANS LES SCHÉMAS	4
4.	APPAREILLAGE	4
4.1	APPAREILS DE COMMINUTION (BROYEURS ET CONCASSEURS)	4
4.2	MÉLANGEURS	5
4.3	DIVISEURS	5
5.	TRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON GLOBAL	5
5.1	ÉCHANTILLON GLOBAL « POUR HUMIDITÉ » (schéma 1)	6
5.2	ÉCHANTILLON GLOBAL « POUR ESSAI » (schéma 2)	8
5.3	ÉCHANTILLON GLOBAL « COMMUN » (schéma 3)	10

Le présent fascicule de documentation remplace le fascicule de même indice publié en mai 1967.

© AFNOR 1973
Droits de reproduction et de traduction réservés pour tous pays

Édité par l'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR). Tour EUROPE CEDEX 7 92080 PARIS LA DÉFENSE Tél. (1) 788-11-11.

29619 Hermenné. Fcsimp. C4 6-73. NF M 01-004 1er TIRAGE 8-73.

1. OBJET

Le présent fascicule de documentation a pour objet l'exposé du traitement d'un échantillon de charbon permettant d'en déterminer certains caractères, à l'exclusion des caractères granulométrique et densimétrique (voir NF M 01-001, paragraphe I-1).

Un certain nombre d'appareils utilisés en pratique sont décrits dans ce fascicule et leurs schémas donnés en annexe.

2. TERMINOLOGIE

2.1 COMMINUTION

Opération destinée à réduire la grosseur des grains.

2.2 MÉLANGE

Opération ayant pour but de réaliser l'homogénéisation.

2.3 DIVISION

Réduction en masse.

2.4 ÉCHANTILLON GLOBAL

L'échantillon global est constitué par l'ensemble des prélèvements élémentaires. Selon les cas, on distingue :

2.4.1 l'échantillon global « pour humidité »

Echantillon constitué uniquement en vue de la détermination de l'humidité.

2.4.2 l'échantillon global « pour essai »

Echantillon constitué uniquement en vue de la détermination des caractères chimiques ou physiques du charbon.

2.4.3 l'échantillon global commun

Echantillon constitué en vue de la détermination de tous les caractères précédents. De cet échantillon global commun, on extrait deux sous-échantillons, l'un destiné à l'analyse, l'autre destiné à déterminer la teneur en eau.

2.5 ÉCHANTILLON « POUR HUMIDITÉ »

Echantillon destiné au laboratoire après réduction en masse et éventuellement en calibre de l'échantillon global, en vue de la détermination de la teneur en eau. Sa préparation implique que la teneur en eau soit aussi peu modifiée que possible. La grosseur des grains n'est pas réduite au-delà de 10 mm et la masse de l'échantillon est de l'ordre de 500 g.

2.6 ÉCHANTILLON « POUR LABORATOIRE »

Échantillon destiné au laboratoire après réduction en masse et éventuellement en calibre de l'échantillon global, en vue des déterminations autres que celle de l'humidité. En général sa masse est comprise entre 100 et 1 000 g, la grosseur des grains étant égale ou inférieure à 3 mm.

2.7 ECHANTILLON « POUR ESSAI »

L'échantillon pour essai est constitué au terme de toutes les opérations de traitement de l'échantillon global. Sa granulométrie et sa masse sont fonction des essais envisagés. En général, la grosseur des grains est égale ou inférieure à 0,2 mm et la masse de l'échantillon inférieure à 100 g.

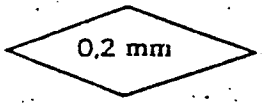
2.8 PRISE D'ESSAI

Il s'agit du prélèvement effectué dans l'échantillon pour essai en vue d'une détermination d'un caractère. La connaissance d'un caractère peut résulter de plusieurs déterminations effectuées sur plusieurs prises d'essai.

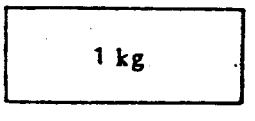
2.9 ÉCHANTILLON DE CONTROLE

On doit conserver un échantillon de contrôle en vue d'éventuelles contestations. S'il est prélevé après comminution complète (c'est-à-dire 0,2 mm) il est appelé échantillon témoin et s'il est prélevé avant comminution complète il est appelé échantillon de réserve.

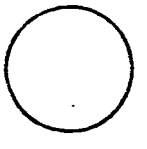
3. SIGNES ABRÉVIATIFS UTILISÉS DANS LES SCHÉMAS



comminution à 0,2



Division à 1 kg (*)



mélange

(*) Nota : Une phrase contenue dans un rectangle n'implique pas de division : le rectangle est ici employé pour une meilleure présentation du texte.

4. APPAREILLAGE

4.1 APPAREIL DE COMMINUTION (BROYEURS ET CONCASSEURS)

La réduction des dimensions de particules doit en principe être mécanique ; à cette fin on se sert d'appareils qui peuvent être de types différents :

- concasseurs à machoires,
- concasseurs à cylindres,
- broyeurs à marteaux,
- pulvérisateurs par impact à grande vitesse.

Les matériaux constitutifs de ces appareils (et en particulier ceux qui sont en contact avec le charbon) doivent être tels qu'il n'y ait pas d'échauffement appréciable du charbon, pour éviter une oxydation ou une perte d'humidité. Ils doivent être résistants à l'usure pour éviter toute contamination.

Ces appareils doivent être d'un nettoyage facile.

4.2 MÉLANGEURS (voir figure 1)

Il est nécessaire de mélanger l'échantillon avant les divisions. On se servira pour cela d'appareils appelés mélangeurs. Différents types d'appareils peuvent convenir :

— mélangeurs à palettes,

— mélangeurs à tambour,

— mélangeurs à double cône.

Le mélangeur reproduit en annexe a la particularité de permettre le mélange de deux masses différentes.

4.3 DIVISEURS (voir figures 2 à 5)

Pour diviser l'échantillon, on peut se servir de différents types de diviseurs :

diviseur mécanique qui peut être :

un diviseur rotatif,

un diviseur à double cône.

diviseur à cloisons.

Le diviseur mécanique d'échantillon est en général du type rotatif : le récepteur est formé d'un certain nombre de récipients de section en forme de secteur de cercle. Ce récepteur est placé sur une plaque tournante de façon à intercepter un courant de charbon en chute libre une ou deux fois par révolution (environ 60 tr/mn). La dimension minimale de l'ouverture au point où le charbon est intercepté doit être au moins égale à 2,5 fois la dimension nominale supérieure des particules de charbon.

Le diviseur à double cône se compose d'une trémie, d'un cône rotatif muni d'une ou de deux fentes et d'un récepteur d'échantillon. La largeur des fentes peut être modifiée dans certaines limites, de telle sorte que la proportion d'échantillon retenue puisse être ajustée entre 1/5 et 1/10, mais l'ouverture doit être toujours égale à au moins 2,5 fois la dimension nominale supérieure des particules de charbon.

Le diviseur à cloisons est un diviseur non mécanique qui sépare l'échantillon en deux moitiés, en faisant tomber le charbon dans un jeu de fentes parallèles de largeur uniforme. Il est essentiel d'employer un diviseur à cloisons convenant à la dimension nominale supérieure du charbon à diviser, c'est-à-dire que les fentes doivent avoir, en principe, une largeur au moins égale à 2,5 fois la dimension nominale maximale des particules.

5. TRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON GLOBAL

La norme NF M 01-001 a été élaborée pour l'étude des caractères suivants des charbons et lignites durs :

— humidité,

— détermination d'autres caractères, à l'exclusion des caractères densimétrique et granulométrique.

Il y a donc lieu de distinguer trois sortes d'échantillon globaux :

— échantillon global « pour humidité »

— échantillon global « pour essais »

— échantillon global commun

pouvant se présenter chacun sous l'un des deux états suivants :

« apparemment sec »

ou « visiblement humide ».

Le traitement de l'échantillon, différent dans chacun des cas, reposera néanmoins sur la mise en application des trois opérations fondamentales citées dans la norme NF M 01-001 (chapitre 3) :

la comminution, le mélange et la division.

5.1 ECHANTILLON GLOBAL POUR HUMIDITÉ (schéma 1)

Des précautions particulières doivent être prises pour éviter toute perte d'humidité. Le travail doit être fait rapidement, de préférence dans un endroit frais et en utilisant un matériel et des récipients appropriés.

Avec l'échantillon global pour humidité, on constitue un cône que l'on aplatit. On effectue 10 prélèvements élémentaires espacés régulièrement sur le tas aplati. Cette opération doit être faite rapidement. La masse de chaque prélèvement élémentaire est fonction de la dimension nominale supérieure des morceaux. Les valeurs conseillées sont données par le tableau qui suit :

Dimension maximale en millimètres	Masse du prélèvement élémentaire en kilogrammes
20	0,1
25	0,5
50	1,0
80	1,5
(*) Supérieure à 80.	5,0

(*) Dans ce cas, les 50 kg obtenus sont réduits à 80 mm et mélangés. On extrait ensuite 15 kg (le reste est réintégré dans le sous-échantillon pour essais) en faisant à nouveau 10 prélèvements élémentaires, comme il est indiqué ci-dessus.

Si l'échantillon ainsi obtenu est apparemment sec, on le comminue à 10 mm (*)

On extrait ensuite par division une masse de 0,5 kg environ qui constitue l'échantillon pour humidité.

Si l'échantillon ainsi obtenu est visiblement humide, on l'étend sur un sol dur, de préférence sur une forte tôle. On le concasse grossièrement s'il a un calibre supérieur à 20 mm, avec une dame ou un outil analogue. On mélange la masse et on en extrait 10 kg en effectuant 10 prélèvements de 0,1 kg environ. On divise ensuite cette masse suivant la méthode par quartation (voir NF M 01-001 paragraphe 3.1 page 9) après nouveau mélange pour obtenir une masse de 0,5kg environ qui constitue l'échantillon pour humidité.

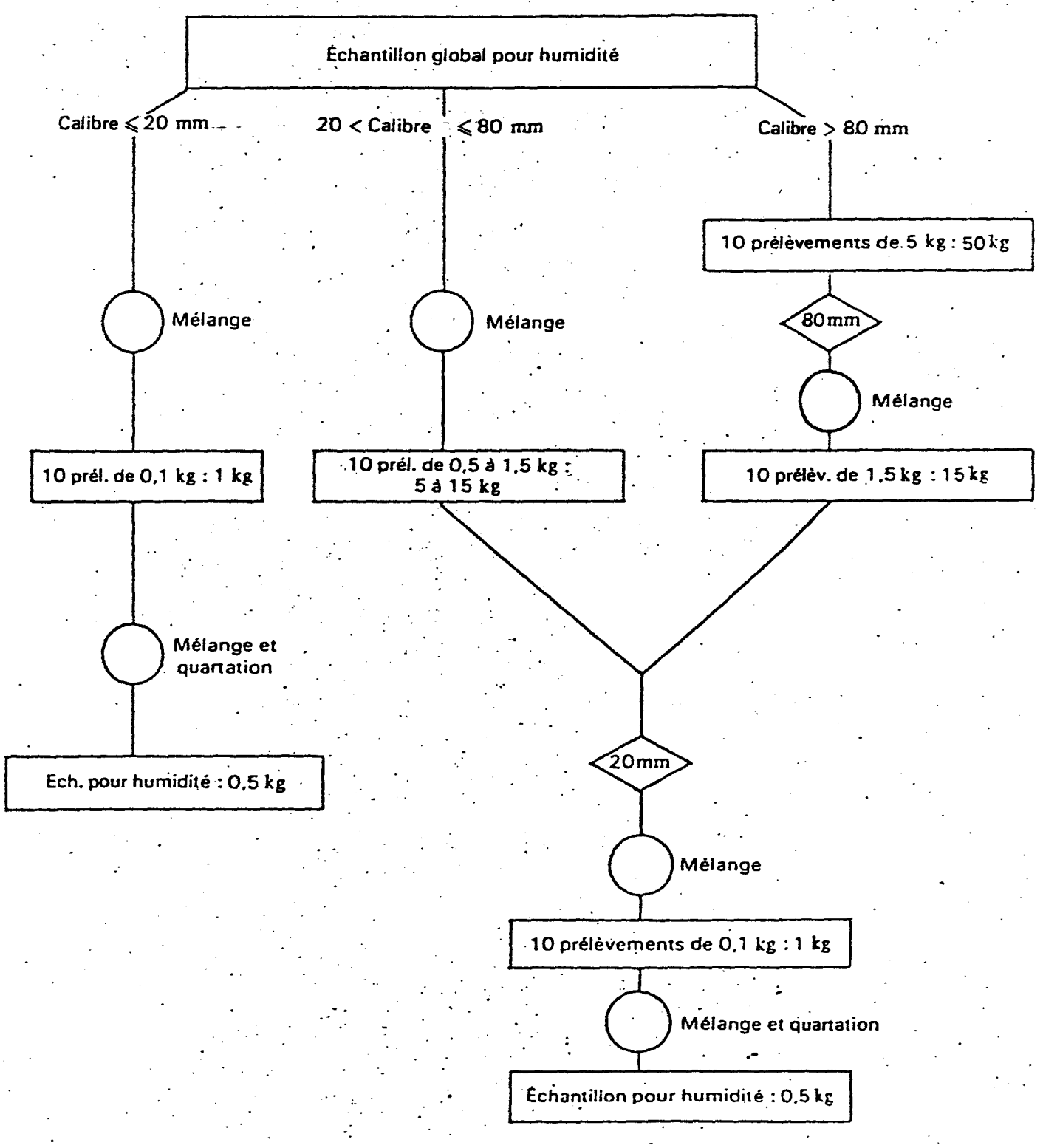
NOTE : Échantillon de contrôle

Il est recommandé de recueillir un échantillon de contrôle au même moment que l'échantillon pour humidité. Conserver cet échantillon dans un récipient parfaitement étanche.

(*) Cette opération n'est pas nécessaire pour les charbons de calibre inférieur à 20 mm.

SCHÉMA 1

Prélèvement d'un échantillon pour humidité sur un échantillon global pour humidité.



5.2 ÉCHANTILLON GLOBAL « POUR ESSAI » (Schéma 2)

Le traitement de l'échantillon global pour essai conduit à l'échantillon «pour essais» qui doit consister en un charbon broyé à une dimension maximale de 0,2 mm. La masse de cet échantillon dépend de l'analyse demandée.

On procède par étapes. Chacune d'elles s'achève par le processus de la division. Il est préférable d'effectuer mécaniquement toutes les étapes du traitement.

— A n'importe quelle étape du traitement de l'échantillon global pour essai on doit sécher l'échantillon, si ce dernier semble trop humide pour passer librement dans l'équipement (voir NF M 01-001, chapitre 3). La température de séchage ne doit cependant pas dépasser 30 °C si des essais d'agglutination ou de gonflement doivent être exécutés.

Deux genres d'erreurs peuvent se produire au cours des opérations :

— des erreurs systématiques,

— des erreurs de prélèvements (erreurs aléatoires).

Une addition de matières étrangères, ou inversement une perte de la matière de l'échantillon par exemple, conduisent à des erreurs systématiques. Pour éviter celles-ci, il convient d'opérer conformément aux instructions en employant un équipement approprié dans des salles de traitement convenables.

En ce qui concerne les erreurs aléatoires dues aux divisions, il faut choisir les étapes du traitement telles qu'elles conduisent à une variance de traitement suffisamment faible pour des masses retenues pas trop grandes.

Pour fixer la masse de charbon à retenir après chaque division d'échantillon on doit tenir compte de la dimension maximale de particule du charbon lorsque la division est effectuée, du taux de cendres, de la fidélité demandée pour le procédé de traitement de l'échantillon. La correspondance entre dimension des grains et masse de charbon retenu recommandée, est donnée schéma 2. Dans le cas de charbon épuré ayant un taux de cendres inférieur à 10 %, on peut envisager des masses beaucoup plus faibles.

5.2.1 Charbon dont la dimension initiale est supérieure à 120 mm.

On opère en trois étapes. Pour ceci, on choisit deux dimensions indiquées dans le tableau de la page 12, en augmentant les masses correspondantes de 50 % pour que les erreurs totales ne dépassent pas l'ordre de grandeur habituellement admis.

5.2.2 Charbon dont la dimension initiale est inférieure à 120 mm.

On procède en deux étapes. Dans la première, la totalité de l'échantillon global doit passer dans le broyeur. Pour ceci on peut fragmenter s'il y a lieu, les gros morceaux pour les faire entrer dans l'appareil.

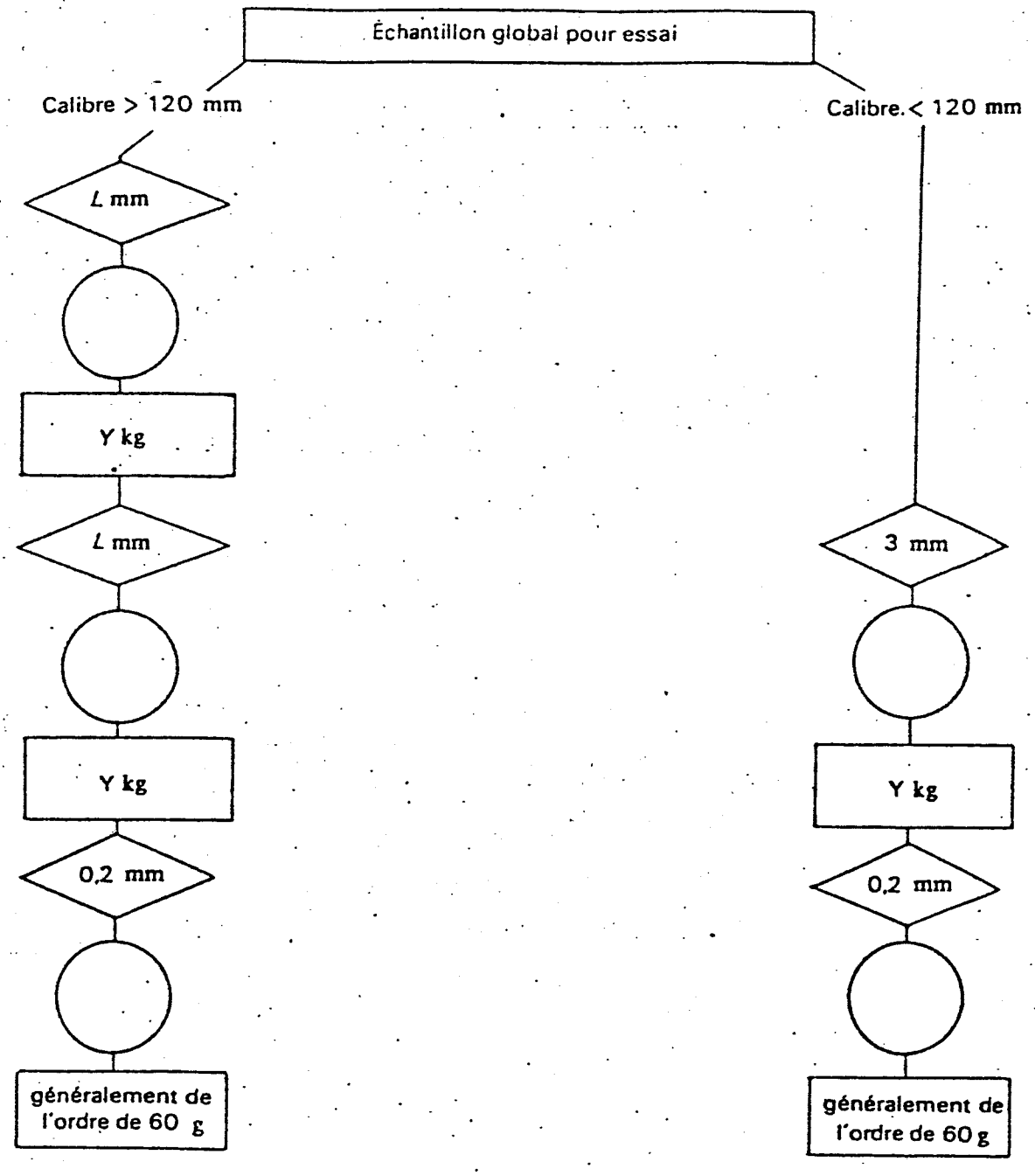
Pour réduire au minimum les erreurs dues à la division, il est recommandé de broyer alors l'échantillon à 3 mm. Dans les deux cas, après division, l'échantillon est réduit à 0,2 mm, mélangé, puis divisé à la masse finale nécessaire pour un échantillon pour essai.

NOTE : Échantillon de contrôle.

Les prélèvements de l'échantillon de contrôle et de l'échantillon pour essai sont effectués en même temps. L'échantillon de contrôle sera conservé dans un récipient parfaitement étanche.

SCHÉMA 2

Prélèvement d'un échantillon pour essai sur un échantillon global pour essai.



DIMENSIONS L (en millimètres)	Masse Y (en kilogrammes)	
	Condition A	Condition B
10	1,5	6,0
3	0,5	2,0
1	0,15	0,6

La condition A s'applique au charbon épuré ayant un taux de cendres < 10 %
La condition B s'applique dans les autres cas.

5.3 ÉCHANTILLON GLOBAL COMMUN (Schéma 3)

On doit extraire de cet échantillon commun un sous-échantillon pour humidité, et le reste constitue le sous-échantillon pour essai.

Des précautions particulières doivent être prises pour éviter toute perte d'humidité. Le travail doit être fait rapidement, de préférence dans un endroit frais et en utilisant un matériel et des récipients appropriés.

Le sous-échantillon pour humidité est extrait comme indiqué en 5.1 (10 prélèvements élémentaires) et traité comme indiqué dans ce même paragraphe.

Ce qui reste de l'échantillon global, après extraction de ces dix prélèvements élémentaires, constitue le sous-échantillon pour essai et est traité comme indiqué en 5.2.

SCHÉMA 3

Prélèvement d'un échantillon pour humidité et d'un échantillon pour essai par un échantillon global commun

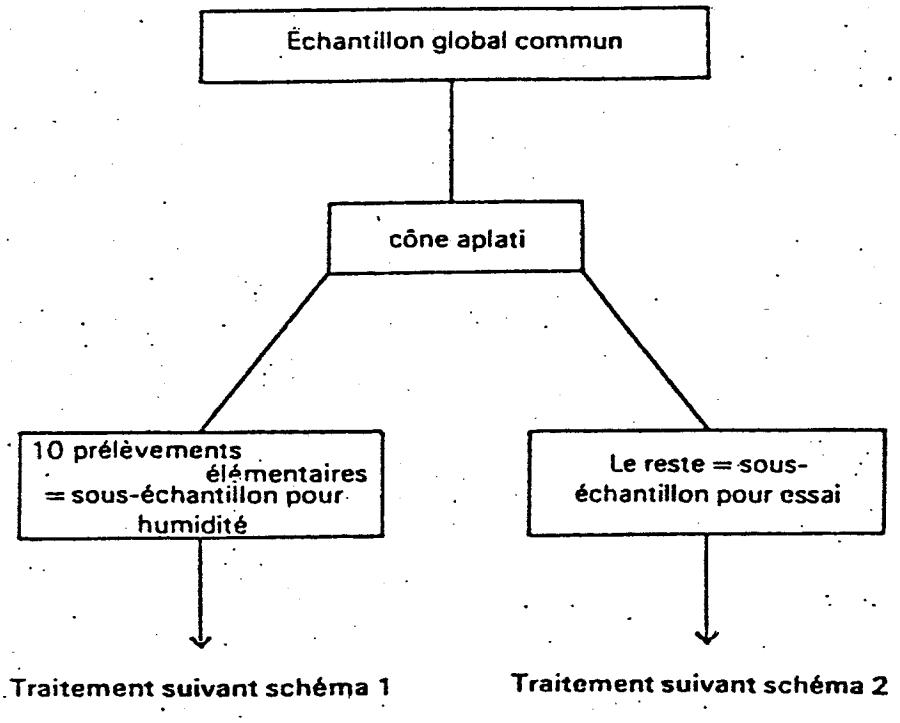
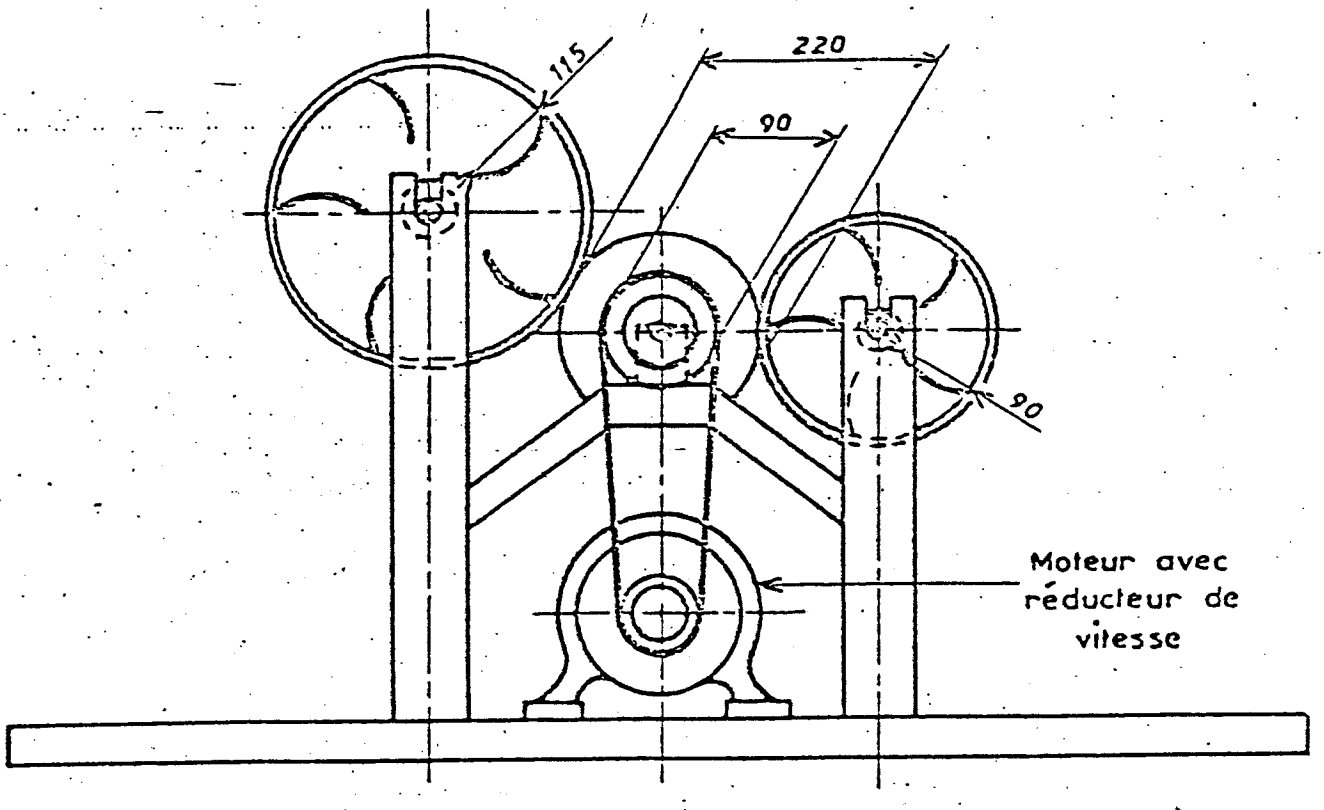
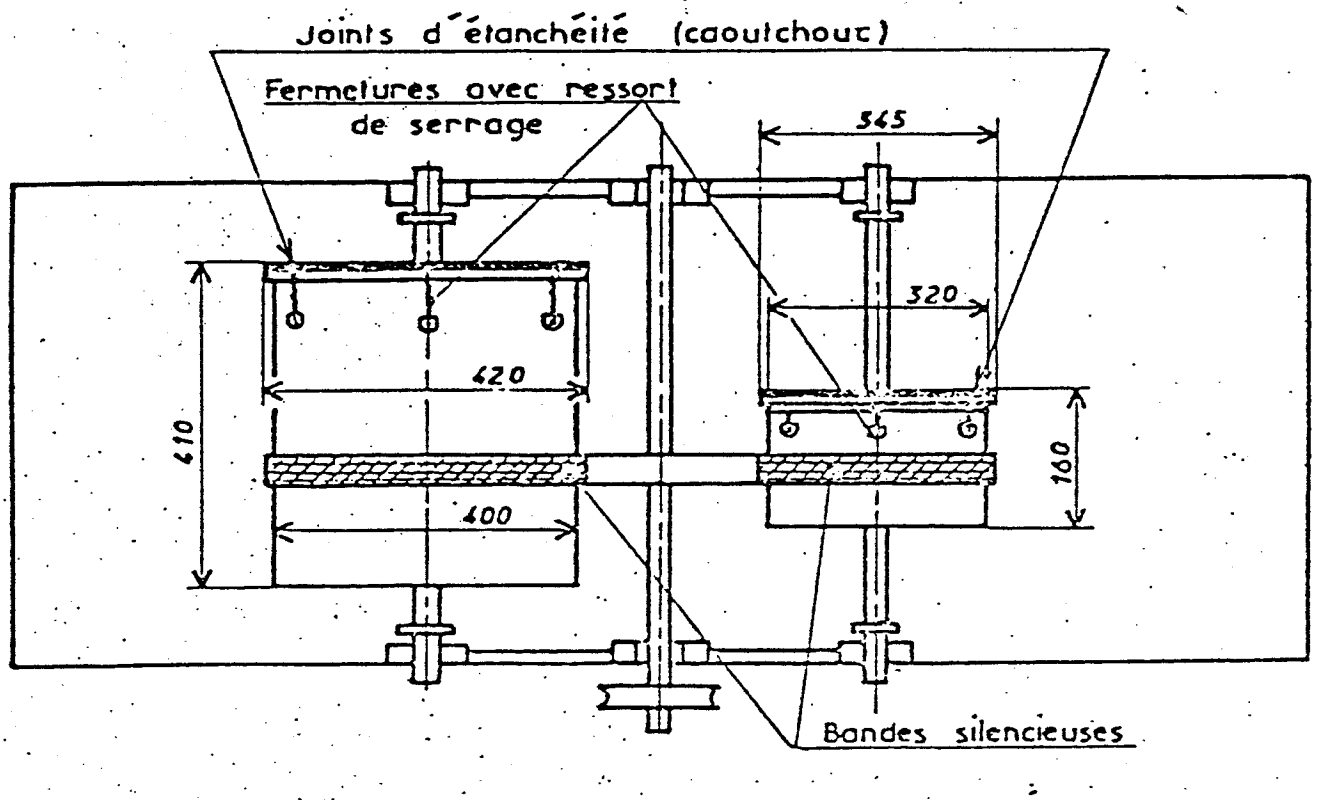


Figure 1

MELANGEUR A PALETTES





Mélangeur pour 25 kg Mélangeur pour 5 kg

Figure 2

DIVISEUR A DOUBLE CONE

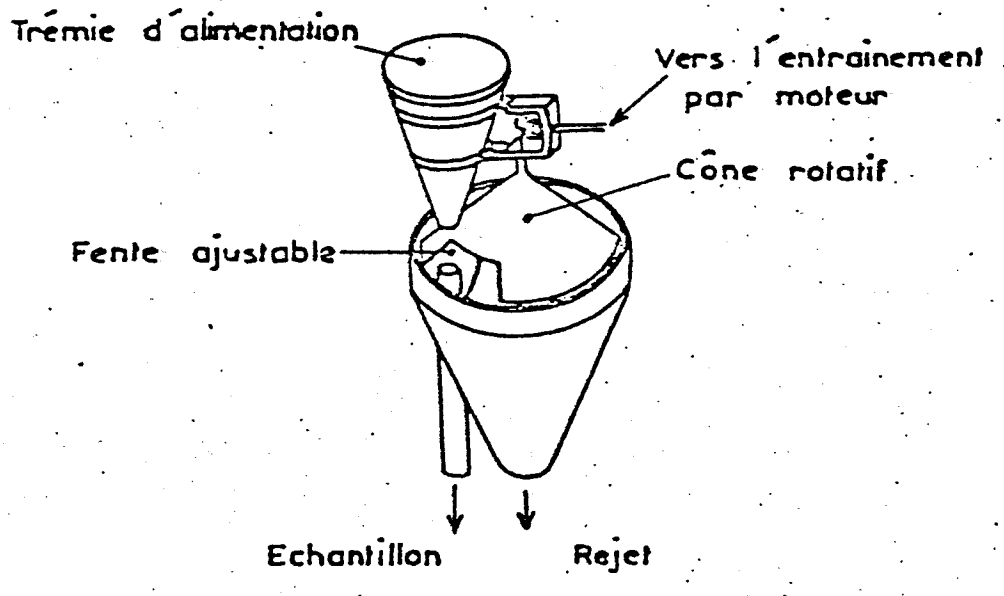
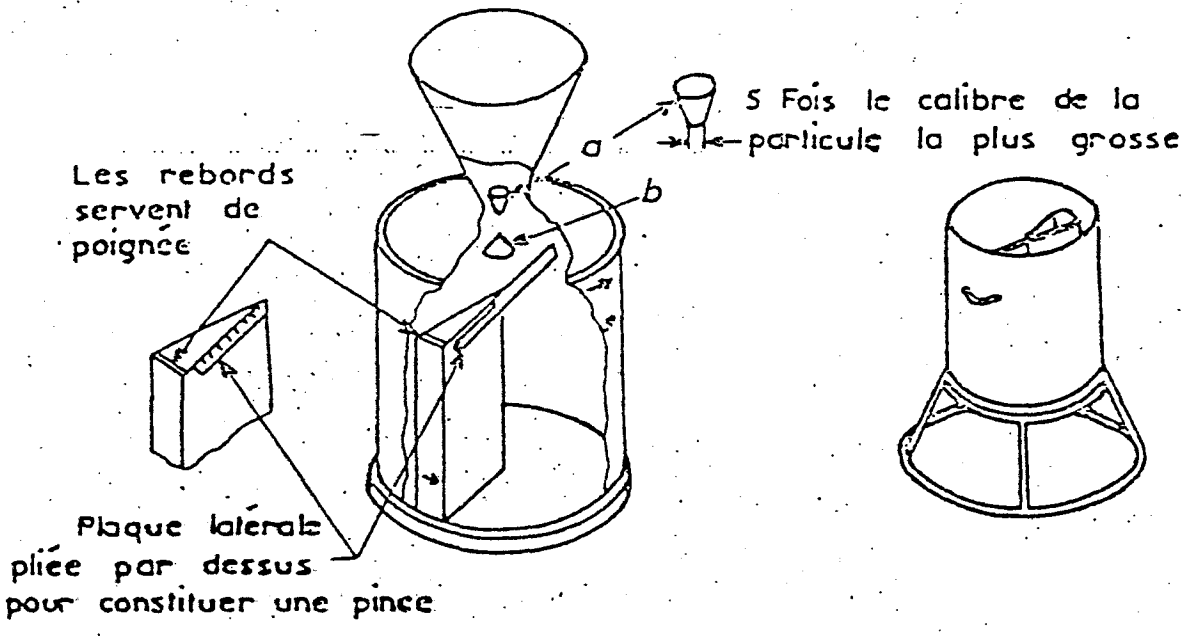


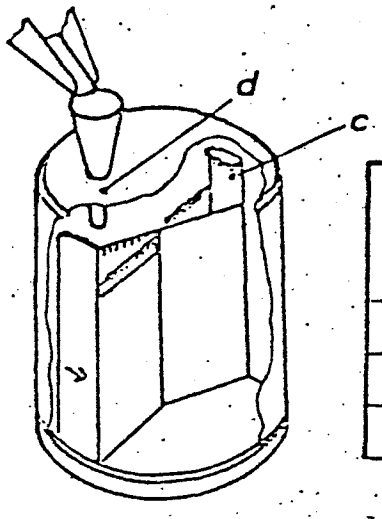
Figure 3

DIVISEURS ROTATIFS



Grand diviseur d'échantillon
avec trémie convenant à l'alimentation à la main

Bâti pour s'adapter à une grande plaque tournante pour emploi avec récepteur de dimension moyenne



Capacité en kilogrammes	Diamètre du Récepteur en millimètres	Hauteur du Récepteur en millimètres	Hauteur du Récipient en millimètres
35	450	450	400
7	380	300	190
1	150	130	150

Guide des dimensions

Diviseur d'échantillon à grande vitesse
alimenté par un concasseur
par l'intermédiaire d'une goulotte

DIVISEUR A CLOISONS POUR PETITS ÉCHANTILLONS (Inférieur à 2 kg)
ENSEMBLE

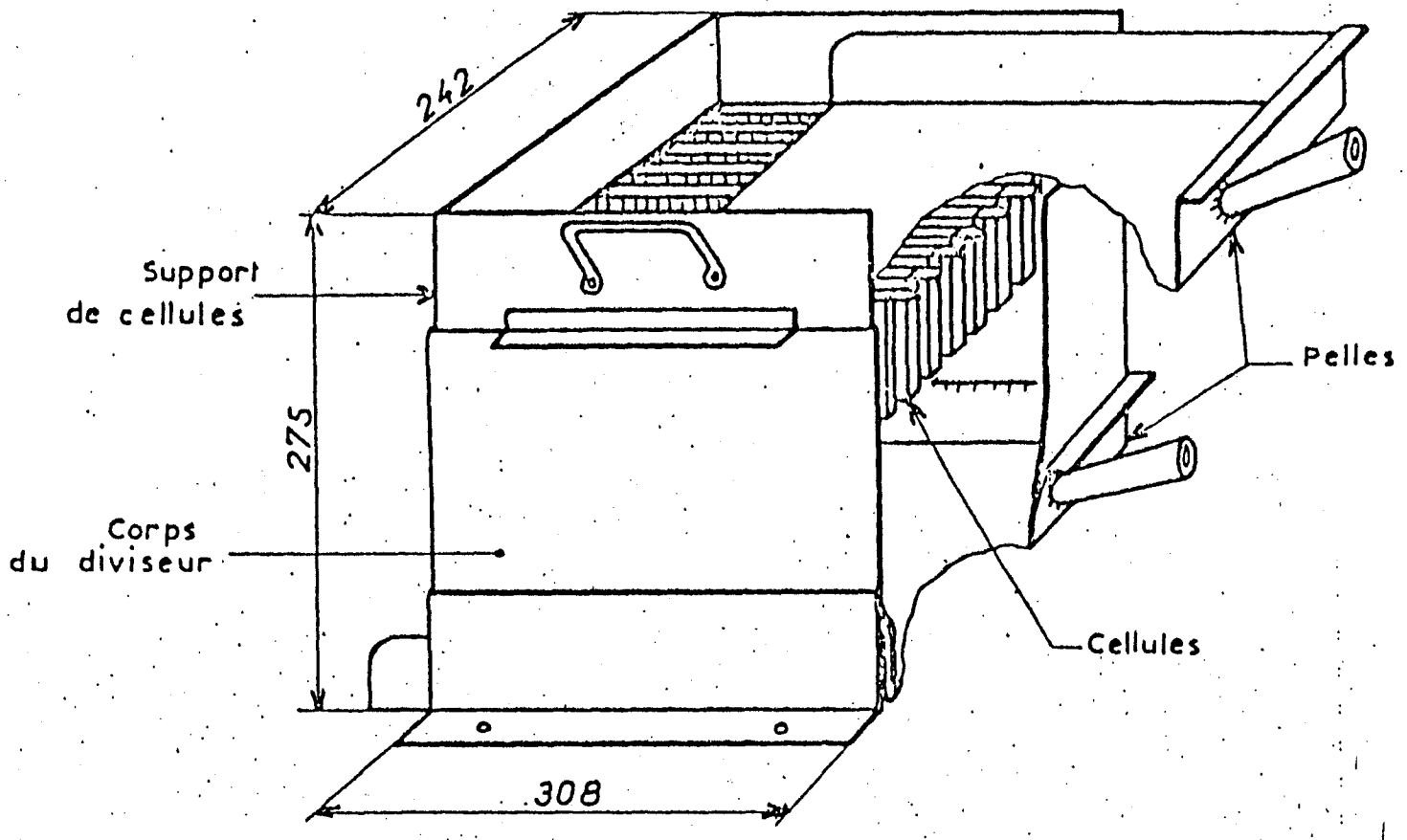


Figure 4

ÉDITÉ PAR L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), 23, rue Notre-Dame-des-Victoires, PARIS-2e. Tél. 236-95-80. Bureau de vente : 19, rue du 4-Septembre, PARIS-2e. Tél. 742-60-55.

1 OBJET

L'objet du présent fascicule est de compléter les indications déjà données à ce sujet dans la norme NF M 01-001, paragraphe 4.4, « Vérification de la fidélité des opérations de préparation et d'analyse », par l'exposé d'une méthode permettant d'évaluer les erreurs aléatoires qui se présentent à chaque étape de la préparation et du fait de l'analyse, de présenter les justifications scientifiques correspondantes et de donner des exemples pratiques d'application.

2 ÉVALUATION DES ERREURS SE PRODUISANT A CHAQUE ÉTAPE DE LA PRÉPARATION ET DU FAIT DE L'ANALYSE

Le présent fascicule de documentation ne considère que les erreurs aléatoires de préparation et d'analyse et n'est pas applicable lorsqu'il existe des erreurs systématiques pouvant également survenir dans ces opérations. On admettra donc ci-dessous qu'il n'existe pas d'erreurs systématiques.

On admettra que le caractère étudié est le taux de cendres. Si la préparation est satisfaisante pour les cendres, elle le sera aussi normalement pour les autres caractères prévus dans la norme; il sera toutefois prudent de procéder à une vérification pour l'humidité.

La méthode schématisée par le graphique 1 ne permet de vérifier que la fidélité totale des opérations de préparation et d'analyse; c'est celle qui est exposée dans la norme NF M 01-001, paragraphe 4.4.

La méthode schématisée par le graphique 2, qui est exposée aux paragraphes 2.1, 2.2 et 2.3 ci-après, permet d'évaluer les erreurs se produisant à chaque étape de la préparation et du fait de l'analyse, lorsque la préparation ne comporte que deux étapes; s'il y en a trois cette méthode doit être adaptée par un statisticien au cas considéré.

D'autres méthodes peuvent être utilisées, notamment celle schématisée par le graphique 3, mais pour leur organisation et leur interprétation, il faut faire appel au concours d'un statisticien.

La méthode exposée peut aussi être employée pour évaluer les modifications d'erreurs aléatoires qui peuvent survenir aux différentes étapes de la préparation lorsqu'on installe un nouvel équipement ou qu'on modifie une partie du mode opératoire.

Les méthodes de préparation et d'analyse recommandées dans la norme doivent donner pour les charbons les plus variables, une variance de préparation proprement dite d'échantillon de 0,04 F^2 au maximum, une variance de 0,01 F^2 étant attribuée au prélèvement sur l'échantillon pour l'analyse des quelques grammes destinés à l'analyse et à l'analyse elle-même, F étant la fidélité désirée pour l'observation sur l'échantillon. Cela donne une variance totale de préparation et d'analyse de 0,05 F^2 (voir équation 7 dans le fascicule de documentation NF M 01-007 intitulé « Compléments et Justifications scientifiques, page 7).

Reproduction interdite.

2.1 MODE OPÉRATOIRE ET ERREURS COMMISES

Les opérations faisant l'objet du graphique 2 sont exécutées et ces opérations sont répétées sur 10 échantillons; comme chaque opération donne 6 résultats d'analyses, on est finalement en présence de 10 jeux de 6 résultats. Dans chaque échantillon 2 résultats proviennent du sous-échantillon A_1, 2 résultats proviennent du sous-échantillon A_2 et 2 résultats du sous-échantillon B.

Les erreurs aléatoires qui surviennent au cours de cette opération peuvent être classées comme il suit :

a) erreur, x, survenant lors du prélèvement de Y kg sur X kg (graphique 2) : variance correspondante V_1.

b) erreur, y, survenant lors du prélèvement de 60 à 110 g sur Y (graphique 2) : variance correspondante V_2.

c) erreur, z, survenant lors de la prise de quelques grammes sur le charbon broyé à 0,2 mm (graphique 2) et de la détermination du caractère : variance correspondante V_3.

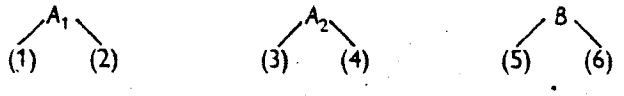
Il est recommandé pour la compréhension de ce qui sera exposé plus loin de marquer sur le graphique 2 les opérations où se produisent chacune des erreurs respectives x, y et z. La variance totale de préparation et d'analyse sera donc :

$$V = V_1 + V_2 + V_3.$$

2.2 CALCUL DES ESTIMATIONS DE VARIANCES

Ce calcul se fait de la façon suivante :

2.2.1 Pour chacun des 10 échantillons on est en présence, comme on l'a vu ci-dessus, de 6 résultats d'analyse numérotés de 1 à 6.



2.2.2 Pour chacun des 10 échantillons, calculer les valeurs absolues des 3 différences entre résultats d'une même paire.

$$p = |(1) - (2)|, \qquad p = |(3) - (4)|, \qquad p = |(5) - (6)|$$

2.2.3 — Calculer

$$V_p = \frac{1}{30} \sum p^2 \text{ sur les } p \text{ de chacun des 10 échantillons}$$

(il y a en effet 30 différences p);

2.2.4 — Calculer, pour chacun des 10 échantillons, la valeur absolue de la différence entre A_1 et A_2, c'est-à-dire :

$$q = \left| \frac{(1) + (2)}{2} - \frac{(3) + (4)}{2} \right|.$$

2.2.5 — Calculer $V_q = \frac{1}{10} \sum q^2$ (il y a en effet 10 différences q).

2.2.6 — Calculer pour chacun des 10 échantillons, la valeur absolue de la différence entre A et B, c'est-à-dire :

$$r = \left| \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{4} - \frac{(5) + (6)}{2} \right|.$$

2.2.7 — Calculer

$$V_r = \frac{1}{10} \sum r^2 \text{ (il y a en effet 10 différences } r).$$

2.2.8 — Calculer alors les estimations V_1^*, V_2^*, V_3^* par les formules suivantes :

$$V_3^* = \frac{V_p}{2}.$$

$$V_2^* = \frac{1}{2}\left(V_q - \frac{V_p}{2}\right).$$

$$V_1^* = \frac{V_r - \frac{3}{8}V_p - \frac{3}{4}\left(V_q - \frac{V_p}{2}\right)}{2}.$$

2.3 **UTILISATION DES RESULTATS DE CES CALCULS**

On se propose d'évaluer à chaque étape si la variance de l'erreur commise à cette étape est trop grande par rapport à la variance totale de préparation et d'analyse V. On prendra comme base de la variance à viser à chaque étape $V_1 = V_2 = 0{,}02\ F^2$ et $V_3 = 0{,}01\ F^2$.

Mais comme on opère sur un nombre relativement faible de valeurs observées, chaque estimation de variance calculée est exposée à une erreur importante et les valeurs vraies des variances ne sont pas trouvées avec une grande exactitude. Les conclusions à tirer des résultats de ces calculs d'estimation de variance sont donc à mûrir judicieusement. Des tests de signification peuvent être nécessaires : dans ce cas faire appel à un statisticien.

En général si, à l'une des étapes, la variance estimée est particulièrement grande par rapport à la valeur visée, c'est cette étape qu'il faut étudier de près pour pouvoir déceler la raison de cette variance excessive et prendre des mesures pour la réduire.

Les variances excessives étant souvent imputables à des compositions granulométriques trop étendues, la façon de réduire les variances consistera souvent à concasser le charbon à un calibre plus fin. Une autre manière de réduire les variances est de conserver à chaque division une masse plus grande de charbon.

Il faudra ensuite, après avoir fait une modification, répéter l'épreuve de vérification de la variance totale de préparation et d'analyse et, si elle est trop grande, recommencer l'épreuve de la vérification de la variance à chaque étape. Ce cycle d'épreuves doit être poursuivi autant de fois que c'est nécessaire pour que l'épreuve de vérification de variance totale de préparation et d'analyse donne une différence moyenne entre 10 paires de résultats qui se place, pour 2 jeux successifs de 10 échantillons, entre les deux valeurs de référence 0,13 F et 0,37 F.

3 JUSTIFICATION DE LA MÉTHODE DE VÉRIFICATION DE L'ERREUR TOTALE DE PRÉPARATION ET D'ANALYSE

Si on examine le graphique 1, on constate que le plan d'expérience qu'il représente et suivant lequel on a opéré aboutit à la formation de 2 échantillons parallèles dont les résultats présentent un écart qui ne peut provenir que de la variance de l'erreur totale de préparation et d'analyse. On voit dans le fascicule de documentation NF M 01-007 intitulé « Compléments et Justifications scientifiques » paragraphe 6.4 que la distribution de l'écart entre les moyennes d'échantillons, qui obéissent à une loi de distribution approximativement normale d'écart type σ, a elle-même une moyenne égale à $1{,}128\,\sigma = 1{,}13\,\sigma$ et un écart type égal à $0{,}8525\,\sigma$. On peut donc écrire que, dans le cas du plan d'expérience représenté par le graphique 1, la distribution de h a pour moyenne $1{,}13\,\sigma$ et pour écart type $0{,}8525\,\sigma$, σ étant l'écart type lui-même de la distribution de la moyenne d'échantillon, car on peut admettre que cette distribution est approximativement normale.

A son tour la distribution de $\bar{h}$, moyenne de 10 écarts, a aussi une moyenne égale à $1{,}13\,\sigma$ mais son écart type est égal à $\frac{0{,}8525}{\sqrt{10}} = 0{,}27\,\sigma$.

La valeur de $\bar{h}$ a donc une probalibité voisine de 95 % de se placer entre

$$(1{,}13 - 2 \times 0{,}27)\sigma = 0{,}59\,\sigma \text{ et}$$
$$(1{,}13 + 2 \times 0{,}27)\sigma = 1{,}67\,\sigma$$

Mais on a vu plus haut que la variance totale de préparation et d'analyse doit être, au plus, égale à $0{,}05\ F^2$, F étant la fidélité désirée de l'échantillonnage; l'écart type correspondant est donc $F\sqrt{0{,}05}$.

En remplaçant σ par cette valeur dans respectivement $0{,}59\,\sigma$ et $1{,}67\,\sigma$ on obtient les valeurs de référence du test qui sont :

$$0{,}13\ F \text{ et } 0{,}37\ F.$$

4 JUSTIFICATION DU CALCUL DE L'ESTIMATION DES VARIANCES

V_1, V_2, V_3.

On a admis dans tout ce fascicule de documentation qu'il n'existe pas d'erreurs systématiques; les erreurs x, y, z, dont il a été parlé plus haut, sont donc uniquement aléatoires et appartiennent à des distributions dont les moyennes sont nulles; la distribution de leurs différences a également une moyenne nulle et les variances de ces différences se réduisent donc à la moyenne des carrés de ces différences.

Si en outre on suppose que les x, y et z sont des variables normales et indépendantes, les sommes ou différences de ces variables seront encore normales et indépendantes; les variances de ces sommes ou différences sont les sommes des variances des deux termes.

On peut écrire les 6 résultats obtenus pour chacun des 10 échantillons, à un facteur additif près qui est la valeur vraie du caractère et qui disparait dans les différences, sous les formes suivantes (voir sur le graphique 2 les emplacements où se produisent les erreurs x, y et z) :

$$\begin{aligned}
(1) &: x_1 + y_1 + z_1 \\
(2) &: x_1 + y_1 + z_2 \\
(3) &: x_1 + y_2 + z_3 \\
(4) &: x_1 + y_2 + z_4 \\
(5) &: x_2 + y_3 + z_5 \\
(6) &: x_2 + y_3 + z_6
\end{aligned}$$

On désigne par p' q' et r' les valeurs algébriques des différences dont les valeurs absolues ont été désignées par p, q et r en 2.2.2, 2.2.4 et 2.2.6, et par $V(p')$, $V(q')$, $V(r')$ leurs variances.

$$\begin{aligned}
p' &= (1) - (2) \text{ ou } (3) - (4) \text{ ou } (5) - (6) \\
&= z_1 - z_2 \text{ ou } z_3 - z_4 \text{ ou } z_5 - z_6
\end{aligned}$$

On a $V(p') = 2\,V_3$.

L'estimation de $V(p')$ est $\sum \frac{p'^2}{30} = \sum \frac{p^2}{30}$. quantité qui a été désignée par V_p.

donc

$$V_p = 2\,V_3^* \qquad (a)$$

De même

$$q' = \frac{(1) + (2)}{2} - \frac{(3) + (4)}{2} = \left(y_1 + \frac{z_1 + z_2}{2}\right) - \left(y_2 + \frac{z_3 + z_4}{2}\right).$$

Chaque terme du 3e membre a pour variance $V_2 + \frac{V_3}{2}$ d'où :

$$V(q') = 2\,V_2 + V_3$$

L'estimation de $V(q')$ est $\sum \frac{q'^2}{10} = \sum \frac{q^2}{10}$. quantité qui a été désignée par V_q. On a donc

$$V(q') = 2\,V_2^* + V_3^* \qquad (b)$$

enfin

$$\begin{aligned}
r' &= \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{4} - \frac{(5) + (6)}{2} \\
&= \left(x_1 + \frac{y_1 + y_2}{2} + \frac{z_1 + z_2 + z_3 + z_4}{4}\right) - \left(x_2 + y_3 + \frac{z_5 + z_6}{2}\right)
\end{aligned}$$

Les variances respectives des deux termes du 3e membre sont :

$$V_1 + \frac{V_2}{2} + \frac{V_3}{4} \qquad \text{et} \qquad V_1 + V_2 + \frac{V_3}{2}.$$

On a donc :

$$V(r') = 2\,V_1 + \frac{3}{2}\,V_2 + \frac{3}{4}\,V_3.$$

et par le même raisonnement que précédemment :

$$\frac{1}{10} \sum r^2 = V_r = 2\,V_1^* + \frac{3}{2}\,V_2^* + \frac{3}{4}\,V_3^* \qquad (c).$$

Il y a lieu de remarquer que V_p, V_q, V_r sont bien des estimations sans biais des variances respectives $V(p')$, $V(q')$ $V(r')$ et qu'il n'y a pas lieu d'adopter respectivement au dénominateur des expressions numériques de V_p, V_q, et V_r les nombres 29,9 et 9, car elles représentent un calcul de variance autour d'une moyenne nulle, ce qui est bien la valeur vraie des moyennes des distributions de p', q' et r'.

La résolution des 3 équations (*a*) (*b*) et (*c*) ci-dessus en V_1^*, V_2^*, et V_3^* donne

$$V_1^* = \frac{V_r - 3/2\, V_2^* - 3/4\, V_3^*}{2} = \frac{V_r - 3/8\, V_p - 3/4 \left(V_q - \frac{V_p}{2} \right)}{2}.$$

$$V_2^* = \frac{V_q - V_3^*}{2} = \frac{1}{2} \left(V_q - \frac{V_p}{2} \right).$$

$$V_3^* = \frac{V_p}{2}.$$

On retrouve ainsi les expressions des valeurs de V_1^*, V_2^* et V_3^* indiquées au paragraphe 2.2.8 vu plus haut.

5 EXEMPLE D'APPLICATION

Une usine qui échantillonne du charbon aux environs de 25 % de cendres avec une fidélité de ± 1 % de cendres * n'est pas satisfaite de ses échantillonnages et décide de vérifier ses opérations de préparation d'échantillon et d'analyse. Elle effectue donc une vérification de la variance totale de préparation et d'analyse conformément au graphique 1 et les résultats d'analyses sont portés et traités dans le tableau 1 ci-dessous.

TABLEAU 1

ESSAI GLOBAL PERMETTANT D'ÉVALUER L'ERREUR TOTALE DE PRÉPARATION ET D'ANALYSE D'UN ÉCHANTILLON

Echantillon	Echantillon pour analyse A	Echantillon pour analyse B	Différence A - B
1	25,7	25,0	0,7
2	24,3	25,1	0,8
3	25,6	25,3	0,3
4	28,1	27,6	0,5
5	27,8	28,7	0,9
6	25,1	25,5	0,4
7	25,6	25,4	0,2
8	24,4	25,0	0,6
9	27,8	27,1	0,7
10	26,3	27,3	1,0
		Total...	6,1

Moyenne : 0,61

La différence moyenne 0,61 dépasse la valeur de référence 0,37, ce qui indique que la variance totale de préparation et d'analyse est trop élevée. L'usine décide donc de vérifier les erreurs à chaque étape de la préparation et de l'analyse conformément au graphique 2.

Les résultats figurent au tableau 2.

(*) Cette fidélité n'est pas celle préconisée par la norme NF M 01-001, mais la méthode est très générale et peut s'appliquer dans tous les cas.

TABLEAU 2

ESSAI DÉTAILLÉ PERMETTANT D'ÉVALUER LES ERREURS DE PRÉPARATION ET D'ANALYSE D'UN ÉCHANTILLON

Echantillon	A_1		A_2		B	
	1	2	3	4	5	6
1	26,8	26,6	26,1	26,6	25,3	25,2
2	26,5	26,6	26,5	26,5	25,4	25,5
3	25,4	25,3	25,4	25,3	25,2	25,3
4	28,8	28,5	28,7	28,6	28,3	28,2
5	29,4	30,1	30,1	29,8	28,7	28,7
6	25,7	25,3	25,7	25,7	25,2	25,3
7	24,5	24,4	24,3	24,4	24,6	24,7
8	26,1	25,9	26,6	26,3	25,7	25,8
9	23,1	23,2	23,5	23,3	23,1	23,1
10	31,5	31,6	30,8	30,9	30,8	30,9

Le calcul des différences p est fait dans le tableau 3 celui des différences q dans le tableau 4, et celui des différences r dans le tableau 5.

TABLEAU 3
Valeurs de p

Echantillon	A_1	A_2	B
	$\lvert(1) - (2)\rvert$	$\lvert(3) - (4)\rvert$	$\lvert(5) - (6)\rvert$
1	0,2	0,5	0,1
2	0,1	0	0,1
3	0,1	0,1	0,1
4	0,3	0,1	0,1
5	0,7	0,3	0
6	0,4	0	0,1
7	0,1	0,1	0,1
8	0,2	0,3	0,1
9	0,1	0,2	0
10	0,1	0,1	0,1

$\Sigma p^2 = 1,46$

TABLEAU 4
Valeurs de q

Echantillon	A_1	A_2	$\lvert A_1 - A_2\rvert$
	$\frac{(1) + (2)}{2}$	$\frac{(3) + (4)}{2}$	$\left\lvert\frac{(1) + (2)}{2} - \frac{(3) + (4)}{2}\right\rvert$
1	26,70	26,35	0,35
2	26,55	26,50	0,05
3	25,35	25,35	0
4	28,65	28,65	0
5	29,75	29,95	0,20
6	25,50	25,70	0,20
7	24,45	24,35	0,10
8	26,00	26,45	0,45
9	23,15	23,40	0,25
10	31,55	30,85	0,70

$\Sigma q^2 = 0,970$

TABLEAU 5

Valeurs de r

Echantillon	$\frac{(A_1) + (A_2)}{2}$	$\frac{B}{2}$	$\left\lvert \frac{(A_1) + (A_2)}{2} - \frac{B}{2} \right\rvert$
	$\frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{4}$	$\frac{(5) + (6)}{2}$	$\left\lvert \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{4} - \frac{(5) + (6)}{2} \right\rvert$
1	26,52	25,25	1,27
2	26,52	25,45	1,07
3	25,35	25,25	0,10
4	28,65	28,25	0,40
5	29,85	28,70	1,15
6	25,60	25,25	0,35
7	24,40	24,65	0,25
8	26,22	25,75	0,47
9	23,28	23,10	0,18
10	31,20	30,85	0,35

$$\Sigma r^2 = 4{,}8012$$

On calcule V_p, V_q et V_r comme il suit :

$$V_p = \frac{1}{30} \sum p^2 = 0{,}04866,$$

$$V_q = \frac{1}{10} \sum q^2 = 0{,}0970,$$

$$V_r = \frac{1}{10} \sum r^2 = 0{,}48012,$$

et on en titre

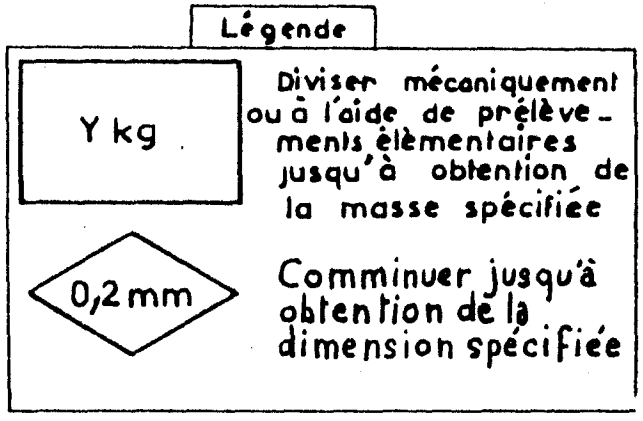
$$V_3^* = \frac{V_p}{2} = 0{,}02433 \approx 0{,}02,$$

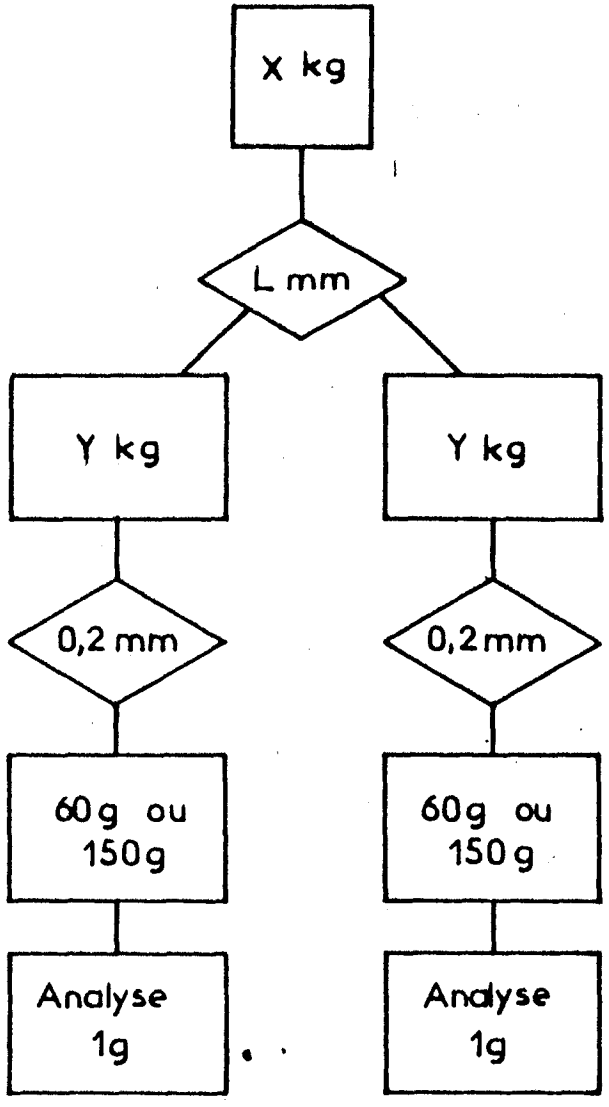
$$V_2^* = \frac{V_q - V_p/2}{2} = 0{,}03633 \approx 0{,}04,$$

$$V_1^* = \frac{V_r - 3/8\, V_p - 3/4 \left(V_q - \frac{V_p}{2}\right)}{2} = 0{,}2173 \approx 0{,}22.$$

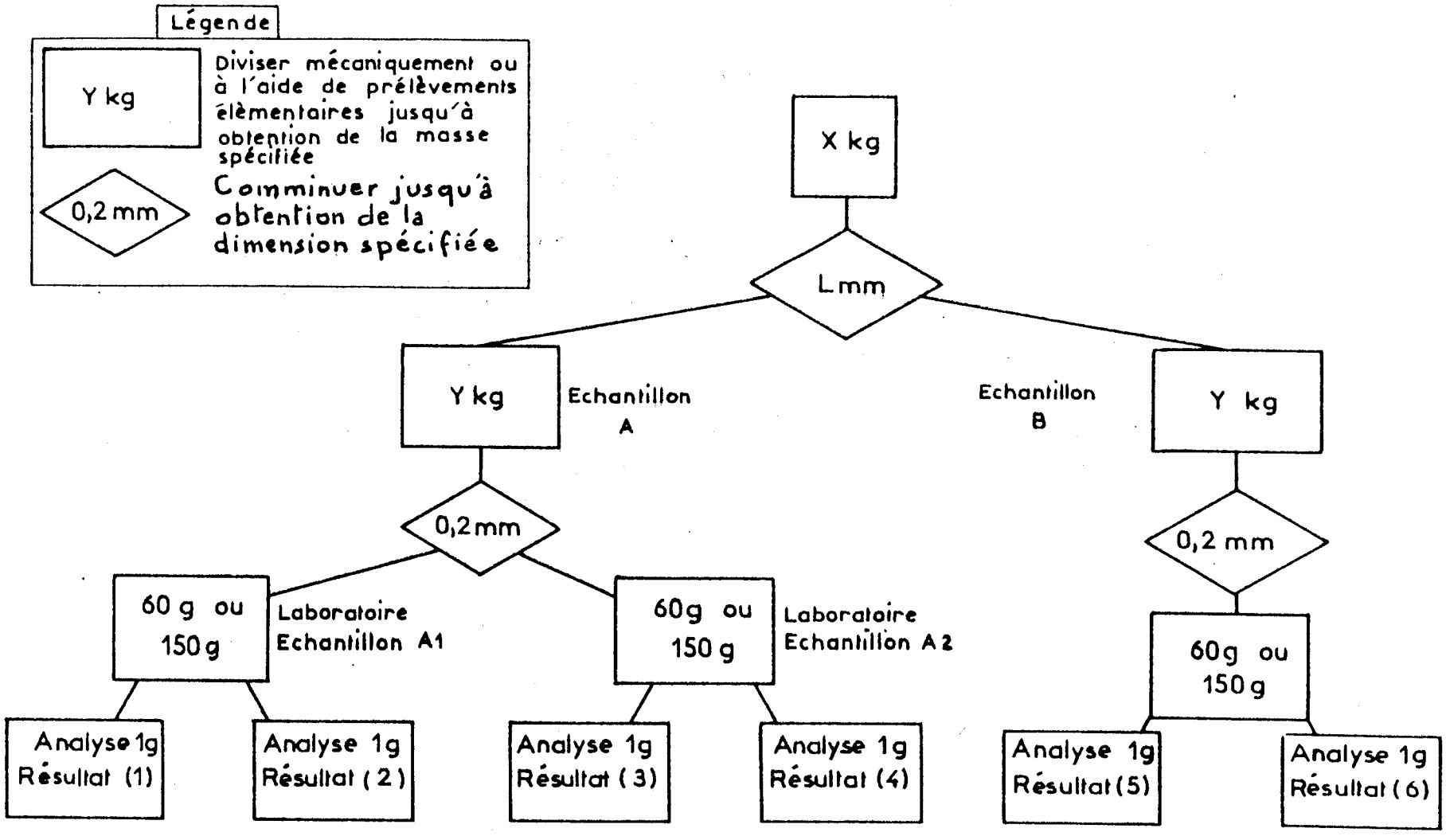
La comparaison des valeurs V_1^*, V_2^* et V_3^* montre que V_1^* est excessif et que l'erreur la plus grande se produit à la première étape. C'est donc là qu'il y a lieu d'abord de porter l'attention et d'examiner les modifications du mode opératoire à effectuer, en commençant par la granulométrie.

Ces modifications une fois faites, il y aurait lieu de reprendre une vérification de la variance totale de préparation et d'analyse.

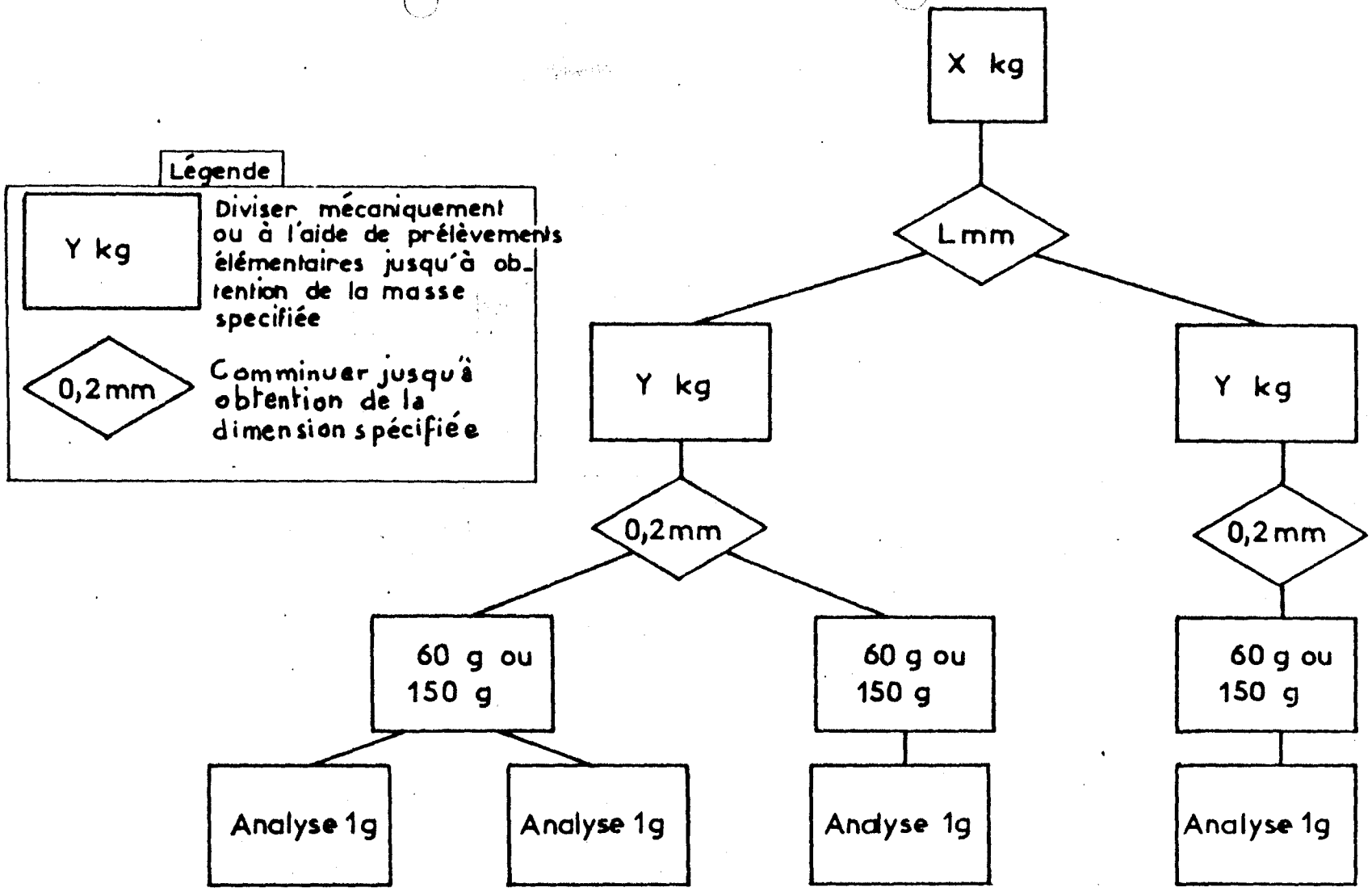




Graphique n° 1. Schéma pour la détermination des erreurs globales de préparation et d'analyse d'un échantillon.



Graphique n° 2. Schéma pour la détermination des erreurs détaillées de préparation et d'analyse d'un échantillon.



Graphique n° 3. Schéma de remplacement pour la détermination des erreurs détaillées de préparation et d'analyse d'un échantillon.

ÉDITÉ PAR L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), 23, rue Notre-Dame-des-Victoires, PARIS-2e. Tél. 236-95-80. Bureau de vente : 19, rue du 4-Septembre, PARIS-2e. Tél. 742-60-55.

FASCICULE DE DOCUMENTATION	COMBUSTIBLES MINÉRAUX SOLIDES **MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE DES HOUILLES ET LIGNITÉS DURS MÉTHODES PERMETTANT DE DÉCELER L'EXISTENCE DES ERREURS SYSTÉMATIQUES (*)**	**NF M 01-006** Mai 1967

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS 2

1. — **OBJET** 3

2. — **GÉNÉRALITÉS** 3

3. — **PRINCIPES** 3

4. — **DÉCISIONS A PRENDRE** 4

5. — **CHOIX ENTRE PRÉLÈVEMENTS ÉLÉMENTAIRES ET ÉCHANTILLONS GLOBAUX** 4

6. — **MODE OPÉRATOIRE** 5

6.1 Opération sur prélèvements élémentaires 6

6.2 Opération sur échantillon 7

7. — **EXEMPLES D'APPLICATION** 7

7.1 Cas des prélèvements élémentaires 7

7.2 Cas des échantillons 8

8. — **JUSTIFICATION THÉORIQUE DU TEST** 9

(*) Voir page 2.

3415. Hemmerlé, Petit et Cie. 6-67.

Reproduction interdite.

AVANT-PROPOS

Le présent fascicule de documentation fait partie d'une série de 5 fascicules qui complètent la norme NF M 01-001 *« Combustibles minéraux solides — Méthodes d'échantillonnage des houilles et lignites durs ».*

Ces fascicules sont les suivants :

NF M 01-003 : Exécution de l'échantillonnage.

NF M 01-004 : Préparation de l'échantillon.

NF M 01-005 : Méthode permettant d'évaluer les erreurs aléatoires de préparation et d'analyse d'un échantillon.

NF M 01-006 : Méthodes permettant de déceler l'existence des erreurs systématiques.

NF M 01-007 : Compléments et justifications scientifiques.

1 OBJET

Ce fascicule de documentation a pour objet de compléter les indications données au sujet de la détection des erreurs systématiques dans la norme NF M 01-001 (article 4.3) par des renseignements relatifs aux difficultés que présente, d'une façon générale, la recherche des erreurs systématiques et à la façon dont il y a lieu de concevoir cette recherche. Il expose, à titre d'exemple, une méthode destinée à déceler les erreurs systématiques susceptibles de se produire au cours du recueil des prélèvements élémentaires et qui peut, par conséquent, être employée pour vérifier si des machines à échantillonner sont exemptes d'erreurs systématiques.

2 GÉNÉRALITÉS

On ne peut établir de méthode unique permettant de déceler des erreurs systématiques dans les échantillonnages, car les circonstances varient trop d'un cas à l'autre. Il faut toujours faire appel à ce propos à une connaissance de la statistique mathématique que ne possède pas le personnel courant exécutant les échantillonnages; les développements ci-dessous ne doivent donc être considérés que comme des indications à utiliser judicieusement par une personne connaissant suffisamment la statistique mathématique pour pouvoir les adapter au cas concret qu'elle étudie.

D'une manière générale, comme on le verra ci-dessous, les tests appliqués font appel à la comparaison des résultats fournis par la méthode suspectée d'erreur systématique avec ceux fournis par une ou plusieurs autres méthodes. Si ces méthodes de comparaison étaient rigoureusement exemptes d'erreurs systématiques, le problème serait simplifié; mais, en réalité, on ne peut jamais affirmer qu'une méthode est exempte d'erreur systématique. La méthode d'échantillonnage sur courroie arrêtée parait bien être exempte d'erreur systématique dans son mode de recueil des prélèvements élémentaires et peut donc, pour cette raison, être considérée comme une méthode de référence pour déceler les erreurs systématiques susceptibles de se produire au cours de cette opération. Mais il faut passer aussi par les stades de la préparation et de l'analyse pour comparer les résultats et ces opérations peuvent introduire des erreurs systématiques : les résultats sont quand même, dans ce cas, entachés d'erreurs systématiques.

Les tests qu'on peut employer ne peuvent donc déceler, en réalité, que des différences de grandeur d'erreurs systématiques entre les diverses méthodes; il ne faut pas perdre ce fait de vue quand on interprète les résultats des tests. On ne peut savoir, par exemple, laquelle des méthodes présente la moindre erreur systématique, si l'on n'a pas d'autres indications antérieures à ce sujet, lorsqu'on ne fait la comparaison qu'entre deux méthodes.

3 PRINCIPES

Théoriquement et pratiquement, même des méthodes d'échantillonnage rigoureusement exemptes d'erreurs systématiques appliquées à un même charbon ne donneraient pas des résultats identiques en raison des erreurs aléatoires d'échantillonnage. Par conséquent les résultats donnés par diverses méthodes d'échantillonnage seront toujours différents. C'est seulement la comparaison de la grandeur de la différence observée avec la grandeur probable de la différence due exclusivement aux fluctuations aléatoires qui peut déceler une **probabilité** d'erreur systématique.

Les tests employés ont pour objet de donner une grande valeur à cette probabilité; lorsqu'elle dépasse une certaine valeur qu'on admet être de 95 %, on dit que la différence observée est significative, mais il reste toujours une probabilité (inférieure à 5 %) de conclure à l'existence d'une erreur systématique alors qu'il n'y en a pas. On ne peut faire baisser cette probabilité d'erreur qu'en répétant le test plusieurs fois avec un résultat significatif ou en consentant des frais élevés en multipliant les prélèvements élémentaires. Lorsque le test n'est pas significatif cela ne veut pas dire qu'il n'y a pas d'erreur systématique; mais seulement qu'on ne peut la déceler. D'une façon générale l'absence de différences significatives entre les résultats donnés par plusieurs méthodes d'échantillonnage appliquées à un même charbon peut faire présumer qu'elles sont toutes exemptes d'erreur systématique, car il est peu probable qu'elles soient toutes entachées d'une erreur systématique de même signe et de même grandeur. De même lorsque dans une comparaison entre les résultats de n méthodes, il y a absence de différence significative entre $(n - 1)$ méthodes et différence significative entre les résultats d'une seule méthode et ceux des $(n - 1)$ autres, on peut présumer que c'est cette méthode particulière qui est entachée d'erreur systématique.

Ces comparaisons entre plusieurs procédés d'échantillonnage font intervenir généralement des méthodes statistiques délicates, notamment des analyses de variance.

On ne parlera ci-après que de la comparaison entre deux procédés d'échantillonnage.

Comme, ainsi qu'on l'a dit plus haut, on ne peut jamais affirmer qu'un procédé d'échantillonnage est exempt d'erreur systématique, cette comparaison permettra seulement de conclure s'il existe une différence systématique probable entre les résultats des deux procédés.

Néanmoins, pour établir la théorie qui suit, on admettra que l'un des deux procédés est exempt d'erreur systématique décelable.

4 DÉCISIONS A PRENDRE

Avant toute opération il y a lieu de prendre quatre décisions :

1° Il faut choisir la méthode d'échantillonnage avec laquelle sera faite la comparaison de la méthode d'échantillonnage suspecte.

2° Il faut choisir le caractère du charbon à soumettre au test; généralement, on adoptera les cendres ou l'humidité; l'humidité est très apte à donner lieu à erreur systématique par perte d'humidité au cours des opérations postérieures au recueil de l'échantillon. Si on soupçonne que c'est un appareil d'échantillonnage nouveau qui est cause d'erreur systématique, il ne faut donc pas choisir comme caractère l'humidité, de même si on soupçonne que c'est un certain broyeur qui échauffe trop la matière broyée et provoque une vaporisation d'humidité, il ne faut pas choisir les cendres comme caractère. Le bon sens intervient donc dans le choix du caractère.

3° Il faut définir l'ordre de grandeur de l'erreur systématique qu'on désire déceler. C'est absolument indispensable pour organiser le test lui-même, car si on désire déceler une erreur systématique d'un ordre de grandeur faible, le test exigera un nombre de prélèvements élémentaires croissant très rapidement au fur et à mesure que cet ordre de grandeur décroît.

4° Il faut ensuite décider si le test portera sur les résultats constatés sur des prélèvements élémentaires ou bien sur les résultats constatés sur des échantillons globaux. Cette décision dépend de la possibilité matérielle de recueillir les prélèvements élémentaires d'une certaine façon qui va être expliquée ci-dessous.

5 CHOIX ENTRE PRÉLÈVEMENTS ÉLÉMENTAIRES ET ÉCHANTILLONS GLOBAUX

Il doit être bien entendu d'abord que le test s'exécute sur le même charbon.

Pour faire la comparaison des deux méthodes de prélèvements *A* et *B*, la première idée qui se présente à l'esprit est de recueillir alternativement par les deux méthodes un même nombre *n* de prélèvements élémentaires, de même masse, sur le même charbon et de déterminer les résultats sur chacun des deux termes des *n* paires de prélèvements élémentaires ainsi constituées.

Mais il ne faut pas oublier que c'est la variance de l'échantillonnage qui gêne la détection de l'erreur systématique. Dans cette variance intervient la variance entre unités élémentaires d'échantillonnage du charbon échantillonné. Il y a donc lieu, d'une manière générale, d'effectuer ces tests de manière que la variance de la différence entre les paires de résultats des prélèvements élémentaires effectués par les méthodes *A* et *B* soit aussi faible que possible. Il suffira, si les circonstances le permettent, d'opérer sur un charbon dont la variance d'échantillonnage est très faible; dans d'autres cas on recueillera les prélèvements élémentaires par les méthodes *A* et *B* en des emplacements voisins car il y a généralement plus de chance qu'on constate des teneurs rapprochées entre unités élémentaires d'échantillonnage voisines dans l'espace (corrélation entre ces unités). C'est ce qu'il y a lieu de faire lorsqu'on le peut mais on ne le peut pas toujours.

Si, par exemple, on soupçonne une machine à échantillonner opérant dans le cas de la méthode *A* au déversement d'une courroie transporteuse d'introduire une erreur systématique, il faudrait, pour autant que cela soit possible, adopter comme méthode de comparaison *B* une méthode dans laquelle une machine à échantillonner considérée comme étant exempte d'erreur systématique décelable opère également au déversement de la courroie et s'arranger pour que les deux machines tirent leur prélèvement élémentaire aussitôt l'une après l'autre sur le même flot de charbon. Ce n'est pas toujours réalisable, par exemple si l'une des machines opère sur la courroie elle-même.

Cette façon de faire nécessite l'emploi d'un charbon différent de celui qui est habituellement échantillonné. Or, ce nouveau charbon risque de n'avoir plus des caractéristiques qui entrainaient, avec le procédé d'échantillonnage employé, une erreur systématique. Si l'on craint que ce phénomène se produise, on opérera avec le charbon habituel, mais on devra, pour diminuer l'importance relative des erreurs aléatoires par rapport à l'erreur systématique, prélever un nombre de paires plus important.

Dans ce dernier cas ou en un cas analogue on renonce à faire la comparaison sur des prélèvements élémentaires, et on effectue la comparaison suivant le même principe entre les résultats constatés sur des échantillons globaux composés eux-mêmes d'un certain nombre identique de prélèvements élémentaires de même masse, ce qui a l'avantage de réduire aussi la variance entre ces résultats mais entraîne généralement à faire au total un plus grand nombre de prélèvements élémentaires que dans le premier cas, donc augmente le temps qu'il faut consacrer à l'opération et par conséquent les frais.

Toujours dans le même souci de réduire la variance entre les résultats, il est recommandé d'apparier les échantillons pris par les méthodes *A* et *B* sur des mêmes livraisons du même charbon.

Cette méthode des échantillons a toutefois l'avantage qu'on connaît généralement alors la fidélité des échantillonnages effectués par les deux méthodes *A* et *B*, et on peut en déduire les quantités p et V_z^* dont il sera parlé plus loin, ce qui évite l'épreuve préalable qu'il peut être nécessaire de faire lorsqu'on opère sur des prélèvements élémentaires.

6 MODE OPÉRATOIRE

On désigne par d la valeur numérique de l'erreur systématique qu'on désire déceler.

Le nombre de paires de résultats à recueillir, respectivement par les méthodes *A* et *B*, doit être tel que, compte tenu de la variance du caractère étudié, on ait au maximum 5 chances sur 100 de ne pas déceler une erreur systématique égale à d.

Ce nombre sera d'autant plus grand que d (valeur que l'on s'est fixée) est plus petit, et que la variance du caractère (que l'on ne connaît généralement pas à l'avance de façon précise) est plus grande.

Dans la suite on désigne par Z_r la différence, affectée de son signe, entre les résultats de la $r^{\text{ième}}$ paire, et par $\overline{z}$ la moyenne des valeurs Z_r.

6.1 OPÉRATIONS SUR PRÉLÈVEMENTS ÉLÉMENTAIRES

Une expérience préliminaire est nécessaire quand on ne connaît pas la variance V_z de la différence Z_r — variance qui dépend de la variance du caractère étudié, et de la manière dont sont associés les résultats d'une même paire.

L'expérience porte sur un nombre de paires au moins égal à 20, que l'on désigne par m (soit 2 m prélèvements élémentaires).

On calcule l'estimation V_z^* de la variance de Z_r, soit :

$$V_z^* = \frac{1}{m-1}\left[\sum_{r=1}^{m} Z_r^2 - \frac{1}{m}\left(\sum_{r=1}^{m} Z_r\right)^2\right]. \qquad (1)$$

puis la quantité p définie par :

$$p^2 = 2V_z^* \qquad p = \sqrt{2V_z^*}. \qquad (2)$$

et enfin le rapport $\frac{d}{p}$.

Le tableau 1 donne, en regard des valeurs de $\frac{d}{p}$ le nombre n de paires de prélèvements à effectuer.

Deux cas peuvent se présenter :

1er cas : Le nombre de paires m de l'expérience préliminaire est supérieur à n. Il n'y a pas de prélèvements supplémentaires à effectuer; on calcule :

la moyenne $$\overline{Z} = \frac{1}{m}\sum_{r=1}^{m} Z_r.$$

et la quantité $$\Delta = t\sqrt{\frac{V_z^*}{m}}$$

dans laquelle t désigne la valeur de la variable t de Student au niveau de probabilité 95 %, et pour $\nu = m - 1$ degrés de liberté. Un extrait de cette table est donné dans le tableau 2 ci-après :

TABLEAU 1*.

$\frac{d}{p}$	n**
0,1	650
0,2	163
0,3	72
0,4	42
0,5	28
0,6	20
0,7	16
0,8	13
0,9	10
1,0	9

* Nombres arrondis donnés par la formule : $n = 6{,}50\left(\frac{p}{d}\right)^2$ (voir page 10).
** Le t de Student intervient dans les résultats.

TABLEAU 2.

$\nu = m - 1$	5	6	7	8	9	10	15	19	25	30
t	2,57	2,46	2,37	2,31	2,26	2,23	2,13	2,09	2,06	2,0

On conclut à l'existence d'une erreur systématique si la valeur absolue de $\overline{Z}$ est supérieure à Δ.

L'erreur systématique est comprise, avec une probabilité voisine de 95 %, dans l'intervalle $\overline{Z} - \Delta$, $\overline{Z} + \Delta$.

2° cas : Le nombre de paires m de l'expérience préliminaire est inférieur à n.

On effectue des prélèvements supplémentaires de façon à recueillir au total n paires.

Le test s'effectue comme dans le premier cas, en prenant pour V_z' la nouvelle estimation calculée sur les n paires, pour $\overline{Z}$ la moyenne arithmétique des n paires. On remplace m par n dans l'expression de Δ et on prend pour t la valeur lue dans le tableau 2 avec :

$$\nu = n - 1 \text{ degrés de liberté.}$$

REMARQUES

1° Lorsqu'on se trouve dans le deuxième cas il faudrait, en toute rigueur, avant d'exécuter le test, s'assurer que, compte tenu de la nouvelle valeur de $\frac{d}{p}$, le nombre n de paires de prélèvements est suffisant et s'il n'en est pas ainsi, effectuer de nouveaux prélèvements.

2° Lorsque n est au moins égal à 30 $\left(\frac{d}{p}\text{ inférieur à } 0{,}5\right)$ on peut calculer n en fonction de $\frac{d}{p}$ par la relation :

$$n = 6{,}50 \times \left(\frac{p}{d}\right)^2 \text{ (cette formule est explicitée en 8 — 1).(*)}$$

3° Si on connaît à l'avance une valeur approchée de V_z (donc de p), la formule précédente peut être utilisée pour fixer le nombre de paires de l'expérience préliminaire; on peut aussi utiliser le tableau 1, qui, pour $\frac{d}{p} > 0{,}5$ donne des valeurs de n légèrement plus élevées.

La suite des opérations est inchangée.

(* 6,50 est un nombre arrondi.

6.2 OPÉRATION SUR ÉCHANTILLON

Si pour la raison indiquée plus haut, on ne peut recueillir les prélèvements élémentaires par les deux méthodes *A* et *B* en des emplacements appariés voisins, ce qui sera généralement le cas lorsqu'on emploiera comme méthode de référence la méthode d'échantillonnage sur courroie arrêtée; il faut opérer sur échantillons et remplacer dans l'exposé ci-dessus du test la valeur Z_r de la différence entre valeurs appariées de prélèvements élémentaires par la différence Z_r entre moyennes d'échantillons appariées prélevés sur un même lot de charbon. Ceci fait tout le test s'exécute exactement comme il a été décrit plus haut, en remplaçant le terme de prélèvement élémentaire par celui d'échantillon. Le nombre et la masse des prélèvements élémentaires de chaque échantillon sont déterminés conformément aux prescriptions du Fascicule de documentation NF M 01-004 ce qui donne un renseignement sur la valeur de p et de V_z^*; l'épreuve préalable pour évaluer ces valeurs devient alors généralement inutile.

7. EXEMPLES D'APPLICATION

7.1 1° CAS DES PRÉLÈVEMENTS ÉLÉMENTAIRES

Une certaine méthode d'échantillonnage *A* sur courant en chute libre est suspectée de donner lieu à une erreur systématique de l'ordre de grandeur de 0,5 % de taux de cendres ($d = 0{,}5$); on la compare à une autre méthode *B* d'échantillonnage sur courant en chute libre réputée être exempte d'erreur systématique décelable. Les deux prélèvements élémentaires appariés peuvent être faits côte à côte, on décide donc d'opérer sur prélèvements élémentaires. On n'a aucune idée de ce que peut être la valeur V_z^* ni par conséquent la valeur de p, on décide donc de faire une épreuve préalable avec $m = 20$ paires et le tableau 3 donne les valeurs ci-après exprimées en taux de cendres, qu'on a constatées au cours de cette épreuve :

TABLEAU 3.

N° de paire	Méthode *A*	Méthode *B*	Z_r	$(Z_r)^2$
1	28,0	26,1	+ 1,9	3,61
2	25,4	24,4	+ 1,0	1,0
3	27,3	26,8	+ 0,5	0,25
4	26,8	26,1	+ 0,7	0,49
5	24,5	22,8	+ 1,7	2,89
6	24,6	24,1	+ 0,5	0,25
7	25,6	25,6	+ 0	0
8	26,0	25,3	+ 0,7	0,49
9	27,0	27,7	− 0,7	0,49
		Totaux instantanés	+ 6,3	9,47
10	etc.	etc.	etc.	etc.
11				
...				
20				
			$\Sigma Z_r = 4{,}2$	$\Sigma (Z_r)^2 = 14{,}34$

La formule (1) donne en posant $m = 20$

$$V_z^* = \frac{1}{19}\left(14{,}34 - \frac{1}{20}(4{,}2)^2\right) = 0{,}708 \text{ qui est une estimation } V_z^* \text{ de } V_z.$$

En employant cette estimation pour calculer p par la formule (2) on trouve :

$$p = \sqrt{2 \times 0{,}708} = \sqrt{1{,}416} = 1{,}19$$

la valeur de $\frac{d}{p}$ est donc $\frac{0{,}5}{1{,}19} = 0{,}4201$.

Le tableau 1 montre que le nombre $n = 20$ est insuffisant et il faut l'augmenter; on voit sur le tableau que le nombre à trouver est certainement supérieur à 31, par conséquent n peut être calculé par la formule :

$$n = 6{,}50 \left(\frac{p}{d}\right)^2.$$

En conservant la valeur de p trouvée plus haut, on calcule donc :

$$n = 6{,}50 \left(\frac{1{,}19}{0{,}5}\right)^2 = 38.$$

Il y aurait donc lieu de prélever un nombre supplémentaire de paires égal à $38 - 20 = 18$.

Après prélèvements de ce nombre supplémentaire de paires, le tableau 3 serait poussé jusqu'à la 38e paire; admettons que ce tableau donne une moyenne $\overline{Z} = 0{,}31$ et permette de calculer V_z^* égal à 0,70, c'est avec ce nouveau V_z^* qu'il faut maintenant calculer la valeur de p, qui devient :

$$p = \sqrt{2 \times 0{,}70} = \sqrt{1{,}40} = 1{,}185.$$

La valeur de Δ est donc donnée par la formule

$$\Delta = 2\sqrt{\frac{0{,}70}{38}} = 0{,}2715.$$

Comme $\overline{Z} = 0{,}31$ est supérieur à 0,2715, on conclut, au niveau de confiance de 95 %, que la méthode A est entachée d'une erreur systématique dont la valeur est comprise entre :

$$0{,}31 + 0{,}27 = 0{,}53$$
$$\text{et} \quad 0{,}31 - 0{,}27 = 0{,}04$$

Cette valeur est donc définie d'une façon incertaine en raison de l'écart des limites de confiance.

La nouvelle valeur de $\frac{d}{p}$ résultant de la nouvelle valeur de $p = 1{,}185$ qui est $\frac{0{,}5}{1{,}185} = 0{,}422$ n'entraîne pas une nouvelle augmentation du nombre de paires, car elle est plus grande que la valeur de 0,4201 trouvée précédemment.

7.2 CAS DES ÉCHANTILLONS

Une méthode d'échantillonnage A sur courroie en mouvement suspectée d'être entachée d'une erreur systématique de l'ordre de 1 % de taux de cendres est comparée à une autre méthode B d'échantillonnage sur courant en chute libre réputée exempte d'erreur systématique décelable. Comme les deux prélèvements élémentaires appariés ne peuvent être faits côte à côte sur le courant de charbon, on décide d'opérer sur échantillons. On estime d'autre part connaître dans de bonnes conditions la variance $V_z = 0{,}5$ d'où on déduit :

$$p = \sqrt{2 \times 0{,}5} = 1.$$

On a donc $\frac{d}{p} = 1$ et par conséquent, d'après le tableau 1, on recueillera 9 paires d'échantillons. On établit alors un tableau de différences observées que nous supposeront être le tableau 3 arrêté à la 9e paire. On a donc :

$$\overline{Z} = \frac{\Sigma Z_z}{9} = \frac{6{,}3}{9} = 0{,}70.$$

La valeur de Δ est donc, dans notre cas où la variance $V_z = 0{,}5$ est connue, égale à : $\Delta = 2{,}31\sqrt{\frac{0{,}5}{9}}$, car on a $t = 2{,}31$ pour $\nu = 9 - 1 = 8$ degrés de liberté ; on a donc $\Delta = 0{,}5444$.

Comme $\overline{Z} = 0{,}70$ est supérieur à $\Delta = 0{,}5444$ le test est significatif.

L'erreur systématique, toujours au niveau de confiance de 95 %, est comprise entre :

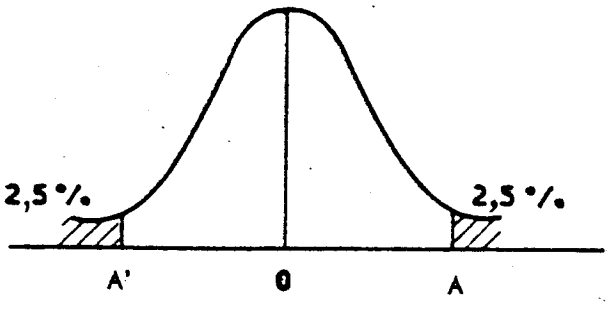
$$0{,}70 + 0{,}54 = 1{,}24$$
$$\text{et} \quad 0{,}70 - 0{,}54 = 0{,}16$$

REMARQUE

Le dernier tableau des résultats du cas des échantillons (les 9 premières paires du tableau 3) présente une particularité qui attire l'attention sur un autre test beaucoup plus rapide, qu'il peut être utile parfois de faire pour se former une impression de la vraisemblance d'une erreur systématique. Ce tableau ne présente qu'un signe moins contre 8 signes plus; s'il n'y avait pas d'erreur systématique, il y aurait la même probabilité a priori de rencontrer un Z_r négatif que celle de retourner pile dans le jeu de pile ou face, c'est-à-dire 50 %. Si on fait 9 épreuves, comme dans le cas du tableau 3, la table de la loi binominale montre que la probabilité de rencontrer une seule fois le signe — sur 9 épreuves, s'il n'y avait pas d'erreur systématique, ne serait que de 1,7 %. De là à conclure qu'il y a une erreur systématique, il n'y a pas loin. Rien que l'examen de ce tableau donne donc déjà une forte présomption d'existence d'une erreur systématique. Le simple examen de la proportion des signes — et + dans le tableau des valeurs de Z_r obtenues est donc toujours à faire, il peut donner des indications intéressantes sur la probabilité d'une erreur systématique et éviter de poursuivre l'analyse.

8 JUSTIFICATION THÉORIQUE DU TEST

8.1 Traitons d'abord le cas, purement théorique, où la variance V_z est connue de façon certaine (dans ce cas il n'y aura pas d'expérience préliminaire pour estimer V_z).



La courbe ci-contre représente la distribution de la moyenne $\overline{Z}$ (moyenne de n valeurs Z_r) dans le cas où il n'y a « pas d'erreur systématique » : c'est une distribution normale de moyenne 0 et de variance $\frac{V_z}{n}$.

L'intervalle d'acceptation de l'hypothèse « pas d'erreur systématique » pour un risque de 5 % d'accepter cette hypothèse quand elle est fausse, est l'intervalle :

$$A'A = 2\,\Delta = 2 \times 1{,}96 \sqrt{\frac{V_z}{n}}$$

(dans la loi normale réduite l'intervalle $\pm$ 1,96 contient une probabilité de 95 %).

On conclut donc à l'existence d'une erreur systématique si :

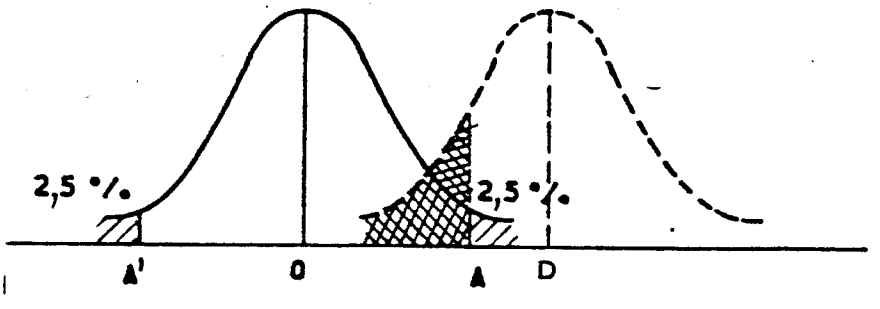
$$|\,\overline{Z}\,| > \Delta = 1{,}96 \sqrt{\frac{V_z}{n}}$$

La quantité définie au paragraphe 6

$$\Delta = t \sqrt{\frac{V^*_z}{n}}$$

prend ici la valeur $1{,}96 \sqrt{\frac{V_z}{n}}$, quel que soit n.

Cherchons quel est le risque de conclure à l'absence d'erreur systématique ($|\,Z\,| < \Delta$) alors que celle-ci à une valeur d donnée.



Dans ce cas la distribution de $\overline{Z}$ est une distribution normale de moyenne d, et de variance $\frac{V_z}{n}$. La figure ci-contre représente (en pointillé) cette distribution :

$$OA = \Delta = 1{,}96 \sqrt{\frac{V_z}{n}}$$

$$OD = d.$$

Le risque cherché est représenté par l'aire doublement hachurée de cette courbe (probabilité de ne pas déceler une « erreur systématique » alors que cette erreur est égale à d). — Il est égal à 5 % si l'on a :

$$AD = 1{,}64\sqrt{\frac{V_z}{n}}.$$

(dans la loi normale réduite, l'intervalle $\pm$ 1,64 contient une probabilité de 90 %) c'est-à-dire :

$$d = OA + AD = 1{,}96\sqrt{\frac{V_z}{n}} + 1{,}64\sqrt{\frac{V_z}{n}} = 3{,}60\sqrt{\frac{V_z}{n}}.$$

d'où l'on tire, en posant d'autre part $p^2 = 2V_z$

$$\frac{d}{p} \approx \frac{3{,}60}{\sqrt{2n}} \quad \text{ou} \quad n = 6{,}50 \times \left(\frac{p}{d}\right)^2.$$

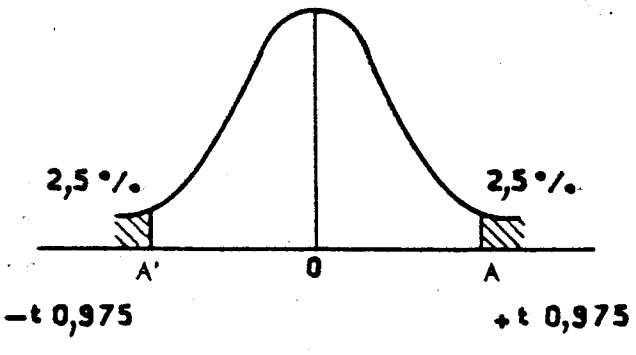
Si donc V_z est connu, l'expression précédente donne immédiatement le nombre n de paires de prélèvements à faire pour

— d'une part effectuer le test de signification

$$\left(\text{comparaison de } \overline{Z} \text{ à } 1{,}96\sqrt{\frac{V_z}{n}}\right),$$

— d'autre part, être sûr (à 95 %) que, quel que soit le résultat de ce test, un écart systématique au moins égal à d n'a pas pu être ignoré).

1.2 Supposons maintenant que la variance V_z est inconnue, et qu'elle est estimée (V_z^*) dans une expérience préliminaire sur m paires.



La distribution de la quantité $\dfrac{\overline{Z}}{\sqrt{\dfrac{V_z^*}{m}}}$ (figure ci-contre) est une distribution de Student à $\nu = m - 1$ degrés de liberté. L'intervalle d'acceptation de l'hypothèse « pas d'erreur systématique » au risque de 5 % est l'intervalle $A\,A' = 2\ t_{0,975}(m - 1)$ $t_{0,975}(m - 1)$ étant la valeur de la variable de Student à $m - 1$ degré de liberté qui a une probabilité de 2,5 % d'être dépassée (l'intervalle $\pm\ t_{0,975}$ contient une probabilité de 95 %).

Cette valeur est lue dans la colonne $V = m - 1$ du tableau 2.

On conclura donc à l'existence d'une erreur systématique

si :
$$\frac{|\overline{Z}|}{\sqrt{\dfrac{V_z^*}{m}}} > t_{0,975}(m - 1)$$

soit : $Z > \Delta$

avec
$$\Delta = t\sqrt{\frac{V_z^*}{m}} \ (t \text{ représentant } t_{0,975}(m - 1).$$

Cherchons la relation qui doit être satisfaite pour que la probabilité de conclure à l'absence d'erreur systématique ($|\overline{Z}| < \Delta$) alors que celle-ci a une valeur donnée d, soit de 5 %.

La quantité qui suit la loi de t à $\nu = m - 1$ degré de liberté est alors :

$$\frac{\overline{Z} - d}{\sqrt{\dfrac{V_z^*}{m}}}$$

La relation cherchée s'obtient de la même façon que lorsque la variance V_z est connue, les distances :

$$OA = 1{,}96\sqrt{\frac{V_z}{n}} \quad \text{et} \quad AD = 1{,}64\sqrt{\frac{V_z}{n}}$$

devenant respectivement :

$$OA = t_{0{,}975}(m-1)\sqrt{\frac{V_z^*}{m}} \qquad AD = t_{0{,}950}(m-1)\sqrt{\frac{V_z^*}{m}}$$

(dans la loi de Student l'intervalle $\pm\, t_{0{,}950}$ contient une probabilité de 90 %).

On obtient :

$$d = \sqrt{\frac{V_z^*}{m}}\ \left[t_{0{,}975}(m-1) + t_{0{,}950}(m-1)\right]$$

ou en introduisant $p^2 = 2V_z^*$

$$\frac{d}{p} = \frac{1}{\sqrt{2m}}\left[t_{0{,}975}(m-1) + t_{0{,}950}(m-1)\right]$$

Si $\frac{d}{p}$ est supérieur au 2ᵉ membre de cette égalité, le risque est inférieur à 5 % : le nombre de paires m est suffisant.

Si $\frac{d}{p}$ est inférieur au 2ᵉ membre, le risque est supérieur à 5 %.

Il faut effectuer des prélèvements supplémentaires de façon que, sur le total des n paires de prélèvements recueillis, l'égalité :

$$\frac{d}{p} = \frac{1}{\sqrt{2n}}\left[t_{0{,}975}(n-1) + t_{0{,}950}(n-1)\right]$$

soit réalisée de façon aussi approchée que possible.

Le nombre n ne peut pas être calculé de façon certaine. En effet pour tout nombre n, le deuxième membre de l'égalité a une valeur parfaitement déterminée, tandis que le premier membre dépend de p, c'est-à-dire de V_z^* dont la valeur se modifie au fur et à mesure que des prélèvements supplémentaires sont effectués.

On obtiendra une valeur approchée de n (et généralement suffisamment approchée) en conservant la valeur de $\frac{d}{p}$ obtenue dans les m premiers prélèvements, et en cherchant la valeur de n qui satisfait à la relation précédente. C'est de cette manière qu'ont été calculées les valeurs qui figurent dans le tableau 1. Comme on n'obtient qu'une valeur approximative de n il est utile de vérifier, en consultant le tableau 1 avec la nouvelle valeur de $\frac{d}{p}$ que le nombre de prélèvements a bien été suffisant.

Lorsque n dépasse 30, on a $t_{0{,}975} \approx 1{,}96$; $t_{0{,}950} \approx 1{,}64$

et la relation devient : $\frac{d}{p} \approx \frac{3{,}60}{\sqrt{2n}}$ ou $n = \frac{6{,}50}{\left(\frac{d}{p}\right)^2}$.

ÉDITÉ PAR L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), 23, rue Notre-Dame-des-Victoires, PARIS-2e. Tél. 236-95-80. Bureau de vente : 19, rue du 4-Septembre, PARIS-2e. Tél. 742-60-55.

FASCICULE DE DOCUMENTATION

COMBUSTIBLES MINÉRAUX SOLIDES

MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE DES HOUILLES ET LIGNITES DURS COMPLÉMENTS ET JUSTIFICATIONS SCIENTIFIQUES (*)

NF M 01-007

Octobre 1966

SOMMAIRE

		PAGES
1	OBJET	3
2	CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES	3
2.1	Erreurs aléatoires et erreurs systématiques	3
2.2	Échantillonnage simple au hasard et échantillonnage systématique	3
2.3	Terminologie et définitions	4
2.4	Conception générale des considérations théoriques exposées et rappel des principes essentiels de la théorie scientifique de l'échantillonnage	4
3	CALCUL D'APRÈS LES RENSEIGNEMENTS EXPÉRIMENTAUX DU NOMBRE DE PRÉLÈVEMENTS ÉLÉMENTAIRES NÉCESSAIRE	6
3.1	Estimation de la variance du lot échantillonné	6
3.2	Calcul du nombre nécessaire de prélèvements élémentaires	6
4	TYPES DIVERS D'ÉCHANTILLONNAGES	8
5	VÉRIFICATION DE LA FIDÉLITÉ PAR ÉCHANTILLONNAGE SUBDIVISÉ, DANS LE CAS DES LIVRAISONS ISOLÉES ET PAR ÉCHANTILLONNAGE DÉDOUBLÉ, DANS LE CAS DES LIVRAISONS RÉGULIÈRES PAR COURANT DE CHARBON DE TONNAGE IMPORTANT	9
5.1	Échantillonnage subdivisé	9
5.2	Échantillonnage continu	12
5.3	Échantillonnage intermittent	15
6	JUSTIFICATIONS SCIENTIFIQUES DES TESTS DE FIDÉLITÉ EMPLOYÉS AVEC LES ÉCHANTILLONNAGES SUBDIVISÉS ET DÉDOUBLÉS	18
6.1	Utilisation de l'étendue à titre d'indice de la variabilité	18
6.2	Fidélité des indices de variabilité	19
6.3	Échantillonnage subdivisé	20
6.4	Échantillonnage continu par échantillonnage dédoublé	21
6.5	Échantillonnage intermittent par échantillonnage dédoublé	22

Nota : Les articles 1, 2, 4 et 5 sont des compléments de la norme NF M 01-001 qui intéressent tous les lecteurs et sont imprimés en caractères normaux.

Les articles 3 et 6 sont des justifications indispensables pour établir la rigueur scientifique des prescriptions de la norme, mais ne s'adressent qu'à un nombre restreint de lecteurs. Ils sont pour cette raison, imprimés en caractères plus petits.

(*) Voir en page 2 du présent fascicule de documentation.

1517. Hemmerlé, Petit et Cie. 9-66. NF M 01-007 1er TIRAGE 10-66 Reproduction interdite.

1 OBJET

Le présent fascicule de documentation se propose d'exposer des compléments qu'il peut être nécessaire, dans certains cas, d'ajouter aux méthodes décrites dans la norme NF M 01-001 « Combustibles minéraux solides — Méthodes d'échantillonnage des houilles et lignites durs » et de fournir des justifications scientifiques des prescriptions énoncées dans cette norme.

2 CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

2.1 ERREURS ALÉATOIRES ET ERREURS SYSTÉMATIQUES

Les exposés qu'on verra plus loin sont basés, sauf indications contraires, sur la théorie de l'échantillonnage simple au hasard qui ne s'applique qu'aux erreurs aléatoires; il est donc rappelé qu'ils ne tiennent compte de l'existence d'erreurs systématiques que lorsqu'ils le spécifient expressément.

Cela ne signifie pas que ces erreurs systématiques peuvent être considérées comme pratiquement inexistantes, car malheureusement le cas contraire est très fréquent. Un fascicule de documentation spécial est consacré aux méthodes à employer pour les déceler et les évaluer (voir fascicule NF M 01-006 « Méthode permettant de déceler l'existence des erreurs systématiques »). Aucun procédé statistique ne peut les réduire, la seule chose à faire lorsqu'on les a décelées, c'est d'en trouver la cause et de la supprimer.

Les erreurs aléatoires intervenant dans un échantillonnage étant inévitables, les informations fournies par un échantillonnage ne sont jamais certaines : elles sont toujours affectées d'une probabilité d'erreur; cette probabilité d'erreur est le complément à l'unité de ce qu'on appelle le seuil de probabilité qui est admis dans tous les énoncés de la norme être de 95 ‰.

2.2 ÉCHANTILLONNAGE SIMPLE AU HASARD ET ÉCHANTILLONNAGE SYSTÉMATIQUE

Comme il est dit ci-dessus, c'est à la théorie de l'échantillonnage simple au hasard qu'il est fait appel généralement ci-après, comme dans les traités d'échantillonnage, pour justifier les prescriptions de la norme (c'est-à-dire un tirage au hasard des prélèvements élémentaires sur le lot de charbon). En pratique, pour des raisons de plus grande facilité d'application, le mode d'échantillonnage utilisé est l'échantillonnage systématique. Ce fait soulève très souvent l'objection que, dans ces conditions, les justifications scientifiques de la norme ne sont plus valides.

Ce n'est pas exact, car il est démontré par des considérations théoriques et des expériences faciles à faire sur modèles de distribution, que l'échantillonnage systématique donne, pour les distributions susceptibles d'être rencontrées dans les échantillonnages de charbon, des résultats au moins aussi fidèles et, en général plus fidèles que l'échantillonnage simple au hasard, notamment dans le cas fréquent des distributions comportant une tendance, c'est-à-dire celles dont la moyenne varie en fonction du temps ou de l'espace.

La seule précaution à prendre, dans le cas de l'échantillonnage systématique, pour éviter une erreur systématique, c'est de s'efforcer d'éviter, lorsqu'on est en présence d'une distribution qui, d'après les renseignements dont on dispose, possède une tendance pouvant être périodique, d'effectuer les prélèvements élémentaires avec une période pouvant être égale à la période de la tendance de la population ou à un multiple entier de celle-ci.

Lorsque, par conséquent, on a vérifié la fidélité d'un échantillonnage par les théories de l'échantillonnage simple au hasard, on peut être assuré, sauf le cas exceptionnel d'erreur systématique dont il vient d'être parlé, que l'application de l'échantillonnage systématique assurera une fidélité au moins aussi bonne et, dans la grande majorité des cas, meilleure, ce qui fournit une marge de sécurité.

La raison pour laquelle on ne vérifie pas la fidélité au moyen de la théorie de l'échantillonnage systématique est que cette théorie montre qu'on ne peut estimer la fidélité que lorsqu'on possède sur la distribution du lot échantillonné des informations que, dans la pratique, on ne peut généralement recueillir.

2.3 TERMINOLOGIE ET DÉFINITIONS

Tous les termes statistiques employés dans la norme NF M 01-001 et les fascicules de documentation annexés sont conformes aux termes énumérés et définis dans la norme NF X 05-020 : « Termes employés dans l'estimation et le contrôle de la qualité »; elle est complétée par une table alphabétique permettant de retrouver facilement les définitions. Le lecteur est donc prié de se référer à cette norme s'il rencontre des termes dont il ignore le sens.

Un terme qui peut prêter à confusion est celui de « fidélité » dont la valeur numérique s'exprime généralement dans le cas de la norme par un pourcentage, par exemple 1 % de cendres. Cette valeur numérique est d'autant plus **faible** que la fidélité est **meilleure** et réciproquement. Il est donc opportun de qualifier une fidélité de meilleure ou pire et non pas de plus élevée ou plus basse.

2.4 CONCEPTION GÉNÉRALE DES CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES EXPOSÉES ET RAPPEL DES PRINCIPES ESSENTIELS DE LA THÉORIE SCIENTIFIQUE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Comme on l'a vu dans la norme, la façon dont est conçue l'exécution d'un échantillonnage du charbon est la suivante :

2.41 On commence l'échantillonnage sur un lot de charbon en faisant état d'abord de résultats fournis par les enseignements de l'expérience acquise et d'études expérimentales nombreuses et approfondies. Ces résultats sont pris pour base pour évaluer le nombre et la masse des prélèvements élémentaires à adopter en commençant un échantillonnage pour assurer une certaine fidélité pour les charbons réputés les plus difficiles à échantillonner. Dans la très grande majorité des cas, l'échantillonnage exécuté dans ces conditions assurera donc une fidélité au moins aussi bonne que celle de référence et le risque couru sera seulement d'avoir fait un échantillonnage plus long et, par conséquent, plus coûteux qu'il n'était nécessaire, c'est-à-dire ce qu'on appelle un suréchantillonnage.

2.42 C'est ensuite sur l'échantillon recueilli, lui-même, qu'on vérifie expérimentalement la fidélité effectivement obtenue, afin d'en tirer des conclusions pour de futurs échantillonnages à effectuer sur le même charbon. La manière de faire des expériences a été spécialement étudiée pour qu'elles puissent être exécutées par le personnel courant chargé des échantillonnages.

Le nombre des prélèvements élémentaires agit sur la fidélité de l'échantillonnage. La masse des prélèvements élémentaires est fixée en fonction des considérations de granulométrie pour éviter des erreurs systématiques (*).

(*) Cette manière de concevoir l'échantillonnage s'écarte des pratiques antérieurement adoptées. Ces pratiques, lorsqu'elles n'étaient pas purement empiriques et bien incapables, alors, de fournir une évaluation de la fidélité de l'échantillonnage, reposaient sur des formules établies d'après des théories dues à divers auteurs. Ces formules se proposaient de calculer, d'après des observations pouvant être faites directement sur le charbon à échantillonner, ce qu'on appelle l'écart-type de la distribution du caractère à étudier dans le lot. Ce renseignement, lorsqu'il est exact, permet, une fois connu, de calculer le nombre de prélèvements élémentaires nécessaires pour assurer à l'échantillonnage la fidélité de référence et, par conséquent, d'entamer l'échantillonnage avec le nombre convenable de ces prélèvements élémentaires.

Malheureusement l'expérience avait prouvé qu'on obtenait de cette façon des résultats mauvais et l'examen attentif des théories employées a montré qu'elles étaient toutes très contestables. C'est la raison pour laquelle on les a abandonnées.

La théorie de l'échantillonnage simple au hasard qu'on trouve exposée dans divers traités modernes d'échantillonnage (*) est basée sur le tirage au hasard d'un certain nombre d'individus n, parmi les N individus composant le lot et sur l'observation d'un caractère que nous admettrons, dans notre cas, être la moyenne arithmétique du taux de cendres de l'échantillon global constitué des n individus en question. La théorie montre que cette moyenne est une estimation, exempte d'erreur systématique, du taux de cendres du lot.

Les individus considérés dans le cas d'un lot de charbon, comme dans le cas de toute matière en vrac d'ailleurs, sont les N masses égales du charbon en lesquelles on admet, par la pensée, que la totalité du lot pourrait être divisée en ce qu'on appelle **unités élémentaires d'échantillonnage.** Le prélèvement fait au hasard d'un de ces individus par l'échantillonneur est le **prélèvement élémentaire.** C'est donc en réalité la masse recueillie par l'outil de l'échantillonneur qui crée l'unité élémentaire d'échantillonnage, c'est-à-dire l'individu du lot. Chacun de ces individus est porteur d'un taux de cendres et c'est la population formée de ces N taux de cendres qui constitue, au point de vue statistique, la population à échantillonner. La variance du lot est donc la variance de ces N taux. Comme il y a autant de distributions de taux qu'il y a de masses d'unités élémentaires d'échantillonnage, bien que toutes ces distributions aient la même moyenne qui est le taux de cendres du lot, il y a en principe autant de variances de lot qu'il y a de masses de prélèvements élémentaires, ce qui est trop souvent perdu de vue.

La conséquence en est qu'au cours d'un échantillonnage **on ne doit jamais modifier** la masse des prélèvements élémentaires et qu'on ne peut pas tirer de conclusions, au point de vue de la fidélité, d'un premier échantillonnage exécuté avec une certaine masse de prélèvements élémentaires sur un certain charbon, pour un second échantillonnage exécuté sur le même charbon, mais avec une autre masse de prélèvement élémentaire.

Les n prélèvements élémentaires de l'échantillon global constituent eux-mêmes une population d'individus. La moyenne arithmétique de leur taux de cendres est une estimation exempte d'erreur systématique, du taux de cendres du lot, comme il a déjà été dit plus haut. La variance de ces taux de cendres multipliée par $\frac{n}{n-1}$ est une estimation exempte d'erreur systématique de la variance du lot.

Une autre variance qui joue un rôle essentiel pour l'évaluation de la fidélité de l'échantillonnage est ce qu'on appelle **la variance de la moyenne d'échantillon,** appelée quelquefois aussi variance d'échantillonnage, et qui est la variance des moyennes de tous les échantillons distincts de n individus, en nombre C_N^n, susceptibles d'être tirés du lot considéré. La théorie montre que cette variance est égale à la variance du lot divisée par n, le nombre de prélèvements élémentaires de l'échantillon. C'est ce qui montre que la dispersion des moyennes d'échantillon par rapport à la valeur vraie de la moyenne du lot diminue lorsque le nombre n augmente, c'est-à-dire que la fidélité de l'échantillonnage devient meilleure. Lorsqu'on connaît ou qu'on peut estimer la variance du lot (voir article 3 ci-après), on peut en déduire la variance de la moyenne d'un échantillon constitué de n prélèvements élémentaires, et inversement, on peut calculer le nombre de prélèvements élémentaires assurant à l'échantillonnage la fidélité de référence.

Si la distribution du lot obéit à la loi de Laplace-Gauss qu'on désigne habituellement sous le nom de **loi normale,** la distribution des moyennes d'échantillons est aussi une distribution normale. Mais si la distribution du lot n'est pas une distribution normale, ce qui est le cas le plus fréquent, la théorie montre également que la distribution des moyennes d'échantillons converge rapidement vers une distribution normale à mesure que n augmente (théorème dit : « Central » de la statistique mathématique), ce qui est très important pour la pratique de l'échantillonnage et l'évaluation de la fidélité de l'échantillonnage.

(*) Par exemple, W. COCHRAN « Sampling Techniques » et HANSEN, HURWITZ et MADOW (Samplesurvey methods and theory).

3. CALCUL D'APRÈS LES RENSEIGNEMENTS EXPÉRIMENTAUX DU NOMBRE DE PRÉLÈVEMENTS ÉLÉMENTAIRES NÉCESSAIRE

3.1 ESTIMATION DE LA VARIANCE DU LOT ÉCHANTILLONNÉ

La variance elle-même du lot échantillonné n'est pas, dans la très grande majorité des cas, accessible à un calcul exact. On ne peut que l'estimer, soit par une expérience spéciale, ainsi que nous l'admettrons pour l'exposé théorique ci-après, soit par une estimation faite sur l'échantillon recueilli lui-même, ce qui est le cas courant de la pratique.

Admettons qu'on ait recueilli au hasard un nombre n_o de prélèvements élémentaires sur un lot de charbon dont on désire estimer, par un échantillonnage, le taux de cendres. Si on appelle x_i le taux de cendres observé sur le i ème prélèvement élémentaire, l'estimation de la variance de la population, c'est-à-dire du lot en question est donnée par l'expression que démontre la théorie de l'échantillonnage :

$$V'_o = \frac{1}{n_o - 1}\left[\sum_{i=1}^{i=n_o} x_i^2 - \frac{1}{n_o}\left(\sum_{i=1}^{i=n_o} x_i\right)^2\right] \qquad (1)$$

Afin d'obtenir une estimation digne de confiance de V_o, n_o doit être égal ou supérieur à 30 et être de préférence de l'ordre de 100. Il vaut mieux recueillir ces informations sur un certain nombre k de livraisons du charbon considéré que sur une seule. On obtient alors une meilleure estimation de la variance V_o par l'expression :

$$V'_o = \frac{\sum_{j=1}^{j=k} (n_j - 1)\, V_j}{\sum_{j=1}^{j=k} (n_j - b)} \qquad (2)$$

V_j étant la variance estimée d'après la formule (1) sur la j ème livraison et n_j le nombre de prélèvements élémentaires recueillis sur cette j ème livraison. Bien entendu tous ces prélèvements élémentaires doivent être de même masse.

Il y a lieu de bien remarquer que les valeurs des taux de cendres observées sur chaque prélèvement élémentaire sont forcément entachées des erreurs de préparation et d'analyse consécutives à l'observation qu'il faut faire de x_i.

On admettra que l'erreur qui en résulte pour l'estimation de V_o peut être négligée dans les opérations ultérieures, en raison du nombre des prélèvements élémentaires qui interviendront dans l'échantillon global.

Remarque. — On a en fait estimé par V'_o la quatité $V_l + P$, V_l étant la variance du lot et P la variance de préparation et d'analyse, qui est supposée être la même, quelle que soit l'importance de l'échantillon global; la variance d'un échantillon global constitué de n prélèvements élémentaires est :

$$\frac{V_l}{n} + P$$

donc voisine de :

$$\frac{V_l + P}{n} + P \approx \frac{V_o}{n} + P$$

La façon dont on opère lorsqu'on évalue la variance du lot sur l'échantillon prélevé lui-même fait justement l'objet des prescriptions de la norme et de ses compléments.

3.2 CALCUL DU NOMBRE NÉCESSAIRE DE PRÉLÈVEMENTS ÉLÉMENTAIRES

3.21 Échantillonnage simple au hasard

Lorsqu'on recueille, sur le même charbon que celui qui a servi à l'évaluation de V_o, des échantillons composés de n_1 prélèvements élémentaires de même masse que ceux employés lors de l'évaluation de V_o, la variance V_{n1} de la moyenne des échantillons en question est obtenue par la relation générale :

$$V_{n_1} = \frac{V_o}{n_1} + P \qquad (3)$$

qui exprime l'additivité des variances, où P est la variance de préparation et d'analyse de l'échantillon global sur lequel on détermine la valeur de la moyenne d'échantillon.

Pour réaliser une certaine fidélité d'échantillonnage F_1, au seuil de probabilité de 95 %, on doit, d'après la théorie de l'échantillonnage, avoir :

$$2\sqrt{V_{n_1}} = F_1 \quad \text{soit} \quad V_{n_1} = \frac{F_1^2}{4}$$

d'où :

$$n_1 = \frac{4\,V_o}{F_1^2 - 4\,P} \qquad \text{(4) d'après (3)}$$

Si, sur le même charbon et avec la même masse de prélèvement élémentaire, on avait recueilli un échantillon d'effectif n_2 et si on voulait réaliser alors une fidélité F_2, on aurait de même :

$$n_2 = \frac{4\,V_o}{F_2^2 - 4\,P} \qquad \text{(4 bis)}$$

Le rapport des nombres de prélèvements élémentaires dans les deux cas est donc :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{F_1^2 - 4\,P}{F_2^2 - 4\,P} \qquad (5)$$

Dans le cas où on préparerait et analyserait séparément chacun des n_1 prélèvements élémentaires, on aurait, au lieu de l'équation (3), la relation :

$$V_{n_1} = \frac{V_o}{n_1} + \frac{P}{n_1} \qquad (6)$$

Ce qui montre que dans l'équation (4) P devrait alors être divisé par n_1, ce qui diminuerait le nombre de prélèvements élémentaires nécessaire pour obtenir la fidélité F_1.

Il y a lieu de remarquer que, dans la pratique, les valeurs observées sur lesquelles on opère sont toutes entachées des erreurs de préparation et d'analyse et que les variances de moyennes d'échantillons observées sont, par conséquent, ce que nous avons appelé V_{n_1}.

Si, comme on l'admet dans la norme (article 1.3), P ne doit pas dépasser le cinquième de V_{n_1}, on peut se placer dans le cas le plus défavorable en posant $P = \frac{V_{n_1}}{5}$.

D'autre part, on vient de voir plus haut que $V_{n_1} = \frac{F_1^2}{4}$, on peut donc écrire :

$$P = \frac{F_1^2}{4 \times 5} = 0{,}05\ F_1^2 \qquad (7)$$

En portant cette valeur de P dans les équations (4), (4 bis) et (5) on a :

$$n_1 = \frac{4\,V_o}{F_1^2 - \frac{F_1^2}{5}} \qquad (8)$$

$$n_2 = \frac{4\,V_o}{F_2^2 - \frac{F_1^2}{5}} \qquad \text{(8 bis)}$$

d'où

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{4\,F_1^2}{5\,F_2^2 - F_1^2} \qquad \text{(8 ter)}$$

formule indiquée dans la norme (article 4.1) pour le cas où l'on désire une fidélité F_2 au lieu de la fidélité de référence F_1.

Si l'on avait besoin d'évaluer la valeur effective de P, le fascicule de documentation NF M 01-005 « Méthode permettant d'évaluer les erreurs de préparation et d'analyse » donnerait les éléments désirés.

3.22 Échantillonnage subdivisé

La norme a décrit, dans son article **4.21**, la méthode de l'échantillonnage subdivisé. Dans ce cas, les r sous-échantillons obtenus sont préparés et analysés séparément.

La variance de la moyenne d'échantillon déterminée, comme il vient d'être dit, sur les moyennes des r sous-échantillons s'évalue comme il suit, en admettant qu'on connaisse la valeur de V_o pour la variance du lot, comme il a été dit plus haut.

Dans l'équation (3) V_o/n_1 ne change pas, mais P est remplacé par P/r.

En effet, si on considère la variance de la moyenne théorique de chacun des r sous-échantillons due uniquement à la variance de l'erreur aléatoire de prélèvement V_o cette variance est : $\dfrac{V_o}{\frac{n_1}{r}}$, chaque sous-échantillon se composant de $\dfrac{n_1}{r}$ prélèvements élémentaires et la variance de la moyenne observée de chacun des sous-échantillons est :

$$\frac{r\,V_o}{n_1} + P$$

La variance de la moyenne des r sous-échantillons, qui est la variance de la moyenne de l'échantillon, devient alors :

$$V_{n_1} = \frac{r\,V_o}{n_1\,r} + \frac{P}{r} = \frac{V_o}{n_1} + \frac{P}{r} \qquad (9)$$

formule qui remplace alors l'équation (3).

Si on la compare aux équations (3) (analyse sur échantillon global) et (6) correspondant au cas où l'on préparait et analysait séparément les n_1 prélèvements élémentaires, on constate que :

$$P > \frac{P}{r} > \frac{P}{n_1}$$

Par conséquent, l'échantillonnage subdivisé réduit bien le nombre de prélèvements élémentaires nécessaires pour obtenir la fidélité de référence lorsqu'on ne fait qu'une seule préparation et analyse sur l'échantillon global.

Un avantage analogue est une conséquence de la préparation et de l'analyse séparées de n_1 prélèvements élémentaires [cas de l'équation (6)], toutefois moins important que dans le premier cas où, en plus, les frais et le temps passé sont moindres ; l'échantillonnage subdivisé est donc un compromis judicieux, c'est ce qui fait son grand intérêt pour les estimations de fidélité d'échantillons. En remplaçant P par $\dfrac{P}{r}$ dans les équations (4 bis) et (5), on peut en déduire les équations analogues à (8), (8 bis) et (8 ter) pour le cas de l'échantillonnage subdivisé.

4 TYPES DIVERS D'ÉCHANTILLONNAGES

Les échantillonnages des types simple au hasard et systématique ont déjà fait l'objet de remarques à l'article **2.2**. Ces types d'échantillonnages se combinent avec les échantillonnages dits subdivisé et dédoublé, cités dans la norme, qui ont spécialement pour objet de faciliter et de simplifier la vérification de la fidélité de l'échantillonnage. La norme a décrit dans l'article **4.21** la façon de faire cette vérification par l'échantillonnage subdivisé, recommandé pour l'échantillonnage des lots isolés. On verra plus loin comment se fait cette vérification de la fidélité par l'échantillonnage dédoublé. Ce dernier type d'échantillonnage n'est employé que dans les cas d'échantillonnages pratiqués sur des courants importants de charbon de même provenance et de même qualité, défilant de façon continue pendant une certaine période, pouvant être une semaine, un mois ou un trimestre, pendant laquelle l'information demandée à l'échantillonnage est de fournir l'estimation de la moyenne, pendant cette période, d'un caractère que nous admettrons ici être le taux de cendres (cas de livraisons courantes faites à de gros consommateurs comme des centrales électriques ou des usines métallurgiques.)

On divise alors ce courant de charbon en un certain nombre d'unités défilant en se succédant sans interruption pendant la période considérée et dont la définition varie suivant la nature du courant de charbon. Ce peut être, par exemple, le train, la péniche, pour des fournitures faites à un gros consommateur, ou le tonnage brûlé par poste dans une centrale électrique.

Lorsque toutes ces unités successives font chacune l'objet d'un échantillonnage représentatif, on pratique ce que la norme appelle l'échantillonnage **continu** ; lorsque cet échantillonnage représentatif ne porte que sur une certaine proportion des unités qui défilent, on pratique ce que la la norme appelle un échantillonnage **intermittent.** Ce dernier type d'échantillonnage peut être pratiqué, avec avantage, au point de vue des économies de frais d'échantillonnage, sans nuire à la fidélité de l'échantillonnage, lorsque le courant de charbon en cause est de qualité très régulière. On trouvera plus loin l'exposé des modes de vérification de la fidélité à appliquer dans les cas de l'échantillonnage continu et de l'échantillonnage intermittent.

Dans ces cas les échantillonnages des unités effectivement échantillonnées sont effectués avec les nombres et masses de prélèvements élémentaires prescrits par la norme pour la nature et la granulométrie du charbon considéré et suivant les modalités d'exécution également indiquées par la norme.

Il est intéressant de savoir, pour des examens statistiques éventuels auxquels on voudrait procéder dans certaines circonstances particulières, qu'au point de vue de la théorie générale de l'échantillonnage, l'échantillonnage continu est un échantillonnage **stratifié** et l'échantillonnage intermittent un échantillonnage **en grappes à deux degrés** ; on peut ainsi se reporter rapidement dans les traités d'échantillonnage aux expressions spéciales de variance qu'il y a lieu d'appliquer dans ces cas. C'est ainsi qu'on verra apparaître plus loin dans la justification de la vérification de la fidélité de l'échantillonnage intermittent une expression qui est relative à l'échantillonnage en grappes à deux degrés.

5 VÉRIFICATION DE LA FIDÉLITÉ PAR ÉCHANTILLONNAGE SUBDIVISÉ DANS LE CAS DES LIVRAISONS ISOLÉES ET PAR ÉCHANTILLONNAGE DÉDOUBLÉ DANS LE CAS DES LIVRAISONS RÉGULIÈRES PAR COURANT DE CHARBON DE TONNAGE IMPORTANT

5.1 ÉCHANTILLONNAGE SUBDIVISÉ

Ce type d'échantillonnage a déjà fait l'objet d'un exposé dans la norme (article **4.21**). Il n'y a donc ici qu'à compléter cet exposé sur certains points et à donner un exemple pratique d'application. La justification du mode de vérification de la fidélité fait l'objet d'un chapitre ultérieur.

5.11 Le tableau I ci-dessous donne un modèle d'enregistrement des résultats d'un échantillonnage subdivisé :

TABLEAU I

Enregistrement des résultats d'un échantillonnage subdivisé

Nos des sous-échantillons	Résultats des sous-échantillons	Carrés des résultats des sous-échantillons
1	15,3	234,09
2	17,1	292,41
3	16,5	272,25
4	17,2	295,84
5	15,8	249,64
6	16,4	268,96
TOTAUX :	$M = 98,3$	$G = 1\,613,19$

Moyenne $\frac{M}{6} = 16,4$

Étendue $W = 17,2 - 15,3 = 1,9$

Somme $M = 98,3$

Somme des carrés $G = 1\,613,19$

5.12 La norme indique la formule $\pm\ 0{,}50 \sqrt{G - \frac{M^2}{6}}$ (article **4.21**) pour estimer la valeur numérique de la fidélité obtenue.

Cette formule s'établit comme suit :

La variance des résultats des r sous-échantillons est égale à $\frac{1}{r}\left(G - \frac{M^2}{r}\right)$. C'est la formule classique du calcul d'une variance.

L'estimation de la variance des résultats de toutes les combinaisons possibles de r sous-échantillons tirés du lot est donc

$$\frac{1}{r} \times \frac{r}{r-1}\left(G - \frac{M^2}{r}\right) = \frac{1}{r-1}\left(G - \frac{M^2}{r}\right)$$

L'estimation de la variance de la moyenne des résultats de toutes les combinaisons est :

$$\frac{1}{r(r-1)}\left(G - \frac{M^2}{r}\right)$$

Son écart-type est donc $\sqrt{\frac{1}{r(r-1)}\left(G - \frac{M^2}{r}\right)}$ et l'expression numérique de la fidélité de l'échantillonnage est alors donnée par : $\pm\ t \sqrt{\frac{1}{r(r-1)}\left(G - \frac{M^2}{r}\right)}$

où t est égal au t de la loi de Student au seuil de probabilité de 95 % pour $r - 1$ degré de liberté qui pour $r = 6$ est égal à 2,57. Si on fait le calcul dans la formule ci-dessus on trouve

$$\pm\ 0{,}469 \sqrt{G - \frac{M^2}{6}}$$

qui a été arrondie à $0{,}50 \sqrt{G - \frac{M^2}{6}}$ ce qui assure une marge de sécurité.

Contrairement à ce que pourraient faire croire les formules ci-dessus, si l'on fait varier le nombre r de sous-échantillons sans modifier le nombre n_1 de prélèvements élémentaires qui ont servi à les constituer, l'équation (9) :

$$V_{n_1} = \frac{V_o}{n_1} + \frac{P}{r}$$

montre que le changement de la fidélité ne provient pas d'une modification de la variance de la population V_o, le terme $\frac{V_o}{n_1}$ restant inchangé, mais d'une modification des valeurs de P et de r, laquelle entraine un changement du t de Student qui dépend du nombre de degrés de liberté (égal à $r - 1$).

5.13 L'échantillonnage subdivisé peut, dans certains cas, non prévus dans la norme mais qu'on peut cependant parfois rencontrer, devoir être pratiqué avec un nombre r de sous-échantillons supérieur à 6.

Les limites W_B et W_H se calculent alors avec les formules respectives :

$$W_B = g_1 F \text{ (*)} \qquad W_H = g_2 F \text{ (*)}$$

dans lesquelles g_1 et g_2 sont tirés du tableau II suivant.

TABLEAU II

Valeurs de g_1 et g_2

r	6	7	8	9	10
g_1	1,3	1,7	2,0	2,3	2,6
g_2	5,3	5,9	6,5	7,0	7,6

et les valeurs de t sont extraites du tableau III suivant :

TABLEAU III

Valeurs du t de Student
(seuil de probabilité 95 %)

Degrés de liberté $= r - 1$	5	6	7	8	9	> 30
t	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2

5.14 **Exemple numérique d'application**

Un navire ayant déchargé des menus non épurés avec un taux de cendres normal annoncé de 16 ‰, on a recueilli 6 sous-échantillons de 64 prélèvements élémentaires chacun, soit au total 384 prélèvements élémentaires. La fidélité désirée était de ± 0,5 % de taux de cendres. Les résultats obtenus furent ceux du tableau I, page 9. Les limites W_B et W_H furent respectivement :

$$W_B = 0{,}65 \qquad W_H = 2{,}65$$

L'étendue W étant de 1,9 elle se place entre 0,65 et 2,65, on peut donc en conclure que l'échantillon a été recueilli avec la fidélité désirée de ± 0,5 %.

(*) Ainsi qu'il est dit dans la norme NF M 01-001 (4.21) dont l'article 5.13 ci-dessus constitue un complément, W_B et W_H sont les limites respectivement inférieure et supérieure de l'étendue W, différence en valeur absolue entre les résultats le plus haut et le plus bas des sous-échantillons. F est la fidélité désirée.

D'autre part on peut évaluer la valeur effective de la fidélité obtenue au moyen de la formule :

$$\pm\ 0{,}50\sqrt{G-\frac{M^2}{6}} \quad \text{qui donne alors} \quad \pm\ 0{,}50\sqrt{1\,613{,}19-\frac{(98{,}3)^2}{6}} = \pm\ 0{,}83$$

chiffre plus élevé que ± 0,5 ; une partie de l'excédent est due à l'application du coefficient de 0,50 au lieu de 0,469 réel, le reste est dû au fait que les valeurs calculées en statistique ne sont jamais que des valeurs probables. Dans le cas actuel des tests plus raffinés montrent que les chiffres 0,5 et 0,83 ne sont pas significativement différents (*).

5.2 ÉCHANTILLONNAGE CONTINU

5.21 Le type d'échantillonnage employé dans ce cas est l'échantillonnage dédoublé, c'est-à-dire un échantillonnage subdivisé réduit à deux sous-échantillons qui sont préparés et analysés séparément.

L'échantillonnage de chaque unité fournit donc deux résultats.

5.22 On répète cet échantillonnage sur 10 unités successives, ce qui donne donc 10 paires de résultats. On détermine sur chacune de ces paires la différence en valeur absolue des deux résultats, ce qui donne 10 différences d dont on calcule la moyenne $\bar{d}$.

5.23 Cette moyenne $\bar{d}$ est comparée à une valeur de référence D qui serait à prévoir, si la fidélité désirée était réalisée et qui est extraite du tableau IV suivant.

TABLEAU IV
Échantillonnage continu — Valeurs de D

Fidélité désirée	Nombre d'unités n pour lequel la fidélité indiquée ci-contre est nécessaire										
	1	2	3	4	5	10	15	20	25	30	35
± 0,25	0,20	0,28	0,35	0,40	0,45	0,63	0,77	0,89	1,0	1,1	1,4
± 0,50	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1,3	1,5	1,8	2,0	2,2	2,8
± 0,75	0,6	0,8	1,0	1,2	1,3	1,9	2,3	2,7	3,0	3,3	4,2
± 1,00	0,8	1,1	1,4	1,6	1,8	2,5	3,1	3,6	4,0	4,4	5,6
± 1,50	1,2	1,7	2,1	2,4	2,7	3,8	4,6	5,4	6,0	6,6	8,5
± 2,00	1,6	2,3	2,8	3,2	3,6	5,0	6,2	7,1	8,0	8,8	11,3

et on calcule le rapport $\frac{D}{\bar{d}}$

(*) **Test d'hypothèse**

Dans le cas de l'étendue W, on fait un test d'hypothèse $F = 0{,}5$; d'où $W_B = 0{,}65$ et $W_H = 2{,}65$; la valeur trouvée $W = 1{,}9$ permet d'accepter cette hypothèse avec un risque de 5 %, ce qui veut dire que lorsque $F = 0{,}5$ il n'arrivera que 5 fois sur 100 que l'on sera conduit à conclure $F \neq 0{,}5$. Cependant si l'on avait testé l'hypothèse $F = 0{,}83$ (correspondant à $W_B = 1{,}08$, $W_H = 4{,}40$) cette hypothèse aurait également été acceptée. Toute hypothèse correspondant à une valeur de F comprise entre $F_B = \frac{1{,}9}{5{,}3} = 0{,}4$, $F_H = \frac{1{,}9}{1{,}3} = 1{,}4$ est également acceptée (intervalle comprenant en particulier 0,5 et 0,83).

Dans le cas du calcul $\pm\ 0{,}5\sqrt{G-\frac{M^2}{6}}$ on fait une estimation par intervalle à 95 % de F.

5.24 Si ce rapport est supérieur à 2,0 on admet qu'on a recueilli un nombre trop grand de prélèvements élémentaires.

5.25 Si ce rapport se place entre 2,0 et 0,67 on admet que le nombre des prélèvements élémentaires est correct.

5.26 Si ce rapport est inférieur à 0,67 on admet que le nombre des prélèvements élémentaires est trop faible.

5.27 On procède alors, lorsqu'il y a lieu, à l'ajustement du nombre de prélèvements élémentaires comme il suit :

Si on a recueilli un nombre trop grand ou trop petit de prélèvements élémentaires, ajuster ce nombre conformément au tableau V ci-après.

TABLEAU V

Échantillonnage continu — Ajustement du nombre de prélèvements élémentaires.

$\frac{D}{d} > 2,0$		$\frac{D}{d} < 0,67$	
$\frac{D}{d}$	Diminuer le nombre de prélèvements élémentaires de	$\frac{D}{d}$	Augmenter le nombre de prélèvements élémentaires de
2 à 2,6	33 %	0,67 à 0,50	50 %
> 2,6	50 %	< 0,50	100 %

5.28 Le nouveau nombre de prélèvements élémentaires étant ainsi calculé ou n'ayant pas été modifié (cas **5.25**) faire une nouvelle série d'échantillonnages dédoublés sur 10 unités successives nouvelles et opérer comme il vient d'être dit pour le premier jeu de 10 unités. Si ce second jeu, dans le cas où le premier jeu de 10 prélèvements élémentaires correspondait au cas **5.25** ; correspond au cas **5.25**, l'échantillonnage pourra ensuite être poursuivi sous une forme dédoublée (voir plus loin).

Si le premier jeu avait nécessité un ajustement des prélèvements élémentaires pour le second jeu, poursuivre l'échantillonnage dédoublé sur des jeux successifs de 10 unités en ajustant chaque fois successivement le nombre des prélèvements élémentaires, comme l'indique le tableau V jusqu'à ce que deux jeux successifs correspondent au cas **5.25**.

A partir de ce moment, l'échantillonnage pourra se poursuivre sous une forme non dédoublée et l'échantillonnage dédoublé pourra n'être repris qu'à titre de vérification sur 10 unités qui pourront être successives ou n'être choisies, par exemple, toutes les cinq unités. Si cette vérification de la fidélité exécutée sur ce jeu de 10 unités décelait la nécessité d'un ajustage du nombre de prélèvements élémentaires, il serait nécessaire de refaire un ajustement successif de ce nombre de la façon déjà indiquée.

5.29 **Remarques**

1°) Il peut arriver que, parmi les résultats observés sur les sous-échantillons, on constate que l'un d'eux est en désaccord flagrant avec les autres résultats observés sur le même charbon. On peut donc suspecter qu'une faute à été commise dans le mode opératoire appliqué pour déterminer ce résultat. On peut employer l'épreuve suivante pour décider si, oui ou non, ce résultat peut être considéré comme aberrant et être rejeté.

Si la différence entre la paire de résultats à laquelle appartient le résultat suspect est supérieure à 3,5 fois la différence moyenne $\overline{d}$ obtenue en excluant la différence anormale du calcul de la moyenne, rejeter la différence considérée et prélever sur une nouvelle unité une nouvelle paire de sous-échantillons, par échantillonnage dédoublé, qui remplacera dans le calcul la paire rejetée.

2°) On peut vouloir utiliser le procédé de l'échantillonnage dédoublé pour d'autres valeurs numériques de fidélité désirée que celles figurant dans la première colonne du tableau IV. Les valeurs de D variant proportionnellement à cette valeur numérique, il est facile de trouver la valeur de D convenant au cas considéré.

3°) Il est commode d'enregistrer les résultats observés sur chaque paire de sous échantillons comme l'indique le tableau VI.

TABLEAU VI

Enregistrement des résultats d'un échantillonnage dédoublé effectué sur 10 unités — taux de cendres en pourcentage

Numéros d'échantillon	Valeurs observées sur les deux sous-échantillons		Valeurs de la moyenne d'échantillons	Différence entre valeurs observées sur les deux sous-échantillons
	maximale	minimale		
1	11,1	10,7	10,9	0,4
2	12,4	12,2	12,3	0,2
3	12,5	12,4	12,4	0,1
4	10,6	10,4	10,5	0,2
5	12,5	11,7	12,1	0,8
6	12,0	11,9	12,0	0,1
7	12,2	12,0	12,1	0,2
8	10,8	10,1	10,4	0,7
9	8,2	8,0	8,1	0,2
10	10,8	10,6	10,7	0,2
totaux :	$P = 113,1$	$Q = 110,0$	$M = 111,5$	$T = 3,1$

$$\text{Moyenne} = \frac{M}{10} = 11,2$$

$$\text{Différence moyenne } \overline{d} = \frac{T}{10} = 0,31$$

Le calcul peut être vérifié facilement car on doit avoir :

$$P - Q = T = 3,1$$

et $$P + Q = 2M = 223,1$$

$$c = 12,4 - 8,1 = 4,3$$ (voir échantillonnage intermittent, article 5.3).

5.210 Exemple numérique d'application

Un charbon est en cours de réception à une usine fonctionnant huit heures par jour ouvrable, des bilans calorifiques doivent y être établis chaque mois et le taux de cendres moyen sur cette période est demandé à une fidélité de ± 0,5 %. L'unité adoptée est la tonne de charbon allant au foyer pour chaque poste de huit heures. On recueille sur chaque unité un échantillon dédoublé et au bout de 10 postes, la différence moyenne $\overline{d}$ est égale à 0,48.

On voit dans le tableau IV que pour la fidélité de ± 0,5 % et 25 unités (25 postes de huit heures par mois) la valeur de $D = 2,0$. La valeur de $\frac{D}{\bar{d}}$ est donc égale à 4,2, valeur supérieure à 2,0; on a donc recueilli un trop grand nombre de prélèvements élémentaires.

Conformément au tableau V on réduit ce nombre de 50 % et on opère avec ce nouveau nombre de prélèvements élémentaires pour poursuivre l'échantillonnage dédoublé sur un jeu de dix unités nouvelles. On constate que sur deux jeux successifs de dix unités, on trouve que $\bar{d}$ a les valeurs respectives de 1,2 et 2,2 correspondant aux valeurs de $\frac{D}{\bar{d}}$ de 1,7 et 0,9 toutes deux comprises entre 0,67 et 2,0. On continue donc l'échantillonnage avec ce nombre de prélèvements élémentaires et on décide de faire une vérification en faisant un échantillonnage dédoublé à raison de un poste par semaine seulement.

5.3 ÉCHANTILLONNAGE INTERMITTENT

5.31 Conception générale de l'échantillonnage intermittent

Dans le cas de cet échantillonnage, destiné à permettre de réaliser des économies de frais d'échantillonnage sur des charbons qu'on sait suffisamment réguliers, la fidélité dépend de la proportion entre les unités échantillonnées au cours de la période et le nombre total d'unités de la période et du nombre de prélèvements élémentaires recueillis sur chaque unité échantillonnée.

Si donc il y a une forte variance entre moyennes d'unités, il n'y a pas d'intérêt à recueillir un grand nombre de prélèvements élémentaires sur chaque unité, c'est-à-dire à obtenir une estimation de la moyenne d'unité avec une très bonne fidélité.

On vérifie donc d'abord que le nombre d'unités échantillonnées est suffisant pour pouvoir obtenir la fidélité désirée et, ensuite, que le nombre de prélèvements élémentaires recueillis sur chaque unité est suffisant. Ces deux facteurs sont donc vérifiés séparément et un ajustement est fait sur chacun d'eux.

5.32 Vérification de la fidélité

5.321 On recueille des échantillons dédoublés sur chacune des dix unités échantillonnées, on détermine la différence moyenne $\bar{d}$ entre les dix paires de valeurs de sous échantillons comme dans le cas de l'échantillonnage continu, mais on détermine en plus une quantité c dite **étendue**, qui est la différence en valeur absolue entre la plus élevée et la plus basse des moyennes des dix échantillons (voir tableau VI où $c = 12,4 - 8,1 = 4,3$).

5.322 On vérifie d'abord la proportion d'unités échantillonnées et, à cet effet, on compare l'étendue c à une valeur de référence C calculée au moyen de l'expression $C = \alpha F$, F étant la fidélité désirée et α un coefficient extrait du tableau VII ci-dessous; on calcule le rapport $\frac{C}{c}$

TABLEAU VII

Valeurs de α

Proportion des unités échantillonnées	Nombre d'échantillons compris dans la moyenne de la période considérée										
	1	2	3	4	5	10	15	20	25	30	50
0,05	1,5	2,2	2,7	3,1	3,4	4,9	6,0	6,9	7,7	8,4	10,9
0,10	1,6	2,3	2,8	3,2	3,6	5,1	6,2	7,2	8,0	8,8	11,4
0,30	1,8	2,5	3,1	3,6	4,0	5,6	6,9	8,0	8,9	9,8	12,6
0,50	2,0	2,8	3,5	4,0	4,5	6,4	7,8	9,0	10,1	11,0	14,2
0,60	2,2	3,1	3,8	4,4	4,9	6,9	8,4	9,7	10,9	11,9	15,4
0,70	2,4	3,4	4,1	4,8	5,3	7,5	9,2	10,7	11,9	13,1	16,9
0,80	2,7	3,8	4,6	5,3	6,0	8,4	10,3	11,9	13,3	14,6	18,8
0,90	3,1	4,4	5,3	6,2	6,9	9,7	11,9	13,8	15,4	16,9	21,8

5.323 Si ce rapport est supérieur à 1,8 on admet que l'échantillonnage qu'on avait adopté comprend un trop grand nombre d'unités.

5.324 Si ce rapport se place entre 1,8 et 0,6 on admet que l'échantillonnage qu'on avait adopté comprend un nombre d'unités correct.

5.325 Si ce rapport est inférieur à 0,6 on admet que l'échantillonnage qu'on avait adopté comprend un trop petit nombre d'untiés.

5.326 On procède à l'ajustement du nombre d'unités à échantillonner comme il suit :

Si l'échantillonnage adopté comprend un nombre considéré comme correct, on passe à la vérification du nombre de prélèvements élémentaires recueillis sur chaque unité, comme il est dit plus loin.

Si l'échantillonnage adopté comprend un nombre trop grand ou trop faible d'unités, on ajuste la proportion d'unités échantillonnées, c'est-à-dire ce qu'on appelle la fréquence d'échantillonnage, conformément à la règle suivante :

Si $\frac{C}{c} > 1{,}8$ diminuer le nombre d'unités échantillonnées d'un tiers,

Si $\frac{C}{c} < 0{,}6$ augmenter ce nombre de moitié.

5.327 Si cet ajustement indique que toutes les unités doivent être échantillonnées, adopter le type d'échantillonnage continu. Dans le cas contraire, recommencer le cycle décrit plus haut avec le nombre d'unités échantillonnées corrigé, ce qui revient à modifier la fréquence des unités échantillonnées.

On vérifie ensuite, comme il est dit plus haut, sur les 10 premières unités rencontrées, que la proportion des unités échantillonnées est correcte, c'est-à-dire que le rapport $\frac{C}{c}$ tombe entre 1,8 et 0,6. Naturellement, au cours de cette série d'échantillonnages, on continue à calculer la différence moyenne $\overline{d}$ comme il a été dit plus haut.

5.328 Lorsque le rapport $\frac{c}{d}$ tombe entre les valeurs 1,8 et 0,6, on passe à la vérification du nombre de prélèvements élémentaires de la façon suivante :

La valeur de la différence moyenne $\overline{d}$ étant déjà calculée comme il vient d'être dit, on calcule le rapport $\frac{c}{\overline{d}}$.

5.329 Si ce rapport est supérieur à 9,3 on admet qu'on a recueilli un trop grand nombre de prélèvements élémentaires sur chaque unité.

5.3210 Si ce rapport se place entre 9,3 et 2,3 on admet que le nombre de prélèvements élémentaires est correct.

5.3211 Si ce rapport est inférieur à 2,3 on admet que l'on a recueilli un nombre de prélèvement élémentaires trop faible sur chaque unité.

5.3212 Si on a recueilli un nombre de prélèvements élémentaires trop grand ou trop petit, ajuster le nombre de prélèvements élémentaires conformément au tableau VIII ci-après.

TABLEAU VIII

Échantillon intermittent. Ajustement du nombre de prélèvements élémentaires par unité

$\frac{c}{\bar{d}} > 9{,}3$		$\frac{c}{\bar{d}} < 2{,}3$	
$\frac{c}{\bar{d}}$	Diminuer le nombre de prélèvements élémentaires de	$\frac{c}{\bar{d}}$	Augmenter le nombre de prélèvements élémentaires de
$< 11{,}2$	33 %	$> 1{,}8$	50 %
$\geqslant 11{,}2$	50 %	$\leqslant 1{,}8$	100 %

5.3213 Le nombre de prélèvements élémentaires ayant été ainsi corrigé, ou n'ayant pas été modifié, si le rapport $\frac{c}{\bar{d}}$ était tombé entre 9,3 et 2,3 continuer à effectuer les échantillonnages dédoublés sur des séries de dix unités en vérifiant le nombre de prélèvements élémentaires comme il a été dit précédemment et en corrigeant ce nombre progressivement, si c'est nécessaire, jusqu'à ce que sur deux jeux successifs de dix échantillonnages dédoublés la valeur du rapport $\frac{c}{\bar{d}}$ tombe entre 9,3 et 2,3.

5.3214 L'échantillonnage dédoublé peut ensuite n'être exécuté qu'à titre de vérification comme il a été indiqué pour l'échantillonnage continu.

Même lorsqu'on n'échantillonne plus par échantillonnage dédoublé, il est opportun de calculer l'étendue c sur 10 échantillons successifs et de la comparer avec la valeur de référence C et avec la valeur de $\bar{d}$ calculée sur les 10 derniers échantillons dédoublés recueillis auparavant, afin de vérifier si des variations ne se sont pas produites dans la qualité du charbon. Au cas où cette vérification décèlerait une variation, reprendre l'échantillonnage dédoublé complet, pour ajuster de nouveau la fréquence d'échantillonnage et le nombre des prélèvements élémentaires recueillis sur chaque unité échantillonnée (*).

(*) On peut accélérer et simplifier l'opération comme il suit. A partir du moment où on n'échantillonne plus par échantillonnage dédoublé, établir une liste de tous les résultats d'échantillons successifs et calculer l'étendue c pour chaque groupe de dix échantillons successifs. Pour chacun de ces groupes, comparer cette étendue c dès qu'elle a été calculée à la dernière différence $\bar{d}$ calculée sur les dix échantillons dédoublés recueillis précédemment et avec la valeur de référence C.

Si $\frac{c}{\bar{d}}$ ne se place pas entre les limites de 9,3 et 2,3 ajuster le nombre de prélèvements élémentaires et reprendre l'échantillonnage dédoublé complet jusqu'à ce que deux jeux successifs de 10 échantillons dédoublés donnent des valeurs de $\frac{c}{\bar{d}}$ se plaçant entre 9,3 et 2,3. Si $\frac{c}{\bar{d}}$ est satisfaisant, mais si $\frac{C}{c}$ se place en dehors des limites 1,8 et 0,6, comparer c avec les valeurs précédentes obtenues de c. Si cette valeur de c diffère d'au moins trois fois des précédentes valeurs, il est probable que la variabilité naturelle du charbon a changé. Modifier alors le nombre d'unités échantillonnées, comme il a été indiqué plus haut, jusqu'à ce que ce rapport $\frac{C}{c}$ se place, en utilisant les derniers c calculés sur des groupes de 10 échantillons, entre les limites 1,8 et 0,6.

Si c diffère de moins de trois fois des précédentes valeurs, calculer la moyenne des quelques dernières valeurs obtenues de c et prendre cette moyenne de c pour calculer le rapport $\frac{C}{c}$ et se servir de cette valeur du rapport pour ajuster le nombre des unités échantillonnées. Il n'est donc pas nécessaire en opérant ainsi, lorsque le nombre des prélèvements élémentaires n'a pas besoin d'être modifié, de reprendre l'échantillonnage dédoublé.

Si on a affaire à un charbon très régulier et si on constate au cours de la période d'échantillonnage dédoublé que sur 10 échantillonns dédoublés, l'étendue c est inférieure à 3, il est recommandé de ne pas employer le rapport $\frac{c}{\bar{d}}$ mais de chercher à obtenir, pour chaque échantillon une fidélité fixe de ± 1 %, et d'ajuster le nombre de prélèvements élémentaires en employant le rapport $\frac{D}{\bar{d}}$, comme dans le cas de l'échantillonnage continu avec la valeur de $D = 0{,}8$ (voir tableau IV page 12).

5.3215 **Remarques.** — On peut observer des valeurs d'une différence d ou d'une étendue c différant respectivement beaucoup des autres valeurs de d et c. Pour décider si, oui ou non, ces valeurs extrêmes doivent être considérées comme devant être rejetées, opérer pour la valeur de d comme dans le cas de l'échantillonnage continu.

En ce qui concerne la valeur de c, si cette valeur est réduite à la moitié de sa valeur initiale par l'exclusion d'une seule valeur d'échantillon, rejeter cette valeur et recueillir un nouvel échantillon avant d'analyser les résultats.

5.3216 **Exemple numérique d'application.** Une certaine qualité de charbon était échantillonnée dans une usine une fois par semaine, les unités considérées étaient de 20 tonnes et le tonnage quotidien reçu était en moyenne d'environ 60 tonnes, soit 3 unités, le nombre de prélèvements élémentaires effectué par unité échantillonnée était de 24, on désirait avoir la valeur moyenne trimestrielle du taux de cendres avec une fidélité de $\pm$ 0,5 %.

Les résultats des 10 premiers échantillonnages dédoublés effectués en répartissant l'échantillonnage sur les différents jours de la semaine et les différentes heures de la journée donnèrent les résultats suivants (voir tableau VI, page 14) :

Moyenne d'ensemble	11,2 %
Différence moyenne $\bar{d}$	0,31 %
Etendue c	4,3 %

Au bout de trois mois, c'est-à-dire de treize semaines, on avait recueilli, à raison d'un échantillon par semaine 13 échantillons, et pour quatre-vingt-sept journées de livraisons effectives $87 \times 3 = 261$ unités ; la fréquence d'échantillonnage avait donc été de :

$$\frac{13}{261} = 0{,}049 \text{ soit } 0{,}05.$$

En se reportant au tableau VII (page 15), on voit que pour cette fréquence et le nombre de 15 échantillons pendant la période, chiffre le plus voisin de 13, on trouve $\alpha = 6{,}0$.

La fidélité demandée étant de $\pm$ 0,5, la valeur de C est par conséquent égale à $6 \times 0{,}5 = 3$. Le rapport $\frac{C}{c}$ est donc égal à $\frac{3}{4{,}3} \approx 0{,}7$, ce qui est supérieur à 0,6, la valeur de référence inférieure. Rien n'indique donc que la fréquence d'échantillonnage soit insuffisante, mais en raison de la proximité de la valeur 0,6 de la référence inférieure, il sera opportun de faire une nouvelle vérification sur les 10 échantillons suivants.

En ce qui concerne le nombre de prélèvements élémentaires, on voit que le rapport :

$$\frac{c}{\bar{d}} = \frac{4{,}3}{0{,}31} = 13{,}90$$

est plus grand que la valeur de référence supérieure de 9,3, on en conclut donc qu'on a recueilli un nombre de prélèvements élémentaires trop élevé et qu'on peut le réduire de 50 % (Tableau VIII, page 17), on n'effectuera donc plus que 12 prélèvements élémentaires par unité échantillonnée.

6 JUSTIFICATIONS SCIENTIFIQUES DES TESTS DE FIDÉLITÉ EMPLOYÉS AVEC LES ÉCHANTILLONNAGES SUBDIVISÉS ET DÉDOUBLÉS

6.1 UTILISATION DE L'ÉTENDUE A TITRE D'INDICE DE LA VARIABILITÉ

Ainsi qu'on l'a vu dans l'exposé des vérifications de la fidélité de l'échantillonnage, ces vérifications sont effectuées au moyen de procédés qui ne comportent pas le calcul proprement dit de la variance de la moyenne d'échantillon.

Le procédé statistique employé est un test d'hypothèse se proposant seulement d'évaluer si la valeur obtenue à l'échantillonnage de la fidélité est significativement différente de la fidélité désirée.

Cette façon d'opérer est d'abord préférable à une estimation par le calcul de la fidélité obtenue, car cette estimation est basée sur une estimation d'écart-type qui peut être mauvaise en raison du nombre souvent trop faible des prélèvements élémentaires recueillis.

Elle permet d'autre part, et c'est son très grand avantage, d'organiser, ainsi qu'on l'a vu, des tests de fidélité se bornant à comparer certains indices, dont le calcul est très simplifié, avec des grandeurs repères déterminées une fois pour toutes et figurant dans la norme ou les fascicules de documentation annexés. L'organisation de ces tests est telle qu'ils peuvent être exécutés par du personnel courant.

Cette organisation a été grandement facilitée par l'emploi de l'**étendue** comme indice de la variabilité, au lieu de l'écart-type, comme d'ailleurs c'est devenu l'habitude dans un grand nombre d'échantillonnages industriels, par exemple dans l'industrie des constructions mécaniques. Cette étendue, comme on l'a vu plus haut déjà, est l'écart entre la plus élevée et la plus basse des valeurs observées.

Des études théoriques ont montré que l'étendue moyenne observée W est liée à l'écart-type σ de la distribution, supposée normale, des valeurs observées par la relation

$$W = \frac{\sigma}{a_n} \qquad (10)$$

où a_n est donné par le tableau IX ci-dessous.

TABLEAU IX

Valeurs de a_n et de $\frac{1}{a_n}$

n = nombre de valeurs observées	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a_n	0,886	0,591	0,486	0,430	0,395	0,370	0,351	0,337	0,325
$\frac{1}{a_n}$	1,128	1,692	2,059	2,326	2,534	2,704	2,847	2,970	3,078

Comme on peut admettre que la population considérée est normale dans le cas qui nous occupe, on peut donc estimer l'écart-type au moyen de l'équation (10) lorsqu'on a observé W. Cette estimation ne sera pas exactement la même que celle obtenue par une estimation directe, mais les deux résultats ne seront pas significativement différents.

L'énoncé d'une étendue sans renseignement simultané sur le nombre d'observations effectuées pour l'observer est dénué de toute valeur. Il en est de même d'ailleurs pour les estimations de variance et d'écart-type.

6.2 FIDÉLITÉ DES INDICES DE VARIABILITÉ

Si la vraie valeur d'une variance est σ^2 son estimation σ^{*2}, au seuil de probabilité de 95 %, se placera entre deux valeurs de référence L_H et L_B qui dépendent du nombre de degrés de liberté, lequel est égal à $n - 1$, n étant le nombre d'observations ayant servi à l'estimation; ces limites L_H et L_B sont fournies par le tableau X ci-dessous.

TABLEAU X

Valeurs de L_H et L_B (Variance)

Degrés de liberté $n - 1$	5	6	7	8	9	10	15	20	25	50
Limite supérieure L_H	$2,57\ \sigma^2$	$2,41\ \sigma^2$	$2,29\ \sigma^2$	$2,19\ \sigma^2$	$2,11\ \sigma^2$	$2,05\ \sigma^2$	$1,83\ \sigma^2$	$1,71\ \sigma^2$	$1,63\ \sigma^2$	$1,43\ \sigma^2$
Limite inférieure L_B	$0,17\ \sigma^2$	$0,21\ \sigma^2$	$0,24\ \sigma^2$	$0,27\ \sigma^2$	$0,30\ \sigma^2$	$0,32\ \sigma^2$	$0,42\ \sigma^2$	$0,48\ \sigma^2$	$0,52\ \sigma^2$	$0,64\ \sigma^2$

Par exemple pour un nombre d'observations $n = 10$, c'est-à-dire 9 degrés de liberté, l'estimation de la variance se placera entre $0,30\ \sigma^2$ et $2,10\ \sigma^2$, l'erreur dont elle sera entachée peut donc être de 100 %.

Les limites correspondantes pour l'écart-type sont fournies par le tableau XI ci-dessous.

TABLEAU XI

Valeurs de L'_H et L'_B (écart-type)

Degrés de liberté $n - 1$	5	6	7	8	9	10	15	20	25	50
Limite supérieure L'_H	1,60 σ	1,55 σ	1,51 σ	1,48 σ	1,45 σ	1,43 σ	1,35 σ	1,31 σ	1,28 σ	1,20 σ
Limite inférieure L'_B	0,41 σ	0,46 σ	0,49 σ	0,52 σ	0,55 σ	0,57 σ	0,65 σ	0,69 σ	0,72 σ	0,80 σ

Par exemple pour $n = 10$, c'est-à-dire 9 degrés de liberté, l'estimation de l'écart-type peut se placer entre 0,55 σ et 1,45 σ; l'erreur dont elle est entachée peut donc atteindre 50%.

Ces tableaux montrent que, pour des nombres d'observations faibles, les estimations qu'on peut faire de l'écart-type peuvent être trompeuses ; c'est la raison déjà invoquée précédemment de l'adoption d'un test destiné à permettre d'apprécier si la fidélité obtenue est significativement différente de la fidélité désirée. Le danger est moindre de prendre des décisions erronées ou alternativement contradictoires.

6.3 ÉCHANTILLONNAGE SUBDIVISÉ

Test de fidélité de l'échantillonnage

Si l'on appelle σ_r l'écart-type de la distribution des valeurs observées de sous-échantillons (c'est-à-dire des moyennes de sous-échantillons), composés chacun de $\frac{n_1}{r}$ prélèvements élémentaires, la moyenne des r valeurs de sous-échantillons a pour écart-type $\frac{\sigma_r}{\sqrt{r}}$. Au seuil de probabilité de 95% on doit donc avoir :

$$\frac{2\,\sigma_r}{\sqrt{r}} = F \text{ d'où } \sigma_r = \frac{F\sqrt{r}}{2} \qquad (11)$$

F étant la fidélité désirée.

L'équation (10) vue plus haut montre que l'étendue moyenne W_r correspondant à cet écart-type est $\frac{\sigma_r}{a_n}$, on a donc :

$$W_r = \frac{F\sqrt{r}}{2\,a_n} \qquad (12)$$

où $\frac{1}{a_n}$ est donné par le tableau IX.

On démontre d'une manière générale que si, sur une population normale, on recueille successivement des échantillons composés chacun de r valeurs observées et ayant chacun une certaine étendue, l'étendue W aura une probabilité de 95% de se placer entre des limites respectives $D_H\ W_r$ et $D_B\ W_r$ supérieure et inférieure pour lesquelles D_H et D_B sont donnés par le tableau XII ci-dessous.

TABLEAU XII

Étalement de l'étendue

Nombre de sous-échantillons r	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D_H	2,81	2,17	1,93	1,81	1,72	1,66	1,62	1,58	1,56
D_B	0,04	0,18	0,29	0,37	0,42	0,46	0,50	0,52	0,54

L'équation (12) vue plus haut montre alors que l'étendue des r valeurs de sous-échantillons doit se placer entre

$$\frac{F\sqrt{r}}{2\,a_n}\,D_H \quad \text{et} \quad \frac{F\sqrt{r}}{2\,a_n}\,D_B$$

Dans le cas de $r = 6$ sous-échantillons ces expressions deviennent

$$5{,}3\ F \qquad \text{et} \qquad 1{,}3\ F$$

C'est la base du tableau II (page 11).

6.4 ÉCHANTILLONNAGE CONTINU PAR ÉCHANTILLONNAGE DÉDOUBLÉ

a) L'équation (10) et le tableau IX indiquent que l'écart-type σ est égal dans le cas où il y a seulement deux valeurs observées à 0,886 d, d étant alors l'étendue moyenne des deux valeurs observées, c'est-à-dire la différence moyenne en valeur absolue entre ces deux valeurs.

Si les valeurs observées sont les résultats obtenus sur deux sous-échantillons, l'écart-type σ considéré est l'écart-type de ces résultats. La moyenne d'échantillon qui est la moyenne de deux résultats a donc un écart-type égal à $\sigma/\sqrt{2}$.

Au seuil de probabilité de 95 %, la valeur numérique F de la fidélité de l'échantillon doit donc satisfaire à l'équation :

$F = \pm\,\sigma\sqrt{2}$ conformément à l'équation plus générale (11).

On pourrait donc estimer au moyen de l'étendue moyenne $\overline{d}$ la fidélité obtenue, mais cette étendue moyenne étant calculée sur un nombre toujours relativement faible d'échantillons dédoublés, l'estimation ainsi obtenue pourrait être entachée d'une forte erreur; c'est la raison pour laquelle la préférence est donnée au test.

b) Le tableau IX montre que pour 2 sous-échantillons la moyenne de l'étendue W entre 2 valeurs de sous-échantillons a pour valeur 1,128 σ, σ étant l'écart-type de la distribution des valeurs de sous-échantillons.

D'autre part, σ^2 étant la variance de cette distribution, la variance de la différence affectée de son signe entre deux valeurs de sous-échantillons est $2\,\sigma^2$, mais dans ce cas, la moyenne des différences est nulle, par conséquent $2\,\sigma^2$ est égal à la moyenne des carrés des différences.

Dans le cas que nous considérons, il s'agit de calculer la variance de l'étendue, c'est-à-dire de la différence en valeur absolue. Pour obtenir cette variance il faut donc retrancher de $2\,\sigma^2$ le carré de la moyenne 1,128 σ c'est-à-dire $(1{,}128\ \sigma)^2$.

L'expression de cette variance est donc :

$$\left[2 - (1{,}128)^2\right]\sigma^2 = 0{,}7276\ \sigma^2$$

L'écart-type est égal à :

$$\sigma\sqrt{0{,}7276} = 0{,}8525\ \sigma$$

Si donc, comme on le fait dans le test, on prend une moyenne $\overline{d}$ établie sur 10 étendues de sous-échantillons, l'écart-type de la distribution de $\overline{d}$ sera :

$$\frac{0{,}8525}{\sqrt{10}}\,\sigma = 0{,}27\ \sigma$$

On peut admettre que cette distribution est normale, par conséquent $\overline{d}$ a une probabilité de 95 % de se placer entre :

$$1{,}128\ \sigma + 2 \times 0{,}27\ \sigma \approx 1{,}67\ \sigma \qquad \text{et}$$
$$1{,}128\ \sigma - 2 \times 0{,}27\ \sigma \approx 0{,}59\ \sigma$$

D'autre part, si on appelle D la moyenne de la distribution des $\overline{d}$, on a :

$$D = 1{,}128\ \sigma \approx 1{,}13\ \sigma \qquad \text{d'où} \qquad \sigma = \frac{D}{1{,}13}$$

Les limites 0,59 σ et 1,67 σ ci-dessus peuvent donc s'écrire :

0,52 D et 1,48 D, soit avec une approximation suffisante :

$$\frac{D}{2} \qquad \text{et} \qquad \frac{3\,D}{2}$$

Les rapports $\dfrac{D}{\overline{d}}$ correspondants sont donc 2 et $\dfrac{2}{3}$

d'où les valeurs de référence indiquées dans le test, de 2,0 et 0,67 pour le rapport $\frac{D}{d}$

D'autre part, s'il était demandé d'échantillonner chaque unité avec une fidélité de $\pm$ F, chaque moyenne d'échantillon devrait avoir cette fidélité ; la variance d'une moyenne d'échantillon étant :

$$\frac{\sigma^2}{2}$$

l'écart-type correspondant serait $\frac{\sigma}{\sqrt{2}}$; au seuil de probabilité de 95 %, on devrait donc avoir :

$$\frac{2\sigma}{\sqrt{2}} = F, \text{ c'est-à-dire } F = \sigma\sqrt{2}.$$

Mais ce n'est pas le résultat d'une unité qui est demandé à la fidélité F, c'est la moyenne de m unités ; chaque moyenne d'unité n'est donc demandée qu'à la fidélité $F\sqrt{m}$, d'où

$$\sigma = \frac{F\sqrt{m}}{\sqrt{2}}$$

Comme $D = 1{,}128\ \sigma$ on a donc :

$$D = \frac{1{,}128\ F\sqrt{m}}{\sqrt{2}} = 0{,}80\ F\sqrt{m}$$

C'est avec cette formule que le tableau IV a été établi.

Lorsque $\frac{D}{d}$ se place en dehors de l'intervalle 0,67 et 2,00 vu ci-dessus, le nombre de prélèvements élémentaires doit être modifié. Mais l'estimation d'une variance sur un nombre relativement faible de résultats étant, comme nous l'avons vu, entachée d'une erreur importante, le nombre de prélèvements élémentaires qu'on pourrait calculer d'après cette estimation pourrait être sérieusement erroné. Si on l'adoptait on pourrait dépasser l'effet cherché et provoquer à l'épreuve suivante une décision contradictoire. C'est pourquoi le test prescrit seulement des modifications de nombre de prélèvements élémentaires dans des proportions choisies empiriquement plus faibles.

6.5 ÉCHANTILLONNAGE INTERMITTENT PAR UN ÉCHANTILLONNAGE DÉDOUBLÉ

6.51 Généralités

Au lieu d'échantillonner toutes les unités (par exemple trains) de la période, comme dans l'échantillonnage continu, on n'échantillonne dans le cas d'échantillonnage intermittent qu'un certain nombre de ces unités. Néanmoins, il s'agit toujours d'obtenir une estimation du taux moyen de cendres du charbon compris dans la période sans sacrifier sur la fidélité désirée mais en réalisant des économies importantes.

On est amené alors à considérer, comme on le verra plus loin, dans ce mode d'échantillonnage une variance totale V_T définie par l'expression :

$$V_T = V_U + V_E \qquad (13)$$

dans laquelle :

V_U = variance entre moyennes d'unités

V_E = variance entre moyennes d'échantillons

composés chacun du nombre de prélèvements élémentaires initialement prévu par la norme pour la nature du charbon échantillonné, mais qui peut être modifié au cours du test de fidélité par suite des ajustages éventuels à faire.

Ainsi qu'on l'a vu dans l'article 4 « Types divers d'échantillonnage », ce mode d'échantillonnage ne s'applique qu'à un courant de charbon de qualité régulière, on peut admettre ici que V_E ne variera que très peu d'une unité à l'autre.

On a vu également que, dans ces conditions (article 5.3 « Échantillonnage intermittent »), il n'y a pas intérêt à rechercher un V_E faible, donc à augmenter le nombre de prélèvements élémentaires si V_U est grand. On admet d'après la pratique de cet échantillonnage qu'un rapport satisfaisant est :

$$V_E = \frac{V_U}{5}$$

et c'est ce rapport qui est adopté dans les calculs qu'on verra plus loin.

On voit alors facilement d'après l'équation (13) que l'on a alors les relations :

$$V_U = \frac{5}{6}\ V_T, \quad V_E = \frac{V_T}{6}, \quad V_T = 1{,}2\ V_U$$

INTERNATIONAL STANDARD ISO 1988

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATIO

Hard coal — Sampling

Charbons et lignites durs — Échantillonnage

First edition — 1975-03-01

UDC 662.66 : 620.11

Ref. No. ISO 1988-1975 (

Descriptors : coal, lignite, sampling.

Price based on 90 p

ISO 1988-1975 (E)

FOREWORD

ISO (the International Organization for Standardization) is a worldwide federation of national standards institutes (ISO Member Bodies). The work of developing International Standards is carried out through ISO Technical Committees. Every Member Body interested in a subject for which a Technical Committee has been set up has the right to be represented on that Committee. International organizations, governmental and non-governmental, in liaison with ISO, also take part in the work.

Draft International Standards adopted by the Technical Committees are circulated to the Member Bodies for approval before their acceptance as International Standards by the ISO Council.

International Standard ISO 1988 was drawn up by Technical Committee ISO/TC 27, *Solid mineral fuels*, and circulated to the Member Bodies in June 1971.

It has been approved by the Member Bodies of the following countries :

Austria	India	Switzerland
Belgium	Ireland	Turkey
Canada	Netherlands	United Kingdom
Czechoslovakia	New Zealand	U.S.A.
Denmark	Portugal	Yugoslavia
Egypt, Arab Rep. of	Romania	
Germany	Sweden	

The Member Bodies of the following countries expressed disapproval of the document on technical grounds :

France
South Africa, Rep. of

© International Organization for Standardization, 1975 •

Printed in Switzerland

Published 1975-05-01

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION·МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ·ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATIO

Hard coal — Sampling

AMENDMENT

Foreword (Inside front cover)

The ISO Member Body for France has now withdrawn its disapproval of this International Standard. France should therefore be included in the list of countries whose Member Bodies have approved the document.

CONTENTS

Page

1 Scope and field of application 1

2 Introduction 1

3 Fundamentals of sampling 5

4 Sampling from a stream of coal 9

5 Sampling from wagons 12

6 Sampling from ships 14

7 Sampling from stockpiles 17

8 Sample preparation for determination of total moisture 18

9 Sample preparation for general analysis 21

Annexes

A Sampling equipment 30

B Example of instructions to sampling operators 60

C Methods of checking precision by means of replicate sampling 64

D Methods of checking sampling preparation errors 71

E Method of testing for bias 78

F Theory of calculation of number of increments from experimental data 80

G Theory of replicate sampling 83

H Theory of checking sample preparation errors 89

Published 1975-03-01

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION·МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ·ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISA

Hard coal — Sampling

ERRATA

Foreword (Inside front cover). The ISO Member Body for the Republic of South Africa has now withdrawn its disapproval of this International Standard. The Republic of South Africa should therefore be included in the list of countries whose Member Bodies have approved the document.

Page 5. Sub-clause 3.1.1, 8th and 10th lines : "time" should read "true".

Page 8. Sub-clause 3.5.1, 5th paragraph, last line : delete "It".

Page 21. Sub-clause 9.1.1, 3rd and 4th lines : delete : "in the second stage it is reduced from that size to an intermediate size;".

Page 37. Sub-clause A.8.4, last paragraph : "4 to 5 ml" should read "4 to 5 m".

Page 78. Sub-clause E.8.1, 6th line : "*p*" should read "*A*".

Page 80. Sub-clause F.3.1, 2nd paragraph : the second formula should read as follows :

$$\text{and so} \quad V_0 = n_1\left[V_{n_1} - \left(\frac{n_1 - 1}{n_1}\right)P\right] = n_2\left[V_{n_2} - \left(\frac{n_2 - 1}{n_2}\right)P\right]$$

Page 82. Clause F.4, 10th line : "*p*" should read "*P*".

Equation 12 should read as follows :

$$P = \frac{1}{2q}\sum_{i=1}^{q} p_i^2 \qquad \ldots (12)$$

Page 84. Sub-clause G.2.3 : equation 13 should read as follows :

$$\sigma = Wa_r$$

$$\text{or} \quad W = \sigma / a_r \qquad \ldots (13)$$

Hard coal – Sampling

1 SCOPE AND FIELD OF APPLICATION

This International Standard specifies methods of sampling hard coal, for both routine and special purposes, to provide samples for general analysis and for the determination of total moisture. It also outlines the principles to be taken into consideration when taking the sample and preparing it for analysis.

The principles of this International Standard may also be used for taking samples for the determination of physical characteristics, such as particle size and density, and the determination of rheological properties. For physical characteristics it may be necessary to collect a greater mass of gross sample than the minimum specified, either by increasing the mass of each increment or by taking more increments, and for rheological properties the top size of the prepared laboratory sample may have to be different from that of either the general analysis sample or the total moisture sample (see 2.9).

NOTES

1 The term "hard coal" refers to all coals so defined by the ECE classification (see ISO/R 1213). It may include certain coals known in the French classification as "hard lignites".

2 Attention is drawn to ISO/R 1213, *Vocabulary of terms relating to solid mineral fuels – Part I : Terms relating to coal preparation*, and *Part II : Terms relating to coal sampling and analysis*, the terms and definitions in which apply to this International Standard.

2 INTRODUCTION

2.1 Guide to the reader : Layout

This International Standard is a comprehensive document dealing with all aspects of the sampling of coal and is accordingly lengthy. The following notes are given as a brief guide to the layout.

Clauses 2 and 3 refer to general problems which arise in the sampling of coal and should be studied thoroughly. One of the clauses 4 to 7 – whichever is appropriate depending on the location of the coal – should be followed to obtain detailed instructions for sampling from the particular location. Annex A describes typical items of sampling equipment which may be required.

After reading clause 2, it will be apparent that certain decisions have to be made before sampling can start and an outline of the sort of instructions which may have to be devised for the sampling operator is given in annex B.

Clause 3 gives general principles and describes the procedure of replicate sampling which is used to determine whether the desired sampling precision has been attained. This procedure, once understood, is very simple to operate; the numerical checks on the results obtained are described in annex C and the theory underlying it is explained in annex G.

The whole of the above refers to taking the sample. When the gross sample has been obtained, laboratory samples must be prepared from it and instructions for these procedures are given in clauses 8 and 9. A procedure for checking errors of sample preparation is given in annex D, and the theory underlying this procedure is explained in annex H. If there is any doubt as to whether the sampling method is suitable, annex E should be studied since this gives instructions for testing sampling procedures for bias.

2.2 General procedure for collecting a sample

The object of collecting a sample of coal is to obtain a portion which serves for the determination of the qualities of the coal concerned. Normally coal consists of particles of varied shapes and sizes, which may have different physical and chemical properties. In order that the sample shall represent the coal from which it is taken, it is collected by taking a definite number of portions, known as increments, distributed throughout the whole of the coal being sampled. The term "increment" refers to the quantity of the coal obtained by a single operation of the sampling instrument.

An essential condition of sampling is that the whole bulk of the coal to be sampled should be exposed, so that all parts are equally accessible to the sampling implement and have the same chance of being included in the sample.

Three methods for spacing the increments have been proposed :

a) systematic sampling : increments are spaced evenly in time or in position over the unit;

b) random sampling : the increments are spaced at random in time or in position over the unit;

c) stratified random sampling : the unit is divided by time or quantity into a number of equal strata and one or more increments are taken at random from each stratum.

Systematic sampling would lead to serious bias if there were a periodic variation in quality coinciding with the frequency of taking increments; experience shows that a

strictly periodic variation is unlikely to occur in practice without the knowledge of the technician concerned. The chance of bias arising from such a coincidence is therefore very small.

Stratified random sampling and random sampling are difficult to operate as routine procedures for automatic or manual use; they would give better results only if the periodic variation mentioned above occurred without the knowledge of the technician.

In a few cases random sampling techniques have been accepted but this International Standard is based mainly on the principle of systematic sampling. Care must, therefore, be taken to avoid any possible coincidence between the taking of the increments and a periodic variation of quality.

Bias, i.e. a tendency to obtain results which are persistently too high or persistently too low, occurs very easily during sampling and is difficult to detect; the greatest care should, therefore, be taken to prevent its occurrence. The two main causes of bias are :

a) the selection of increments from an unrepresentative part of the coal being sampled; for example, from only one side of a belt;

b) the collection of increments in such a way that they are not representative of the coal in their immediate vicinity; for example, by using a scoop which is too small to collect the larger pieces of coal.

To avoid bias, it is essential that the dimensions of the sampling equipment and the mass of increment should be in accordance with the maximum dimensions of the coal (see 3.3). If bias is suspected it may be possible to improve the accuracy by changing the shape and/or location of the sampling implement, or by changing to another sampling system, but in practice it has been found that neither accuracy nor precision (see 2.5) can be improved merely by increasing the mass of individual increments above the minimum specified. A change in the precision of sampling may be effected by altering the number of increments, but this will not alter any bias which is inherent in the sampling system.

The most favourable situation, in which the whole of the coal is exposed for sampling, is when it is being conveyed on a belt or similar device so that it passes the sampling point in a stream. If the belt is stopped and a section of adequate length is taken across the whole width of the belt, all the coal particles in this section can be taken so that there will be no bias due to causes a) and b) above. Sampling from a stopped belt is normally the most satisfactory way of ensuring that the sample is free from bias and it is therefore recommended as the most reliable reference method, which should be used for checking other methods.

In many installations it is not possible to stop the belt without considerable interference with the work of the installation and other methods of sampling must be used. The next most satisfactory methods are those by which cross-sections of a moving stream are collected, but it is necessary to ensure that each increment is a representative cross-section. When sampling stationary coal, the essential condition that each part of the coal is equally accessible to the sampling implement is not fulfilled; for example, when coal is sampled in a wagon there is no possibility of the particles in the bottom corners of the wagon being taken. Consequently a distinction is drawn in this International Standard between coal in a stream (whether moving or stopped) and stationary coal.

Experience has shown that satisfactory samples can be taken from stationary material in wagons, ships and even in stockpiles, provided that special precautions are taken to avoid bias. As stationary material tends to be highly segregated the sampling points must be carefully selected and the number of increments collected must be larger than from moving material.

References in this International Standard to stationary coal imply coal which is in a wagon, ship or stockpile. References to a moving stream imply coal which is being handled by a belt or other conveyor; whether the conveyor is moving or not at the time of sampling is of no significance in this definition.

Whatever method of sampling is adopted, careful consideration is required to find a point where unbiased increments can be collected with safety and without undue physical strain. It is frequently desirable to make permanent arrangements such as the provision of a special platform for the safety and convenience of the sampler. Special arrangements are also desirable for the removal of the samples, where they are taken from an exposed point to an enclosed location for further treatment.

If increments are collected manually a trained sampler should be employed and the instructions given to him should be as complete and as simple as possible; in particular, the position of sampling and the times at which increments are taken should be specified and not left to the personal judgement of the sampler (see 2.12). It is for this reason that mechanical sampling is preferable to manual sampling, but it is necessary, in the first place, to check that the sampling machine is unbiased.

2.3 Differences between suppliers and customers

The supplier is always handling the same type or types of coal of which the general characteristics are known; he is, therefore, usually interested in the average characteristics of the coal over a specified period rather than the characteristics of an individual consignment. If a customer's supplies are loaded at random the average analyses over a period may be a better estimate of the quality supplied to him than an analysis taken from an individual consignment.

So far as sampling is concerned a customer does not usually know any more about a coal than its reputed quality and must regard the coal as a single consignment the characteristics of which are not known. If he receives the same type of coal regularly, he may be in a similar position to the supplier — though generally conditions will be somewhat different because the coal may have suffered segregation or mixing by being loaded into wagons, barges or ships.

When coal from the same source is sampled regularly and random errors only are present, the difference between the means of the sample values obtained by supplier and customer should tend towards zero as the number of consignments sampled increases.

2.4 Samples for general analysis and for moisture determination

In some circumstances it is necessary or convenient to collect separate samples[1] for the determination of total moisture and for general analysis. In other circumstances, it is more convenient to take a common sample for both moisture and general analysis; for example, it may be necessary to take a common sample when an automatic sampler is in use, or a separate moisture sample when the coal is very wet.

This International Standard gives figures for the collection of two separate samples, one for ash and one for total moisture. If it is desired to collect a common sample, the mass of sample specified for ash may need to be increased according to the instructions given later.

2.5 "Accuracy" and "Precision"

No method of sampling, sample preparation, or analysis can be perfect, since the true value can never be known exactly. The accuracy of the experimental results obtained from a method of sampling is the closeness with which they agree with the true value. But, as the true value is not known, it is necessary to assess the closeness with which the experimental values agree among themselves. This is known as the precision.

This means that it is not possible to determine the accuracy of a series of determinations, but only their precision. Provided that there is no bias in the method, the precision will be the same as the accuracy. For convenience in this International Standard, the word precision is used hereafter.

2.6 Precision of sampling

This International Standard is based on a reference standard precision for moisture and ash (see 3.1.4).

Experience shows that when a sample is collected which provides this precision for ash, a precision better than this will usually be obtained in the determination of other common characteristics.

In this International Standard it is assumed that when sampling to the reference standard, the variance of sample preparation and analysis will be approximately one-fifth of the total variance and the remaining variance will be due to sampling. Thus, for a coal having an ash of 10 %, a precision of ± 1 % absolute (95 times out of 100) is equivalent to an overall variance of 0,25, arising from a sampling variance of 0,20 and a sample preparation and analysis variance of 0,05.

The characteristics of coal vary considerably, so that a specified sampling procedure will provide different precisions for different coals. For example, the precision obtained by taking a certain number of increments from a uniform product from a single seam will be much better than if the same number of increments were taken from a product of the same average quality, but derived from a number of different seams. In order to ensure that results are not worse than a particular limit of precision, it is therefore necessary to specify the number of increments appropriate to the most variable coals that have to be examined. This means that in the majority of cases the precision obtained will be better than the specified limit. It is strongly recommended that the method of replicate sampling (described in 3.5) should be used to check the sampling precision so that, if necessary, the number of increments can be adjusted to the minimum number needed to give the required precision (see annex F).

2.7 Sample preparation

When the sample or samples have been collected it is usually necessary to prepare from them two laboratory samples, one for the determination of ash and other chemical characteristics, the other for the determination of total moisture.

The object of sample preparation is to treat the samples so that the small sample of coal received in the laboratory for analysis will be representative of the original gross sample. The laboratory general analysis sample should consist of at least 60 g of coal with a top size of not more than 0,2 mm. The mass of the moisture sample depends on the method of moisture determination which is to be used, but will be 300 g or more.

Instructions for the preparation of the moisture sample are given in clause 8 and for the preparation of the general analysis sample in clause 9.

2.8 Treatment of sample

When a separate moisture sample is taken the increments should be placed as quickly as possible in metal or impermeable containers provided with well-fitting lids, which should be replaced after each increment has been inserted. The sample should be kept in a cool place during storage, preferably at a temperature which is not above that of the sample when it was taken.

For a common sample, the same procedure should be followed until the moisture sample has been extracted as described in clause 8.

For an ash sample, the increments may be kept in sacks, but they must be protected from contamination or loss and treated by the methods of clause 9.

A label giving a clear and sufficient description of the sample should be attached to the sample container.

1) In the remainder of this International Standard a sample which is collected for the preparation of the general analysis sample is referred to briefly for convenience as an ash sample and the other sample is referred to as a moisture sample. If a single sample is taken for the determination of ash and moisture, it is referred to as a common sample.

2.9 Physical and other tests

A number of physical tests are frequently carried out on coal, of which the most common are float and sink analysis and size analysis. The results of all physical tests are affected by the size distribution of the coal and, provided special care is taken to avoid breakage, the procedures of this International Standard are applicable to the collection of samples for physical tests. In particular, the minimum mass of increment needed for physical tests will be the same as the minimum mass of increment needed for the determination of ash or moisture content as specified in this International Standard.

For all physical and other tests the total mass of sample required depends on the test involved and will generally be greater than the mass of sample required for ash and moisture. These masses are (or will be) given in the appropriate ISO publications and reference should be made to these to determine the appropriate mass.

For these tests the sample should be collected in accordance with this International Standard, but either the mass of the individual increments or the number of increments should be increased to give the greater sample mass. It is preferable to increase the number of increments rather than the mass of individual increments; but it may be more convenient on some occasions to collect larger increments.

For certain tests, for example, coking or other physical test, it may be necessary to use the coal in its original state, or at sizes other than the 0,2 mm referred to above. In such cases, sub-clause 2.7 is not relevant.

2.10 Report

The sampler should prepare a report stating the number and size of increments, details of the sampling procedure, full details of the coal and the precision adopted. This report should be attached to the sample or otherwise made available to the recipient of the final results.

2.11 Theories of sampling

There are many theories of sampling, some of which have been found to give an adequate explanation of the factors involved in some circumstances, whereas others are satisfactory in other circumstances, but none is satisfactory in all circumstances. For this reason, this International Standard is based primarily on practical experience, including a substantial volume of experimental data collected in several countries. The theoretical basis for the procedures is discussed in the annexes, where the derivation of the empirical formulae is also dealt with.

2.12 Instructions for sampling operators

This International Standard gives methods and principles of sampling which should cover all sampling problems likely to be encountered in international trade. It has been necessary, therefore, to describe a large number of alternative methods, with the result that the document is lengthy and is too complicated to be handed directly to a sampling operator. It is important that the sampling operator should receive instructions which are simple, easily understood and capable of only one interpretation. These instructions, which should preferably be set out in writing, should be prepared by the sampling supervisor from the information given in this International Standard. Instructions should be set out under the headings listed in table 1, which also lists those parts of the document which should be consulted before preparing the instructions for the sampling operator.

Before the sheet of instructions can be prepared, the supervisor himself must have information on the following :

a) for what purpose is the sample required ?

b) what is the estimated maximum size, quality and ash content of the coal ?

c) what analyses are required (for example moisture, ash, physical tests) ?

d) is a separate moisture sample to be taken; or a common sample ?

e) from where is the sample to be taken (from a stream of coal, wagons, ship or stockpile) ?

f) is the coal to be treated as a single consignment or as a regular delivery ?

g) what is the size of the consignment (is it to be sampled as a whole or in 1 000 tonne lots ?) and what information is available on its heterogenity ?

h) is the reference standard of precision adequate, or is a different precision required ?

j) is the precision to be checked by replicate or duplicate sampling ?

Table 1 gives references to the relevant sub-clauses, clauses or annexes of the document required for various methods of sampling.

Examples of suitable instructions are given in annex B.

TABLE 1 — References to information required

Information required	Reference : For sampling from			
	streams	wagons	ships	stockpiles
General considerations	4.1	5.1	6.1	7.1
Collecting the sample	4.3	5.3	6.3	7.3
Sampling equipment	annex A	annex A	annex A	annex A
Mass of increment	3.3	3.3	3.3	3.3
Number of increments	4.2	5.2	6.2	7.2
Treatment of sample	2.8	2.8	2.8	2.8
Preparation for analysis	8 and 9	8 and 9	8 and 9	8 and 9
Precision	3.1	3.1	3.1	3.1
Check on precision	annex C	annex C	annex C	annex C

3 FUNDAMENTALS OF SAMPLING

3.1 Precision

3.1.1 *General*

In this International Standard, all references to precision are related to 95 % probability.

This means that determined values (for example, for ash or moisture) on samples taken from the same coal (i.e. coal of the same quality from a single source) can be expected to lie within the specified limits of precision 95 times out of 100 : in the absence of bias these limits would be spread uniformly about the true value. Conversely, applying these limits to a single value, there is a 95 % probability that the spread includes the true value.

3.1.2 *Precision and number of increments*

The standard of precision selected is to some extent arbitrary since taking more increments will give a better precision. Subject to the limitations discussed below (see 3.2.5), any desired precision may be attained by suitable adjustment of the number of increments.

Nevertheless, it is convenient to select a reference standard of precision to which can be related the number of increments necessary for different types of sampling or different types of coal. The references in 3.2.4 and in clauses 4 to 7 to an "initial number of increments" imply the number of increments required for this reference standard of precision, which is set out in table 2. Instructions are given in 3.2.4 for adjusting the initial number of increments if a different precision is required.

In general, unless there are special reasons to the contrary, the reference standard of precision should be adopted.

3.1.3 *Replicate sampling*

By using the procedure of replicate sampling, it is possible to test the precision obtained by a particular sampling scheme.

In particular, the application of replicate sampling allows adjustments to be made in the number of increments taken. As explained in 2.6, the recommended number of increments is determined by the requirement to attain the reference standard of precision when sampling the most variable coals. With other coals, therefore, this number of increments should give a better precision than is usually required. If repeated consignments of the same coal are being sampled, the application of replicate sampling may enable the initial number of increments to be reduced progressively for successive consignments until the desired precision is attained with the minimum number of increments.

If only a single consignment of a coal is being sampled, not possible to reduce the number of increments in way, but by applying replicate sampling the actual precis obtained can be determined.

3.1.4 *Reference standard of precision*

The reference standard of precision for coals of quantities and all forms of sampling is ± one-tenth of true ash for values up to 20 %[1] ash and ± 2 % absolute higher values. The same standard is used for moistu content. This standard is set out in table 2 and represe the deviation from the true value (ash or moistu corresponding to the sum total of errors arising fr sampling, sample preparation and analysis.

TABLE 2 — Reference standards of precision for sampling

Characteristic	Type of coal	Standard of precision
Ash	Less than 20 % ash	± one-tenth* of the tru ash
	More than 20 % ash	± 2 % absolute**
Moisture	Less than 20 % moisture	± one-tenth* of the tru moisture
	More than 20 % moisture	± 2 % absolute **

* For example, a coal of 15 % ash or moisture should give a resu between 13,5 and 16,5 %.

** For example, a coal of 25 % ash or moisture should give a resu between 23,0 and 27,0 %.

3.1.5 *Other standards of precision*

If a standard of precision other than those in 3.1.4 required, the sampling procedure set out in th International Standard should be followed, but the numb of increments should be adjusted as described in 3.2.4 ar the standard of precision stated. The mass of increme must be neither increased nor reduced. Increase will nc improve the precision and reduction may introduce bias.

3.2 Number of increments

3.2.1 *Principle*

The number of increments to be taken from a consignmen from a single source in order to attain a certain precision i a function of the variability of the coal in the consignmen irrespective of its mass. This variability depends on th amount of segregation present, the size range and whethe the coal is cleaned or uncleaned. The numbers o increments specified in tables 3 and 4 take account of thes differences as well as of differences in the technique o sampling. Moreover, the variability of the coal in larg consignments is usually greater than that in smal consignments and for this reason the recommended numbe of increments for reference standards of precision is applie only to consignments of up to 1 000 tonnes.

1) In this International Standard, all references to ash are on the "dry" basis.

3.2.2 *For reference standard of precision*

The number of increments to be taken to attain the reference standard of precision when sampling from moving streams, wagons, ships and stockpiles for ash and moisture is given in clauses 4 to 7 respectively. For convenience the numbers are also given in tables 3 and 4.

TABLE 3 – Initial number of increments for sampling for ash

Condition of coal	Number of increments : For sampling from			
	conveyors and falling streams	wagons and barges	sea-going ships	stockpiles
Cleaned	16	24	32	32
Uncleaned	32	48	64	64

TABLE 4 – Initial number of increments for sampling for moisture

Condition of coal	Number of increments for all methods of sampling
Unwashed or dry coal; washed graded coal	16
Washed smalls	32

The number of increments given above is the initial number of increments for the standard precision, but it may be adjusted for the mass of the consignment or for a different standard of precision (see 3.2.3 and 3.2.4).

3.2.3 *Larger consignments*

For consignments over 1 000 tonnes, there are two alternative procedures :

a) preferably the consignment should be divided into a number of portions, each of 1 000 tonnes or less, from each of which a separate sample with the specified number of increments is taken;

b) alternatively, one sample only may be taken, but the initial number of increments for the particular case should be multiplied by the following empirical factor :

$$\sqrt{\frac{\text{consignment mass (in tonnes)}}{1\,000}}$$

3.2.4 *Adjustment of increments*

If replicate (or duplicate) sampling is carried out, the initial number of increments may be reduced in accordance with the test so that the desired standard is attained with the minimum number of increments (see 3.5).

3.2.5 *Warning*

In 3.1.2 it is stated that the standard of precision is arbitrary and that any standard, either better or worse than the reference standard, may be obtained by suitable adjustment of the number of increments as indicated in 3.2.4. The adjustments are, however, based on certain assumptions about the behaviour of the coal (see annex F). Deviations from this typical behaviour will not introduce significant errors provided that the precision aimed at is of the same order as the reference standard, but it is generally inadvisable to attempt to attain a precision of numerically less than 0,5 % absolute, particularly with stationary coal. If a better standard is required, it is advisable to attain this by averaging the results of several samples, so that the average results for a week or a month will have the desired "high" precision.

Moreover, to be on the safe side, the initial number of increments should never be reduced below 12, whatever standard of precision is required.

3.3 **Minimum mass of increment**

3.3.1 *Principle*

The minimum mass of increment is defined in such a way that bias should not be incurred. The mass of increment must be such that it is large enough to ensure that the large particles of coal are not excluded, and that the particles are present in the same proportion as in the unit of coal being sampled.

The minimum mass of increment is therefore dependent mainly on the size of the coal being sampled. In general, it is inadvisable to collect increments larger than specified, unless it is unavoidable, as for example when taking sections from a moving or falling stream; the increased mass of sample makes the problem of reducing it to the laboratory sample more difficult. The numbers of increments must not be reduced merely because larger increments have been taken.

3.3.2 *For coals up to 150 mm top size*

1) The minimum mass of increment, P kg, should be determined from the empirical formula : P (kg) = 0,06 D (mm), when D is the nominal upper size[1], except that P should never be less than 0,5 kg.

2) In addition, the following conditions should be satisfied :

a) When sampling from a stopped belt :

The minimum width of the cross-section taken should be 2,5 times the upper size of the coal.

b) When sampling from a moving stream :

the minimum opening of the sampling implement should be 2,5 times the upper size of the coal.

1) The square mesh sieve size such that not more than 5 % of the coal is oversize.

c) When sampling from a wagon, ship or stockpile :

the minimum width of the sampling scoop, or the minimum diameter of the probe used, should be 2,5 times the upper size of the coal.

d) The relevant dimension in a), b) and c) should never be less than 30 mm.

3) Manual sampling of coal of 80 mm or more is recommended only when the coal is stationary.

3.3.3 *For coals over 150 mm top size*

1) The requirements of 3.3.2 (1 to 3) should be satisfied.

2) The minimum mass of increments should be 10 kg.

3) In addition the following procedure should be adopted.[1]

The proportion by mass of the material over 150 mm in the coal should be estimated, or preferably obtained from a size analysis. One method of size analysis is described in 5.4.7. If a suitable screen is not available the sample should be provided with a test ring of 150 mm diameter (see A.4.4 of annex A) to enable him to divide roughly one or more increments into "large" (> 150 mm) and "small" (< 150 mm), which are then weighed.

The initial number of increments required should be read from table 3.

The initial number of increments should be multiplied by the above proportion to give the number of increments for "large" coal (i.e. over 150 mm).

The number of increments for "small" coal (i.e. under 150 mm) is obtained by subtraction.

The increments from the "small" coal (i.e. the coal under 150 mm in size), each of 10 kg, should be taken according to the sampling system in use.

The contribution from the "large" coal is obtained in the following manner. An adequate number of pieces over 150 mm in size should be taken to given much more than the relevant number of 10 kg increments. These should be reduced to a size below 80 mm and mixed, then divided by quartering to a mass equal to the required number of increments times 10 kg.

3.3.4 *Example*

An uncleaned coal has 21 % ash and is to be sampled from a moving stream. According to table 3, 32 increments should be taken. It is estimated that 10 % by mass of the coal consists of lumps above 150 mm. Therefore, 3,2 (say 3) increments are required from pieces above 150 mm and the remainder from coal less than 150 mm : each of the increments should be of 10 kg in accordance with 3.3.3.

Thus 29 increments of 10 kg are collected from the coal less than 150 mm, rejecting the pieces over 150 mm.

At the same time about 30 or more pieces over 150 mm are collected. The mass of 30 such pieces will be about 150 kg. These are crushed by blows at right angles to the bedding planes until all coal is less than 80 mm in size. The coal is thoroughly mixed and then quartered to give a portion of about 30 kg (i.e. 3 increments).

3.3.5 *Sub-division of overweight increments*

When increments consist of the full cross-section of a coal stream, they may be much heavier than the minimum mass required, particularly when an automatic sampler is used, and it is then permissible to add only a given proportion of each increment to the gross sample. Sub-division should be carried out by a suitable sample divider and the increment should preferably be crushed before the division is carried out. It is essential that the same proportion of each increment should be taken and the division should be such that the amount added to the sample is, on average, not less than the minimum mass of increment appropriate to the original size of coal.

The apparatus for division may be coupled automatically to mechanical sampling equipment, but the whole of the processes after collection, including storage, must be enclosed and draught-proof to prevent loss of moisture.

3.4 Organization of sampling schemes

When the precision required for a given quantity of coal has been decided, the number of increments to be collected should be determined as described in 3.2. The mass of each increment should be determined as described in 3.3.

3.4.1 *Single consignment*

If coal is to be sampled from an isolated consignment, the required number of increments, each of the appropriate mass, should be taken from the consignment as described in clause 4, 5, 6 or 7, whichever is relevant. The result should be of the required precision, but if it is desired to confirm this the procedure of replicate sampling described in 3.5 should be applied.

3.4.2 *Regular consignments*

If the coal to be sampled is part of a regular series of deliveries from the same source, the required precision will usually be related to a certain period, for example the weekly mean may be required to a precision of ± 1 in terms of ash percentage. The coal handled during the period is considered to be made up of a number of units of coal, for example a shift's production, a day's production, a wagon load. The units can be fixed at will. When sampling regular consignments from a stream, there are two possible methods of arranging the collection of the increments during the period; they can be collected either continuously

1) This procedure is unsuitable for mechanized sampling.

or intermittently. However, when sampling from wagons, ships or stockpiles a coal which is received regularly, continuous sampling should normally be used.

3.4.3 *Continuous sampling*

In "continuous" sampling every unit is sampled and the same number of increments should be collected from each unit. Thus the number of increments required to give the specified precision should be divided by the total number of units in the period to give the number of increments for each unit. This number of increments, each of the appropriate mass, should be taken from each unit as described in clause 4, 5, 6, or 7, whichever is relevant. The increments from each unit should be pooled and a laboratory sample prepared therefrom, so that one result is obtained for each unit. There are as many sample results for each period as there are units. The average should be of the required precision, but if it is desired to check that the required precision has been attained with the least possible number of increments, it is possible to do so by using the procedure of duplicate sampling described in 3.5.3.

3.4.4 *Intermittent sampling*

It is often convenient to collect increments from some of the units of coal, but not from others. Thus it may be desired to collect samples on, say, 2 days but not on other days in a week. This is called "intermittent" sampling. The same number of increments is taken from every unit that is sampled. The number of units to be sampled should be decided and the total number of increments required should be divided by this number of units to give the number of increments to be taken from each unit sampled. The units to be sampled may be chosen at random; for example, if the sample is to be taken on only 2 days a week, the days for sampling should be varied each week.

The necessary number of increments each of the specified mass should be taken from each selected unit as described in clauses 4 to 7. The increments from each unit are put together and a laboratory sample prepared therefrom so that there is one analysis for each unit sampled. There are therefore as many sample results per period as there are units sampled, but the number of units available is greater because there are some which are not sampled. In this case it is not possible to say that the average of these results will have the required precision until information about the variation between units is available. This can be obtained by following the procedure described in C.3.4 of annex C, preferably in conjunction with duplicate sampling. If the variation between units is too large, it may be necessary to introduce "continuous" sampling to achieve the desired precision.

"Intermittent" sampling cannot be carried out when sampling from ships or stockpiles and in such cases it is improbable that regular sampling can be carried out in any form since it is usually necessary to regard the coal in a ship or in a stockpile as a single consignment. Nevertheless, the conditions of continuous sampling might apply occasionally if coal from a single source were regularly received by ship or by barge.

3.5 **Replicate sampling**

3.5.1 *General*

As explained in 3.4, a check on the precision which has been obtained can be carried out by adopting the procedure of replicate sampling. With this procedure, the same number of increments as usual is collected but successive increments are placed into a number of different sample containers to give a number of replicate sub-samples. From each of these a separate laboratory sub-sample is prepared and a test is carried out on each so that eventually there are a number of different sub-sample values for ash or any other characteristic tested. It will be noted that each replicate sub-sample will be composed of a smaller number of increments than normal.

Replicate sampling cannot be used to test whether bias is absent since if it were present all the results would be equally affected by it. The precision of the sampling as assessed from replicate sampling, therefore, applies only if it has been established that no bias is present. A procedure for testing a sampling procedure for bias is given in annex E.

Unless a large number of sub-samples is considered, there is a large margin of error attached to the calculated precision. Thus it is generally preferable to test whether the desired precision has been attained instead of calculating the precision.

When a coal is regularly sampled at the same point, it is possible to test whether the desired precision has been attained and, if not, to adjust the sampling procedure progressively so as to attain the desired level.

When sampling from a stream of material, it is necessary to make a distinction between "continuous" sampling and "intermittent" sampling (see 3.4.3 and 3.4.4). In continuous sampling, a sample is taken from each consignment or "unit" of coal received. The average quality of the coal over a period is then known with a precision that is directly related to the precision of each sample and the number of samples taken. With intermittent sampling, some units are not sampled and the precision of the period average then depends on the variation in quality from unit to unit as well as on the precision of each sample result. It

It is recommended that replicate sampling should be used :

a) WHEN SAMPLING SINGLE CONSIGNMENTS :

to provide a retrospective check as to whether the desired precision has been attained and, if not, to calculate the actual precision;

b) WHEN SAMPLING REGULAR CONSIGNMENTS :

to determine whether the desired precision has been attained and, if not, to adjust the procedure so that the required precision will be attained in the future with the least possible number of increments.

The testing procedure is different for single consignments and for regular consignments.

3.5.2 *Single consignments*

1) PRINCIPLE

For a single consignment the sample is collected in six replicate sub-samples and each is analysed separately. A statistical test is carried out on the six results to determine whether the desired precision has been attained. The procedure is described in annex C.

2) PROCEDURE

Determine the initial number of increments to be taken by reference to table 3. If this is not divisible by six, increase it to the next multiple of six. Check whether there will be sufficient coal in each of the samples to provide laboratory samples for ash (and, if necessary, moisture); if not, increase the number of increments to the next multiple of six until there will be sufficient coal.

Provide six sub-sample containers labelled A to F, then collect the specified number of increments in the usual way; place the first increment into the container labelled A, the second increment into B and so on; the seventh increment is again placed in A, the eighth in B and so on. Proceed in this way, placing the increments successively into the six containers, so that each has the same number of increments in it.

When the six replicate sub-samples have been collected, prepare laboratory samples from each container in accordance with clauses 8 and 9. Determine the moisture, ash and any other characteristic required on each of these. Thus six results are obtained for each characteristic.

Tabulate the results and carry out the statistical analysis as described in annex C.

3.5.3 *Regular consignments*

1) PRINCIPLE

For regular consignments, each sample is collected in duplicate; however, since the coal is regularly received there will be a number of such duplicate samples. From the series of duplicate results, statistical tests are carried out to determine whether the desired precision has been achieved. The procedure is described in annex C.

Although the sampling procedures for continuous and intermittent sampling are the same, the testing of the results differs — see annex C.

2) PROCEDURE

Determine the initial number of increments to be taken by reference to table 3. Provide two sub-sample containers labelled A and B, then collect the increments in the usual way, place the first increment into container A, the second into B, the third into A, the fourth into B and so on.

Proceed in this manner so that alternate increments are placed successively into the two containers. The increments for B should be taken approximately midway between two successive increments for A. When the whole of the sample has been collected, prepare a laboratory sample from each of the duplicate sub-samples in accordance with clauses 8 and 9. Determine the moisture, ash or any other characteristic required on each duplicate sub-sample.

Continue this procedure of duplicate sampling and analysis for ten consignments. Tabulate the results and carry out the statistical tests described in annex C.

Once a satisfactory sampling level has been achieved, it is necessary to take only occasional samples in duplicate as described in annex C.

3.5.4 *Determination of characteristics other than moisture and ash*

During replicate sampling, a number of different sub-samples will be obtained. These are reduced, mixed and divided as separate laboratory samples, which are then tested separately for ash, and possibly for moisture, depending on which characteristics are being checked.

Usually it will not be necessary to carry out a statistical check on the other characteristics and accordingly all the laboratory samples may be put together and thoroughly mixed in order to provide one sample for the determination of the other characteristics.

4 SAMPLING FROM A STREAM OF COAL

4.1 Scope

This clause describes the method of sampling from a stream of material, whether moving or stationary. It includes the reference method of removing a section from a stopped belt, against which any other method may be checked.

4.2 Number of increments

4.2.1 *Isolated consignments*

The initial number of increments for an ash or moisture sample, for consignments of up to 1 000 tonnes from a single source (for example a single seam at a colliery), is given in table 5. For larger consignments see 3.2.3. If there is any doubt as to the condition of the coal, it should be assumed that it falls into the class which requires the greater number of increments.

TABLE 5 — Initial number of increments for sampling from a stream of material

Condition of coal	Number of increments for sampling for ash	Condition of coal	Number of increments for sampling for moisture
Cleaned	16	Unwashed or dry coal; washed graded coal	16
Uncleaned	32	Washed smalls	32

4.2.2 *Regular consignments*

For both continuous and intermittent sampling (see 3.4.2), sufficient increments should be taken from each unit or, for intermittent sampling, from the selected units, so that the total number of increments taken over the period which the sample is required to represent is that given in table 5.

For continuous sampling the precision specified in clause 3 will then refer to the period chosen. It is strongly recommended that the method of replicate sampling described in 3.5 should be applied and the number of increments of the next delivery adjusted, if necessary.

For intermittent sampling, it is essential to use the methods of 3.5. Unless these methods are used there will be no information about the unit to unit variation, the results obtained will always be less precise than specified in clause 3 and the precision achieved will not be known.

4.2.3 *Common sample*

Where a moisture sample is to be extracted from a common sample, the initial number of increments collected should be that required for ash or moisture, whichever is the greater. If there will not be sufficient coal left for the ash sample after the removal of the moisture sample in accordance with clause 8, the mass of sample given by this number of increments must be increased, if necessary by taking extra increments.

4.3 Taking the sample

4.3.1 *Reference method*

Some methods of sampling tend to collect too many of either the large or the small particles and hence are liable to introduce bias. The method of taking an increment by removing a section from a stopped belt (see 4.4) is the only way of ensuring that all the particles are collected and hence that the sample is free from bias. Therefore, this is the reference method against which any other method may be checked. It should always be used to check sampling machines because these are particularly subject to bias, although many models free from bias have been devised (see annex A).

4.3.2 *General*

It is important that the interval of time between successive increments should not coincide with any natural periodicity, either known or possible, in the quantity or quality of the coal being sampled, since this would introduce a bias. Such a periodicity may arise from the mining cycle or system of working and particular care should be taken to avoid this. If the increments are taken at equal intervals of time, their masses should be proportional to the flow density; otherwise, they should be equal in mass.

Increments should be taken from the whole width and thickness of the coal stream. If possible this should be done in a single operation and the width of the section should be at least 2,5 times the maximum size of the coal. Biased samples will be obtained if part of the coal is excluded. It is therefore important that the sampler should be able to reach the whole cross-section of the stream in safety and without undue physical strain.

Increments must be taken while there is a normal load on the belt at the point of sampling; special care must be taken not to take increments from the beginning or end of a flow.

The method of sampling depends on whether the coal is sampled

a) from a stopped belt;

b) from a point of discharge of a continuously moving stream;

c) from a moving stream on a belt;

d) from a moving stream which is discontinuous (for example a bucket conveyor).

Automatic sampling machines should be used if possible (see 4.5.1) preferably at a point of discharge (b) or, if this is not possible, from a moving stream (c).

For coals of 80 mm top size and above, manual sampling from a moving stream may be dangerous and the belt should be stopped if possible, or a sampling machine should be used.

4.4 Sampling from a stopped belt

If it is practicable to arrange to stop the belt periodically, increments can be collected from the whole cross-section of the stream without difficulty. A suitable frame may be placed on the stationary belt so that it is in contact with the belt across its full width; all coal lying inside the frame should be swept off into a container. Any large pieces of coal obstructing the insertion of the frame are pushed

a) to the left side of the frame, into the sample;

b) to the right side of the frame, out of the sample.

4.5 Sampling from a point of discharge of a continuously moving stream

This is the most reliable method of obtaining satisfactory increments when the coal is in motion. The increments may be taken by means of sampling machines or by hand.

4.5.1 *Sampling machines*

Sampling machines, controlled by hand or automatically, are available which will traverse a falling stream of coal at constant speed. They should be adjusted carefully to ensure that the whole thickness and width of the stream is taken. The increment must not fill the sample container completely. The sample must be retained in a closed container. Sampling machines which have been proved to be free from bias are preferable to manual sampling methods because they always behave in the same way and eliminate the subjective influence of the sampler.

Machines of any design should have their performance tested against a reference method, i.e. a belt which has been temporarily stopped for this purpose in accordance with 4.4. A procedure for checking for bias is described in annex E. It will usually be found possible to arrange a special trial of this nature purely for test purposes — if necessary by arranging a telephone system so that interlinked belts can be stopped and the load of coal on the sample belt stopped or reduced to avoid difficulty in restarting; however, care must be taken to avoid taking an increment from the beginning or end of a flow.

4.5.2 *Sampling by hand*

Increments may be taken from a falling stream by means of a hand scoop or ladle which is moved across the width of the stream at a constant rate. When sampling by hand alternate increments should be taken by crossing the stream in opposite directions.

The increment should not fill the sample container completely.

4.5.3 *Sampling wide streams*

Sampling wide and high-capacity streams is best done by mechanical methods. Where these are not available and it is impossible to sample across the whole of the width of the stream in one movement without over-filling the container, the stream should be sampled systematically taking the increments from parts of the stream in turn.

The following scheme shows a method of taking increments from a wide stream of uniform depth in two parts :

```
X   X   X
  X   X   X   etc.
```

This scheme can be extended for falling streams to any number of portions depending on the width of the stream. Three positions will normally be sufficient, but for very wide streams four or five positions may be necessary.

The stream must be sampled by passing the scoop through it once and then withdrawing it in such a way that the full scoop is not passed a second time through the stream; this may be achieved by inverting the scoop, passing it to the back of the stream and withdrawing it through the stream; alternatively the scoop may be filled in passing from front to rear provided that it can then be withdrawn away from the stream — for example, by moving it sideways.

Whichever method is used the increment should not fill the sample container after it has traversed the stream.

It may be necessary to support the handle of the sample container across a bar when it is passed into the falling stream or to erect a special gantry with adequate supports.

4.5.4 *Duplicate sampling from wide streams*

If the width of the stream is too great to be sampled as a whole, successive increments for the A and B samples should be taken from the same part of the stream followed by successive increments from the other parts of the stream. In principle the two sub-samples should be identical as regards the methods of taking the increments which compose them.

Thus duplicate samples may be taken from a stream of uniform depth in two parts, as follows :

```
A B     A B
      A B     etc.
```

This scheme can be extended for falling streams to any number of portions depending on the width of the stream.

4.6 Sampling from a moving belt

Sampling from a moving belt may be necessary if it is impossible to sample satisfactorily at a point of discharge. This procedure demands skill and good judgement on the part of the sampler. Care should be taken to ensure that the whole thickness of the stream is sampled. The scoop should move along with the flow and should sweep the bottom of the conveyor, otherwise there will be a tendency to leave behind some of the small coal. This method is unsuitable where there are several layers of different coals on the conveyor belt.

If it is impossible to sample the whole width of the stream from one side, increments should be taken alternately from both sides of the belt (see 4.5.3).

Belts moving at high speeds or carrying heavy loads are dangerous; manual sampling from moving belts is therefore recommended only when the speed of the belt is not greater than 1,5 m/s, the height of the coal is not greater than 0,3 m and the flow is not greater than 200 tonnes per hour.

Sampling machines are also available which will sweep an increment from a moving belt.

4.7 Sampling from discontinuously moving streams

Such devices are discharging conveyors, bucket elevators, bucket conveyors or aerial ropeways. Sampling may be carried out provided that the mass of the contents of a bucket is not less than the mass of increment required, a condition that is fulfilled in nearly all cases. Increments should be collected from the coal stream at the point of discharge or at any point by stopping the line. The whole contents of a bucket should be taken as an increment. With large buckets, each bucket may be divided into sections if each is larger than the specified mass of increment; one of these only is taken, but in successive buckets each section must be taken in rotation.

4.8 Apparatus

For suitable sampling devices, see annex A.

5 SAMPLING FROM WAGONS

5.1 Scope

This clause describes the method of sampling from railway wagons when the preferred procedure of sampling from a conveyor belt during loading or unloading cannot be used.

5.2 Number of increments

5.2.1 *Ash or moisture sample*

The initial number of increments to be taken from consignments up to 1 000 tonnes is shown in table 6. For larger consignments, see 3.2.3.

The increments specified in table 6 should be distributed uniformly over the whole consignment and, as a minimum, one increment should be taken from every wagon even when the number of increments specified is less than the number of wagons. When the number of increments specified is greater than the number of wagons in the consignment, the number of increments taken from each wagon should be determined by dividing the total number of increments by the number of wagons; if after this division there is a remainder of increments, these should be distributed uniformly over the consignment.

TABLE 6 — Initial number of increments for sampling from wagons

Condition of coal	Number of increments for sampling for ash	Condition of coal	Number of increments for sampling for moisture
Cleaned	24	Unwashed or dry coal; washed graded coal	16
Uncleaned	48	Washed smalls	32

5.2.2 *Common sample*

Where a moisture sample is to be extracted from a common sample the initial number of increments collected should be that required for ash or moisture, whichever is the greater. The mass of each increment or the number of increments should be increased if there will not be sufficient coal left for the ash sample after the removal of the moisture sample in accordance with clause 8.

5.3 Taking the sample

5.3.1 *General*

The following methods of reaching all the coal in a wagon are available :

a) sampling from the tops of wagons by means of probes;

b) sampling from bottom or side-door wagons during discharge;

c) sampling from the exposed faces of wagons as they are being tipped into bunkers or ships;

d) sampling from wagons being emptied by side-tipplers.

The method of sampling should be recorded in the report.

5.4 Sampling from the tops of wagons

5.4.1 *Sampling by probes*

Owing to the difficulty of insertion, a probe can only be used for coals up to about 25 mm. Probes suitable for larger coal may be developed. The aperture of the probe should be not less than 2,5 times the upper size of the coal, with a minimum dimension of 30 mm. A probe which penetrates to the full depth of the coal must be used. Care should be taken to ensure that a full column of coal is extracted, so that a representative increment is removed. Large and hard pieces of coal or rock should not be deliberately pushed aside when an increment is collected and no portion of the increment should be lost during extraction of the probe from the wagon. In addition, contamination of the increment by particles falling in from outside the hole should be prevented. Wet coal should not be allowed to adhere to the probe, but the probe must not be heated to stop wet coal sticking to it. The effectiveness of a probe, and whether it is free from bias, depends on the nature of the coal being sampled and the method of loading. Tests for bias should be carried out (see annex E).

5.4.2 *Sampling by scoops*

It is not always possible to insert a probe to the full depth of the wagons and it is then necessary to collect an increment from the bottom of a shallow hole made in the coal. Care is needed in digging the hole. The coal dug out of the hole should be thrown clear and the angle of the sides should be less than the angle of rest, otherwise large pieces will trickle down the sides and the increment will contain too much large coal. The increment, of the minimum mass given in 3.3, should be taken from the bottom of the hole with a shovel (see annex A).

Alternatively, with some coals the hole may be dug with an auger, the last portion extracted being the increment. Again, care should be taken to ensure that the walls of the hole do not collapse and that no portion of the increment is lost from the auger. Sampling by these methods is not regarded as satisfactory, since the whole of the coal is not exposed for sampling, and tends to give biased results. These methods should be adopted only when all other methods are impossible.

5.4.3 *Coals which are visibly wet — Moisture or common sample*

Water tends to descend to the lowest level. Consequently, for coals which are visibly wet the holes for moisture samples should be dug to one half the depth of the wagon. This method is laborious and should be avoided if possible. It gives unbiased results only if the coal is thoroughly drained and should not be used while drainage is actually in progress.

5.4.4 *Coals which are not visibly wet — Moisture or common sample*

For coals which are not visibly wet the holes should be at least 0,3 m deep to avoid contamination of the sample from the surface.

5.4.5 *Sampling for ash only*

When sampling from wagon tops for ash only, the increments should be taken from the bottom of holes at least 0,3 m deep, whether the coal is visibly wet or not.

5.4.6 *Position of the increments*

The positions of the increments should be varied from wagon to wagon so that all parts of the surface are correctly represented. There are various methods of doing this and different schemes may be preferred for use with different designs or sizes of wagons.

It is recommended that the surface of the wagon be divided into squares each of side about 1 m, the number of squares being dependent on the size of the wagon. Increments should be taken from the squares in random order, but can be taken from any position within the appropriate square (see 5.10 and 5.11).

Care should be taken to see that the coal near the periphery of the wagon is adequately represented.

As indicated in clause 6, the same type of scheme should be used for the positions of increments from the surface of barges. All schemes used should be tested for bias (see annex E). This method is inapplicable if the wagon has been loaded in layers with different types of coal.

5.4.7 *Sampling of large coals*

When the coal includes particles larger than 150 mm, the number of increments specified in table 6 should be taken in proportion to the mass of the pieces above and below 150 mm. To determine the percentage of large pieces, each coal should be mechanically tested every 3 months, by taking not less than 10 tonnes of the coal before loading into railway wagons. This should be passed over a horizontal sieve with apertures 150 mm X 150 mm : the coal which does not pass through the sieve should be weighed and expressed as a percentage of the whole mass. If the coal size varies appreciably in the 3 months, a test should be carried out every month.

Increments should be taken from the wagons and from the areas according to the system described above. At each position a hole should be dug to a depth of 0,3 m. Any large pieces in the hole should be removed and collected in boxes, which should be kept separate from the increments. If there are no large pieces in the hole, they should be taken from the next hole according to the sampling plan. The total mass of large pieces should be at least 8 kg. The large pieces should be reduced to 80 mm, divided and mixed into the sample in proportion to the appropriate percentage as determined by the mechanical sizing test described above.

The number of increments from the smaller coal in the hole should be taken in accordance with the normal procedure.

5.5 Sampling from wagons during bottom discharge

In this method the coal is being sampled while the wagons are unloaded. As large a container as can be handled is swung into the stream, the position of entry being varied from wagon to wagon. Owing to the rapid fall of coal, it is difficult to obtain increments from all parts of the stream and mechanical aids are required to render the method reasonably safe.

In general, the same sample should be used for both ash and moisture since there is insufficient time to take two increments from the same wagon. This method is difficult to operate and is dangerous. Other methods should be used if possible.

5.6 Sampling from bottom door wagons

In wagons with eight doors, only the four centre doors are used; in those with only four doors, all are used. The wagons may be sampled either from exposed faces or during discharge.

5.6.1 *Exposed face method*

Two doors side by side are opened and part of the coal is discharged into the bunker. The doors are then shut and bolted, leaving two sloping faces at rest in the wagon; it is assumed that the faces are numbered in areas as shown in figure 1 and increments are taken from the numbered areas. The doors to be opened are taken at opposite ends of the wagon in alternate wagons.

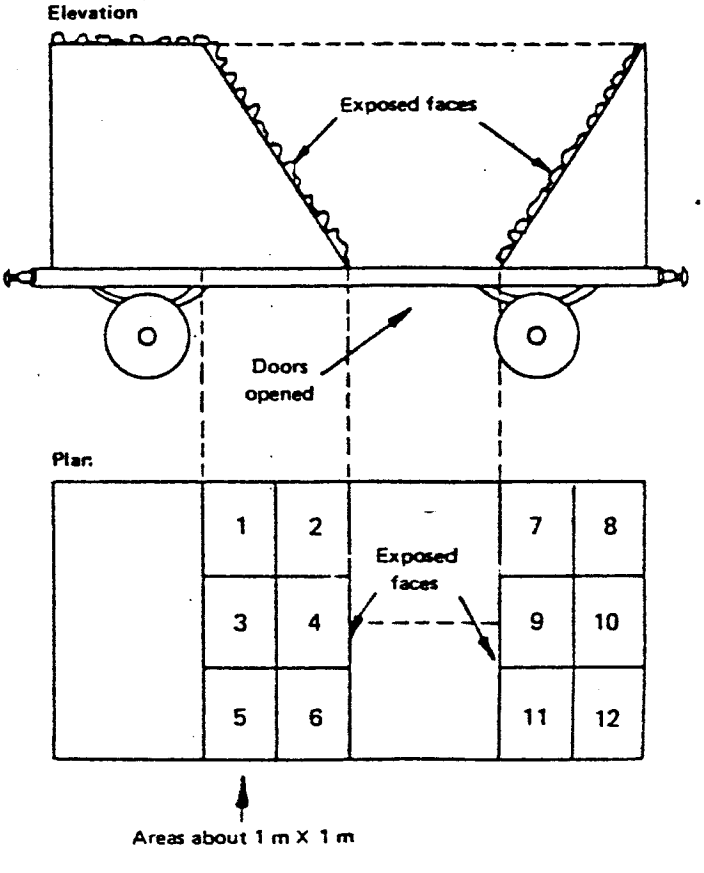


FIGURE 1 — Exposed faces in wagon

5.6.2 *Discharge method*

Increments are collected from underneath the wagon as the stream of coal falls from the doors; the method described in 5.5 should be used.

5.7 Sampling from wagon side-tipplers

When wagons are side-tippled the coal is sampled from the exposed surface of the coal after the wagon has been partly emptied. The wagon is half-emptied so that the bottom is just visible, leaving a face at rest. The wagon is then lowered slightly to prevent the face slipping. A suitable number of sampling areas are allocated to this face as in wagon top sampling and the increments are collected from the points in the same manner as above. It may be necessary to erect special gantries on rollers which can be pushed forward or retracted; alternatively, use a scoop with a long handle.

5.8 Sampling for moisture

A wagon loaded with washed coal will gradually lose water by drainage and it is therefore undesirable to sample for moisture until equilibrium is reached, which may take 2 or 3 days. However, if a sample is required for other purposes, or if it is desired to determine the moisture content at a particular time, a sample can be collected before equilibrium is reached.

Even when equilibrium has been reached as a result of drainage, the lower layers of coal in the wagon will normally contain more water than the upper layers because of gravitation and evaporation from the surface. Increments taken from near the top of the wagon after any drainage has taken place will therefore be biased with regard to their moisture content. The bias will normally be such as to give a low moisture figure, unless the coal has been recently subjected to a heavy fall of rain or snow.

5.9 Duplicate sampling

When every wagon is sampled, duplicate sub-samples are formed by placing alternate increments into different containers. When some wagons are not sampled, the increments from alternate wagons sampled are placed into different containers to form the two sub-samples.

5.10 Example

The following example shows a typical procedure. A further example is given in annex B.

A sample of 48 increments is required from a train of 40 wagons, each approximately 3 m wide and 6 m long.

Each wagon should be divided into 18 sections (3 X 6) as follows :

1	4	7	10	13	16
2	5	8	11	14	17
3	6	9	12	15	18

where numbers refer to the positions to be used for taking the increments.

In order to obtain the required number of increments, one or two will be required from every wagon; the position numbers and the numbers of the wagons to have 2 increments should be selected at random (see 5.11).

5.11 Random samples

One method for obtaining random samples is as follows :

Provide a set of discs, one disc for each position, suitably marked; for example, a set of discs numbered 1 to 18 for the example in 5.10. The discs should be placed in a bag close to the sampling point, together with a diagram painted on a fixed board showing the locations of the points over the surface of the wagon. On sampling from the first selected wagon, the sampling operator should remove from the bag one, two or three discs, to correspond with the number of increments to be taken from this wagon. An increment should be collected from each area indicated by the discs. The discs should be placed in a second bag after use. For the second wagon the same procedure is used, the discs being removed from those remaining in the first bag. This process continues until all the discs are used up. The position of the bags is then reversed and the procedure continued, so that the order of the positions from which increments are taken is always different.

This procedure can also be used for selecting the wagons to be sampled, when some are sampled and some are not. For example, suppose 36 wagons are to be sampled out of a consignment of 100. A set of discs numbered 1 to 100 is placed in a bag and the sampling operator draws from the bag 36 numbered discs in succession. The selected discs may be hung on hooks on a reference board and the wagons numbered serially with chalk as they pass. The wagons corresponding to the numbers drawn should be sampled.

6 SAMPLING FROM SHIPS

6.1 Scope

This clause describes the method of sampling from sea-going ships and barges where the preferred procedure of sampling from a conveyor belt during loading or unloading cannot be used.

6.2 Number of increments

6.2.1 *Ash and moisture sample*

The initial number of increments to be taken from a consignment in a sea-going ship of up to 1 000 tonnes from a single source is given in table 7. For larger consignments, see 3.2.3. For a consignment in a barge the numbers given in table 8 should be used, which are the same as for wagons.

TABLE 7 — Initial number of increments for sampling from sea-going ships

Condition of coal	Number of increments for sampling for ash	Condition of coal	Number of increments for sampling for moisture
Cleaned	32	Unwashed or dry coal; washed graded coal	16
Uncleaned	64	Washed smalls	32

TABLE 8 — Initial number of increments for sampling from barges

Condition of coal	Number of increments for sampling for ash	Condition of coal	Number of increments for sampling for moisture
Cleaned	24	Unwashed or dry coal; washed graded coal	16
Uncleaned	48	Washed smalls	32

6.2.2 *Common sample*

Where a moisture sample is extracted from a common sample the initial number of increments collected is that required for ash or moisture, whichever is the greater. The mass of each increment or the number of increments should be increased if there will not be sufficient coal left for the ash sample after the removal of the moisture sample, in accordance with clause 8.

6.2.3 *Mixture of coals*

If it is known that different coals are loaded into different holds, each coal should be sampled separately. If no information is available on the origin or characteristics of the coal, each hold should be considered as a unit and 48 increments should be taken from each.

6.3 Taking the sample

6.3.1 *General*

This recommendation for the sampling of coal in sea-going ships and barges is based on collecting increments from a number of points distributed over various layers of the coal in the hold which are exposed from time to time as the ship is unloaded.

If during loading or unloading the coal is moved by conveyor, the sample should, preferably, be taken from some point in the conveying system where bias can be avoided more easily. The procedure set out in clause 4 should then be followed, but in view of the segregation that occurs during the loading of a ship, the number of increments indicated in table 8 should be taken.

Usually, however, it is necessary to sample from the hold of the ship, and it is essential to employ a trained and experienced sampler who works under the direction of an expert. The size distribution of the cargo should be estimated so as to ensure that the increments taken are representative.

It is important to note that segregation during loading often results in the accumulation of lumps near the walls of the hold. It is necessary to take this into account when making an estimate of the size distribution.

The sampler's skill in estimating the size distribution should be regularly checked by such means as are convenient. One suitable method is to use a grab to remove a portion of the cargo of substantial size and to check the sampler's estimate of the size distribution of the contents by a size analysis carried out on the whole of this portion. Alternatively, his estimate can be checked by that of an expert who is not actually responsible for carrying out the sampling.

When sampling from a sea-going ship the opportunities for sampling are often limited since delays during unloading must be avoided. For this reason, procedures that are not ideal may have to be adopted on occasions. So that the sample will contain the same proportion of lumps and smalls as are present in the cargo, the percentage of lumps should be estimated; then the smalls and lumps are sampled separately. The lumps are picked by hand until a reasonable mass is available. From every lump one or two pieces perpendicular to the bedding planes are knocked off with the aid of a hammer, these pieces are collected and an amount is added to the sample of the smalls according to the estimate of the proportion of lumps in the cargo. Reference should also be made to 3.3.3 regarding other procedures for taking increments from large coal.

In collecting each increment care should be taken to ensure that it represents the coal in the vicinity and, in particular, that large particles are not allowed to roll from or into the scoop when the increment is extracted.

When sampling fines, a probe is preferable to a scoop (see 5.4.1).

Care should be taken to ensure that the increments are not contaminated because of prevailing atmospheric conditions. As the top layer is liable to be affected by rain, or dried by the wind, it is desirable to collect increments 0,2 to 0,3 m below the surface unless this has been uncovered very recently.

6.3.2 *Position of the increments*

The position of the increments should be distributed over the surface of the coal and the procedure of 5.4.6 and 5.11 should be used.

6.3.3 *Sampling from barges*

If the depth of coal in the hold is less than 4 m, it should be sampled in one stage during the unloading. The sampling should be carried out when the unloading has partly uncovered the bottom of the hold.

6.3.4 *Sampling of fines from barges*

For the sampling of fines from a barge, a longer probe of a type such as is described in annex A can often be used with advantage. In this case 2 increments, comprising a complete cross-section, should be taken from each hold. The position of the increments should be varied from hold to hold.

6.3.5 *Sampling from coasters or sea-going vessels*

Coasters or sea-going vessels should be sampled in two or more stages, there being one stage for each 4 m of the depth of coal in the hold. Figure 2 illustrates the stages at which sampling should be carried out when it is done in three stages.

The first stage of sampling should not take place until sufficient of the surface of the coal has been removed to permit an estimate to be made of the proportions of fine and lump coal in the consignment.

At each stage increments should be collected from points evenly distributed over the exposed surface of the coal, taking particular care that all portions of the surface are covered satisfactorily.

6.3.6 *Sampling for moisture*

If free moisture is present in the cargo this will settle towards the bottom of the hold so that a steady increase in moisture content will occur through the depth of the coal. This increase of moisture with depth makes the collection of a moisture sample particularly difficult when sampling is carried out in one stage (for example from barges). Increments should then be taken at three different levels, namely, at an upper and lower level, each equidistant from the centre level, and at half-depth (see figure 2).

Provided that the full depth of coal is exposed, the upper level should be chosen 0,1 to 0,2 m from the top and the lower level at an equal distance from the bottom. If this is not possible (because the bottom has not been exposed, or because the top coal has been removed) then the distance between the upper and lower levels should be as great as possible, subject to the condition that they are equidistant from the centre. Equal numbers of increments should be taken from the lower, centre and upper levels.

6.3.7 *Sampling from grabs or conveyors*

When the coal in a ship or barge is unloaded by means of grabs or conveyors, it may be preferable to use the sampling scheme recommended in 4.7. However, the number of increments recommended in table 7 or 8, as appropriate, should be collected.

6.4 Example

The following example shows a method of sampling from a barge.

A sample of 48 increments is required from a barge of width 5 m and length 20 m.

The barge should be divided into 100 sections (5 X 20), as follows, and 48 of the positions should be selected at random.

1						96
2						97
3						98
4						99
5						100

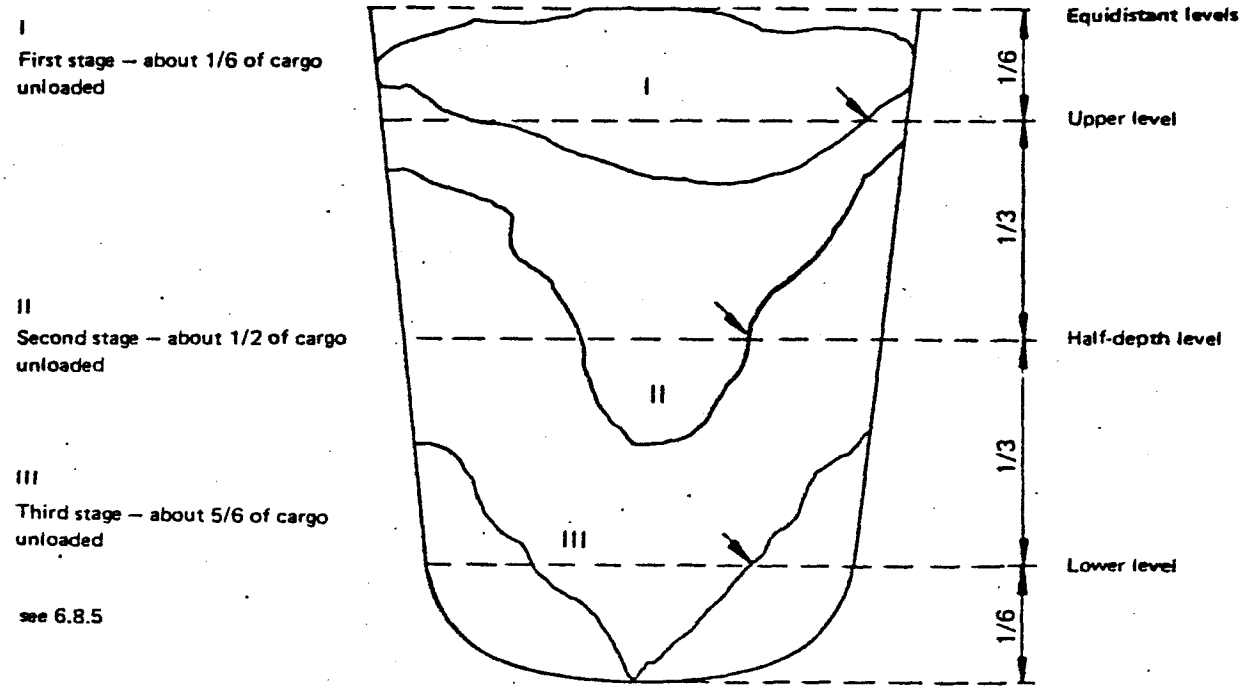


FIGURE 2 – Sampling the hold of a vessel (moisture and ash)

7 SAMPLING FROM STOCKPILES

7.1 Scope

This clause describes the method of sampling from stockpiles where the preferred procedure of sampling from a conveyor belt during stocking or unstocking cannot be used.

7.2 Number of increments

7.2.1 *Ash or moisture sample*

The initial number of increments to be taken from a pile of up to 1 000 tonnes from a single source is shown in table 9. For larger consignments see 3.2.3.

TABLE 9 – Initial number of increments for sampling from stockpiles

Condition of coal	Number of increments for sampling for ash	Condition of coal	Number of increments for sampling for moisture
Cleaned	32	Unwashed or dry coal; washed graded coal	16
Uncleaned	64	Washed smalls	32

7.2.2 *Common sample*

Where a moisture sample is extracted from a common sample the initial number of increments collected is that required for ash or moisture, whichever is the greater. The mass of each increment or the number of increments should be increased if there will not be sufficient coal left for the ash sample after the removal of the moisture sample in accordance with clause 8.

7.2.3 *Mixture of coals*

If a stockpile is known to consist of different coals piled in separate areas of the total pile, a separate gross sample must be taken from each such area.

If the sampling is carried out by digging holes in the stockpile, for example by means of grabs, increments of very different masses may be taken from different positions. Consequently, if the coal is not uniform or has come from different sources, the increments should not be put together, but each should be prepared and analysed separately. For each increment, the value of the required characteristic should be determined; the value for the whole pile should then be obtained by taking an average of the increment values, weighted according to the masses of the different coals from which the increments were taken.

7.3 Taking the sample

7.3.1 *General*

This recommendation for the sampling of coal in stockpiles is based on collecting increments spaced as evenly as possible over the surface and layers of the stockpiles. The usual methods of sampling stationary material, using relatively small probes or digging holes to traverse the layers, are not adequate to fulfil the basic requirement of sampling, that the whole of the consignment shall be equally accessible. Moreover, the coal in the top layer of a stockpile is almost always different in quality from the rest, due to exposure, segregation and other causes. Consequently, if in the course of stocking or lifting it is possible to take a representative sample from a conveyor or from a falling stream, this method of sampling is to be preferred and the procedure described in clause 4 should be used except that the number of increments should be as indicated in table 9.

The position of the increments should be spaced as evenly as possible over the surface of the stockpile. It is advisable, especially in the case of large stockpiles, to work to a plan, to indicate the sampling positions on a scale drawing or map of the area and to mark the positions before sampling.

In all cases the sample can only represent that part and that depth of the coal from which it is collected. It is essential to use trained and experienced samplers.

7.3.2 *Sampling for ash*

In order that the sample will contain the same proportions of large pieces and small pieces as are estimated for the stockpile, and at the same time to maintain individual increments at a reasonable mass, it may be necessary to break some of the large lumps perpendicular to the bedding planes and to add a proportion of the broken coal to the sample.

In collecting each increment care should be taken to ensure that it represents the coal in the vicinity and, in particular, that large particles are not allowed to roll from or into the scoop when the increment is extracted.

When sampling coal of up to 25 mm particle size, the increment should be taken with a probe (see annex A). Care should be taken that the full column of coal is taken out and that no particles are lost when the probe is extracted.

When sampling coal of more than 25 mm particle size, or when it is impossible to sample with a probe, it is necessary to dig holes by means of a shovel or a grab-dredger. The angle of the sides should be less than the angle of rest of the coal so that no particles will trickle down the sides. Holes should be dug to different depths and from the bottom of each hole an increment should be taken by shovel so that samples of approximately the same mass are collected from different layers.

7.3.3 *Sampling for moisture*

The following additional points should be considered when sampling for moisture :

Stored coal gradually loses water by drainage until equilibrium is reached. After rainfall or snow, the moisture content will not change below a certain depth. This depth depends on the size distribution and the arrangements made during stocking, for example, continuous rolling during stocking, covering with dust coal, or rolling the dust coal.

The moisture content of samples collected from the surface of the stockpile largely depends on the weather. It will always be too low unless the samples are collected after rainfall or snow. Hence it is necessary to dig holes to such a depth as will avoid the surface layer.

8 SAMPLE PREPARATION FOR DETERMINATION OF TOTAL MOISTURE

8.1 Types of samples to be tested

The sample to be treated will be either a special moisture sample or a common sample (see 2.4). If the sample is a common sample, it is necessary to extract a moisture sample from it and leave the remainder for treatment as the ash sample.

The moisture sample may be removed

a) before any reduction is carried out, or

b) at various stages of the reduction process.

The method to be adopted depends on the apparatus available for reduction and the preference at the laboratory.

For a special moisture sample, proceed as described in 8.3. For a common sample, extract the moisture sample as described in 8.4.1; then treat this moisture sample by the methods described in 8.3.

8.2 General principles

8.2.1 *Precautions against loss of moisture*

One of the main difficulties in ascertaining the total moisture is to avoid changes in the moisture content of the sample during the handling which is necessary while preparing the final sample. Every precaution should therefore be taken to avoid loss of water due to the use of unsuitable containers and by evaporation during handling, particularly when the coal is extremely wet. All moisture samples should therefore be kept in closed containers in a cool place before and after preparation as well as during any interval between stages of sample preparation.

Care should also be taken to avoid loss of moisture during reduction, by using equipment in which there is no appreciable heating and by reducing to a minimum the amount of air passing through the mill. Machines that crush are preferable to those that grind, as the latter have a greater tendency to generate heat.

In addition, care should be taken to avoid loss of moisture when carrying out sample division and all such operations should be carried out as quickly as possible. If the coal is "visibly wet" and has not been milled, increments should be collected from a flattened heap as this will lead to less loss of moisture. In all other cases, it is preferable to use mechanically operated dividers to which access of air is restricted.

8.2.2 *Methods available*

The method of sample preparation depends on the method of analysis to be used and whether a preliminary air-drying is necessary. Three alternative methods[1] are permissible for the determination of total moisture in hard coal, each of which may be preceded by a preliminary air-drying if necessary :

Method A — sample heated with toluene

Method B — sample dried in an oven in nitrogen

Method C — sample dried in an oven in air

Methods A and B are applicable to all hard coals and require a sample of not less than 300 g of coal of size 3 mm.

Method C is applicable only to coals which are not susceptible to oxidation[2] and requires a sample of size from 20 to 3 mm with a mass of 1 kg for 20 mm coal, 0,6 kg for 10 mm coal or 0,3 kg for 3 mm coal.

If the coal is "visibly wet", a one-stage method of moisture determination is used provided that a closed mill is available; otherwise a two-stage method is used. If the coal is apparently dry a one-stage method is used.

8.3 Procedure

8.3.1 *Arrangement of scheme*

The procedure differs according to the origin of the sample, the particle size and mass of the sample to be treated and the method to be used for the moisture determination. The possible schemes are shown in figure 3, for Methods A and B, and figure 4 for Method C : figure 5 shows the procedure of removing the moisture sample from a common sample. For ease of reference the initial samples are labelled P, Q, R and S in figures 3 and 4, and corresponding references are made in the text.

For Method C the particle size of the moisture sample depends on the particle size of the original sample, the apparatus available, the preference of the laboratory and on whether the sample is to be removed from a common sample. In this last case the size may be determined by the procedure to be used for crushing the ash sample and the size at which this sample is divided. If the original sample is over 20 mm, it must be reduced.

If the sample is to be reduced to 3 mm, this should be done for preference in a closed mill, which reduces coal of any moisture content (i.e. whether visibly dry or visibly wet) to this size without loss of moisture. With other types of mill, it is difficult to reduce the sample to 3 mm.

1) Described in ISO 589, *Hard coal — Determination of total moisture.*

2) For the purposes of this International Standard, such coals are presumed to be those included in clauses 0 to 5 inclusive of the International Classification of Hard Coals by Type, adopted by the United Nations Economic Commission for Europe.

Therefore, if a closed mill is not available, the sample should be reduced to 10 mm and divided to 1 kg before being reduced to 3 mm. In this case, if the sample is "visibly wet" it should first be air-dried and the loss in mass determined, this being the first stage of a two-stage method.

8.3.2 *Reserve sample*

It is recommended that a reserve sample should be collected so that, in the case of dispute or if the results of the first moisture determination are lost or invalid, this sample may then be examined. The reserve sample should be collected in the same way and at the same time as the final sample for the determination of moisture. If the division is done mechanically, two sample containers should be used. If not, twice as many increments as are specified above should be taken and placed alternately into two containers, one for the moisture sample and one for the reserve sample.

If more than one reserve sample is required, appropriate steps should be taken to collect the necessary number of inter-leaved increments.

8.3.3 *Sample preparation for one-stage moisture determination*

This procedure may be used for coals that are "visibly dry" and also for coals that are "visibly wet" prepared in a closed mill.

a) SAMPLE DIVISION

Preferably sample division should be done mechanically or with a riffle. Suitable mechanical sample dividers and riffles are described in annex A.

If suitable dividers are not available, or if the sample is too damp to flow freely through the dividers, use the following procedure : The sample should be carefully mixed, formed into a cone and the cone flattened. At least ten increments of equal mass, sufficient to give the required total mass, should be extracted from positions evenly spaced over the flattened pile (see table "Mass of moisture sample", figure 3).

b) FOR METHODS A AND B (see 8.2.2)

1) Closed mill available

The closed mill should be conditioned by crushing in it some of the coal from which the sample was taken. The product should be discarded and then the whole of the moisture sample should be passed through the mill and reduced to 3 mm in size.

The sample should be divided to 300 g (see figure 3, path S).

The 300 g sample should be placed in a bottle fitted with an air-tight stopper and the bottle labelled, giving details of the sample.

2) Closed mill not available, coal "visibly dry"

If the maximum particle size exceeds 20 mm, the sample should be reduced mechanically so that it just passes 10 mm. If the coal is smaller than 20 mm, this reduction in size is not necessary.

The sample should then be divided to 1 kg (see figure 3, path R).

The 1 kg sample should be reduced to 3 mm in size and then divided to 300 g.

The 300 g sample should be placed in a bottle fitted with an air-tight stopper and the bottle labelled, giving details of the sample.

c) FOR METHOD C (see 8.2.2)

1) Preparation of sample of 20 mm or 10 mm coal

If the maximum particle size of the coal exceeds 20 mm, the sample should be reduced mechanically to 10 mm in size. If the coal is "visibly wet", a closed mill should be used, or the coal should be air-dried (see 8.3.4). The sample should then be divided to 600 g.

If the maximum particle size of the coal is 20 mm or less, the sample should be divided to give a mass (in kilograms) not less than 0,06 times the maximum particle size (in millimetres).

The container should be labelled, giving details of the sample.

2) Preparation of sample of 3 mm coal

If the sample required is of 3 mm coal, it should be prepared in the same way as described for Methods A and B in 8.3.3 b).

8.3.4 *Sample preparation for two-stage moisture determination*

This sub-clause only applies if the coal is "visibly wet" and a closed mill is not available, so that a preliminary air-drying is necessary. This constitutes a two-stage procedure.

a) FOR METHODS A AND B (see 8.2.2)

The sample should be air-dried as described in 8.4.2. After air-drying, the procedure of 8.3.3 b) 2) should be followed and the label on the bottle containing the 300 g sample thus obtained should also show the percentage loss of moisture on air-drying.

b) FOR METHOD C (see 8.2.2)

The sample should be air-dried as described in 8.4.2. After air-drying, the procedure of 8.3.3 c) should be followed and the label on the bottle containing the final sample should show also the percentage loss of moisture on air-drying.

8.4 Methods

8.4.1 *Extraction of moisture sample from common sample*

This sub-clause applies only if the sample is a common sample and the moisture sample has to be removed from it. This may be done before or after reduction, as convenient.

When the coal is reduced before the sample is removed, this reduction forms the first part of the preparation of the general analysis sample (in accordance with clause 9), as well as of the preparation of the moisture sample. Whether the coal is reduced or not, the residue after removal of the moisture sample is treated as the ash sample, in accordance with clause 9, and the next process may be a further division or a further reduction.

This procedure will give one sample for moisture and a second sample for general analysis, which is normally the most convenient procedure.

However, when a closed mill is available and reduction to 3 mm is being practised, it may be preferred to take only one sample for both moisture and general analysis (see c below).

a) EXTRACTION OF MOISTURE SAMPLE BEFORE REDUCTION

Without previous mixing, the gross sample should be tipped on a plate to form a cone and then flattened. The moisture sample (see figure 3, path P, and figure 4, path P) should be extracted by taking ten increments, each increment being taken from a different position and the positions being evenly spaced over the flattened pile. It is essential that this operation be performed quickly to prevent loss of moisture.

The mass of each increment depends on the maximum particle size of the coal, as follows :

For coal up to 25 mm — 0,5 kg

For coal up to 50 mm — 1,0 kg

For coal up to 80 mm — 1,5 kg

For coal over 80 mm — 5,0 kg

For coal over 80 mm, the resulting 50 kg sample should be reduced to about 80 mm, mixed, coned and flattened.

The sample should then be divided to 15 kg. The remainder of the 50 kg sample should be returned to the original sample.

If air-drying or further reduction is not carried out immediately the sample container should be sealed.

b) EXTRACTION OF MOISTURE SAMPLE AFTER REDUCTION

When a closed mill which will crush to 3 mm is available, the whole of the common sample — whether "visibly wet" or "visibly dry" — may be reduced to this size; then the moisture sample of 300 g should be extracted, as described in 8.3.3 b) 1) (see figure 3, path R, and figure 4, path S).

If a closed mill is not available, "visibly wet" coals must be air-dried as described in 8.4.2, then treated as "visibly dry" as described in the next paragraph.

"Visibly dry" coals may be crushed to 10 mm before extracting the moisture sample. If the sample is to be left at 10 mm for Method C, 600 g of coal is required (see figure 4, path Q); if the sample is to be further reduced to 3 mm, for Methods A, B or C, 1 kg is required (see figure 3, path R, and figure 4, path R).

The sample should be reduced further immediately or placed in a clean container and sealed.

c) EXTRACTION OF ONE SAMPLE FOR MOISTURE AND GENERAL ANALYSIS

If the common sample is reduced to 3 mm in a closed mill, one sample may be taken for moisture and general analysis. However, in this case the mass retained must be increased so that two laboratory samples (of up to 100 g each) may be taken for moisture determination and sufficient coal left to fulfil the requirements of clause 9. This will require the following masses (but see 9.1.1) :

Condition A
300 g for ash + 200 g for moisture = 500 g

Condition B
2 kg for ash + 200 g for moisture = 2,2 kg

8.4.2 *Determination of loss of moisture on air-drying*

Air-drying should be carried out at a temperature not more than 10 to 15 °C above that of the atmosphere. In countries with hot climates the temperature at which air-drying may be carried out should not exceed 45 °C. It is necessary to permit free circulation of air above the samples but dust should be excluded. The procedure for air-drying differs according to the form in which the coal is received for this purpose.

METHOD a)

If air-drying is to be carried out immediately after a stage in the course of sample preparation, a dry tray should be weighed (m_1) and the coal to be air-dried should be placed directly into the tray. The coal should be spread evenly to a depth not exceeding 20 mm (except for lumps greater than this size). The tray plus coal should then be weighed (m_2). The coal should be allowed to air-dry until the change in mass of the tray plus coal over a period of 1 h is less than 0,1 % of the initial mass of the coal ($m_2 - m_1$). The final mass of the tray plus air-dried coal should be noted (m_3).

Calculation of results :

The percentage loss of moisture on air-drying, M, is given by the formula

$$M = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100$$

where

m_1 is the mass, in grams, of the dry tray;

m_2 is the mass, in grams, of the tray plus coal;

m_3 is the mass, in grams, of the tray plus coal after air-drying.

METHOD b)

If the sample is delivered in a sealed tin and air-drying is required, the container and coal should be weighed as received, before opening the tin. After weighing, the coal should be transferred to a dry tray and spread evenly to a depth not exceeding 20 mm (except for lumps greater than this size). The tray plus coal should then be weighed. The container, the lid and the coal should be allowed to air-dry until the change in mass of the tray plus coal over a period of 1 h is less than 0,1 % of their original combined mass. Any dried coal should be brushed from the container and lid into the tray and the dry empty container and its lid should be re-weighed. The coal from the tray should be returned to the container, the lid replaced and the whole re-weighed.

Calculation of results :

The percentage loss of moisture on air-drying, M, is given by the formula

$$M = \frac{m_1 - m_3}{m_1 - m_2} \times 100$$

where

m_1 is the mass, in grams, of the closed container plus coal before air-drying;

m_2 is the mass, in grams, of the dry empty container plus lid;

m_3 is the mass, in grams, of the closed container plus coal after air-drying.

8.4.3 *Particle size reduction*

If a closed mill system is used, some of the coal from which the gross sample was extracted should be passed through the system to condition the interior surfaces, before the actual moisture sample itself is milled.

Information about equipment and apparatus is given in annex A.

9 SAMPLE PREPARATION FOR GENERAL ANALYSIS

9.1 General principles

The object of sample preparation is to prepare a small sample, representative of the original sample, which can be sent to the laboratory for analysis. This analysis sample should consist of coal milled to a top size of not greater than 0,2 mm. The mass of the analysis sample depends on the analysis required. Normally 50 to 150 g is sufficient but 30 g may be adequate in some cases. However a greater mass is required if certain caking tests are to be carried out.

The process of sample preparation involves several distinct operations, which may sometimes be preceded by drying :

a) reduction in particle size by milling[1], sometimes referred to briefly as "size reduction" or "reduction";

b) mixing in order to achieve homogeneity;

c) a decrease in the mass of sample by dividing it into two or more parts, sometimes referred to briefly as "division".

Figure 6 shows the procedure.

Reduction must always precede division. The above operations constitute one stage of sample preparation, the completion of the stage being marked by the process of division.

Two kinds of error can occur in the course of sample preparation :

a) systematic errors;

b) errors of division.

Systematic errors cause a bias in the results which will normally always be of the same sign. Errors of division are random and may be sometimes positive, sometimes negative, larger or smaller.

Systematic errors are caused by extraneous material being added to the sample or, conversely, by some of the sample material, such as dust or moisture being lost; such errors can be avoided by care in handling and by operating according to instructions, for example, by the use of suitable equipment in suitable sample preparation rooms.

Errors of sample division arise because part of the sample is retained and the remainder is rejected; in general these errors will be increased the smaller the proportion of coal is retained, and vice versa. In principle, to reduce random errors, it is desirable at each stage of division to retain as large a mass of coal as possible but in practice, to reduce the quantity handled, it is desirable to retain as little as possible. The stages of sample preparation should therefore be selected in such a way as to give sufficiently small variance of sample preparation without having to retain too large a mass.

The amount of coal which should be retained after sample division depends upon the maximum particle size of the coal at which the division is performed, its ash content and the precision required for the sample preparation process.

It is preferable for all stages of sample preparation to be carried out mechanically.

9.1.1 *Two-stage preparation*

Two stages of sample preparation should be used (except as provided in 9.1.2). In the first stage the coal is reduced from its initial size to an intermediate size; in the second stage it is reduced from that size to an intermediate size; in the second stage it is reduced from that size to the final size of 0,2 mm required for analysis. Thus it is necessary to select only one intermediate size between the initial size and the final size of 0,2 mm. This intermediate size would normally be 10 mm or 3 mm.

1) Sometimes referred to as crushing or grinding.

In the first stage the gross sample should be reduced to the selected intermediate size, then divided to a reasonably small mass; in the second stage the sample should be reduced to 0,2 mm then divided to the final mass required for the general analysis sample.

It is essential that the mass retained at the intermediate size should be sufficiently large to ensure that the variance of sample preparation is as small as is required and the relevant masses for certain intermediate sizes are given in table 10. Two conditions are specified :

CONDITION A applies to cleaned coal containing less than 10 % of ash.

CONDITION B applies to all other conditions.

TABLE 10 — Minimum mass of sample retained after division in two-stage preparation

Upper size of coal* after reduction**	Minimum mass of sample retained	
	Condition A	Condition B
mm	kg	kg
10	1,5	10
3	0,3	2
1	0,15	0,6

* This is the nominal size, such that 99 % of the coal is undersize.

** Intermediate sizes are little used but if necessary may be obtained from this table by interpolation.

Condition A allows lower masses to be retained than Condition B; these lower masses may be used for particular coals if they have been shown by using the procedure of annex D to give a sample preparation variance which is sufficiently low.

The errors of sample division at a size of 0,2 mm are small and can be disregarded provided that the sample has been adequately mixed. Thus, a variation is permissible in the second stage. The sample may be reduced from the chosen intermediate size to 1 mm and divided to the appropriate mass given in table 10 : it is then reduced to 0,2 mm, mixed and divided to the mass required for the laboratory sample.

An outline of the procedure is given in figure 6.

9.1.2 *Three-stage preparation*

Three-stage preparation should be used only if the initial size of the coal is 120 mm or greater. In this case two intermediate sizes should be selected from table 10. However, if the sample preparation is carried out in three stages the total errors will be correspondingly higher and will exceed the value assumed unless larger masses are taken at each stage. To a first approximation the variance is inversely proportional to the mass of sample taken at each stage, provided that the coal is uniform. Thus, the appropriate masses given in table 10 must be increased by approximately 50 % (see table 11).

When a common sample has been collected, the precaution given in 8.2 should be carefully observed.

TABLE 11 — Minimum mass of sample retained after division in the three-stage preparation

Upper size of coal* after reduction**	Minimum mass of sample retained	
	Condition A	Condition B
mm	kg	kg
10	2,5	15
3	0,45	3
1	0,25	1

* This is the nominal size, such that 99 % of the coal is undersize.

** Intermediate sizes are little used but if necessary may be obtained from this table by interpolation.

9.2 Procedure

9.2.1 *Arrangement of scheme*

As indicated in 9.1.1, sample preparation is normally carried out in two stages, each consisting of drying (if necessary), size reduction, mixing (if necessary) and sample division.

Choose the intermediate size which is to be used for division at the end of the first stage, this being preferably the size of 3 mm.

In the second stage, two alternatives are permitted, of which the first is preferred.

a) reduce the sample to 0,2 mm in size and then divide it to the mass required for the laboratory sample.

or alternatively,

b) reduce the sample to 1 mm, then divide it to the appropriate mass in table 10. Then reduce it to 0,2 mm in size, mix thoroughly[1] and divide it to the mass required for the laboratory sample.

The possible schemes of sample preparation are shown in figure 6.

9.2.2 *Precautions*

The place set apart for the treatment of samples should be enclosed, roofed over and free from draughts. Samples should be treated as soon as possible after being taken. If they cannot be treated immediately, they should be stored in a place where the atmospheric conditions are not markedly different from those in the sample preparation

1) Mixing can be omitted if a mechanical divider is used, but is always preferable if a lower variance of sample division is desired.

room. All surfaces with which the sample comes into contact should be clean and made of material which will not contaminate the sample. Precautions against loss are important, especially in the handling of fine coal, which is easily blown away. Equipment for extraction of dust in suspension in the room may be sometimes necessary to maintain a satisfactory standard of health and cleanliness, particularly when workers are subject to continued exposure.

9.2.3 *Extraction of moisture sample*

If the moisture sample is to be extracted from the common sample, the methods described in 8.4.1 should be used to obtain the moisture sample before or during the preparation of the ash sample.

9.2.4 *Drying*

If at any stage of the procedure the coal seems too moist to pass freely through the equipment, the sample should be dried as described in 9.3.1. If drying can be avoided in the first stage of the sample preparation, the procedure is simplified.

9.2.5 *First stage of sample preparation*

The whole of the gross sample should be passed through the first mill. It may be necessary to use a stamp or maul to break up the large lumps before feeding the coal into the mill, but no other form of hand reduction is permitted (see 9.3.2).

Care should be taken to ensure that the coal is sufficiently dry to pass through the milling and dividing equipment used (see 9.2.4). The equipment should be conditioned with a part of the sample used, to avoid loss of moisture.

If possible, the coal should be milled to pass 3 mm in the first stage in order to reduce the mass of sample retained for the next stage as well as to minimize errors due to sample division.

The mass of sample for coal of size greater than 10 mm is so large that a reduction to a size larger than 10 mm should only be used in special circumstances.

After milling, the sample should be divided as described in 9.3.4 by a suitable sample divider, to the mass corresponding to the selected size as given in table 10.

9.2.6 *Second stage of sample preparation*

In the second stage of sample preparation, the sample is reduced in particle size as described in 9.3.2 to 1 mm or 0,2 mm.

After reduction, the sample should be divided to the required mass of 60 g or 150 g or more as described in 9.3.4 either by a mechanical sample divider or by mixing and then dividing, using a riffle for both operations.

9.2.7 *Final preparation of the ash sample*

The sample received in the laboratory should be reduced as described in 9.3.2 so that it passes a 0,2 mm sieve.[1)]

The sample should then be placed in an airtight container, which is then sealed. A label should be attached to the container giving full details of the original sample and its subsequent method of treatment.

9.3 Methods

9.3.1 *Methods of drying*

The purpose of drying the ash sample is to ensure that it will pass through the mills and sample dividing equipment freely and without loss or contamination.

Drying may be carried out at any stage of the sample preparation procedure at which it may be found to be necessary. Care should be taken that samples are not oxidized during drying, or exposed to the action of warm or overheated mills during reduction. The sample should be dried until it is visibly dry. The temperatures and times of drying in table 12 should be sufficient to dry the sample but, if necessary, a longer drying time may be used.

TABLE 12 — Drying times

Temperature	Time hours
15 °C above ambient but not exceeding 25 °C	preferably not to exceed 24
30 °C	6
45 °C*	3
105 °C* (high rank coals only**)	1

* If caking or swelling tests are to be carried out on the coal sample, drying should not be carried out at a temperature above 30 °C, unless it has been established by experience of the coal in question that the drying procedure used does not significantly affect the results of the tests.

** For the purposes of this International Standard, high rank coals are defined as those included in clauses 0 to 5 inclusive of the International Classification of Hard Coals by Type, adopted by the United Nations Economic Commission for Europe.

In order to achieve these temperatures, a cabinet or oven may be used and the rate of air change should then be not less than once per minute. The samples should be spread out in a uniform layer, to give a concentration not exceeding 1 g/cm^2.

1) The sample should be milled so that at least 99 % passes a 0,2 mm sieve (see 9.3.5).

If a common sample is taken for ash and moisture, the drying then forms part of the determination of total moisture; the method of air-drying in this case is specified in 8.4.2, together with details of the necessary calculation.

If a closed mill preventing the loss of moisture is used there is no need to dry the sample during the first stage of sample preparation.

If drying is carried out during the second stage there is no need to take into account any loss of mass, as the moisture sample will have been removed previously.

9.3.2 *Methods of particle size reduction*

The particle size should be reduced mechanically, using the mills described in A.6.1 of annex A. In the second stage of preparation, power-operated mills should be used and high speed mills are preferable.

The precautions necessary with high speed mills are given in A.6.1 of annex A.

Samples which are intended for analysis should not be sieved to remove the oversize for re-crushing. This is a bad practice since the material which is difficult to crush is usually shale and it cannot be satisfactorily mixed back with the milled coal.

As mentioned above, errors of sample division are greatly increased by the presence of coarse material. Accordingly, it is essential that the 99 % pass level should be used for checking mills (see 9.3.5).

The mills should be thoroughly cleaned at regular intervals and should be cleaned each time a different kind of coal is to be milled. The use of a stream of compressed air or an industrial type of vacuum cleaner is suitable for this purpose.

Hand reduction with stamps or mauls should only be used to break oversize particles to the maximum feed of the mill in the sample preparation room, or in exceptional circumstances (for example, in field work, though preferably portable mills should be used).

9.3.3 *Methods of mixing*

The errors of sample division can be considerably reduced by a thorough mixing of the sample prior to division. Mixing can be carried out by one of the following methods :

a) passing the sample through a riffle three times in succession and re-uniting the two portions after each riffling;

b) the use of mechanical mixers (applicable to the second stage of sample division);

c) in a rotary divider, a mixing pass can be obtained by removing the segmental receivers and substituting a cylindrical container. In general, however, mechanical sample dividers mix the sample adequately and no additional mixing pass is necessary.

Hand methods of mixing are not recommended. In particular, methods which involve forming the sample into a conical pile usually lead to segregation rather than mixing. The hand mixing of fine material less than 2 mm in top size is particularly difficult, as fine, dry material tends to segregate and to be lost as dust.

9.3.4 *Methods of sample division*

Sample division is the process whereby a sample of required mass is extracted from a larger sample of coal without change in particle size. The division may be carried out either by a mechanical sample divider or a riffle. In both cases the samples are effectively collected by taking a large number of small increments.

Division by coning and quartering is not recommended.

Each stage of sample division may be carried out either in two or more passes (for example when using a riffle, three passes are required to divide a sample to a one-eight fraction), or in a single pass (for example when using a rotary sample divider, a one-twenty-fourth fraction may be taken in one pass). If the total capacity of the receiver of the sample divider is less than the mass of the gross sample, each pass will have to be carried out in a series of steps. Thus a pass is defined as the passage of all the sample once through a sample divider and a step as the passage of part of the material once through the sample divider.

Coal which is visibly wet may not run freely, or may tend to adhere to the sides or containers of sample dividers or riffles. In such circumstances, it may be necessary, before sample dividing, to dry the sample as described in 9.3.1.

a) DIVISION BY MECHANICAL SAMPLE DIVIDER

The main advantage of mechanical sample dividers is that they extract a part of the coal by a large number of increments. If less than about fifty increments are taken by the sample divider, the accuracy may be substantially reduced, so that the part to be collected should not be too small a fraction of the whole. In such circumstances it may be preferable to carry out the division in two passes.

b) DIVISION BY RIFFLE

With a riffle the sample is divided into two parts of approximately the same mass. One part is used for further division, the other part may be rejected. Subdivision to any required mass can be carried out by successive passes.

The coal should be fed steadily into the riffle from a sample container, ensuring that the coal is evenly distributed over all the slots. The coal should be allowed to fall freely, i.e. not towards one side of the riffle, and the rate of feed should be controlled so that the slots are never choked. When a stage of sample dividing requires two or more steps or passes, the sub-sample retained at each step or pass should be taken alternately from each side of the riffle.

Care should be taken that loss of moisture does not occur from a moisture sample when division is carried out by a riffle. Closed riffles should be used for dividing moisture samples, or for dry coals to prevent loss of dust.

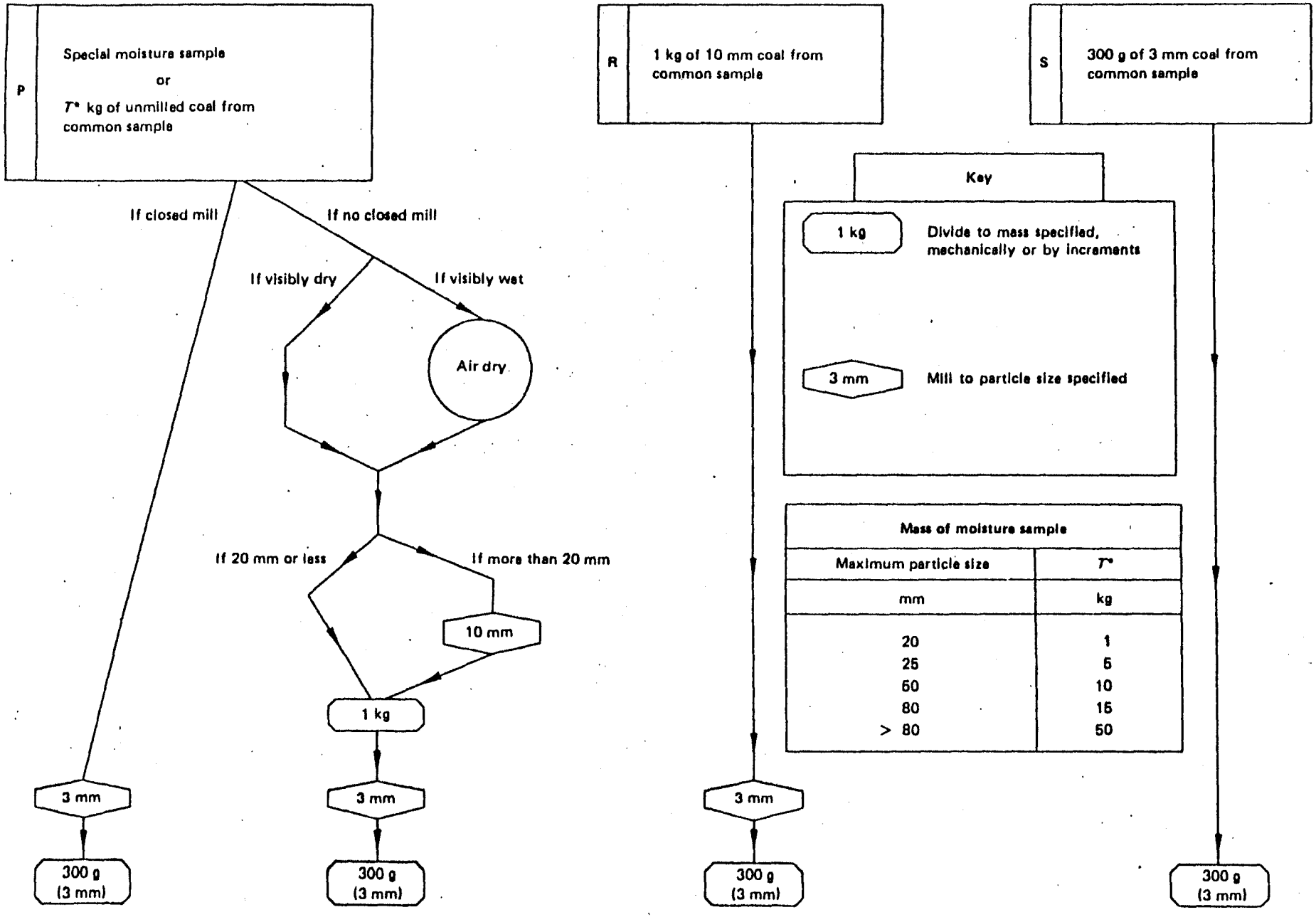
9.3.5 *Methods of checking mills*

It is essential to confirm that the mills are milling the coal sufficiently finely. Accordingly, the mills in use should be tested regularly, say once a week. This is best done by passing through the mill a sample of the "most difficult" coal which is handled at the laboratory. The coal should be treated by the normal procedure and the milled coal should then be sieved over a 0,2 mm sieve to confirm that 99 % by mass will pass. If it will not, the mill should be adjusted or repaired, as necessary, until the operation is satisfactorily performed.

Coal which is used for testing in this way should not be part of a normal sample which is to be used for analysis.

9.4 Equipment

Equipment is required for reducing particle size, mixing and dividing samples, viz., mills, mixers, mechanical sample dividers and riffles. Descriptions and essential details are given in annex A.



Mass of moisture sample	
Maximum particle size	T*
mm	kg
20	1
25	5
50	10
80	15
> 80	50

FIGURE 3 — Determination of moisture by method A or B

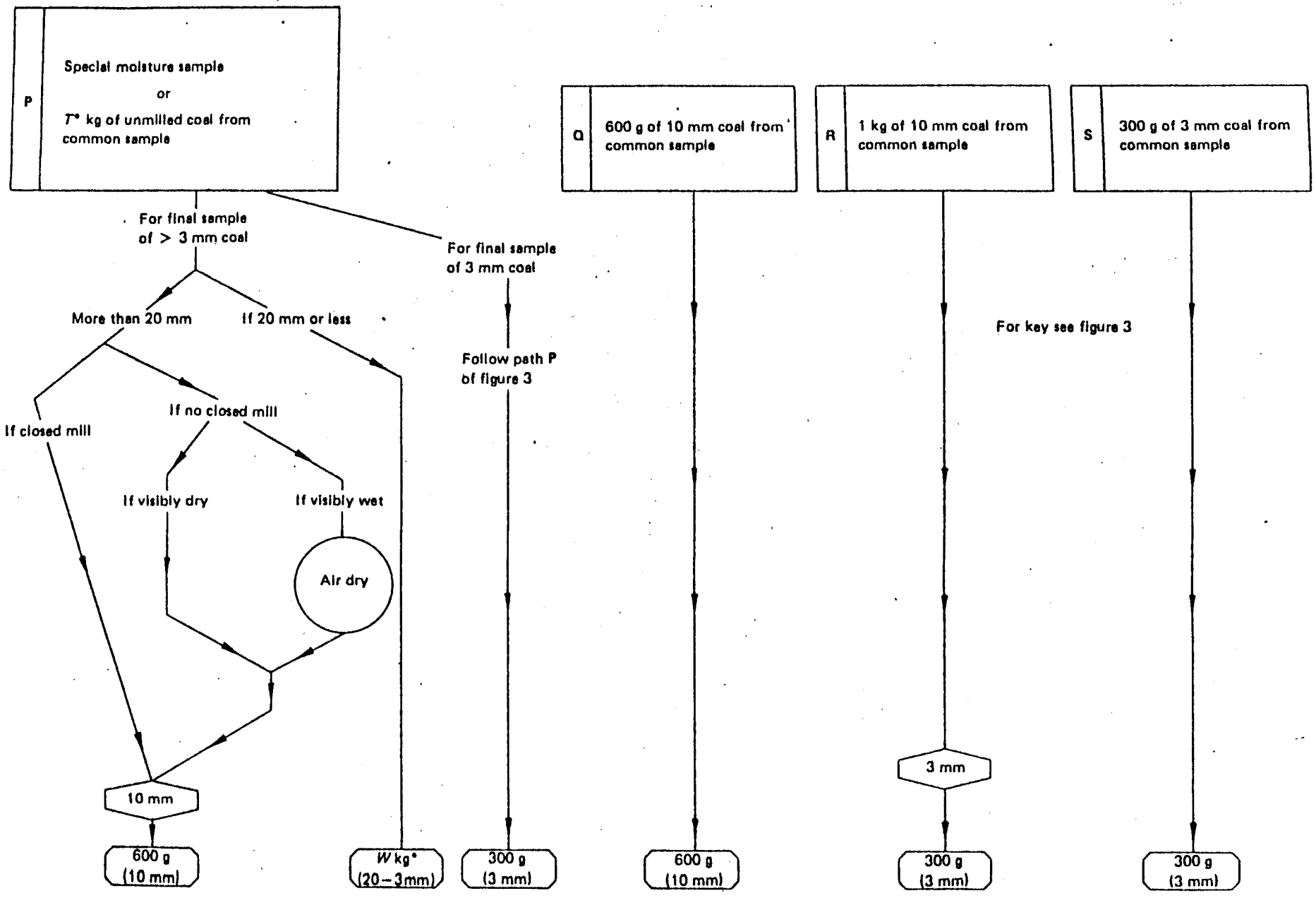
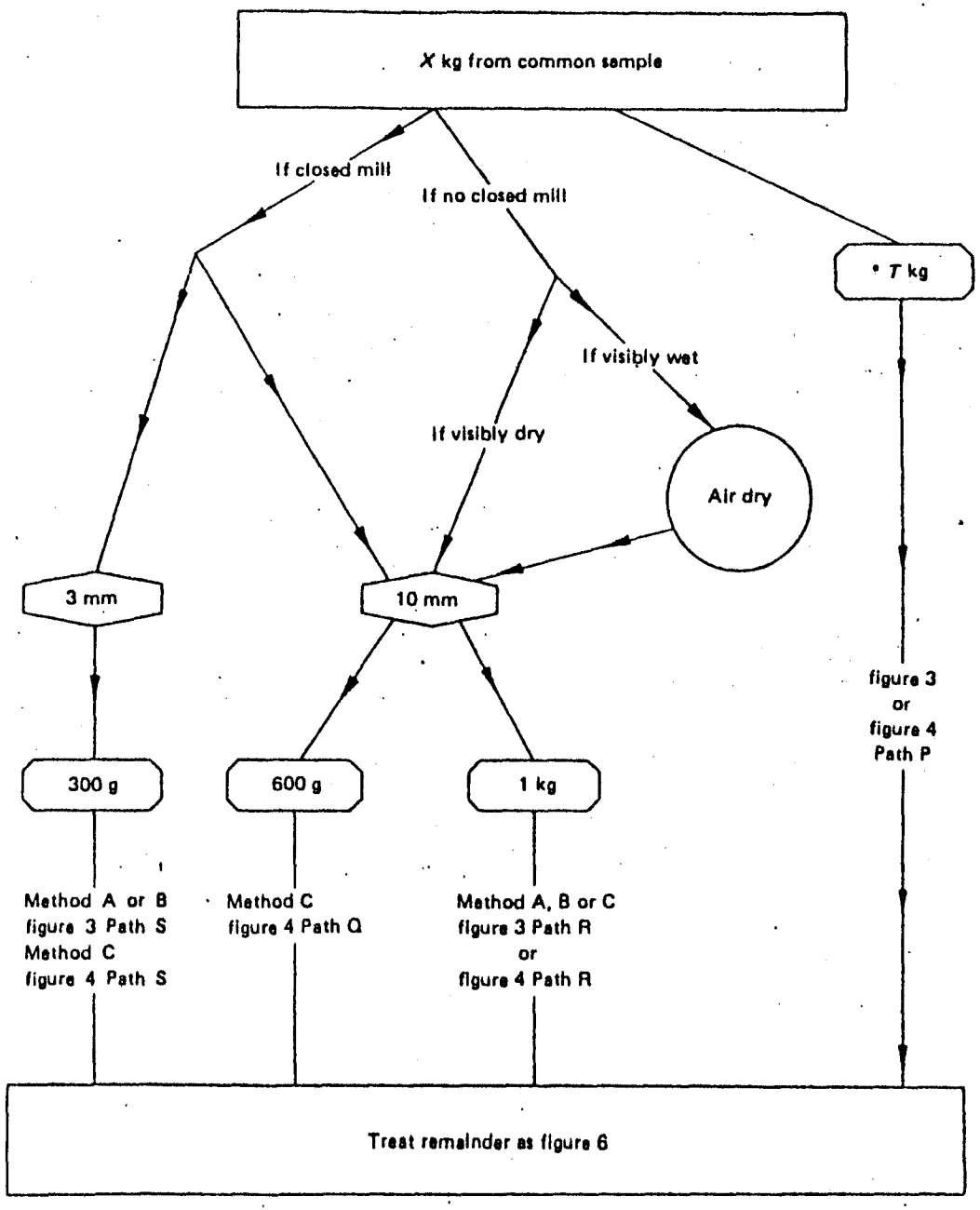


FIGURE 4 — Determination of moisture by method C (Applicable only to coals not susceptible to oxidation)



Mass of moisture sample	
Maximum particle size	T*
mm	kg
20	1
25	5
50	10
80	15
> 80	50

Key	
1 kg	Divide to mass specified, mechanically or by increments
3 mm	Mill to particle size specified

FIGURE 5 — Treatment of common sample

Mass of moisture sample	
Maximum particle size	T
mm	kg
20	1
25	5
50	10
80	15
> 80	50

L^* mm	Y^{**} kg	
	Condition A	Condition B
10	1,5	10
3	0,3	2
1	0,15	0,6

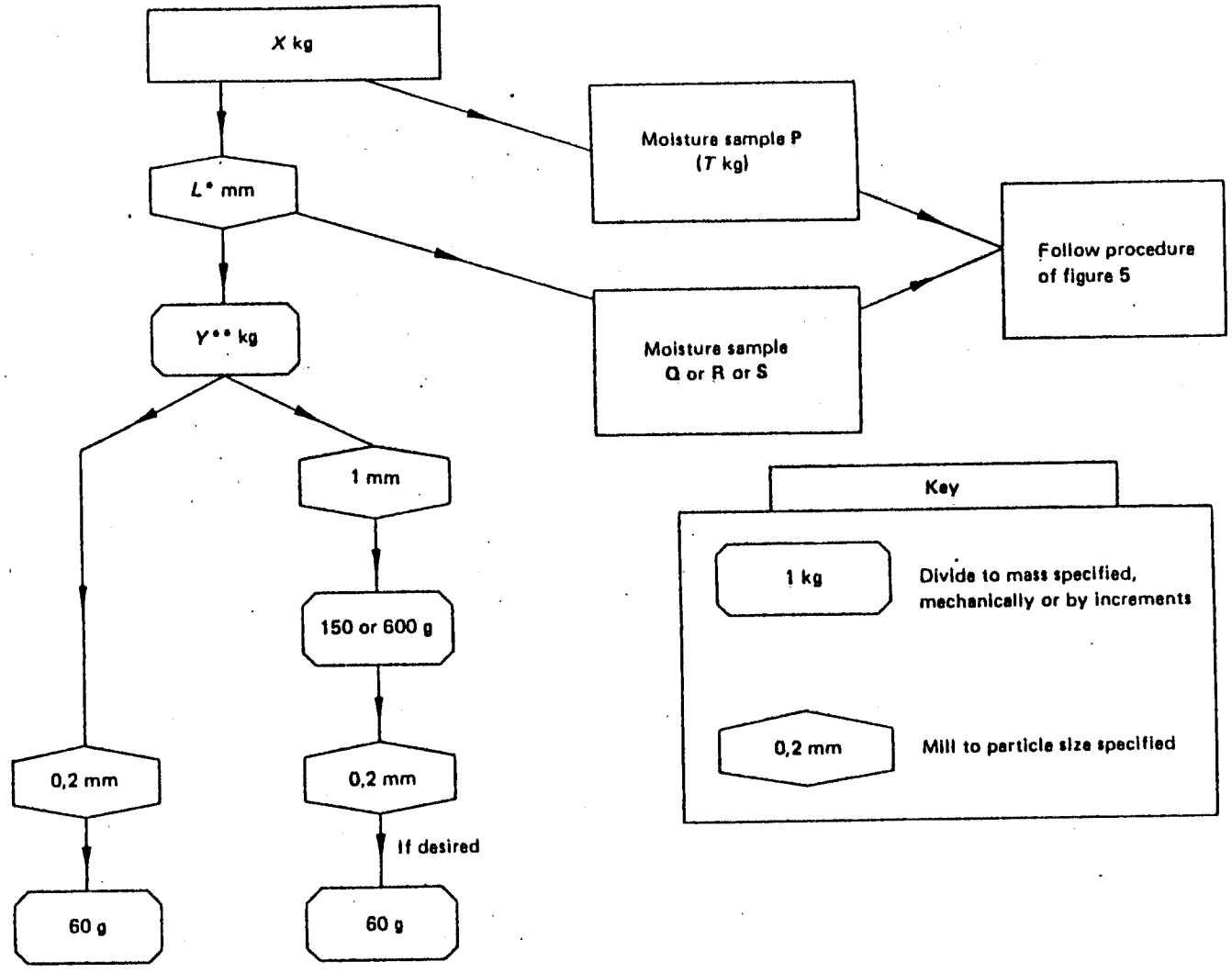


FIGURE 6 – Preparation of general analysis sample

ANNEX A

SAMPLING EQUIPMENT

CONTENTS

	Page
A.1 Scope	32
A.2 Introduction	32
A.3 General requirements	32
A.3.1 Sampling	32
A.3.2 Sample preparation	32
A.4 Hand equipment for the collection of increments	32
A.4.1 Augers	32
A.4.2 Ladles	32
A.4.3 Scoops	32
A.4.4 Test ring	33
A.4.5 Sampling frame	33
A.4.6 Probes	33
A.5 Powered equipment for the collection of increments	33
A.5.1 Falling stream — Breeches chute	33
A.5.2 Falling stream — Slotted vessel	34
A.5.3 Falling stream — Swinging arm	34
A.5.4 Falling stream — Ram operated cart	34
A.5.5 Moving belt — Scraper arm	34
A.5.6 Bucket elevator — Box car or drawer	34
A.6 Equipment for sample preparation	34
A.6.1 Size reduction apparatus	34
A.6.2 Sample mixing apparatus	35
A.6.2.1 Double cone mixer for coal of 1,0 — 0,2 mm size	35
A.6.2.2 Riffle	35
A.6.3 Sample dividing apparatus	35
A.6.3.1 Riffles	35
A.6.3.2 Mechanical sample dividers	35
a) Double cone sample divider	36
b) Rotary sample divider	36
A.7 General equipment	36
A.7.1 Weighing machines	36
A.7.2 Air-drying cabinet	36
A.7.3 Sample containers	36

Page

A.8 Complete sampling equipment 36
A.8.1 Falling stream — Moving shutter 36
A.8.2 Falling stream (small coal) — Moving orifice 36
A.8.3 Falling stream — Swinging flap 36
A.8.4 Falling stream — Moving bucket 37
A.8.5 Falling stream — Slotted vessel 37
A.8.6 Wagons — Sampling tubes 37
A.9 Combined reduction and division apparatus 37
A.9.1 Machine for the preparation of 3 mm samples 37
A.9.2 Machine for the preparation of 0,2 mm samples 37

A.1 SCOPE

This annex describes typical examples of equipment used in the collection of coal samples, their transport and their preparation for analysis.

A.2 INTRODUCTION

The annex is divided into clauses, each describing in general terms one type of equipment; schematic drawings are also provided to illustrate the principles involved.

A.3 GENERAL REQUIREMENTS

A.3.1 Sampling

Depending on the conditions under which the coal samples are collected, sampling equipment is required for the following purposes :

a) collection of samples from a falling stream;

b) collection of samples from conveyor belts;

c) collection of samples from coal loaded in railway wagons or other means of transport, or in stockpiles.

Composite equipment consists of appropriate sample collecting and sample preparation machines combined into a single unit by means of which, in a continuous chain of operations, coal increments are collected and prepared into samples.

The sampling equipment used must be such that the sample obtained is representative ; it must also fulfil the following requirements :

a) the capacity of increment-collecting vessels must be such that during the collection of a single increment they are not filled to more than three-quarters of their capacity;

b) the length of the collecting vessel and of the traversing equipment must be such as to ensure that the whole width of the coal stream is traversed;

c) the width of the inlet aperture of the increment-collecting equipment must not be less than 2,5 times the top size of the coal, or about 30 mm, whichever is the larger;

d) during the collection of increments, large and hard pieces of coal or rock or shale must not be pushed aside;

e) none of the coal collected for the sample must be lost during the removal of the sample;

f) the sampling equipment must not become clogged with moist coal while the sample is collected.

A.3.2 Sample preparation

Sample preparation machines are required :

a) for preparing laboratory samples from gross samples;

b) for preparing analysis samples from laboratory samples;

c) for preparing analysis samples from gross samples.

The performance of machines for the reduction and division of samples must be such that the samples remain representative, i.e. that mass or moisture is not lost and that the sample does not become contaminated.

Sample preparation machines should ensure the following :

a) when laboratory samples are prepared from larger samples : a particle size reduction to less than 3 mm and a division of the sample into the required number of laboratory samples of the required mass;

b) when analysis samples are prepared from laboratory samples : a particle size reduction to less than 0,2 mm and the production of the required number of analytical samples of the required mass;

c) when analysis samples are prepared from gross samples : a particle size reduction to less than 0,2 mm and the production of the required number of analytical samples of the required mass.

A.4 HAND EQUIPMENT FOR THE COLLECTION OF INCREMENTS

This clause includes tools for sampling by hand, but not those which require a source of power for their operation.

A.4.1 Augers (see figure 7)

Augers are used for sampling washed smalls up to 25 mm in size in wagons and stockpiles. An auger consists of two fixed curved blades mounted on a cross-piece attached to a steel or aluminium tubular stem 1 m long. The two blades, which together form part of a cone, fork and interlace at the leading end; the auger is inserted into the bed of coal with a screwing motion.

A.4.2 Ladles[1] (see figure 8)

A suitable design of ladle for use with falling streams is shown diagrammatically. The ladle opening should be at least 2,5 times the top size of the coal to be sampled; ladles are not suitable for sampling moving coal larger than about 80 mm in size.

A.4.3 Scoops (see figure 9)

Suitable designs of scoops for use on conveyors or with stationary coal are shown diagrammatically. The scoop opening should be at least 2,5 times the top size of the coal to be sampled; scoops are not suitable for sampling moving coal larger than about 80 mm in size.

1) A ladle is a container with an open top; a scoop is a container with an open side.

A.4.4 Test ring

A ring of 150 mm diameter fitted with a handle, to enable the sampler to determine the proportion of lumps over this size when sampling large coal.

A.4.5 Sampling frame (see figure 10)

The device is an aid to sampling on a stopped belt. The frame should be inserted into the coal until it is in contact with the belt across its full width and the increments collected by sweeping off the whole of the coal lying between the sides of the frame.

Any large lumps bisected by the frame on the left hand side are pushed into the sample and those on the right hand side out of the sample, or conversely.

The distance between the sides of the frame should be at least 2,5 times the maximum particle size. The height of the device must be greater than the thickness of the layer on belt.

A.4.6 Probes (see figures 11 a) to 11 d)

Probes are used for sampling coal of small particle size — up to 25 mm at present — over the whole depth of a pile without the need to disturb the pile; for example, a loaded wagon can be sampled in this way without it being necessary to unload the wagon. They take the form of cylindrical tubes which are inserted vertically or at a slight angle into the coal until they touch the bottom of the pile.

When using this equipment, the insertion into the coal is sometimes very difficult and the tube tends to empty when it is withdrawn.

The internal diameter of the device should be at least 2,5 d, where d is the largest dimension of the coal being sampled. On opening the probe the sample can be analysed layer by layer, thus obtaining its composition and giving a complete record of the heterogeneity of the coal.

For the sampling of dry dust the same types of probe can be used but should be equipped with a device to permit the injection of a jet of water at the base of the probe before withdrawing it.

Four designs are described :

a) The probe consists of two half tubes, made of cold drawn steel plate, which are designed in such a way as to slide together to form a closed cylinder. Such probes can be made in various lengths up to 3,5 m; long probes are easiest to use for coal up to 15 mm.

b) The probe consists of a cylindrical tube which is slightly tapered and is slit along an axis in such a way that the taper tends to grip the material contained in the tube. By means of a handle it is possible to give a rotary movement to the tube in order that it may be inserted. The tube may be awkward to empty and clean.

c) The probe consists of a channel, the two edges of which have grooves, and a plate which can slide along the grooves. The channel is inserted open, the plate is slid along the grooves and the complete apparatus is withdrawn.

d) The probe is a tube of circular cross-section, equipped with apertures as shown in the diagram. This probe is pushed down into the coal, then twisted round so that the action of twisting causes the probe to fill itself. There is a danger that the probe may form an oval hole during the twisting; this can be prevented by the use of a rod of wood which completely fills the probe and seals the apertures; when the probe has reached the bottom of the coal, the rod is withdrawn as the probe is twisted, in such a way that it maintains contact between the apertures and the coal, and the probe is gradually filled. In this design the sample will not necessarily be suitable for the detection of heterogenity.

A.5 POWERED EQUIPMENT FOR THE COLLECTION OF INCREMENTS

Various types of power operated automatic samplers are available commercially and this clause describes only those which illustrate different general principles. Automatic samplers may be provided with a secondary crushing and reduction system to reduce the mass of the large increments normally taken. It is important that samples should be stored in closed containers.

All mechanical or automatic sampling equipment should be checked by comparing the samples obtained with samples taken manually by skilled personnel, to ensure freedom from bias.

The types are classified according to the sampling system to which they relate.

Machines for sampling from falling streams should have a bucket of width equal to the full width of the stream and cutting through it in a direction either parallel to or at right angles to the movement of the belt. It is essential that the box passes through the stream at uniform speed and that the slot width should be properly related to the size of coal. In addition, this type of sampler usually passes through the stream twice to collect an increment (from front to back and reverse) and the container must be of such a size that it is not full at the end of its travel. The change in direction at the back of the stream must take place where there is no falling coal. The bucket usually tips at the end of each double movement and the sample is emptied down a chute. Alternatively, the bucket may fill on one movement and then tip, or close for its return.

A.5.1 Falling stream — Breeches chute (see figure 12)

This device takes increments from a falling stream of coal by diverting the whole stream into one or the other leg of a breeches chute. Movement of the flap governing the direction of flow is usually time-controlled and the proportionality of the mass of sample to the mass of consignment depends on the period during which the flap is allowed to remain in its alternative positions. If the flow rate is erratic it may be necessary to control the device according to the quantity conveyed (for example by means of a belt weigher).

The flap must move with a rapid "snap" action so that the time taken for the flap to traverse the stream is negligible compared with the time for which the whole stream is diverted. Such action can be satisfactorily obtained by compressed air operation, or for small-sized coal by electromagnetic operation.

A.5.2 Falling stream — Slotted vessel (see figure 13)

A vessel with an aperture in the form of a rectangular slot is drawn through a falling stream of the material to be sampled, usually with the slot at right angles to the direction of the conveyor. The slotted vessel traverses the whole width of the stream and a continuous "ribbon" of the material is collected. The width of the slot must be at least 2,5 times the upper size of the coal, otherwise bridging will occur; the device is not therefore usually employed for coals larger than 20 mm.

The mass of increment collected depends on the quantity conveyed per unit time and the rate of passage of the slotted vessel through the falling stream. The volume of the vessel must be such that it is not overfilled when the layer of coal on the belt is at its maximum.

A.5.3 Falling stream — Swinging arm (see figures 14 a) and 14 b))

Swinging arm samplers are designed to sample at the discharge end of a conveyor and are suitable for positions where the vertical height or headroom is limited.

a) In this arrangement a heavy bucket is allowed to swing once, like a pendulum, through the full width of the stream of material. The increment collected is discharged into a sample hopper. Power for the operation of the sampler is sometimes derived from the drum of the conveyor and the device may be set to operate automatically either at equal intervals of time or, if a belt weighing machine is incorporated, after specified masses of coal have passed.

b) A further type of swinging arm sampler consists of a rectangular frame with a number of holes of sufficient dimension drilled through the top surface. The arm swings across the full width of the stream and the coal passing through the holes falls on to a small conveyor carried within the frame. This belt discharges into a chute or storage hopper.

A.5.4 Falling stream — Ram operated cart (see figure 15)

This device is intended for taking a sample from a falling stream. The sample collecting device is a moving cart of the full width of the stream, with a removable bottom. It is propelled by a ram and in its idle position it is clear of the falling stream at the top. When the ram operates, the cart is pushed through the stream from the front to the back with the bottom open. The bottom is then closed and the cart is withdrawn by the ram so that it passes through the falling stream and collects the sample. When it has reached the "home position" at the end of "up" stroke, the bottom is automatically opened so that its contents are dumped into a hopper. From this hopper the coal is fed to a crusher and then to a feeder from which a second sample is collected by a rotating nozzle, the remainder of the coal being discharged. The coal can then be fed down further chutes past further dividers until the final laboratory sample is prepared. The ram can be operated by pneumatic, hydraulic or mechanical power. The unit can be installed at the head of a conveyor without major alterations.

A.5.5 Moving belt — Scraper arm (see figure 16)

The scraper arm operates by sweeping off increments across the width of a conveyor belt. Since the motion of the conveyor causes fines to be segregated to the bottom of the material on the belt, it is essential to have the sampler properly adjusted to the belt curvature across its width, to avoid taking a biased sample. The shape of the scraper is also important since in sweeping through the stream of coal it creates a "bow-wave" in front of it; the tendency is to push aside the large coal pieces and thus reject them. The speed must also be carefully adjusted.

When properly adjusted the scraper arm is satisfactory for coal up to 50 mm in size, the mass of increment depending on the load on the belt and the width of the scraper. The device may be set to operate automatically either at equal intervals of time or, if a belt weigher is incorporated, after specified masses of coal have passed.

A.5.6 Bucket elevator — Box car or drawer (see figure 17)

This device is suitable for positioning at the discharging point of a bucket elevator and consists of a vessel for holding the contents of at least one whole bucket or sometimes of two buckets. The device is not sensitive to segregation and is useful for all sizes of coal, but its efficient operation and the accuracy of the sample depends on uniform filling of the individual buckets. It should be set to function at equal intervals of time or after the passage of a specified number of buckets. A deflecting plate directs the contents of the selected buckets into the car.

A box car may also be used in connection with a breeches chute.

A.6 EQUIPMENT FOR SAMPLE PREPARATION

Sample preparation equipment (excluding that for drying wet samples) may be divided into three classes :

a) size reduction apparatus;

b) sample mixing apparatus;

c) sample dividing apparatus.

A.6.1 Size reduction apparatus

The equipment for reducing particle size should be mechanical and such machines are called **mills** for the purposes of this International Standard. High speed mills are desirable to ensure a product of specified size even from hard coals of high ash content, or coals with shale.

Reduction mills vary in type from jaw crushers to roll crushers and from plate mills to high speed impact pulverisers, which are particularly suitable for the finer stages of milling (to 0,2 mm).

All types of mill should be made of heat-resistant material. Those parts of mills coming into contact with coal should be of wear-resistant material in order to prevent contamination of the samples and to avoid overheating, which would induce oxidation of the coal or loss of moisture from it. Mills should be easy to clean.

High speed mills tend to become heated and samples must not be allowed to remain in them long enough to be affected. If a mill is used for a series of samples, it should be allowed to cool between samples in order to avoid oxidation and loss of moisture with subsequent samples.

Modern high speed mills can be seriously damaged by the presence of extraneous iron or other ferrous material in the sample. A magnetic separator placed on the chute leading to the machine is a convenient safeguard against this.

The efficiency of mills used for grinding to 0,2 mm should ensure that at least 99 % of the sample will pass this size.

Although high speed pulverisers are the most efficient with a wide range of coals, they entrain air with the samples due to the fan-like effect of the rotating hammer; to avoid the loss of fine material or dust, it is essential either to limit the air flowing through the mill by using closed inlet and outlet hoppers or by fitting a breather bag to the mill outlet.

A new type of totally enclosed slow speed conical mill is of particular interest in that it crushes the sample between a tungsten carbide rotating cone and a fixed jacket and is superimposed on a dust-tight rotary sample divider (see A.6.3). An advantage is that the product is fairly uniform in particle size and remarkably free from fines.

The mills should be cleaned at regular intervals and always before use on a different coal; the use of a stream of compressed air or an industrial-type vacuum cleaner may be found suitable for this purpose.

A.6.2 Sample mixing apparatus

The apparatus should not cause breakage of the coal nor produce dust nor allow loss of moisture. It should be conditioned with the coal being used or with another coal of similar moisture content.

Three types of mixer have been found satisfactory — the paddle mixer, the drum mixer and the double cone mixer.

A.6.2.1 *Double cone mixer for coal of 1,0 – 0,2 mm size* (see figure 18)

A double cone mixer is suitable for mixing the residue from the first stage of sample division. It has a short cylindrical portion, an inclined baffle plate and a closure plate at each end secured by a wing nut. An axle passes through the centre of the mixer and rotates in bearings mounted on a suitable support. The mixer is rotated by hand at about 60 rev/min.

For quantities up to 0,25 kg, mixing for 1 min is sufficient; for larger quantities, mixing for 4 min is required.

A.6.2.2 *Riffle*

A riffle may also be used for mixing samples (see A.6.3.1).

A.6.3 Sample dividing apparatus

Sample division is accomplished either by riffles or by power driven rotary dividers. The latter have the advantage that they take a very large number of small increments so that it is virtually unnecessary to mix the sample except before taking the analysis sample; as a precautionary measure mixing is carried out before the final stage of division for a high ash coal, or when very low errors of sample division are desirable.

Dividers should be conditioned with the coal being used or with another coal of similar moisture content.

A.6.3.1 *Riffles* (see figure 19)

A riffle is a non-mechanical sample divider by the use of which the coal fed onto it is divided into two halves, one being retained and the other rejected, for example by allowing the coal to fall through a set of parallel slots of uniform width.

Adjacent slots feed opposite containers. The device is portable and for sample division is usually fed by hand.

A riffle should be symmetrical (so that a part-sample may be taken from either side). All surfaces on which coal might rest should be inclined at not more than 30° to the vertical. The receivers should fit closely against the body of the riffle, to minimize loss of dust. It is essential to use a riffle which is appropriate to the upper size of the coal to be divided as serious errors may be introduced if the slots in the riffle are either too large or too small, or if the number of slots on each size is insufficient to give an adequate number of divisions for each half of the sample. In general, the slot width should be about 2,5 times the upper size of the coal; a suitable slot width for an upper size of 10 mm is 25 mm and for an upper size of 3 mm is 10 mm. The number of slots for each half of the riffle should be at least eight and preferably more. Effective mixing of the sample is obtained by passing the whole of the coal through the riffle three times before sub-dividing.

A.6.3.2 *Mechanical sample dividers*

Most mechanical sample dividers are of the rotary type, in which a receiver is placed on a turntable so as to intercept a falling stream of coal once or twice in each revolution or, alternatively, to collect a continuous ribbon from a falling stream of coal produced by allowing the coal to fall from the hopper onto the apex of a cone. The slot or dimension where the coal passes from the reservoir should be at least 2,5 times the upper particle size.

Other mechanical dividers may be used, provided that the sample is effectively collected by a large number of increments and that bias does not occur.

a) DOUBLE CONE SAMPLE DIVIDER (see figure 20 a))

A stream of coal from a hopper is allowed to fall onto a rotating cone; one or two slots in the cone allow the stream to fall directly into a sample receiver for a part of each revolution. Within limits the width of the slots can be varied so that the proportion of sample retained can be adjusted between about 1/5 and 1/10, but the opening should always be at least 2,5 times the upper particle size of the coal. The divider is rotated at about 60 rev/min. There are models suitable for coals up to 10 mm in size.

b) ROTARY SAMPLE DIVIDER (see figure 20 b))

The rotary sample divider consists of a number (for example twelve) of containers shaped like segments mounted on a rotating turntable, revolving at about 60 rev/min. The bottom edge of the input reservoir must be large enough to prevent coal bridging the outlet. The minimum size of the opening at the point where it intercepts the coal must be at least 2,5 times the upper particle size of the coal. Thus, a number of separate increments are collected in each revolution and the proportion of sample retained may be chosen by taking the relevant number of containers; for example if there are twelve segments, one container is retained for 1/12 fraction, two containers for 1/6 fraction and so on.

There are models suitable for coals up to 1,5 mm in size, 6 mm in size or 10 mm in size, while a smaller version can be used to divide samples of 0,2 mm in size.

A.7 GENERAL EQUIPMENT

A.7.1 Weighing machines

Any type of weighing machine which will weigh to a precision of 0,1 % of its maximum load is satisfactory provided that the maximum load is not much greater than the amount usually being weighed. Platform scales with dial readings are recommended. For large samples a scale of 100 kg capacity reading to 100 g is suitable; for samples of medium mass a scale of 25 kg reading to 25 g; for small samples a scale of 10 kg reading to 10 g.

A.7.2 Air-drying cabinet (see figure 21)

The principles of the air-drying cabinet are shown in the figure; a stream of air is passed over a number of trays on which the coal is spread out in thin layers. The inlet air may be heated, in which case there should be thermostatic control of the temperature.

A.7.3 Sample containers (see figure 22)

Containers used for moisture or common samples should be water-tight and made of impermeable non-corrodible material, of adequate strength with well fitting lids. Containers of metal or of plastics material have been found suitable. Lids incorporating a rubber gasket and tightened down to the body of the container by means of levers or screws are recommended.

A.8 COMPLETE SAMPLING EQUIPMENT

This clause gives details of some possible arrangements for complete sampling equipment by which samples of coal can be taken and sub-divided to give a sample for analysis. Size reduction may also be included to these arrangements.

A.8.1 Falling stream — Moving shutter (see figure 23)

This arrangement incorporates a complete sampling apparatus, with equipment for sample reduction and division. The coal usually flows down an inclined chute fitted with an automatic shutter over a trap-door which can divert the coal down a vertical chute. This shutter is periodically (about every 7 min) opened for about 4 to 5 s by a cylinder of compressed air. The increment is then conveyed on a sampling belt at a speed of 80 mm/s over a magnetic drum where extraneous iron can be removed. An automatic shutter subsequently diverts a part of this coal into another chute at the base of which there is a grinder. The sample passes through the latter and is then divided by passing over a grating, a certain proportion of the sample being collected in the ground condition in a collecting device. Alternatively, by a manual shutter the coal can be fed into the sample collecting jars in the uncrushed conditions.

Arrangements are made, as will be seen in the figure, for unwanted material and for scrapings off the sample belt to be returned to the original circuit.

A.8.2 Falling stream (small coal) — Moving orifice (see figure 24)

This device incorporates a moving box with a slit which can traverse the discharge of fine coal by means of a trolley. It moves across the stream at pre-arranged intervals of 15 min and takes a section across the discharge.

This is fed into a box, the contents of which are discharged through a tapered tube. Under this tapered tube can be positioned a pair of rotating collecting pipes so that a fraction of the sample is taken into the sample container while the collecting pipes are under the tapered tube. The residue is returned to the main stream.

This equipment cannot be used for wet coal, including slime.

A.8.3 Falling stream — Swinging flap (see figure 25)

This type of equipment may be used for the collection of increments from a falling stream of coal of up to 50 mm size and for preparing the gross sample into the required number of laboratory samples weighing 0,5 kg each. The particle size of the laboratory samples is less than 3 mm.

The equipment consists of a flap (3) with an increment collector which can be swung across the stream, a mechanism (2) by means of which the collecting device is operated, a hopper for accumulating the collected increments, a hammer mill (8) for reducing the original particle size of the gross sample to 3 mm maximum and a two-stage divider for reducing the mass of the ground sample. If required a worm feed is installed between the hopper (7) and the mill (8).

The collecting device (3) periodically traverses the whole width of the falling stream of coal and dumps the collected increments into the chute (4) through which the coal falls into the hopper (7).

The gross sample is ground to 3 mm in the mill (8) and prepared so as to obtain one to four laboratory samples in the two-stage dividers.

A.8.4 Falling stream — Moving bucket (see figure 26)

This type of sample collecting machine is intended for the collection of coal samples from a falling stream.

The machine consists of an electric motor (4), reducing gear (8), dividing sprocket (7), idling sprocket (6), two endless chains (2), bucket (1), limit switch (5), and the frame (3) on which all the components of the equipment are mounted.

This machine will deal with coal up to 200 mm in size with a moisture content of up to 8 %, in a stream of capacity up to 500 tonnes per hour.

The machine is about to 4 to 5 ml long and about 1 to 2 m wide.

A.8.5 Falling stream — Slotted vessel (see figure 27)

This type of sample collecting machine is intended for the collection of coal samples directly from conveyor belts.

The equipment consists of an electric motor (5), reducing gear (6), driving sprocket (4), idling sprocket (2), scraper-type collecting vessel (3), limit switch (8), a hopper (9) in which the increments are collected and a frame (7) on which the components of the equipment are mounted.

The equipment will deal with coal up to 200 mm in size with a moisture content of up to 14 %, in a stream with capacity up to 450 tonnes per hour. The width of the conveyor belt is between 0,8 and 1,0 m and the apparatus is about 1,2 m long and 2,4 m wide.

A.8.6 Wagons — Sampling tubes (see figure 28)

The automatic wagon sampler consists of one or more steel pipes mounted on the side of a dumper cradle (or side tippler) on the side which tips downwards.

The tubes extend a certain distance above the side of the wagon and the section extending above the cradle slopes towards the centre of the wagon in the cradle. As the wagon of coal is tipped, the coal flows over the sampling tubes and a portion of it flows into openings in the sloping part of the tubes shown in figure 28. When the cradle is tilted back to its normal position the coal flows down the tube into a container from which it may be discharged or fed into crushing and reduction apparatus.

The section of the wagon from which the sample is taken is determined by the angle of the tube, the location of the openings in the tube relative to the top of the wagon and the flow characteristics of the coal being dumped.

A.9 COMBINED REDUCTION AND DIVISION APPARATUS

A.9.1 Machine for preparation of 3 mm samples (see figure 29)

This machine is intended for the preparation of coal samples by reducing their particle size to 3 mm and by dividing them into the required number of laboratory samples of the required mass.

The machine consists of a hopper (2) for collecting the sample, a belt-type feeder (1), a hammer mill (3), a bucket-type drum divider (4) and a riffle (6) for producing two laboratory samples. There is also a worm conveyor (5) for removing the unwanted portion of the original sample, and the necessary electrical equipment. The apparatus will deal with coal of up to 150 mm in size with a moisture content of up to 12 % and will give a final sample of particle size 3 mm. The mass of the laboratory sample obtained is not less than 500 g and the mill will deal with up to 2 tonnes of coal per hour. The overall size of the machine is about 3 m long and 3 m wide.

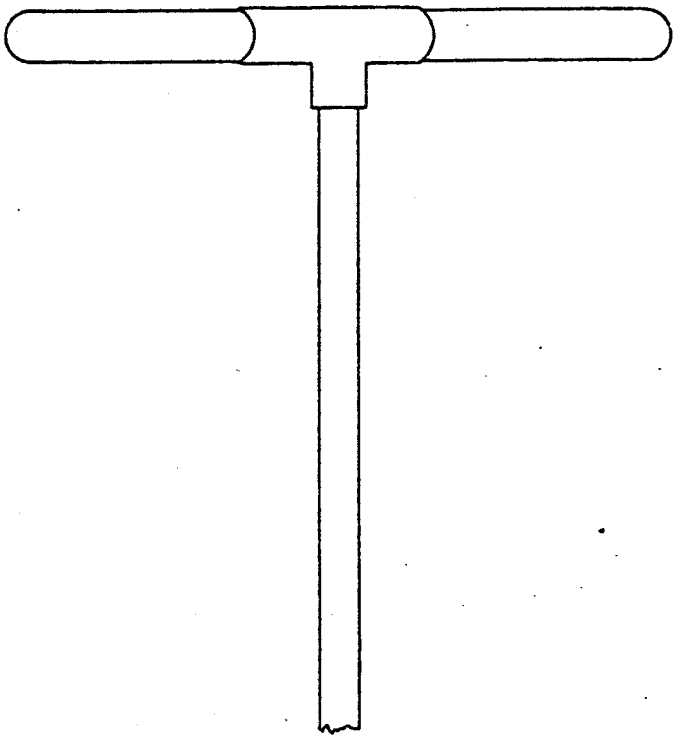
A.9.2 Machine for the preparation of 0,2 mm samples (see figure 30)

This machine is intended for the preparation of samples from coal of a size up to 150 mm and for automatic determination of the moisture content of the sample.

The machine consists of a hammer mill (3), a divider (2), a drying chamber (4) for drying the laboratory sample, a hammer mill (5) for reducing the particle size of the laboratory samples to the size required for the analytical samples, and a divider for the analytical samples (6).

The sample preparation procedure involves the following consecutive operations; grinding the sample to a size of 3 mm, reduction of this product to a mass between 0,5 and 0,85 kg, drying the reduced sample of particle size 3 mm to an air-dry condition and grinding the 3 mm sample to the laboratory sample of particle size 0,2 mm. It is possible for this machine to be fitted with a device for the automatic determination and recording of the moisture content of the milled sample by electrical means.

This equipment will deal with coal up to 150 mm in size with a moisture content up to 15 %; a sample weighing 150 kg can be completely dealt with in 25 min. The operation of the mechanism is intermittent as and when the sample collects. The machine is about 2 m long and 1,5 m wide.



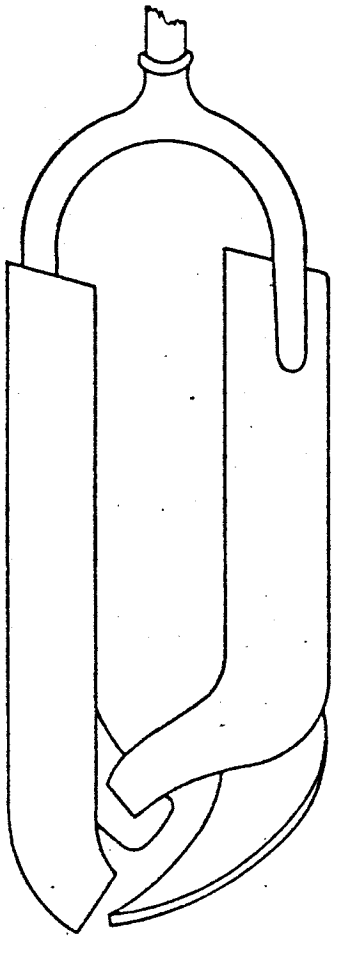


FIGURE 7 — Auger

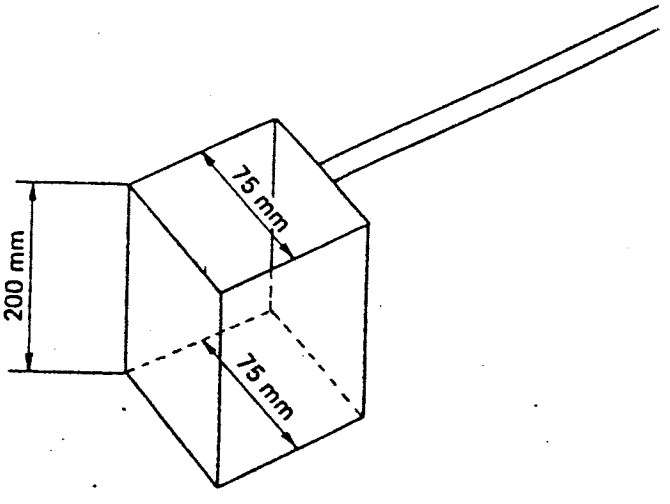


FIGURE 8 — Ladle for smalls up to 25 mm

Dimensions in millimetres

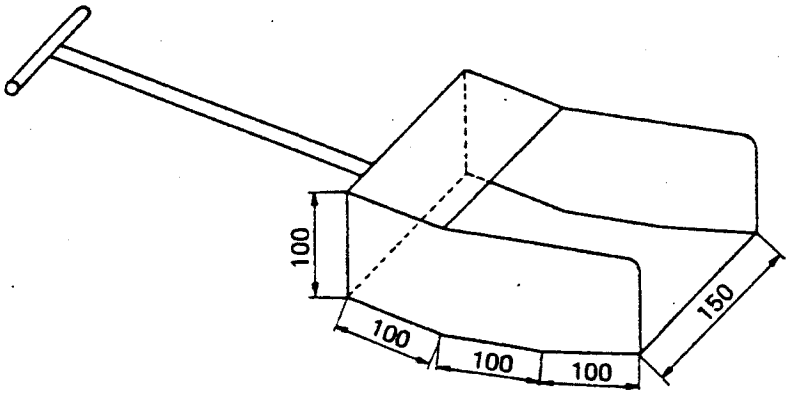


FIGURE 9 — Scoop (suitably dimensioned for coal of 50 mm top size)

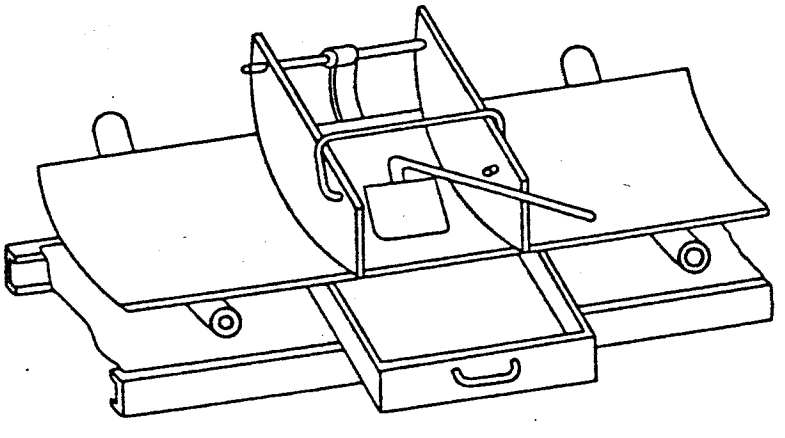


FIGURE 10 — Sampling frame

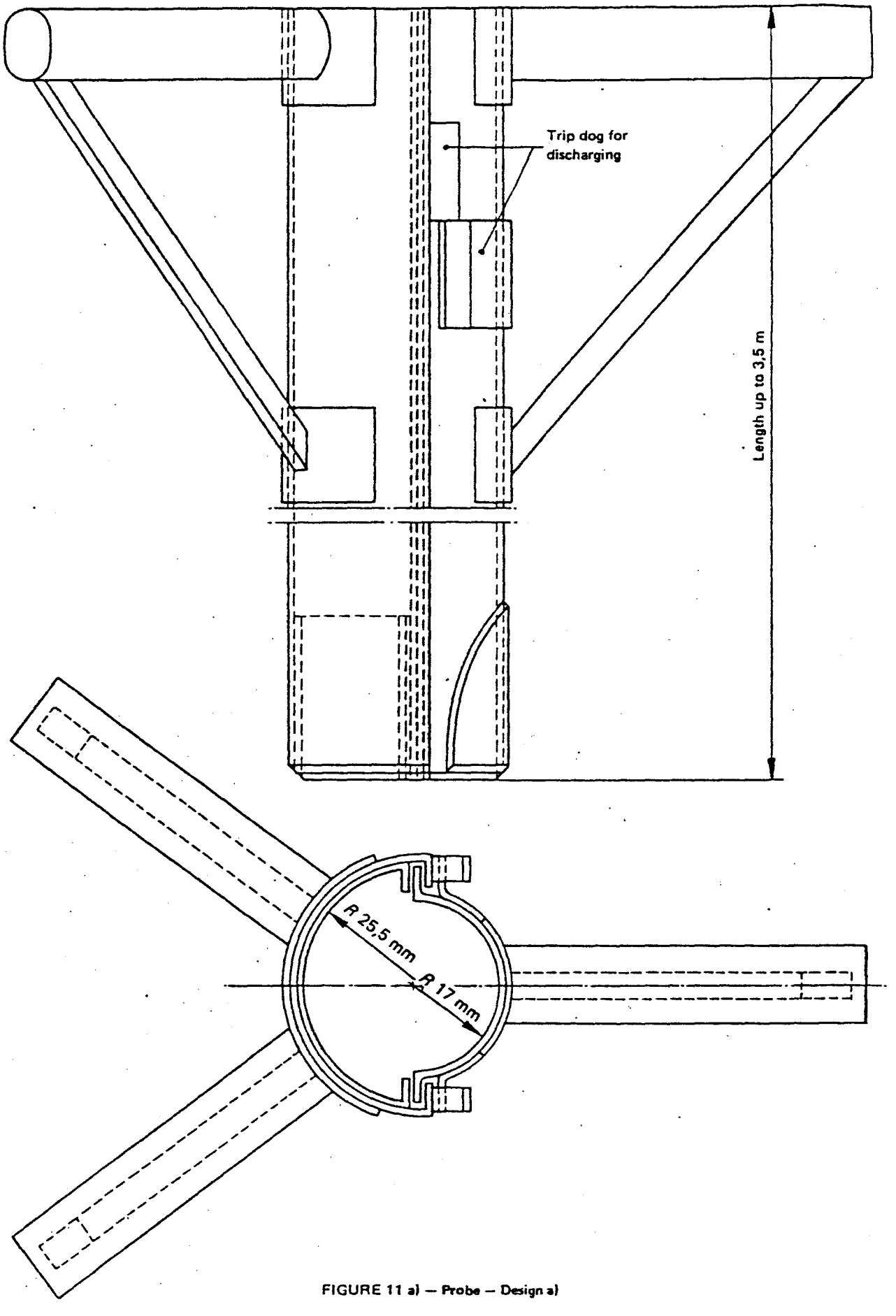


FIGURE 11 a) — Probe — Design a)

Dimensions in millimetres

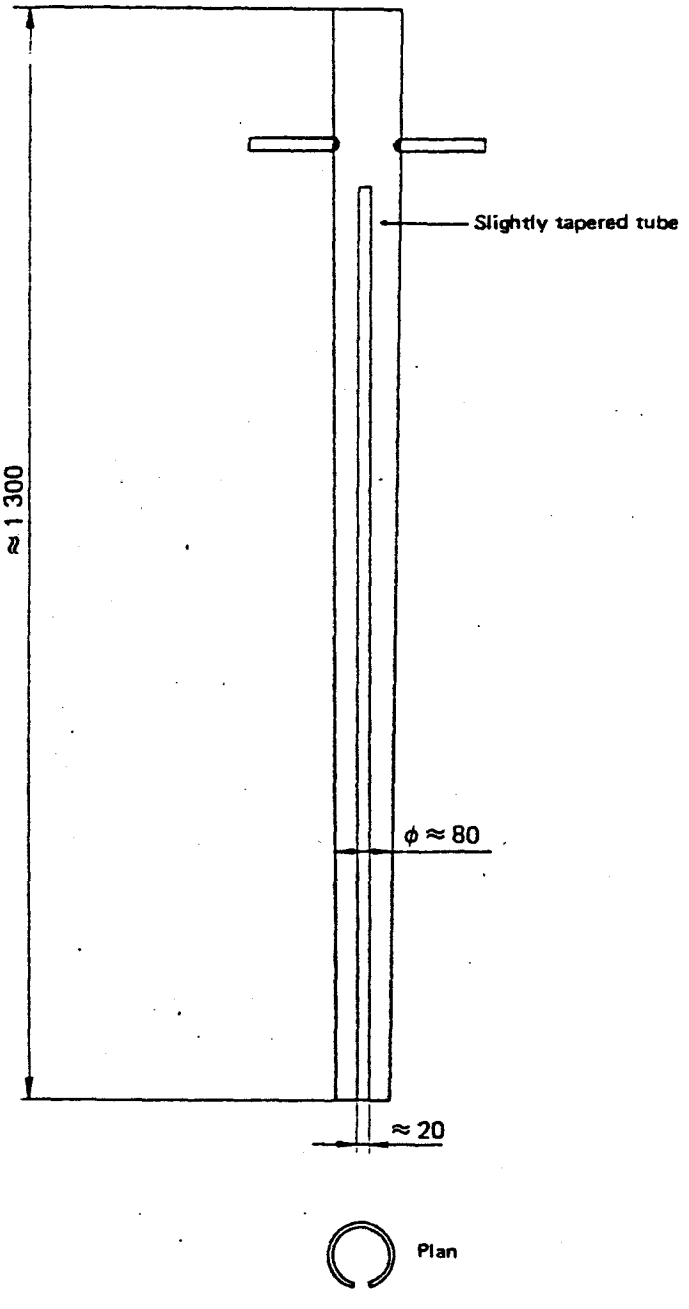
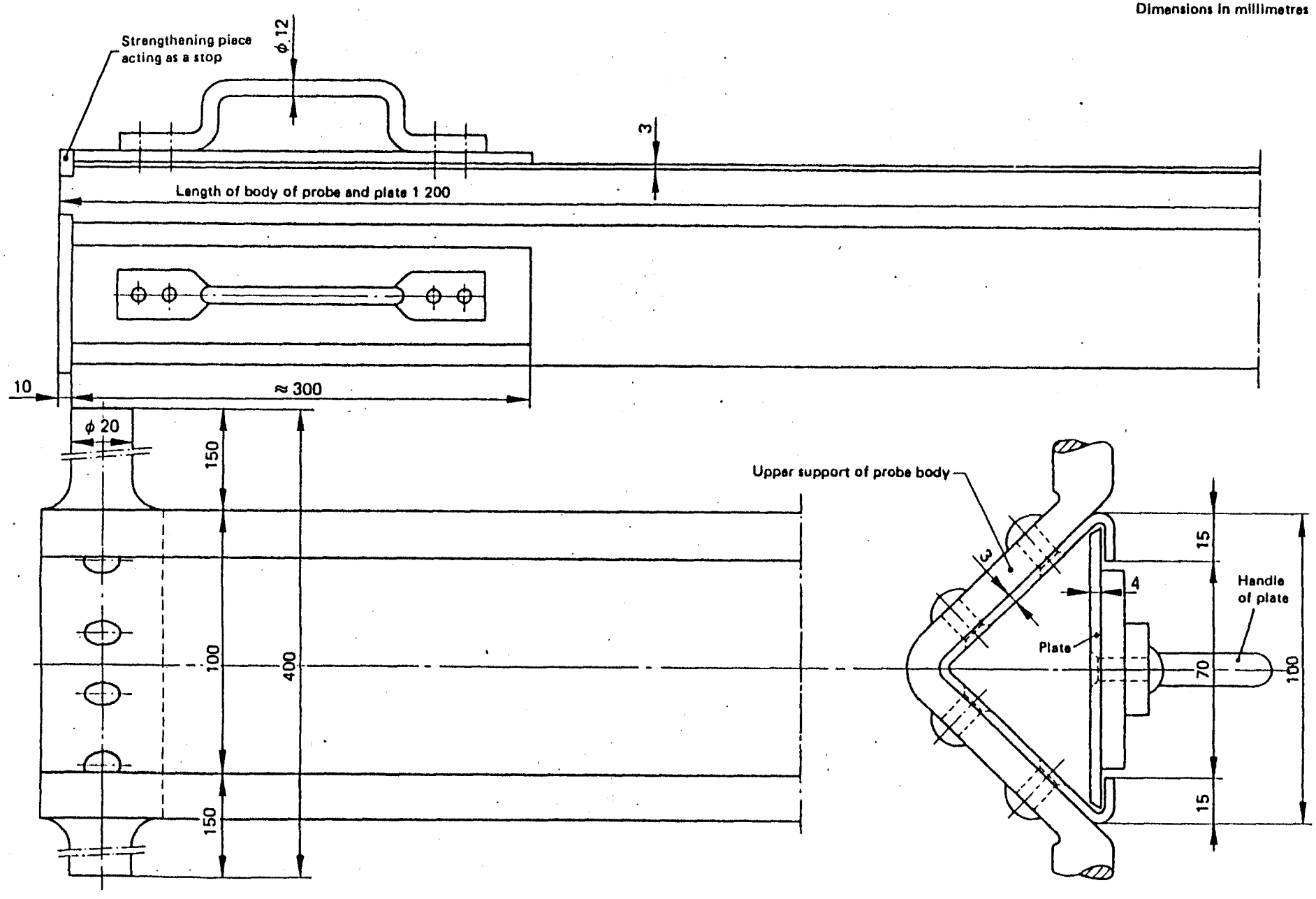


FIGURE 11 b) — Probe — Design b)

Dimensions in millimetres



Dimensions in millimetres

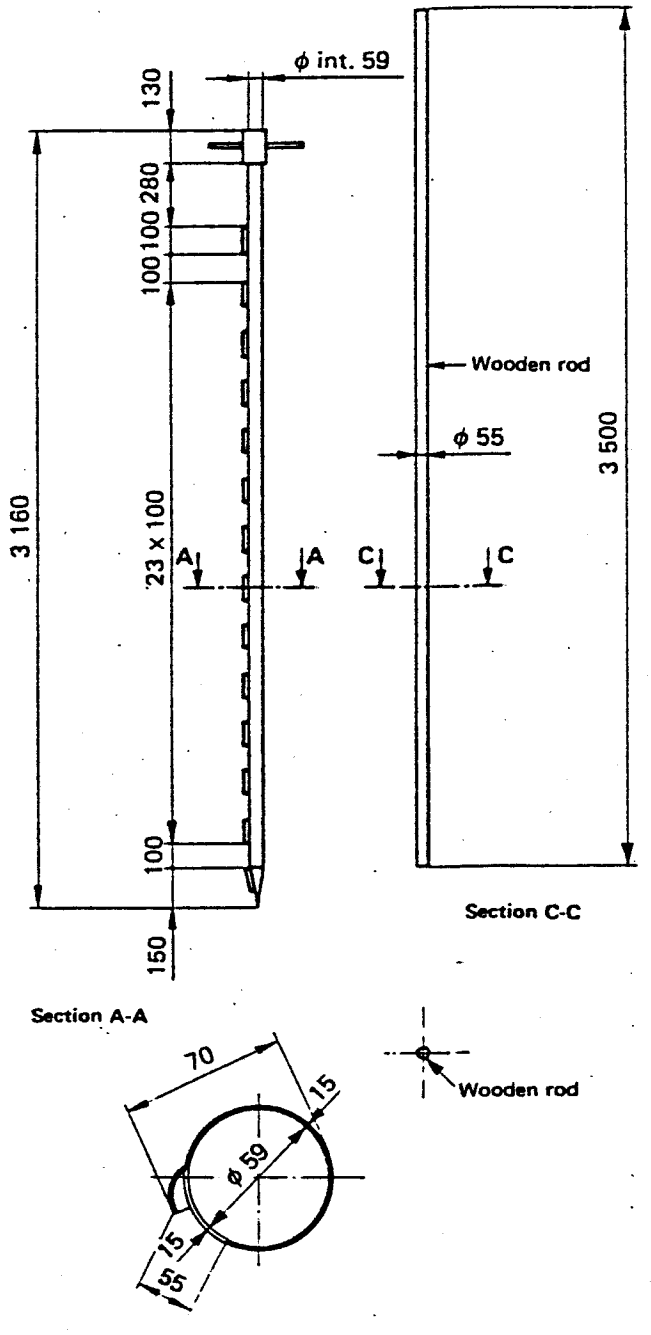


FIGURE 11 d) — Design d), window probe

FIGURE 11 c) — Design c)

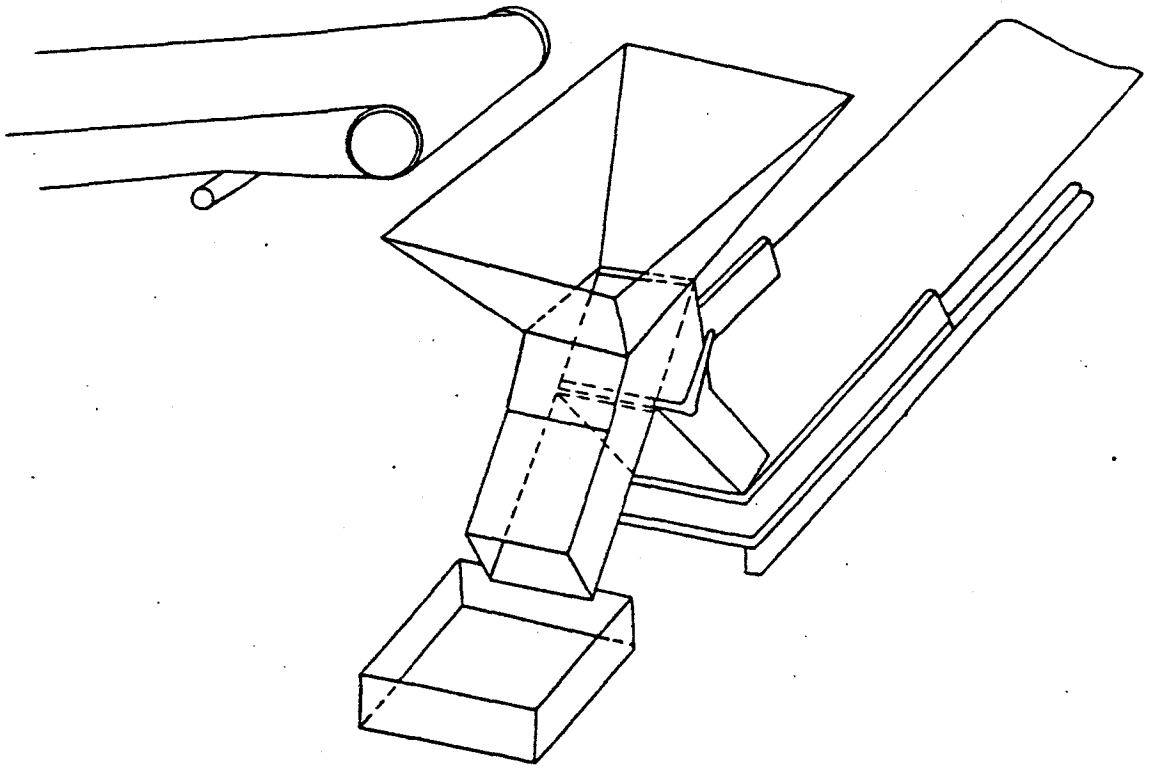


FIGURE 12 — Falling stream — Breeches chute

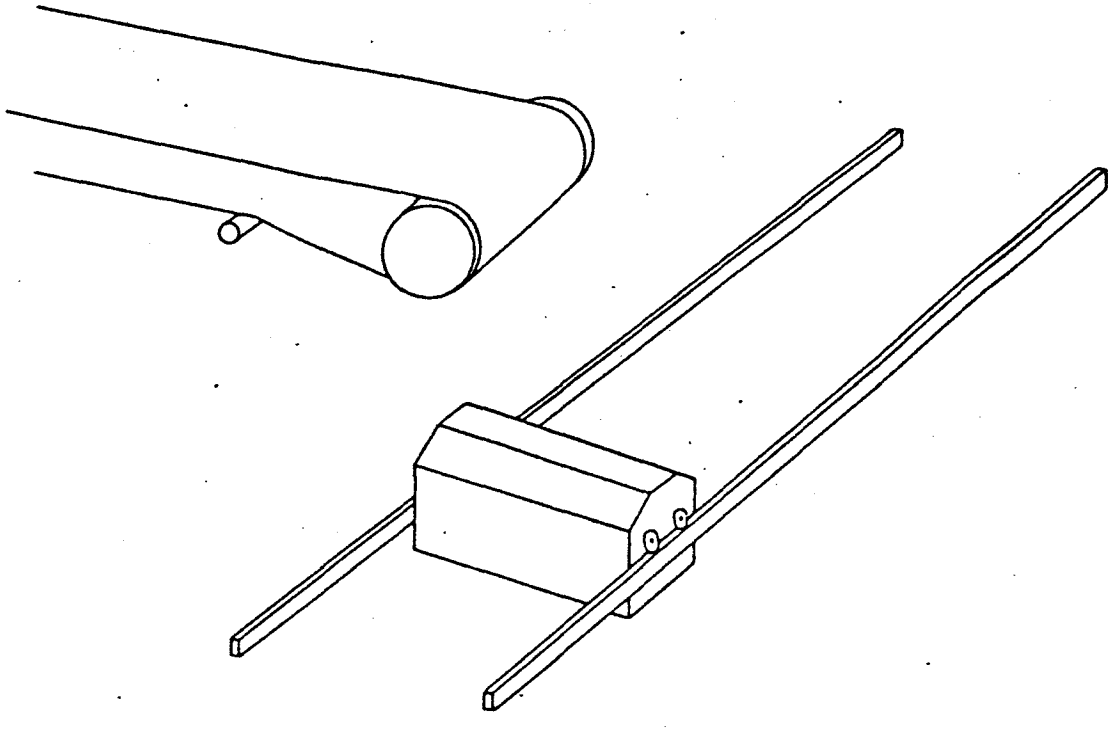


FIGURE 13 — Falling stream — Slotted vessel

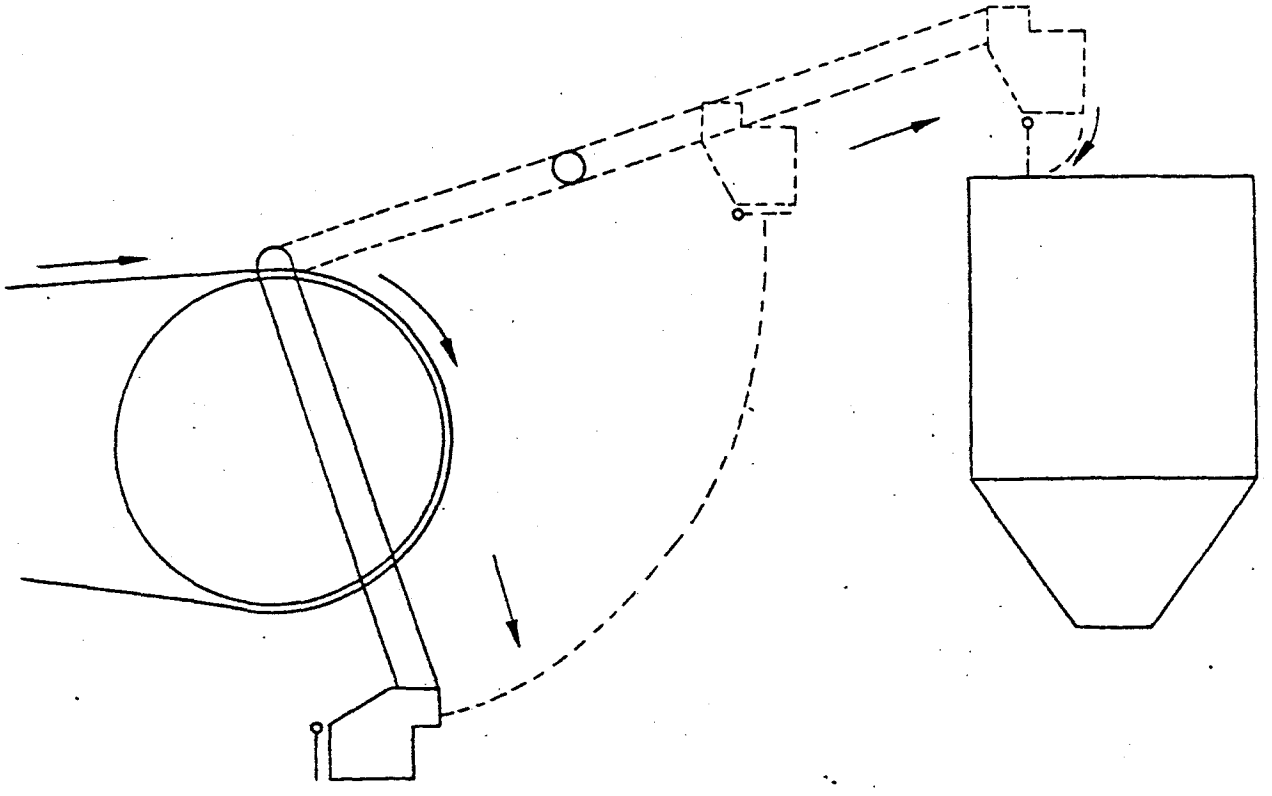


FIGURE 14 a) — Falling stream — Swinging arm

Dimensions in millimetres

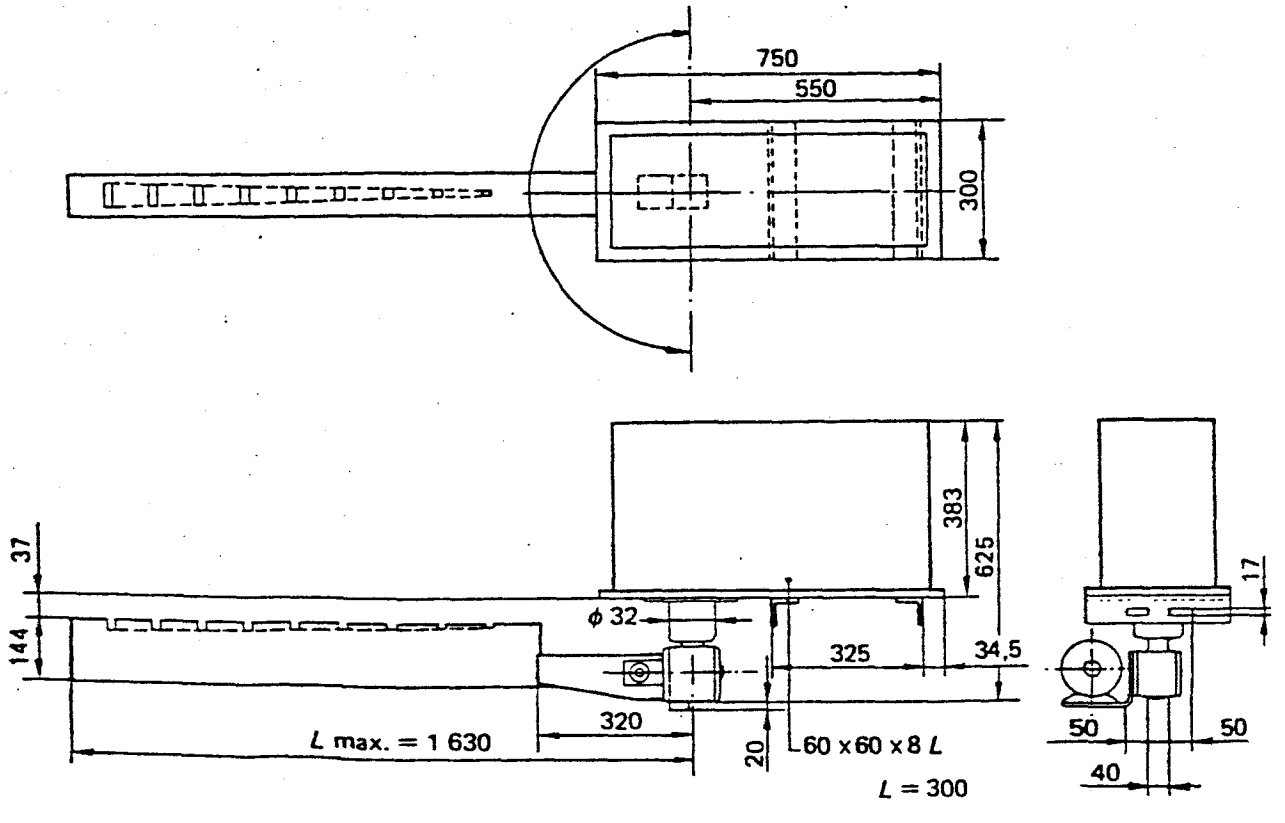


FIGURE 14 b) — Falling stream — Swinging arm

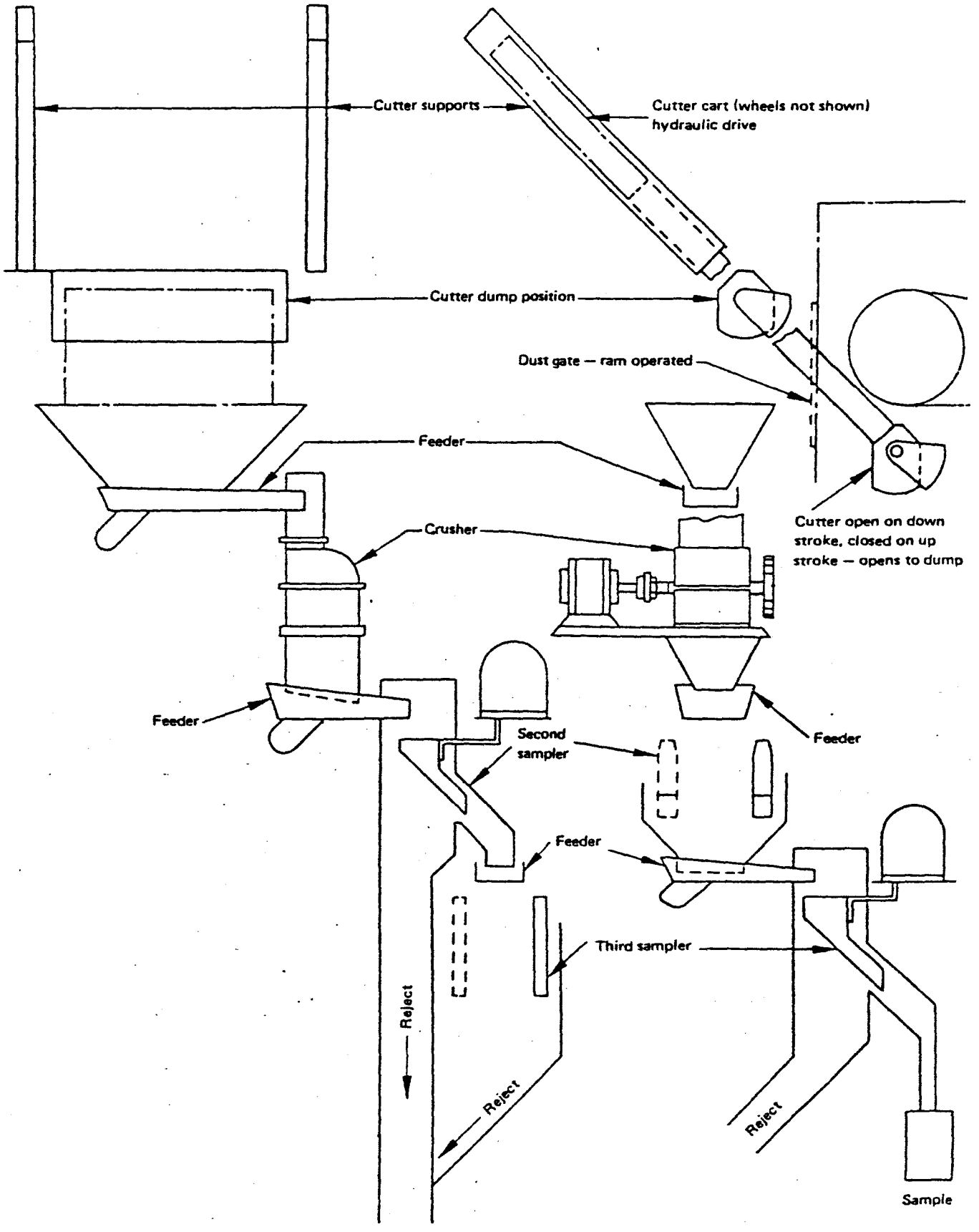


FIGURE 15 — Falling stream — Ram operated cutter

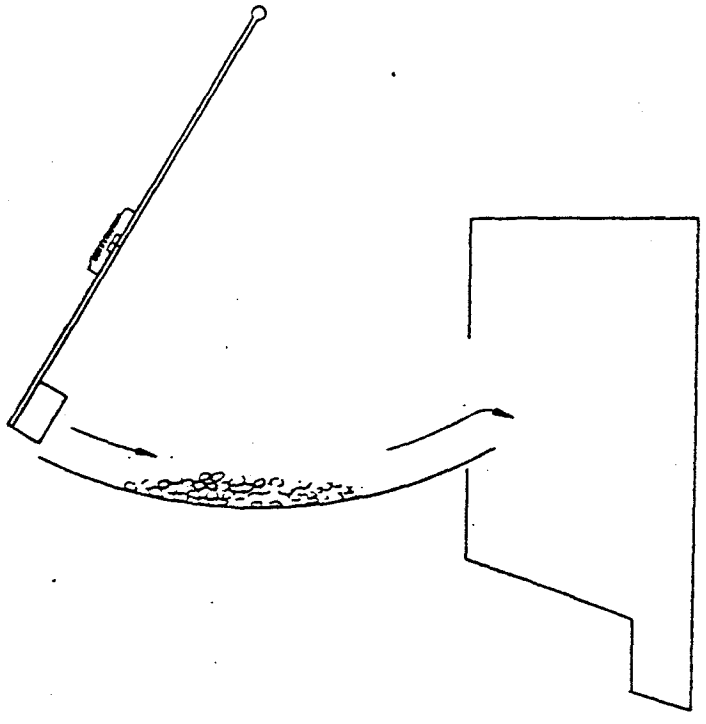


FIGURE 16 — Moving belt — Scraper arm

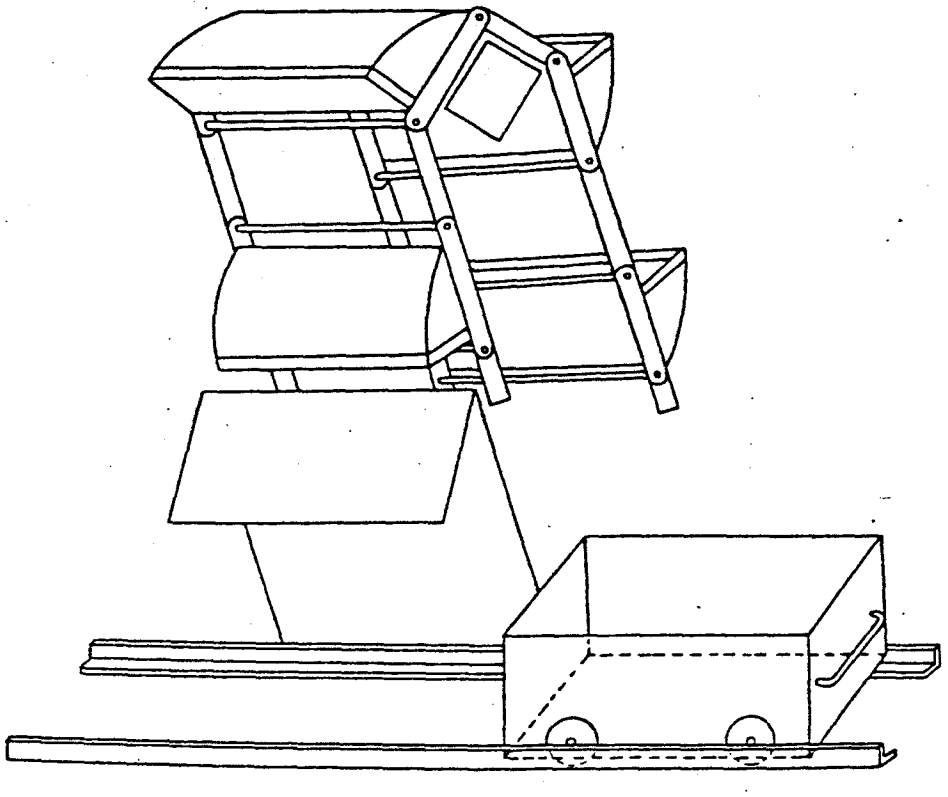
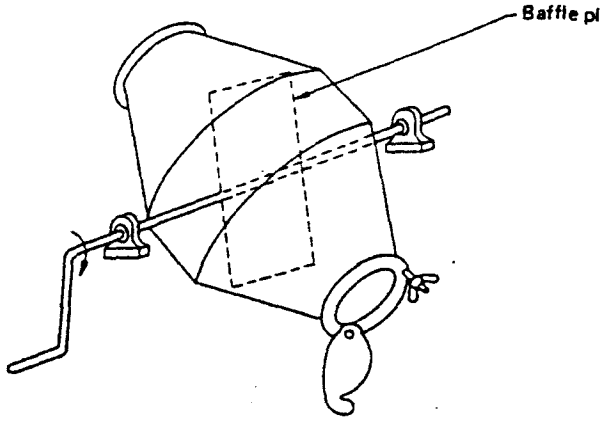


FIGURE 17 — Bucket elevator — Box car or drawer



Length 400 mm
Maximum diameter 330 mm

FIGURE 18 – Double cone mixer

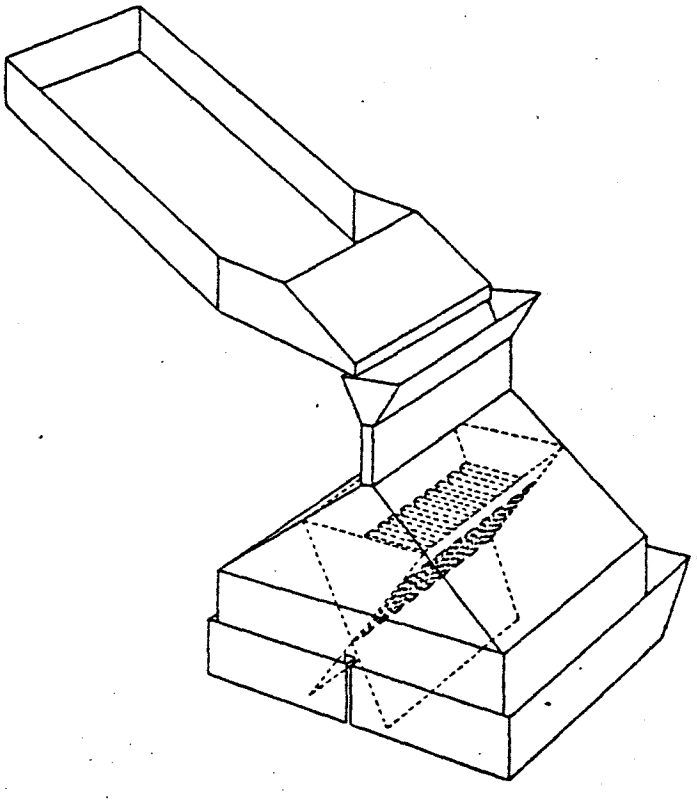


FIGURE 19 – Riffle

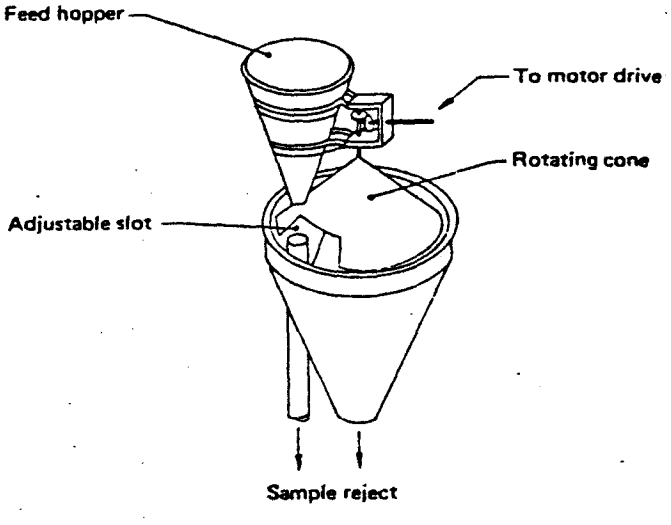
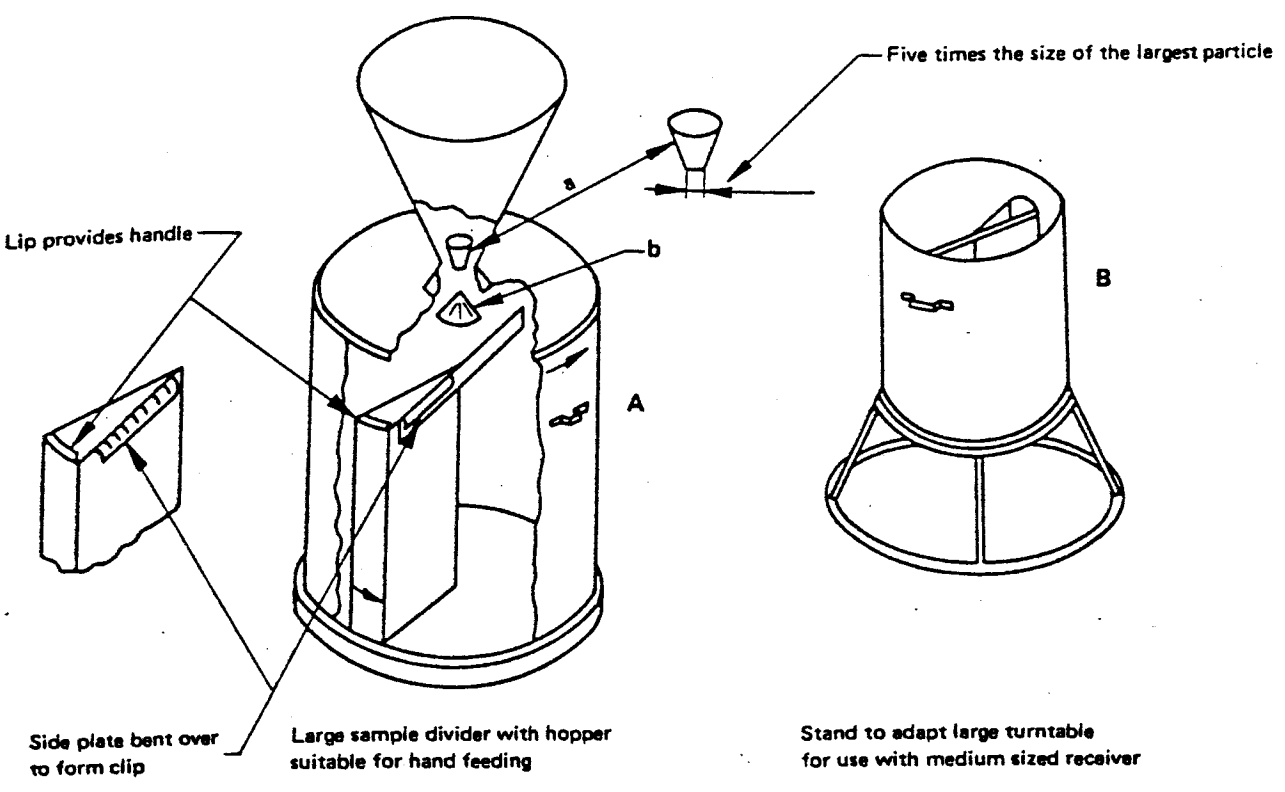
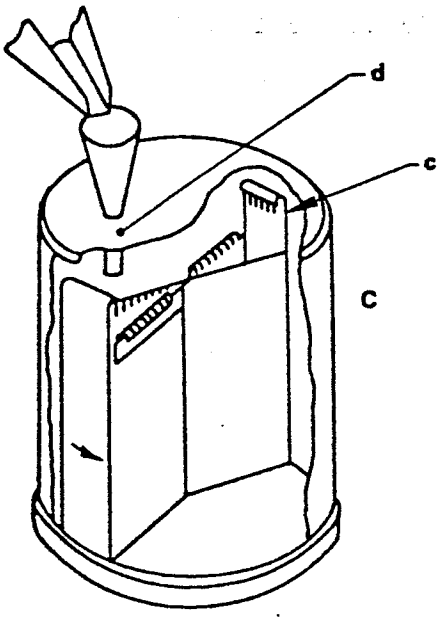


FIGURE 20 a) – Double cone sampler divider





High speed sample divider fed from crusher via a chute

Type	Capacity	Height of receiver	Diameter of receiver	Height of container
	kg	mm	mm	mm
A	35	450	450	400
B	7	280	300	190
C	1	150	130	150

KEY

a : interchangeable orifice

b : distributing zone

c : sample receiver segment

d : feed funnel

FIGURE 20 b) — Rotary sample dividers

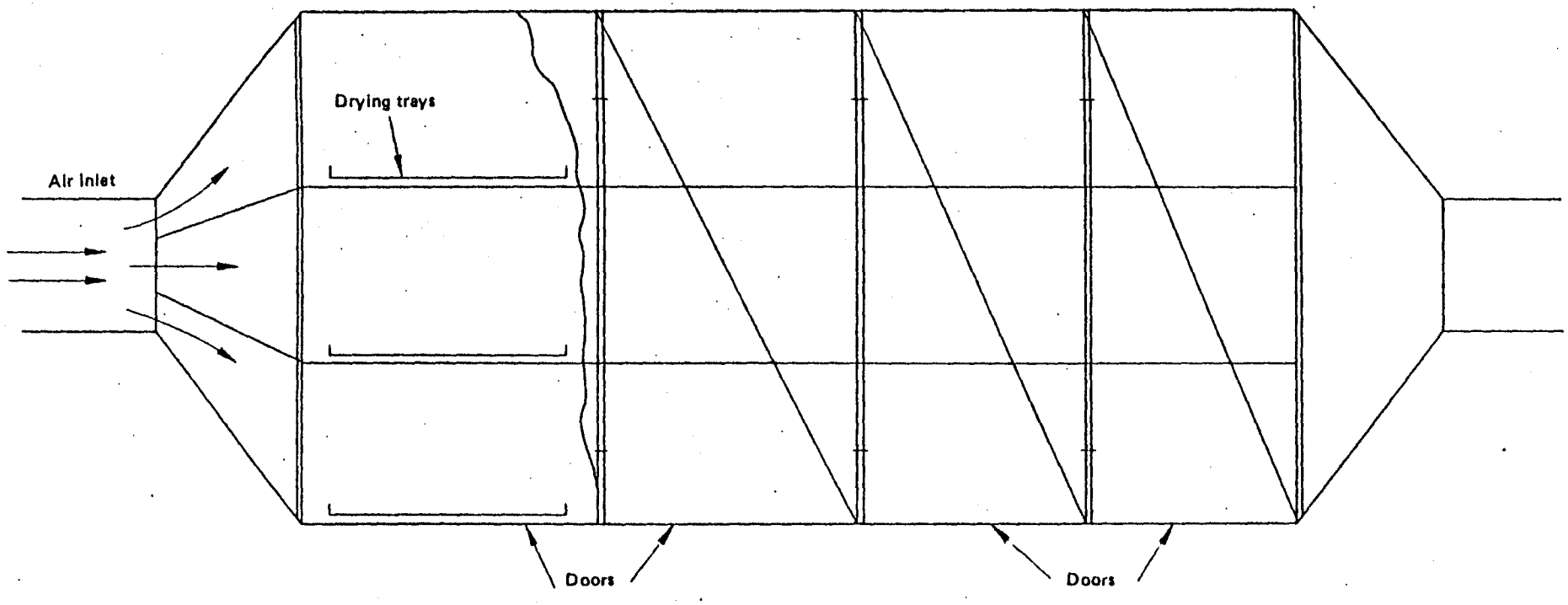


FIGURE 21 — Air-drying cabinet

Dimensions in millimetres

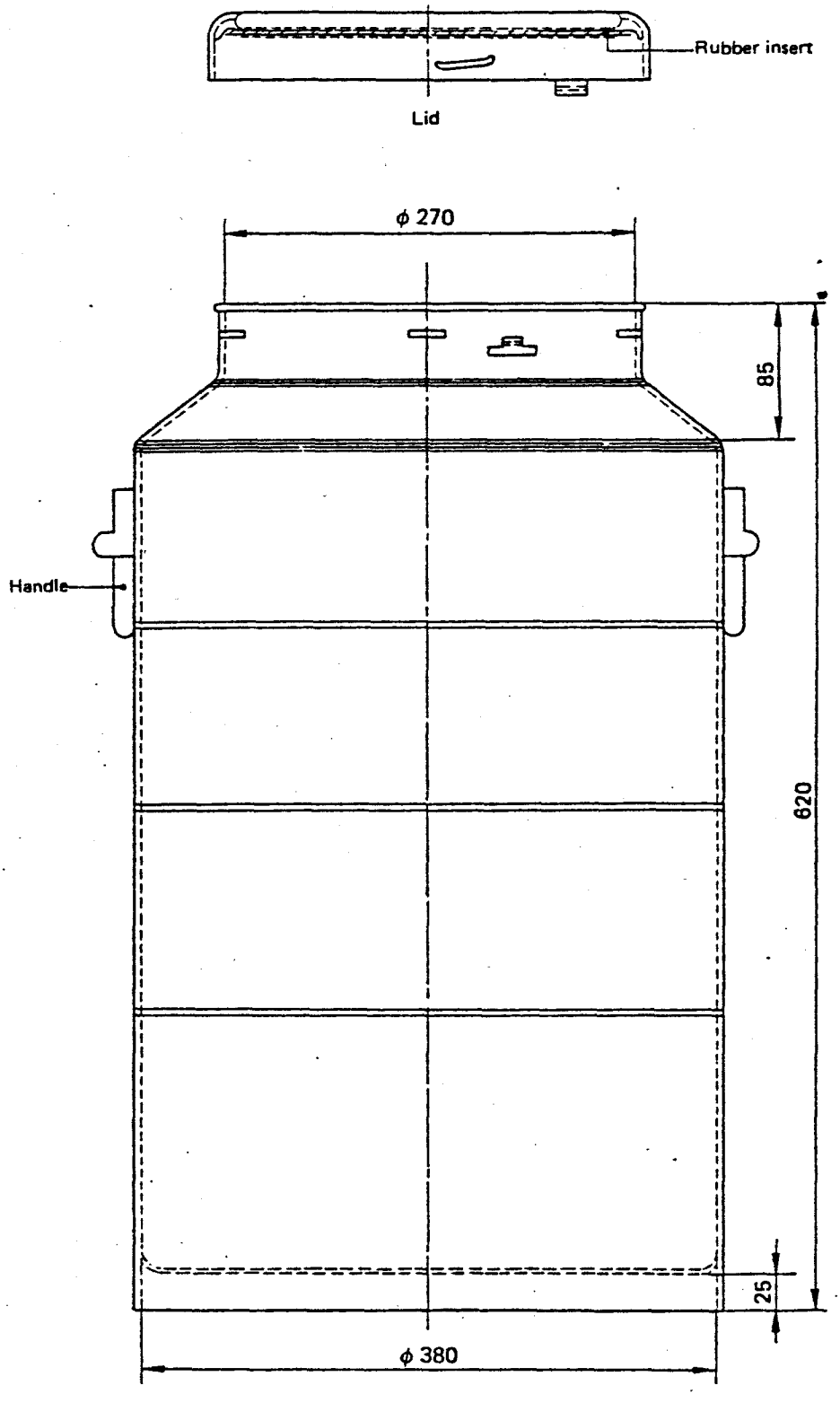


FIGURE 22 – Sample container (galvanized iron)

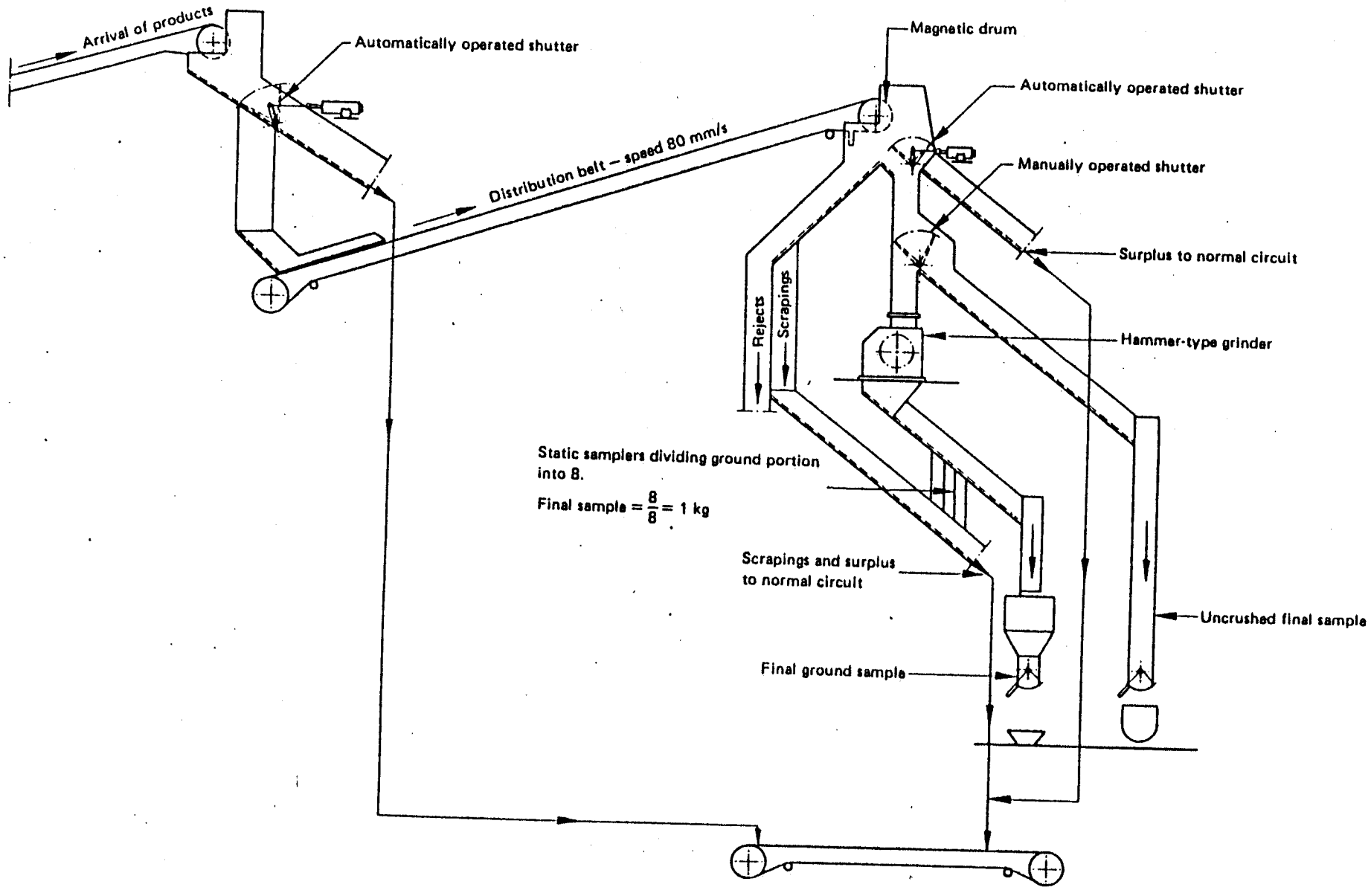


FIGURE 23 – Falling stream – Moving shutter

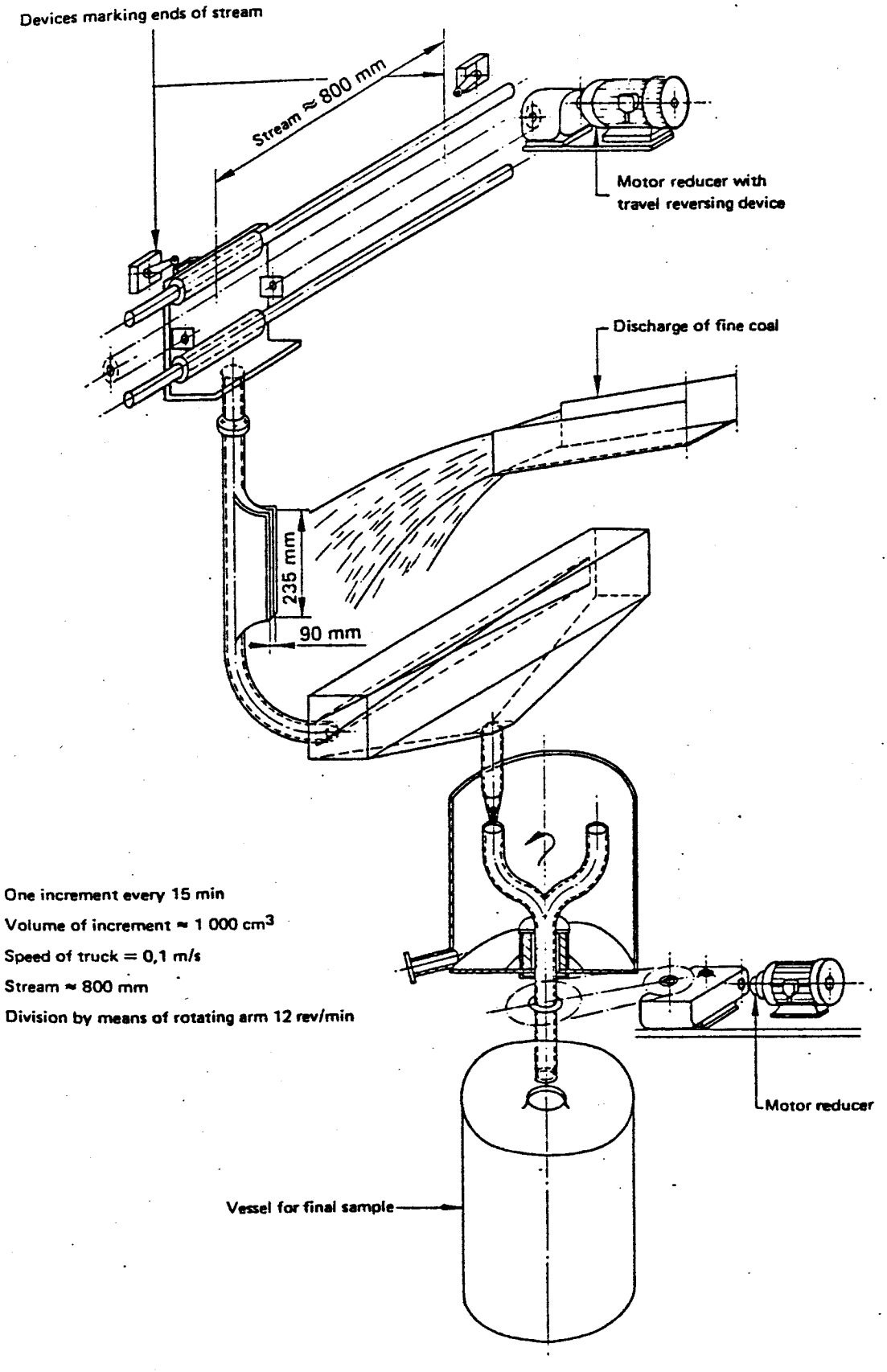
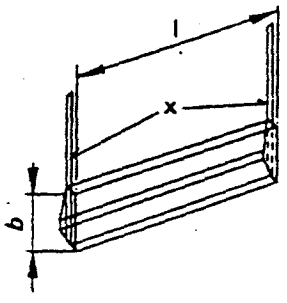


FIGURE 23 — Falling stream — Moving shutter

FIGURE 24 — Falling stream (small coal) — Moving orifice



Increment collecting device (3)

l = length of the collecting device, slightly exceeding the width of the coal stream

b = width of inlet aperture

x = lever of the collecting device

Designation of parts

1 Delivery drum
2 Operating mechanism
3 Collecting device
4 Chute
5 Apparatus for opening the chute
6 Chute cover
7 Hopper
8 Mill
9 Funnel
10 Distributing cone
11 Dividing sector
12 Hollow shaft
13 Sector funnel
14 Beaker
15 Container
16 Electric motor with reducing gear
17 Chain drive
18 Intermediate container
19 Housing of the 1st stage of the divider
20 Chute of the 1st stage of the divider
21 Hose

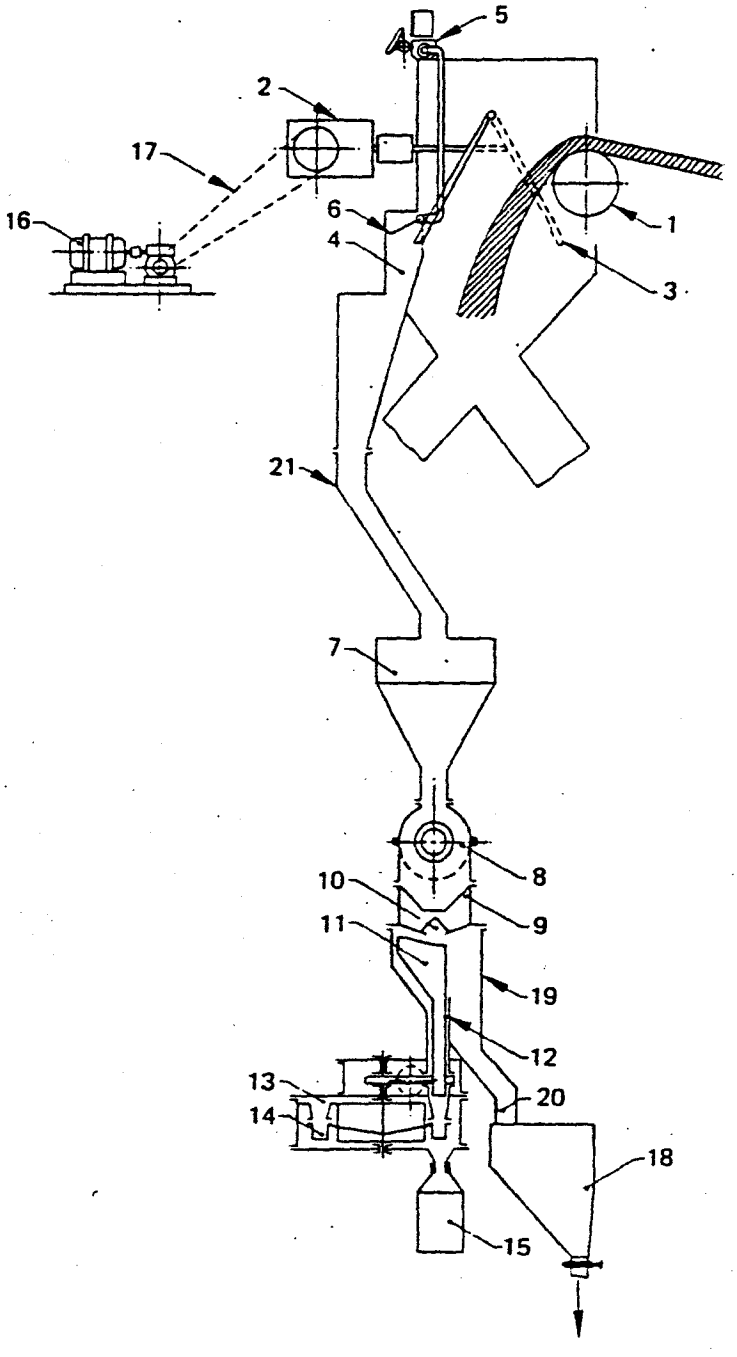


FIGURE 25 — Falling stream — Swinging flap

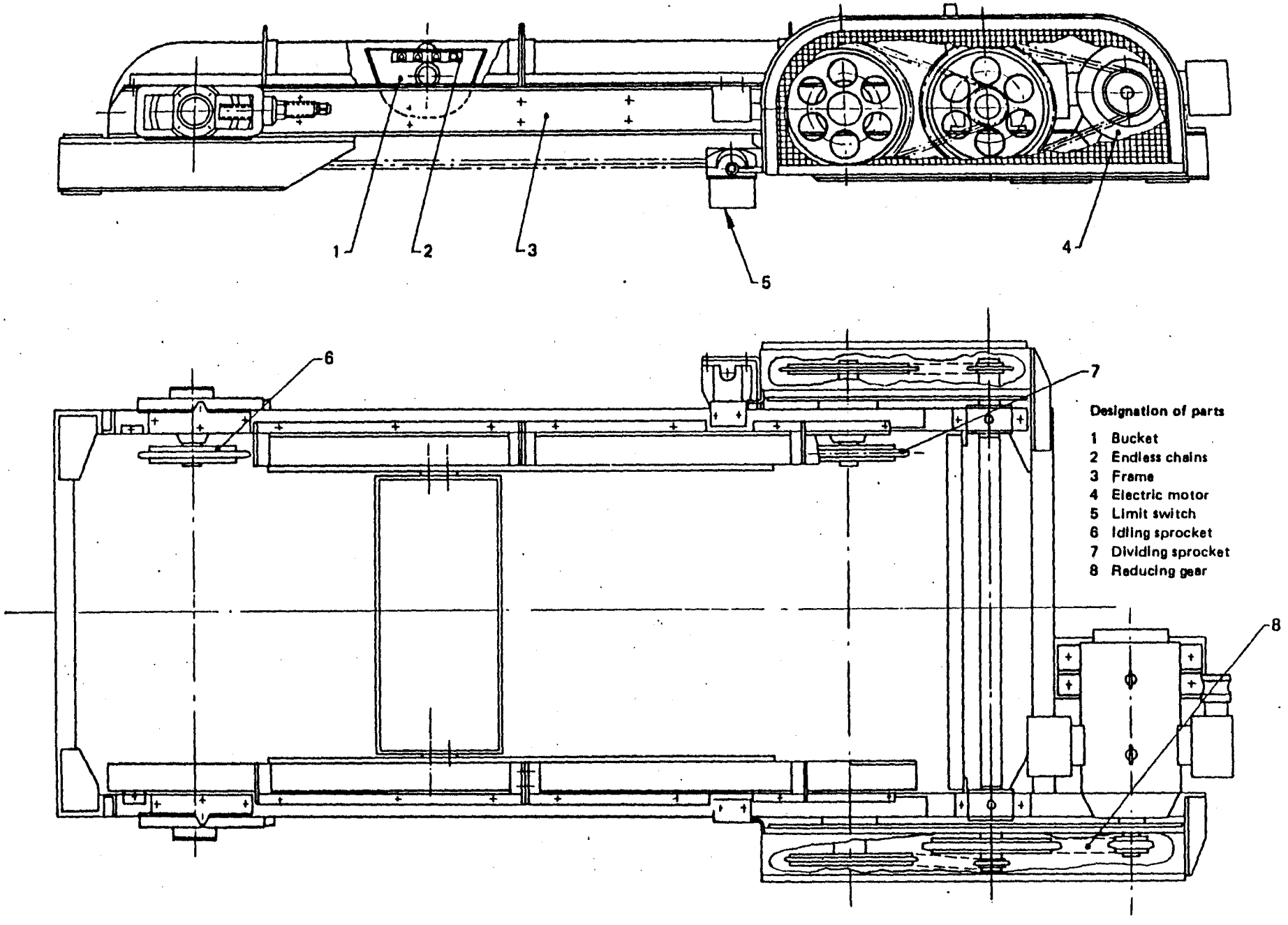
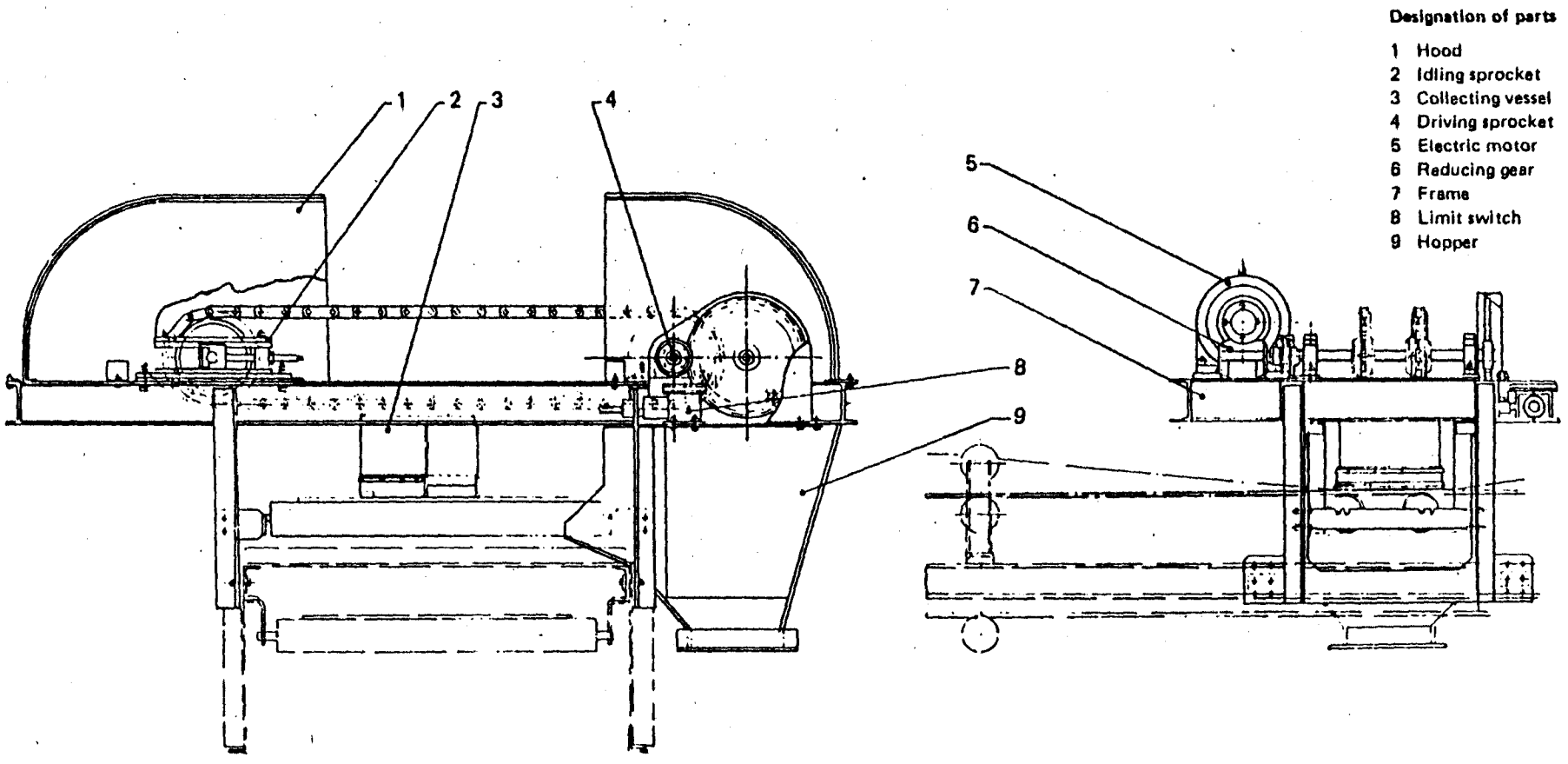


FIGURE 26 — Falling stream — Moving bucket

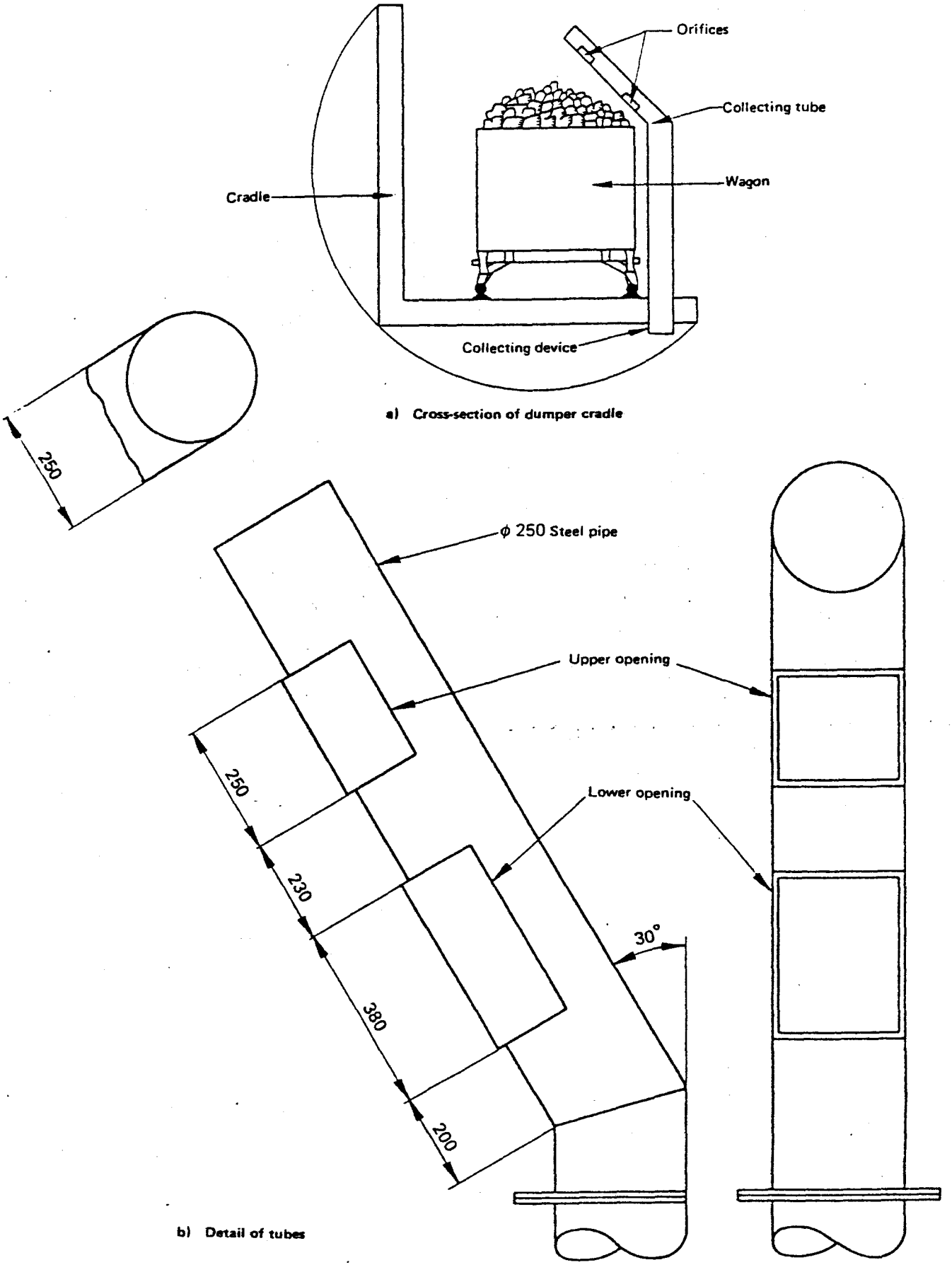


Designation of parts

1 Hood
2 Idling sprocket
3 Collecting vessel
4 Driving sprocket
5 Electric motor
6 Reducing gear
7 Frame
8 Limit switch
9 Hopper

FIGURE 27 — Falling stream — Slotted vessel

Dimensions in millimetres



a) Cross-section of dumper cradle

b) Detail of tubes

FIGURE 28 – Wagons – Sampling tubes

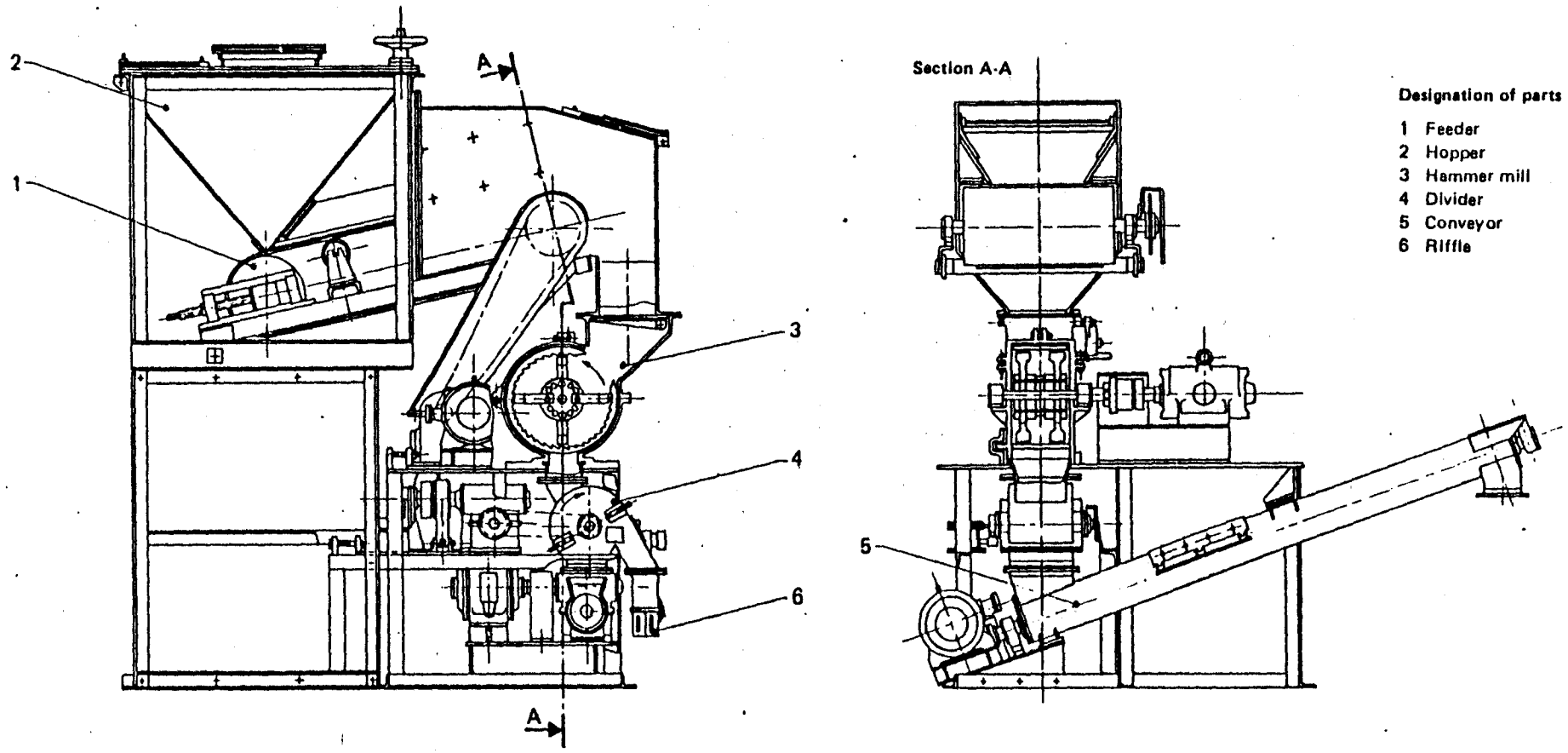


FIGURE 29 – Machine for preparation of 3 mm samples

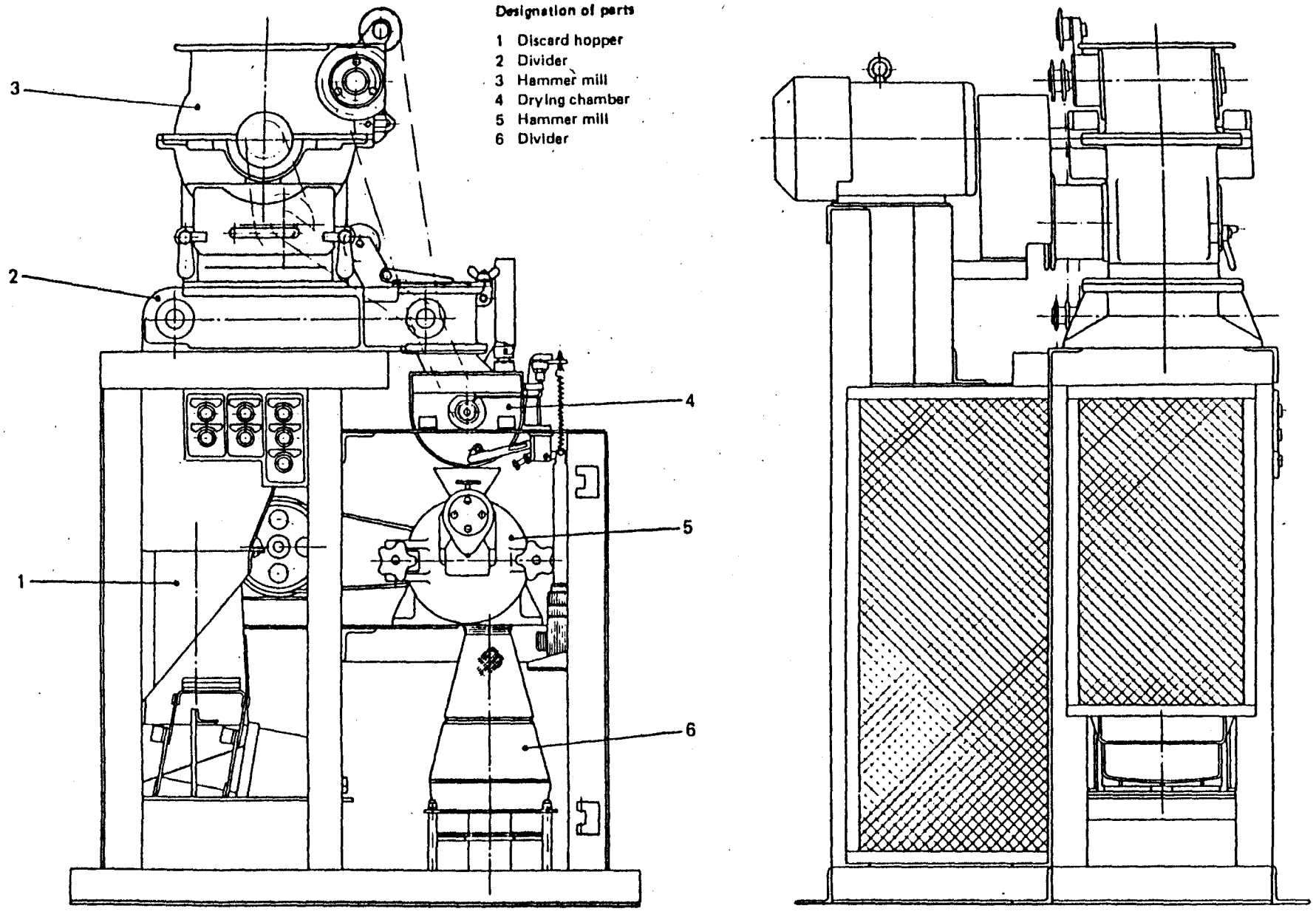


FIGURE 30 – Machine for preparation of 0,2 mm samples

ANNEX B

EXAMPLES OF INSTRUCTIONS TO SAMPLING OPERATORS

B.1 EXAMPLE 1 – FALLING STREAM

a) The sample is required for boiler trials.

b) The coal is washed smalls with particle size less than 25 mm and reputedly 12 % ash (dry basis).

c) The analyses required are moisture, proximate analysis, ultimate analysis and calorific value.

d) A separate moisture sample is required.

e) The sample is to be taken from a falling stream.

f) The size of the consignment is about 800 tonnes in one lot.

g) The ash is to be determined to ± 0,5 % but the moisture to the reference standard for moisture; replicate sampling is to be employed, taking six sub-samples.

Proceed as follows :

1) Take 128 increments (32 for a separate moisture sample; 96 = 16 X 6 for general analysis, as calculated from 3.2.4, and table 6).

2) The minimum mass of each increment to be 1,5 kg.

3) Place 96 increments in rotation into 6 containers, such that these hold 16 increments each, to form 6 sub-samples for general analysis; a seventh container, capable of being sealed between the insertion of increments is required to hold 32 increments (evenly spread over the consignment), to provide a separate sample for moisture.

4) Use a sampling ladle with a width of at least 65 mm.

5) Sampling should be carried out at the point of discharge of the stream.

6) Label each of the seven containers for later identification.

7) Prepare a sampling report.

B.2 EXAMPLE 2 – WAGONS

a) The sample is required for routine control

b) The coal is dry uncleaned slack with particle size less than 15 mm and with about 25 % ash (dry basis), ascertained from past records.

c) The analyses required are moisture "as received" and ash.

d) A common sample is required.

e) The size of the consignment is 1 800 tonnes, in 3 train loads of 33 wagons; each wagon is 3 m wide X 5 m long; the coal is 1,75 m deep; each train load is to be sampled separately.

f) The ash is to be determined to ± one-tenth of the true ash content; duplicate sampling is to be employed.

Proceed as follows for each train load :

1) Take 48 increments (table 3).

2) The minimum mass of each increment should be 0,90 (say 1,0) kg (see 3.3.2).

3) Sampling should be carried out from wagons tops using a probe inserted to the depth of the coal.

4) Take 2 increments from 15 wagons and 1 increment from each of the other wagons. Select the 15 wagons as follows : Provide two boxes P and Q. In box P, put a set of discs numbered 1 to 33. Select a disc from box P, record the number and put the disc into box Q. Continue in this way until 15 numbers out of 33 have been selected. Number the wagons with chalk and take 2 increments from the wagons with the selected numbers.

5) Divide the top of each wagon into 15 areas as follows :

1	4	7	10	13
2	5	8	11	14
3	6	9	12	15

6) Take either 1 or 2 increments from each wagon from the positions 1 to 15 selected at random as described above by using discs numbered 1 to 15 in box P; each disc should be put into box Q until the 15 have been used; then start again.

7) Place the increments alternately into sample containers labelled A and B.

8) Repeat the whole procedure for each train load.

9) Prepare a sampling report.

B.3 EXAMPLE 3 – BARGE

a) The sample is required for trade purposes.

b) The coal is washed fines (0 to 10 mm) ash content below 10 %, moisture content 8 to 10 %.

c) The analyses required are moisture "as received", ash, volatile matter and calorific value.

d) A common sample is required.

e) The size of the consignment is 400 tonnes, divided over 8 compartments of a barge in which the coal is loaded approximately 3 m high.

f) The ash content is to be determined to the reference standard of ± one-tenth of the true value.

Proceed as follows :

1) Take 36 increments (minimum number 32; table 3).

2) The minimum mass of each increment should be 0,5 kg.

3) Collect the increments with the aid of a short probe (see annex A) and store them in a closed container.

4) Sample the compartments in twos after they have been so far unloaded that the bottom is just visible.

5) Take 12 increments at each of 3 levels, 0,2, 1,5 and 2,8 m above the bottom respectively; i.e. take 9 increments from every two compartments, 3 from each level.

6) Label and seal the container and state date and place of sampling, origin and particulars of the cargo (size) and the name of the barge.

7) Prepare a sampling report, giving details of the coal, sampling method employed, number and mass of increments, etc.

B.4 EXAMPLE 4 – SHIP

a) The sample is required to control whether the consignment has the warranted quality.

b) The consignment is run of mine coal of size under 80 mm with about 15 % of ash (dry basis).

c) The analyses required are moisture, ash, volatile matter and calorific value.

d) A common sample is required.

e) The size of the consignment is 10 800 tons, divided over 5 holds :

Hold 1	contains	about	1 200	tonnes
" 2	"	"	2 400	"
" 3	"	"	3 200	"
" 4	"	"	2 400	"
" 5	"	"	1 600	"

The depth of a hold is approximately 12 m.

f) The precision required is ± 1 unit in ash percentage.

Proceed as follows :

1) Take 675 increments (the actual number is calculated as

$$64\sqrt{10{,}8} \times \frac{4 \times 1{,}5^2}{5 - 1{,}5^2} = 690$$

see 3.2.3 and 3.2.4 and table 3; the number of 675 will be sufficiently close and can be distributed more easily).

2) Divide them over the holds as follows :

Hold 1 :	75	increments
" 2 :	150	"
" 3 :	200	"
" 4 :	150	"
" 5 :	100	"
Total	675	increments

3) The minimum mass of each increment should be 5 kg.

4) Collect the increments with a scoop, at least 200 mm wide, and store them in a closed container.

5) Sample every hold in 3 stages (see figure 2) and take one-third of the increments in each stage.

6) Label the containers and state data and place of sampling, origin and particulars of the cargo and the name of the ship. Prepare a sampling report giving details of the coal, sampling method employed, number and mass of increments, etc.

B.5 EXAMPLE 5 – BARGES

a) The sample is required to be accurately determined for experimental trials.

b) The coal is under 12 mm in size.

c) The coal is a mixture of six washed and unwashed coals and middlings with ash contents from 6 to 35 % – a reputed ash content of say, 25 %.

d) The analyses required are moisture "as received" and ash.

e) A common sample is required.

f) There are 12 barges each with four holds and each barge contains about 100 tons of coal; the height of the coal is 2,5 m; each barge is to be sampled separately.

g) The moisture and ash are to be determined to the reference of standards of precision; duplicate sampling is to be employed.

Proceed as follows :

1) The minimum mass of each increment should be 0,75 kg.

2) Imagine that each hold is marked out into 6 parts on its length and 6 parts on its width making 36 squares altogether (see figure 31).

3) In each hold of 36 squares make 6 insertions with a probe to the bottom of the barge for sample A and the same number for sample B, using pattern 1 of figure 31.

4) Place the set of 6 increments from the first hold into a container labelled A then the second set of 6 increments from this hold into a container B. Repeat this procedure for the other three holds of the same barge. Thus, each container will hold 24 increments : 48 increments will have been taken from the whole barge.

5) Analyse samples A and B from the first barge separately for moisture and ash thus obtaining two moisture figures and two ash figures.

6) Repeat the same procedure on the second barge using pattern 2 given in figure 31.

7) Repeat the procedure on the other barges taking the increments from successive barges from the positions indicated on the successive patterns given in figure 31.

8) Label each of the containers clearly to indicate whether it is an A sample or a B sample and from which barge it is taken.

9) Report the figures for subsequent statistical analysis.

In each barge there are 64 central areas and 80 peripheral areas, a percentage of 45 and 55 respectively. Thus in each hold there is the same density of increments taken from the squares, around the edge of the hold and from the centre of the hold. Thus from the central squares, 11 A or B increments are required on average and from the peripheral square 13 on average, giving a total of 24 increments.

Note than in each system of 6 X 6 each horizontal row contains one position for increment A and one position for increment B; similarly for each vertical column of 6.

A = 24 positions for the probe for sample A

B = 24 positions for the probe for sample B

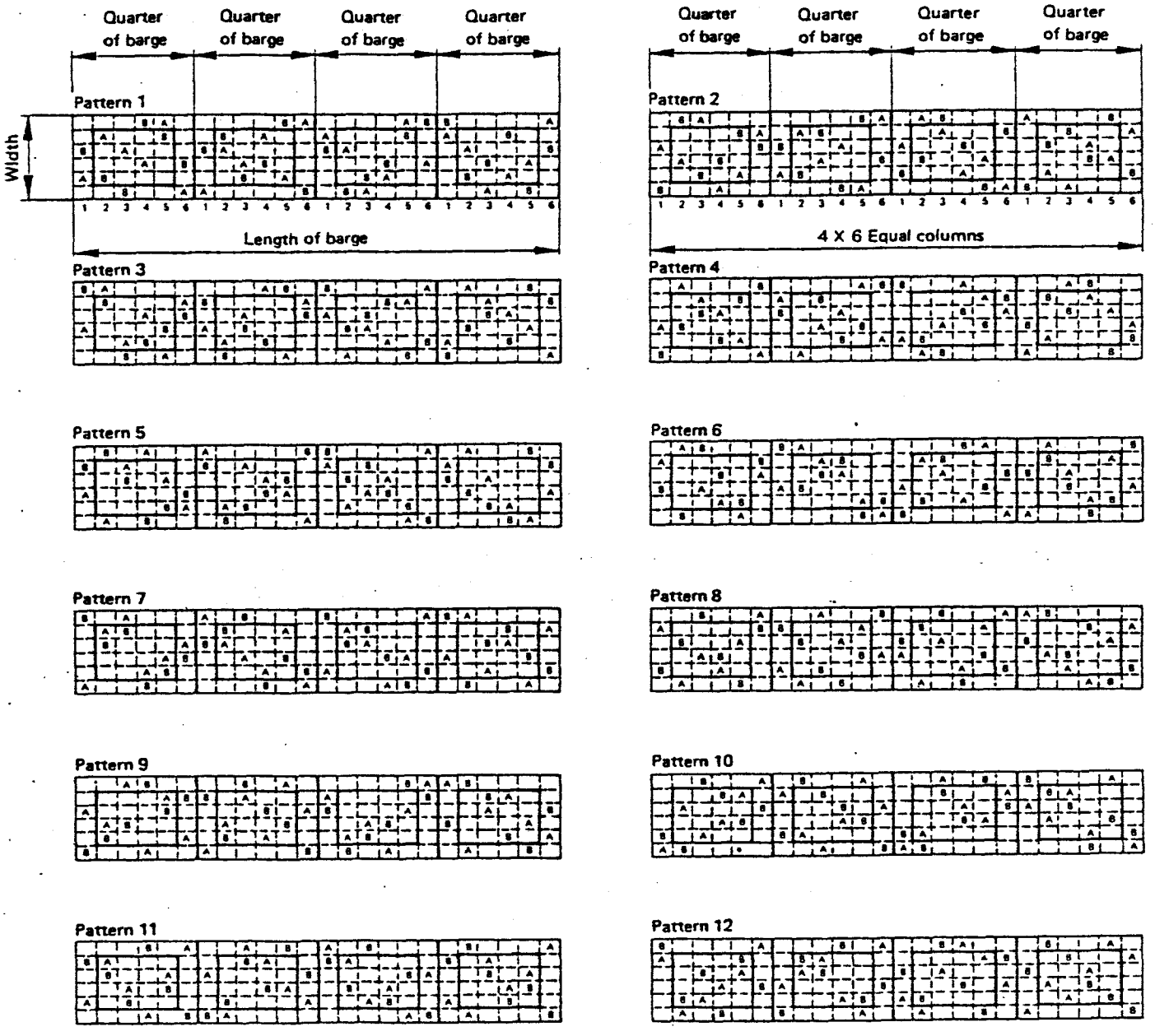


FIGURE 31 – Scheme of sampling from barges using twelve stratified random patterns

ANNEX C

METHODS OF CHECKING PRECISION BY MEANS OF REPLICATE SAMPLING

C.1 INTRODUCTION

An estimate of the precision of sampling, though not of its bias, can be obtained by taking the sample in a number of parts (replicate sampling) and comparing the results obtained from these parts.

Sub-clause 3.5 describes the collection of samples in a number of parts and this annex describes the treatment of the results.

C.2 CONTINUOUS SAMPLING

C.2.1 Outline of procedure

The precision which is being achieved is checked by comparing the mean difference between duplicates obtained from ten successive pairs of duplicate samples with the theoretical value that would be obtained if the desired precision was being achieved. If it is necessary, the number of increments to be taken for further samples of the same coal can then be adjusted.

C.2.2 Recording results

Record the results as in table 13 and calculate for each sample the mean value and the difference between the duplicates. When the results of ten pairs of duplicate samples are available, calculate the mean difference, d, between duplicates.

C.2.3 "Rogue" results

A "rogue" is a result which appears to be in disagreement with others from the same coal and which arouses suspicion that there has been a mistake in sampling or sample preparation. The following test is used to decide whether such a result should be rejected.

If a difference between duplicates is greater than 3,5 times the mean difference, then reject that difference and take a further sample in duplicate before analysing the results. In the test report any results considered to be "rogue" results should be noted.

C.2.4 Testing results

When ten samples have been taken in duplicate, the results are examined. The observed mean difference between duplicates, d, is compared with the theoretical value, D, that would be expected if the desired precision was achieved. The appropriate value of D should be obtained from table 14.

Calculate the ratio ;

$$\frac{D}{d} = \frac{\text{expected mean difference between duplicates}}{\text{observed mean difference between duplicates}}$$

This ratio is used to check whether sampling is at the desired level, as follows :

a) if the ratio D/d is greater than 2,0, too many increments have been taken;

b) if the ratio D/d is between 2,0 and 0,67, there is no evidence that the number of increments is incorrect;

c) if the ratio D/d is less than 0,67, too few increments have been taken.

C.2.5 Adjustment procedure

If condition b) applies take a further series of ten duplicate samples; if too many or too few increments have been taken, adjust the number of increments according to table 15 and take a further series of ten duplicate samples. Continue duplicate sampling, the number of increments being adjusted if necessary, until two successive sets of ten results give values of the ratio D/d lying between 2,0 and 0,67.

C.2.6 Check procedure

Thereafter duplicate sampling may be carried out as a check. It is not necessary to take every sample in duplicate; for example one sample in five may be taken in duplicate or, alternatively, a group of ten duplicate samples may be taken periodically. When ten duplicate samples have been taken, test the results as described in C.2.2 to C.2.4. For this purpose ignore the routine samples which are not taken in duplicate.

If, for any set of ten duplicate samples, the ratio D/d lies outside the limits 2,0 and 0,67, adjust the number of increments and resume full duplicate sampling until two successive sets of ten give the ratio D/d between 2,0 and 0,67. Then resume check sampling.

C.2.7 Application to other characteristics

Table 14 and the tests can be used for any characteristic. For convenience the precisions quoted are those which will normally be encountered when determining the percentage of some constituent of the raw coal. The value of D for a given number of units is, however, simply proportional to the precision required. For example, to obtain the calorific value of coal to ± 50 calories look in the row of table 14 which gives values for a precision of ± 0,5 and multiply the values by 100. Thus if the determination of calorific value is wanted to an accuracy of ± 50 for each unit, the

appropriate value of D is 40. If the mean calorific value over 15 units of coal is required to within ± 25 calories the value of D is 77.

NOTE – The sampling precision is tested after ten duplicate samples have been obtained irrespective of whether the precision of each individual sample or that of the average of any number of samples is required.

C.2.8 Example

Coal is being received at a plant where heat balances are required every month; the mean ash value for the month is required to be within ± 0,5 %. Duplicate samples are taken each day from the coal going to the furnace and the mean difference between duplicates after 10 days is found to be 0,48 %.

From table 14 we find that, if the mean of 25 samples is required to a precision of ± 0,5 %, the value of D is 2,0. Thus $D/d = 4{,}2$ and too many increments are being taken from each unit. The number of increments taken in subsequent samples is therefore halved, in accordance with table 15, and duplicate sampling is continued.

For the next two sets of ten samples d is found to be 1,2 % and 2,2 %, giving values of D/d of 1,7 and 0,9 respectively. Sampling is therefore continued at this level. At this plant it was decided to keep a check on the precision by taking duplicate samples 1 day per week. It will be noted that ten daily samples were sufficient to show that the average figure which would be obtained at the end of the month would be more precise than was needed and that a reduction in the number of increments could be made.

C.3 INTERMITTENT SAMPLING

(This section is only applicable in certain cases when sampling from a stream of coal or from wagons).

C.3.1 Outline of procedure

The precision related to one period is affected by :

a) The number of units sampled in this period;

b) The number of increments in the sample taken from each unit.

The variation between the unit values contributes to the total variation; thus there is no point in taking a large number of increments from each unit (to determine the unit values to high precision) if there is an excessive variation between the units. Consequently the number of units sampled is checked to ensure that the desired precision is being obtained and then the number of increments in each sample is checked to ensure that the number of increments taken from each unit is correct. The two factors are checked separately and each is adjusted as appropriate.

C.3.2 Recording results

Record the results as shown in table 16; calculate the mean value of and the differences between each pair of duplicate values : Calculate the mean difference between duplicates, d and the range, c, of the mean sample values, i.e., the difference between the greatest and least.

C.3.3 "Rogue" results[1]

The following tests are used to decide whether a result is a "rogue" and should be rejected :

a) If a difference between duplicates is greater than 3,5 times the mean difference, d, obtained by excluding that difference, then reject that difference and take a further sample in duplicate before analysing the results.

b) If the value of c is reduced to one half of its original value by excluding one mean sample value, reject that sample value and take a further sample in duplicate before analysing the results.

C.3.4 Testing results – Number of units

When ten duplicate samples have been taken, test the results by comparing the observed range, c, with the theoretical value, C, which would be obtained if the correct number of units was sampled. Calculate C from the equation

$$C = kA$$

where A is the required accuracy and the value of k is obtained from table 17.

Calculate the ratio C/c :

a) If C/c is less than 0,6, too few units have been sampled;

b) If C/c is between 0,6 and 1,8, there is no evidence to suggest that the number of units sampled is incorrect;

c) If C/c is greater than 1,8, too many units have been sampled.

The decision must be made on the results of ten samples, irrespective of whether it is desired to know the precision of each individual sample, or of the mean of any number of units sampled.

If condition b) applies, test the number of increments using the procedure given in C.3.6.

When testing the number of units, but not taking duplicate samples, the procedure is the same as the above except that the first ten sample values should be used instead of the ten mean values of the duplicate samples.

1) See C.2.3.

C.3.5 Number of units – Adjustment

If condition a) or c) applies, more or less units must be sampled and there is no point in adjusting the number of increments; adjust the number of units in accordance with table 18. If the adjustment to the number of units indicates that all units should be sampled, adopt continuous sampling. Continue with this procedure of checking the number of units and then, if necessary, checking the number of increments until two successive sets of ten samples fulfil the conditions of C.3.4 b) and C.3.6 b).

C.3.6 Testing results – Number of increments

When indicated by C.3.4 b), examine the results of ten duplicate samples and calculate the ratio *c/d*. This is used to check whether the correct number of increments has been taken from each unit as follows :

a) If the ratio *c/d* is greater than 9,3, too many increments have been taken from each unit;

b) If the ratio *c/d* is between 9,3 and 2,3, there is no evidence that the number of increments taken from each unit is incorrect;

c) If the ratio *c/d* is less 2,3, too few increments have been taken from each unit.

C.3.7 Number of increments – Adjustment

If condition b) applies, take a further series of ten duplicate samples; if condition a) or c) applies, adjust the number of increments according to table 19 and take a further series of ten duplicate samples. Continue duplicate sampling until two successive sets of ten samples give values of the ratio *c/d* lying between 2,3 and 9,3 and also satisfy the condition of C.3.4 b). Thereafter duplicate sampling may be carried out as a check, as described in C.3.8.

C.3.8 Check procedure

After the initial period, the values for all samples should be listed and the range, *c*, calculated for each group of ten successive samples. If some of the samples have been taken in duplicate the mean of the duplicate values is taken as the sample value.

For each group, compare the range, *c*, with the last mean difference of ten successive duplicate samples, *d*. If *c/d* lies outside the precribed limits of 2,3 and 9,3, adjust the number of increments and resume full duplicate sampling until two successive sets of ten duplicate samples give values of *c/d* lying between 2,3 and 9,3.

If *c/d* remains satisfactory, compare *c* with *C*; if *C/c* lies outside the limits of 0,6 and 1,8, compare *c* with the previous values for *c*. If it differs from previous values by a factor of 3 or more, then it is probable that the natural variability of the coal has changed. In this case, use table 18 to calculate the number of units to be sampled.

If, on the other hand, *c* differs from previous values by a factor of less than 3, the last few values of *c* should be averaged before calculating the number of units to be sampled.

If only the number of units has been changed, but not the number of increments, there is no need to revert to full duplicate sampling.

When ten duplicate values have been collected, calculate a new figure for *d* and compare it with the latest value of *c*. If the ratio *c/d* is within the limits of 2,3 and 9,3, the new value of *d* can be used for testing.

C.3.9 Intermittent sampling of consistent coals

If, on studying the ash contents of a set of ten duplicate samples, it is found that the range, *c* is less than 3 %, it is recommended that the *c/d* ratio be not used but that a fixed standard of precision for each sample be aimed for. This may be conveniently fixed at ± 1 %, so that the *D/d* test for continuous sampling may be used (see C.2.4) with $D = 0{,}8$.

C.3.10 Application to other characteristics

The test described in C.3.4 and C.3.6 can be used for any characteristic : table 17 requires no modification.

C.3.11 Example 1

A grade of coal was being sampled at a colliery once a week, samples of 24 increments being taken from units of approximately 20 tonnes, the total daily tonnage being 250 tonnes; i.e. the proportion of units being sampled each week was $\frac{20}{250 \times 6} = 0{,}013$.

The quarterly ash figure was required to within ± 0,5 %.

The results of the first ten duplicate samples, taken so that each day of the week and each time of the day was represented, are given in table 16.

For 15 samples per quarter and a proportion of 0,013 of the units being sampled, *k* (table 17) would be 6,0, making $C = 3{,}0$ % ash, and $C/c = 0{,}29$. This shows that too few units were sampled. Therefore the units to be sampled should be increased by 50 % (table 18). For convenience, it was arranged to take samples on 2 days each week.

A second set of ten duplicate samples were taken, two samples being taken each week and each sample consisting of 24 increments. The results of this set of ten duplicate samples showed that the new number of units sampled was satisfactory, but that too many increments were being taken from each unit. Therefore the number of increments in each sample was reduced to 16. The results of the next two sets of ten duplicate samples were tested and showed that this scheme (two samples per week, 16 increments per sample) was satisfactory.

C.3.12 Example 2

In the example given in C.2.8, continuous sampling was carried out at a plant to provide a precision of ± 0,5 % ash at the end of a month.

It was considered that continuous sampling unnecessarily occupied a man's full time and it was decided that a sample should be collected for a period of 1 h twice a day, i.e., for one-quarter of a coaling period, and that each sample should contain half the number of increments previously taken for a full day's sample. This was carried out experimentally for 2 weeks, the following results being obtained (ten samples were taken each week, in such a manner that each part of the working shift was represented).

1st week		2nd week	
c	= 3,5 % ash	c	= 5,0 % ash
d	= 1,3 % ash	d	= 0,8 % ash
c/d	= 2,6	c/d	= 6,2
k	= 12,6	k	= 12,6
C	= 6,3 % ash	C	= 6,3 % ash
C/c	= 1,8	C/c	= 1,3

The value of k is that given in table 17 corresponding to 50 samples per month and a proportion of 0,3 of units sampled (this entry is the nearest to the actual conditions, i.e. 40 samples per month and a proportion of 0,25; an interpolated value for the actual conditions would be 11,0).

It is seen that the value of C/c is more than 0,6 in both cases so that the final precision may be assumed to be ± 0,5 % ash or better.

Also both values of c/d are within the limits; thus it appears that taking two samples a day for a period of 1 h provides the precision required. Furthermore, it appears that no greater total mass of sample need be collected than if continuous sampling were carried out.

C.4 SINGLE CONSIGNMENT

C.4.1 Outline of procedure

An estimate of the precision achieved by sampling a single consignment can be obtained provided that at least six replicate sub-samples have been taken. The range between the highest and lowest replicate values is calculated. This observed difference is then compared with the theoretical value that would be obtained if sampling were of the correct precision, so that it is possible to say whether the correct precision has been achieved or not. Alternatively, it is possible to calculate the actual precision which has been obtained.

C.4.2 Recording results

Record the results as in table 20 and calculate the range, w, the difference between the highest and lowest sub-sample values. The squares of the values need not be calculated unless the procedure of C.4.4 is to be used.

C.4.3 Testing results

Compare the range, w, with the lowest and highest values that would be expected if the desired precision was achieved. These limiting values, W_L and W_U, are determined from the equations :

$$W_L = g_1 A$$
$$W_U = g_2 A$$

where A is the required precision and g_1 and g_2 are constants that depend on the number of replicate samples taken; the values of g_1 and g_2 are obtained from table 21.

a) If w is below the lower limit W_L, it may be assumed that a higher precision than that desired has been obtained. This does not call for any action at the time but if a consignment of the same coal is received later smaller number of increments may be taken. The number originally taken should be reduced by 33 %.

b) If w is between the two limits it may be assumed that the desired precision has been obtained and no further action is necessary.

c) If w is greater than the higher limit W_U, then the desired precision has not been obtained and the actual precision achieved may be estimated by the method of C.4.4. If the same coal is received again, it will be necessary to increase the number of increments and the number originally taken should be increased by 50 %.

C.4.4 Determination of precision achieved

Calculate the squares of the sub-sample values and sum them as shown in the example of table 20. Calculate the standard deviation S of the mean from :

$$S = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)}\left(G - \frac{M^2}{n}\right)}$$

where

n is the number of replicate sub-samples;

M is the sum of the sub-sample values;

G is the sum of squares of the sub-sample values.

The precision of the mean is given by $\pm tS$ where t is obtained from table 22 using $f = (n-1)$.

In the particular case of six sub-samples, the precision becomes

$$\pm 0{,}47 \sqrt{G - \frac{M^2}{6}}$$

C.4.5 Comparison of the two methods of calculation

The methods of C.4.4 may have to be used in disputes or in other special cases, when the methods of C.4.3 have shown that the required precision has not been attained. On most occasions, however, the methods of C.4.3 will be appropriate.

C.4.6 Application to ships

These tests can be used when several holds of a ship are sampled separately. However, it is essential that the figures used to test or estimate the precision must be obtained from at least six separate sample values.

C.4.7 Example

A consignment of washed smalls in a ship, nominally of 16 % ash, was sampled by taking six samples, each of 64 increments. The results are shown in table 20. The required precision was ± 0,5 %. The values of g obtained from table 21 are $g_1 = 1{,}2$, $g_2 = 4{,}9$ and therefore $W_U = 2{,}45$ and $W_L = 0{,}60$. The range, w, is 1,9 and thus lies between the limits 2,45 and 0,60. We therefore assume that the sample has been collected to the required precision of ± 0,5 %.

If, on the other hand, we do not use the information about the expected precision, the precision of the mean is calculated as follows :

$$\pm 0{,}47 \sqrt{1\,613{,}19 - \frac{(98{,}3)^2}{6}}$$

$$= \pm 0{,}47 \sqrt{1\,613{,}19 - 1\,610{,}48}$$

$$= \pm 0{,}8$$

The precision of ± 0,8 % is thus worse than the ± 0,5 % assumed by the former approach. In the absence of further information the figure of ± 0,8 % should be quoted; but the first approach shows that the precision of ± 0,8 % is not sufficiently different from the desired precision of ± 0,5 % to assume that the desired precision was not obtained. There is thus no contradiction between the methods of approach. Apparent difficulties of this type are inevitable when basing estimates of error on so few degrees of freedom.

C.5 DIRECT CALCULATION OF PRECISION

Circumstances may arise when it is necessary to estimate the precision achieved rather than to compare it with an expected value; for example to determine the overall reliability of a sampling procedure. Results are required for this purpose from at least ten pairs of duplicate samples having the same sampling characteristics. The standard deviation of a single result is calculated from

$$S = \sqrt{\frac{1}{2\,(n-1)} \left[\Sigma d^2 - \frac{(\Sigma d)^2}{n} \right]}$$

where

S is the standard deviation of a single result;

d is the difference between pairs of duplicates;

n is the number of pairs.

The precision of a single result is calculated from :

$$A = \pm tS$$

where

A is the precision of a single result;

t is Student's t, numerical values of which at the 95 % probability level are given in table 22.

TABLE 13 – Results of continuous duplicate sampling – Ash content, %

Sample No.	Duplicate values		Mean sample value	Difference between duplicates
	Higher	Lower		
1	11,1	10,5	10,8	0,6
2	12,4	11,9	12,1	0,5
3	12,5	12,2	12,4	0,3
4	10,6	10,3	10,4	0,3
5	12,5	11,6	12,1	0,9
6	12,0	11,8	11,9	0,2
7	12,2	11,8	12,0	0,4
8	10,8	10,0	10,4	0,8
9	8,2	7,9	8,1	0,3
10	10,8	10,3	10,5	0,5
TOTALS	$P = 113,1$	$Q = 108,3$	$R = 110,7$	$T = 4,8$

Mean $= R/10 = 11,1$

Mean difference between duplicates $d = T/10 = 0,48$

(A check on the calculations can be carried out since
since $P - Q = T = 4,8$
and $P + Q = 2R = 221,4$)

TABLE 16 – Results of duplicate intermittent sampling – Ash content

Sample No.	Duplicate values		Mean sample values	Difference between duplicates
	Higher	Lower		
1	11,0	10,8	10,9	0,2
2	10,4	10,0	10,2	0,4
3	20,0	19,8	19,9	0,2
4	15,5	15,3	15,4	0,2
5	15,1	14,9	15,0	0,2
6	18,6	16,2	17,4	2,4
7	16,6	14,2	15,4	2,4
8	19,7	18,0	18,9	1,7
9	17,1	14,4	15,7	2,7
10	9,7	9,2	9,5	0,5
Totals	153,7 (H)	142,8 (L)	148,3 (M)	10,9 (K)

Mean $= M/10 = 14,8$ %

Range of sample values, $c = 19,9 - 9,5 = 10,4$ %

Mean difference between duplicates, $d = K/10 = 1,09$ %

(A check on the calculations can be carried out
since $H - L = K$
and $H + L = 2M$)

TABLE 14 – Continuous sampling – Values of D

Precision required	Number of units for which the stated precision is needed										
	1	2	3	4	5	10	15	20	25	30	50
± 0,25	0,20	0,28	0,35	0,40	0,45	0,63	0,77	0,89	1,0	1,1	1,4
± 0,5	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1,3	1,5	1,8	2,0	2,2	2,8
± 0,75	0,6	0,8	1,0	1,2	1,3	1,9	2,3	2,7	3,0	3,3	4,2
± 1,0	0,8	1,1	1,4	1,6	1,8	2,5	3,1	3,6	4,0	4,4	5,6
± 1,5	1,2	1,7	2,1	2,4	2,7	3,8	4,6	5,4	6,0	6,6	8,5
± 2,0	1,6	2,3	2,8	3,2	3,6	5,0	6,2	7,1	8,0	8,8	11,3

TABLE 17 – Values of k

Proportion of units sampled	Number of units sampled in the period being considered										
	1	2	3	4	5	10	15	20	25	30	50
0,05	1,5	2,2	2,7	3,1	3,4	4,9	6,0	6,9	7,7	8,4	10,9
0,10	1,6	2,3	2,8	3,2	3,6	5,1	6,2	7,2	8,0	8,8	11,4
0,30	1,8	2,5	3,1	3,6	4,0	5,6	6,9	8,0	8,9	9,8	12,6
0,50	2,0	2,8	3,5	4,0	4,5	6,4	7,8	9,0	10,1	11,0	14,2
0,60	2,2	3,1	3,8	4,4	4,9	6,9	8,4	9,7	10,9	11,9	15,4
0,70	2,4	3,4	4,1	4,8	5,3	7,5	9,2	10,7	11,9	13,1	16,9
0,80	2,7	3,8	4,6	5,3	6,0	8,4	10,3	11,9	13,3	14,6	18,8
0,90	3,1	4,4	5,3	6,2	6,9	9,7	11,9	13,8	15,4	16,9	21,8

TABLE 15 – Continuous sampling – Adjusting the number of increments

D/d greater than 2,0		D/d less than 0,67	
D/d	Decrease number of increments by	D/d	Increase number of increments by
2,0 to 2,6	33 %	0,67 to 0,50	50 %
> 2,6	50 %	< 0,50	100 %

TABLE 18 – Intermittent sampling – Adjusting the number of units

$C/c > 1,8$	Decrease number of units by 33 %	$C/c < 0,6$	Increase number of units by 50 %

TABLE 19 — Intermittent sampling — Adjusting the number of increments

$c/d > 9{,}3$		$c/d < 2{,}3$	
c/d	Decrease number of increments by	c/d	Increase number of increments by
< 11,2	33 %	> 1,8	50 %
> 11,2	50 %	< 1,8	100 %

TABLE 20 — Results of consignment sampling — Ash content

Sub-sample No.	Sub-sample value	(Sub-sample value)^2
1	15,3	234,09
2	17,1	292,41
3	16,5	272,25
4	17,2	295,84
5	15,8	249,64
6	16,4	268,96
Totals	$M = 98{,}3$	$G = 1\,613{,}19$

Mean $= M/n = 16{,}4$ %

Range of sub-sample values, $w = 17{,}2 - 15{,}3 = 1{,}9$ %

Sum of sub-sample values, $M = 98{,}3$

Sum of squares of sub-sample values, $G = 1\,613{,}19$

TABLE 21 — Values of g

n	6	7	8	9	10
g_1	1,2	1,5	1,8	2,1	2,4
g_2	4,9	5,4	5,9	6,4	6,9

TABLE 22 — Values of t

f	5	6	7	8	9	10	15	20	25	50	∞
t	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,23	2,13	2,09	2,06	2,01	1,96

ANNEX D

METHODS OF CHECKING SAMPLE PREPARATION ERRORS

D.1 INTRODUCTION

As described in clause 9, sample preparation should be carried out in two[1] (or possibly three) stages, each stage consisting of a reduction in particle size, possibly mixing, and division of the sample into two parts, one of which is retained and one rejected. All the errors occur in the course of the two divisions, in the selection of the final 1 or 2 g of 0,2 mm size and in the determination of the ash of this portion. The same remarks apply to all other determinations, but for convenience the remainder of this annex refers to ash only. Moreover, if the variance is satisfactory for ash it will normally be so for the other characteristics of the proximate and ultimate analysis. Errors in moisture and calorific value, however, should be checked. All characteristics may be checked if desired.

This method of checking the precision of sample preparation is designed to estimate the random errors arising in the various stages of the process; the important factors are the size distribution of the sample after crushing and before division, and the mass remaining after division. The errors are expressed in terms of variance. Separate tests are necessary to ensure that bias is not introduced either by contamination or losses during the sample preparation process. The procedure described is simple to carry out, and the results are simple to analyse, but it is not the best statistical design; such a design is shown in figure 34, but the analysis required is different and considerably more complicated; if it is desired to apply this scheme, the advice of a statistician should be sought.

It is assumed that the original sample weighs X kg. This is milled to L mm, then divided to Y kg. This is the first stage. The sample is then milled to 0,2 mm and divided to between 60 and 150 g. This is the second stage. A diagram of the procedure is shown in figure 32.

D.2 REQUIRED VALUE OF VARIANCE OF SAMPLE PREPARATION AND ANALYSIS

The methods of sample preparation recommended in clause 9, using the masses specified, should achieve for the most variable coals a variance of sample preparation of $0{,}04\,A^2$ or less, a variance of $0{,}01\,A^2$ being allowed for analysis; where A is the overall precision of sampling, sample preparation and analysis. This gives a total variance of $0{,}05\,A^2$.

D.3 TO CHECK PROCEDURE AS A WHOLE

The first step is to check that the overall variance of preparation and analysis does not exceed the value of $0{,}05\,A^2$ required for this International Standard. The exact value of $0{,}05\,A^2$ will not be obtained and the method provides a test of whether the difference between the determined value and $0{,}05\,A^2$ is significant.

This is done by taking two portions at the first division of the sample; these are thereafter treated entirely separately to give the two analysis samples (figure 32). The two samples provide an unbiased estimate of the variance of sample preparation and analysis. Ten pairs of analysis samples are obtained in this way.

Let the mean difference between the ten pairs of results be h; then h should lie between $0{,}37\,A$ and $0{,}13\,A$.

Provided that two successive sets of ten duplicate samples fall between these upper and lower limits, it may be assumed that the procedure is satisfactory.

If the difference is below $0{,}13\,A$, the variance is low, but no adjustment is necessary since it is always desirable to have the variance as low as possible.

If the mean difference is greater than $0{,}37\,A$, the variance is too high and the values given in table 10 (giving the mass of sample to be retained at various stages of the sample preparation process) will not be valid. Therefore, the variance of the errors arising at each stage should be estimated as described in the following clause, so that steps may be taken to improve the procedures as shown to be necessary.

D.4 TO CHECK STAGES SEPARATELY

D.4.1 Procedure

The following procedure[2] should be used to measure errors at different stages if the test described in clause D.3 shows that the variance of the procedure as a whole is too high. The same procedure may be used to measure the errors at different stages when installing a new piece of equipment or when considering the introduction of a new kind of procedure. Particular care is needed in the interpretation of the results, especially in estimating the errors at each stage of division.

1) Hereinafter assumed to be two. If three stages are used, the checking procedure is similar, but the advice of a statistician should be sought.

2) Based on that given by R.C. Tomlinson, *Journal of the Institute of Fuel*, London 1954, 27, 515.

The errors arising can be separated as follows :

a) the errors in taking Y kg from X kg – variance V_1;

b) the errors in taking 60 to 150 g from Y kg – variance V_2;

c) the analytical errors, which include the error of taking 1 g from the bottle of coal crushed to 0,2 mm – variance V_3.

The total variance of the procedure V is given by :

$$V = V_1 + V_2 + V_3$$

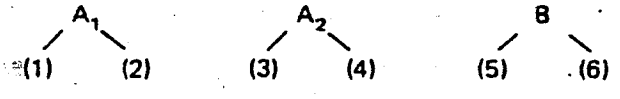
At the first stage of division, two samples (A and B, see figure 33) each of mass Y kg are taken as described in clause D.5 and the remainder of the material is discarded. Sample B is then treated in the normal manner to give an analysis sample. From sample A, however, two samples of 60 to 150 g each are taken as described in clause D.5 at the second step of sample division and each of these is further treated to give an analysis sample.

The three laboratory samples (two from A, one from B) can conveniently be labelled A_1, A_2, and B, and a duplicate determination of ash is then made from each of these three samples.

Ten samples should be treated in this way, giving ten sets of six results.

D.4.2 Calculation

For each of the ten samples there are six analyses denoted by the symbols (1) to (6) (see figure 33) :



a) For each sample, calculate the difference between duplicates (see note), i.e. $|(1) - (2)|$ $|(3) - (4)|$ $|(5) - (6)|$;

call these differences g.

b) Calculate $V_p = \frac{1}{30} \Sigma g^2$.

c) For sample A, calculate the difference between A_1 and A_2, i.e. $\left| \frac{(1) + (2)}{2} - \frac{(3) + (4)}{2} \right|$

call these differences h.

d) Calculate $V_q = \frac{1}{10} \Sigma h^2$.

e) For each gross sample calculate the difference between A and B, i.e.

$$\left| \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{4} - \frac{(5) + (6)}{2} \right|$$

call these differences k.

f) Calculate $V_r = \frac{1}{10} \Sigma k^2$.

g) Calculate $V_3 = 0{,}5\ V_p$.

$$V_2 = \frac{V_q - V_p/2}{2} = 0{,}5\ V_q - 0{,}25\ V_p$$

$$V_1 = \frac{V_r - (3/8)\ V_p - (3/4)\ (V_q - V_p/2)}{2}$$

$$= 0{,}5\ V_r - 0{,}375\ V_q$$

NOTE – The symbol $|\quad|$ denotes the modulus or absolute value, i.e. the difference between the quantities irrespective of sign.

D.4.3 Interpretation of results

As explained above, it has been assumed that a total variance of $0{,}05\,A^2$ should not be exceeded and the assessment of whether the variance at an individual stage is too great or not must be made in relation to the total variance. Thus, variances of $0{,}02\,A^2$, $0{,}02\,A^2$ and $0{,}01\,A^2$ are expected for the three components.

It is difficult to assess variances of this type with accuracy and, since only a small number of tests is carried out, each variance obtained has a considerable margin of error. If a variance for either stage is particularly large it can be asserted that the errors are high and an attempt must be made to reduce them. But if a variance is low it is better not to assume that the results are so satisfactory that the procedure can be relaxed.

The figures obtained from the above procedure should be examined and a decision should be made as to which one is too high and needs attention. In general, this would be the stage of the procedure which gives the highest value of the variances V_1, V_2, or V_3, obtained from the above calculation.

If the variance of analysis is too high, the equipment should be carefully examined, particularly the accuracy of the mixing procedures, the weighing devices and the control of temperatures where appropriate. Also the procedure being used should be carefully checked against the appropriate specification.

If the excessive variance is arising from a stage of sample preparation, the procedure at the stage concerned must be carefully examined to confirm that it is in accordance with this International Standard. In particular the size analysis after reduction should be checked. If these examinations fail to reveal any discrepancy, the procedure must be improved by adopting one or both of the following alternatives :

a) crush the coal to a smaller particle size;

b) retain a larger mass of coal for the next stage.

Then repeat the general test given in clause D.3 to determine whether the procedure as a whole is now satisfactory. If it is not, the detailed test of clause D.4 should be repeated. This cycle of tests should be continued

as necessary until the mean difference between ten pairs of results lies between 0,37 A and 0,13 A for two successive sets of ten samples.

The detailed test of clause D.4 should not be repeated immediately after a change has been made, as this procedure is complicated; moreover, because of the margin of error mentioned above, it is difficult to tell whether a smaller figure for the variance of a particular stage represents a significant improvement or not. Therefore, it is better to test the procedure as a whole to see if two successive sets of ten samples are satisfactory.

D.5 PROCEDURE OF OBTAINING TWO SAMPLES AT EACH STAGE

The actual procedure of obtaining the duplicate samples can be carried out as follows :

D.5.1 With a riffle

Perform such mixing with the riffle as is normally carried out, then proceed in the usual way to obtain the sample A.

Collect all the residue and repeat the entire procedure to obtain a second sample B. Note that the sample must not be halved at the first division.

D.5.2 With a mechanical sample divider

a) Arrange the sample divider in such a way that two receptacles are available for taking two samples of the appropriate size, then discard the rest of the material.

b) If the sample divider is of such a design that only one sample can be taken at a time, take one sample of the appropriate size, then return the whole of the discard to the reservoir and take a second sample of the same size.

D.6 EXAMPLE

A plant decided to check its sample preparation procedures on a coal of ash content about 25 %, with a reference standard of precision ± 2 %. Sampling was carried out in the usual manner and ten successive samples were treated as described in clause D.3, so that a pair of results was obtained from each sample. Thus ten pairs of duplicate analysis samples were obtained and the ash content of each analysis sample was determined.

These sample values were tabulated as in the first two columns of table 23 (the values in all the tables are ash %, dry). The difference between each pair was calculated and the mean difference obtained. This also is shown in column 3 of table 23.

The mean difference was 0,61. Although this does not exceed the upper limit of 0,37 A (0,74 % where A is ± 2 %), the variance of the sample preparation was nevertheless high and therefore an experiment was arranged as described in clause D.4, so that the variance of the errors arising at each stage could be estimated. The results which were obtained are shown in table 24.

The differences g between samples A_1 (1) and A_1 (2) were calculated and tabulated as in table 25; similarly for A_2 (3), A_2 (4), B (5) and B (6). Then from these Σg^2 was calculated (see D.4.2 b)). Similarly the differences h (see D.4.2 c)) between mean results were tabulated as in table 26 and Σh^2 calculated. Finally the difference k (see D.4.2 e)) were tabulated as in table 27 and Σk^2 calculated.

Then V_p, V_q, V_r were calculated as follows :

$$V_p = \frac{1}{30} \Sigma g^2 = 0{,}048\,66$$

$$V_q = \frac{1}{10} \Sigma h^2 = 0{,}097\,0$$

$$V_r = \frac{1}{10} \Sigma k^2 = 0{,}479\,27$$

Then V_3, V_2 and V_1 were estimated as follows :

$$V_3 = \frac{V_p}{2} = 0{,}024\,33 = 0{,}02 \text{ correct to two decimal places}$$

$$V_2 = 0{,}5\ V_q - 0{,}25\ V_p = 0{,}036\,33 = 0{,}04 \text{ correct to two decimal places}$$

$$V_1 = 0{,}5\ V_r - 0{,}375\ V_q = 0{,}203\,26 = 0{,}20 \text{ correct to two decimal places.}$$

The upper limits for V_1, V_2 and V_3 are 0,08, 0,08 and 0,02 respectively (see D.4.3). Thus it is clear that V_1 is excessive and that the errors occurring at the first stage of sample division require investigation. The values for V_2 and V_3 indicate that the levels of error at the second stage division and in the analysis are acceptable.

The progress of improvement to the first stage should initially be assessed by checking the procedure as a whole, as given in D.3.

TABLE 23 — Overall test of sample preparation errors

Sample	Analysis sample A	Analysis sample B	Difference $\lvert A - B \rvert$
1	25,7	25,0	0,7
2	24,3	25,1	0,8
3	25,6	25,3	0,3
4	28,1	27,6	0,5
5	27,8	28,7	0,9
6	25,1	25,5	0,4
7	25,6	25,4	0,2
8	24,4	25,0	0,6
9	27,8	27,1	0,7
10	26,3	27,3	1,0
		Total	6,1
		Mean	0,61

TABLE 24 — Detailed test of sample preparation errors

Sample	A_1		A_2		B	
	1	2	3	4	5	6
1	26,8	26,6	26,1	26,6	25,3	25,2
2	26,5	26,6	26,5	26,5	25,4	25,5
3	25,4	25,3	25,4	25,3	25,2	25,3
4	28,8	28,5	28,7	28,6	28,3	28,2
5	29,4	30,1	30,1	29,8	28,7	28,7
6	25,7	25,3	25,7	25,7	25,2	25,3
7	24,5	24,4	24,3	24,4	24,6	24,7
8	26,1	25,9	26,6	26,3	25,7	25,8
9	23,1	23,2	23,5	23,3	23,1	23,1
10	31,5	31,6	30,8	30,9	30,8	30,9

TABLE 25 — Values of g

Sample	A_1	A_2	B
	$\lvert(1) - (2)\rvert$	$\lvert(3) - (4)\rvert$	$\lvert(5) - (6)\rvert$
1	0,2	0,5	0,1
2	0,1	0	0,1
3	0,1	0,1	0,1
4	0,3	0,1	0,1
5	0,7	0,3	0
6	0,4	0	0,1
7	0,1	0,1	0,1
8	0,2	0,3	0,1
9	0,1	0,2	0
10	0,1	0,1	0,1

$\Sigma g^2 = 1,46$

TABLE 26 — Values of h

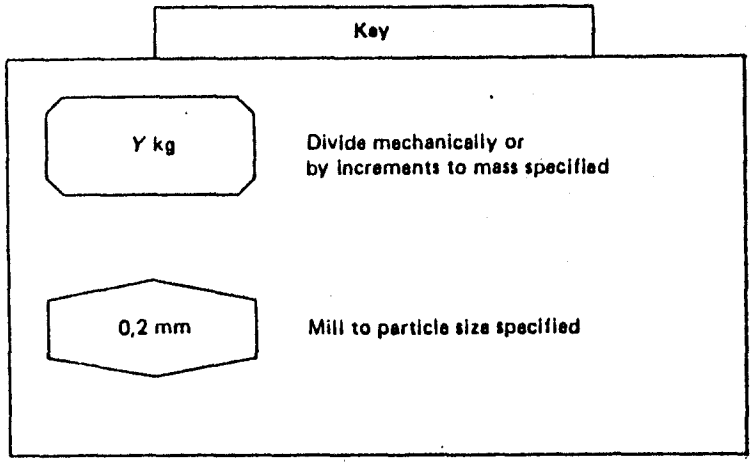
Sample	A_1	A_2	$\lvert A_1 - A_2 \rvert$
	$\frac{(1) + (2)}{2}$	$\frac{(3) + (4)}{2}$	$\left\lvert \frac{(1) + (2)}{2} - \frac{(3) + (4)}{2} \right\rvert$
1	26,70	26,35	0,35
2	26,55	26,50	0,05
3	25,35	25,35	0
4	28,65	28,65	0
5	29,75	29,95	0,20
6	25,50	25,70	0,20
7	24,45	24,35	0,10
8	26,00	26,45	0,45
9	23,15	23,40	0,25
10	31,55	30,85	0,70

$\Sigma h^2 = 0,970$

TABLE 27 — Values of k

Sample	$\frac{(A_1) + (A_2)}{2}$	$\frac{B}{2}$	$\left\lvert \frac{(A_1) + (A_2)}{2} - \frac{B}{2} \right\rvert$
	$\frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{4}$	$\frac{(5) + (6)}{2}$	$\left\lvert \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{4} - \frac{(5) + (6)}{2} \right\rvert$
1	26,52	25,25	1,27
2	26,52	25,45	1,07
3	25,35	25,25	0,10
4	28,65	28,25	0,40
5	29,85	28,70	1,15
6	25,60	25,25	0,35
7	24,40	24,65	0,25
8	26,23	25,75	0,48
9	23,28	23,10	0,18
10	31,20	30,85	0,35

$\Sigma k^2 = 4,792\,7$



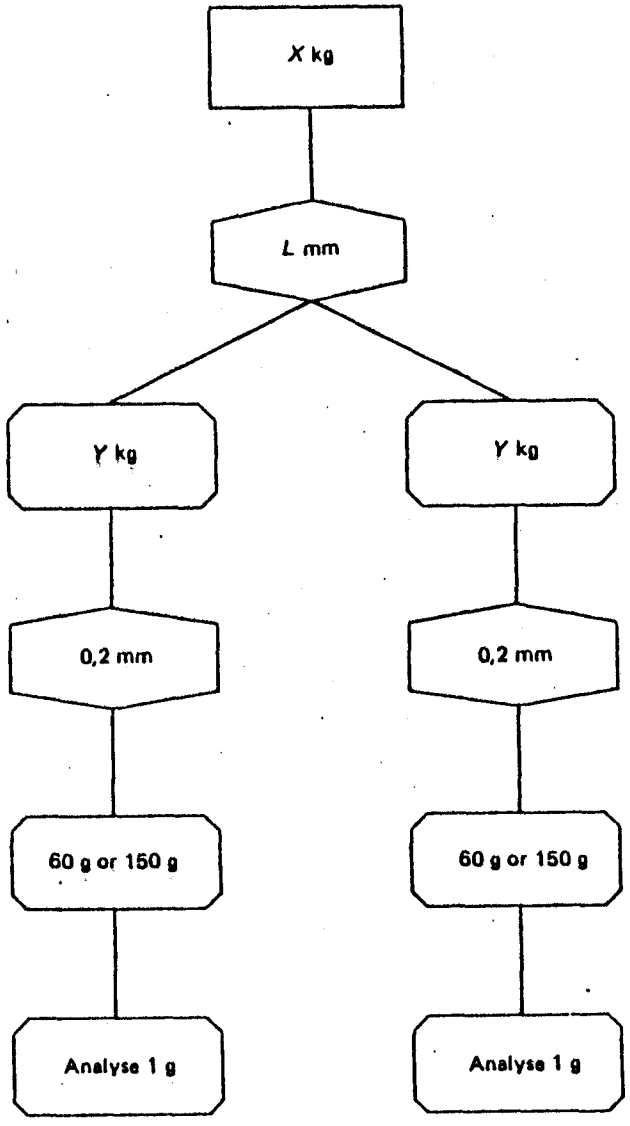


FIGURE 32 – Overall test of sample preparation procedure

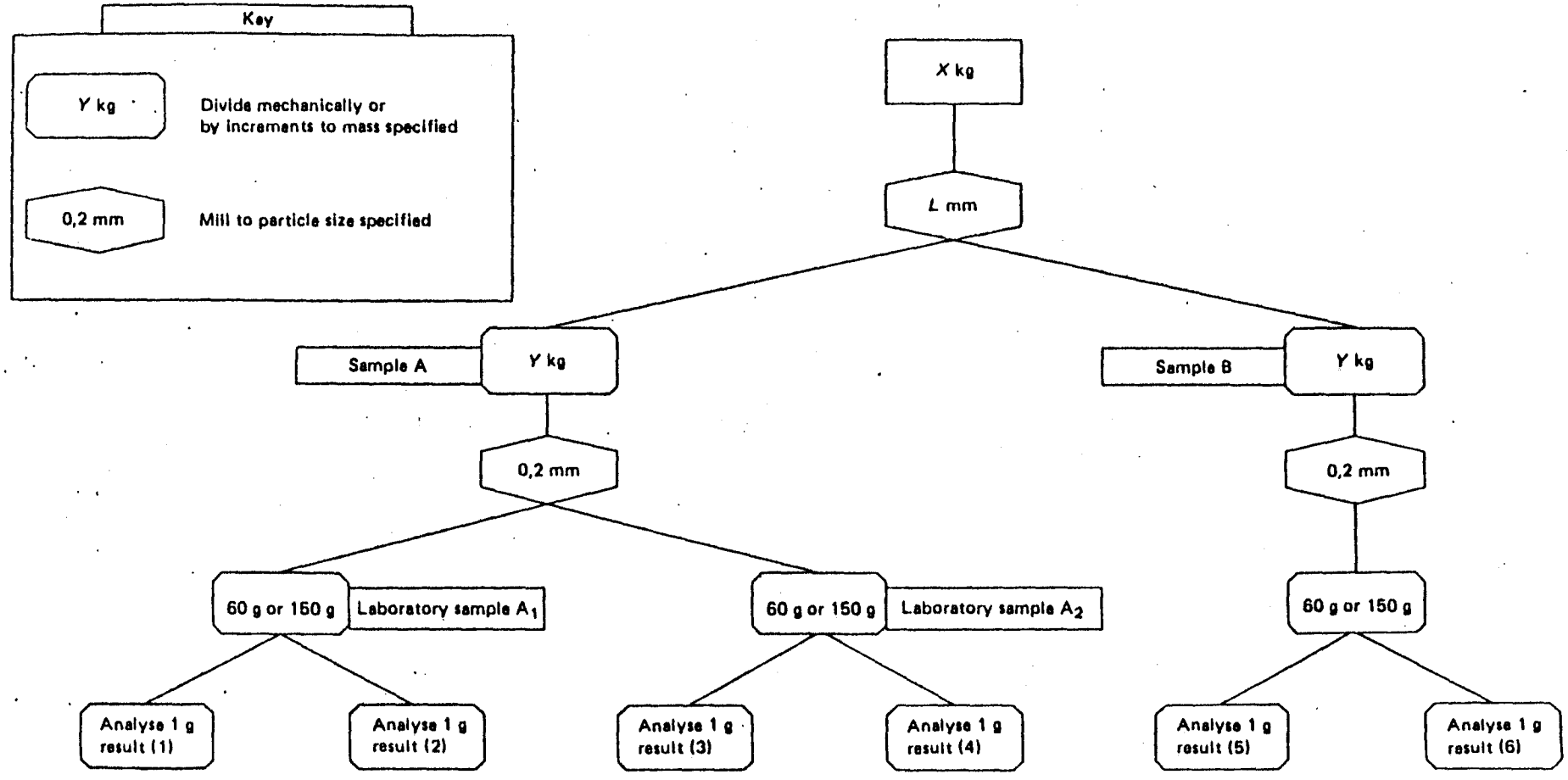


FIGURE 33 – Detailed check of sample preparation procedure

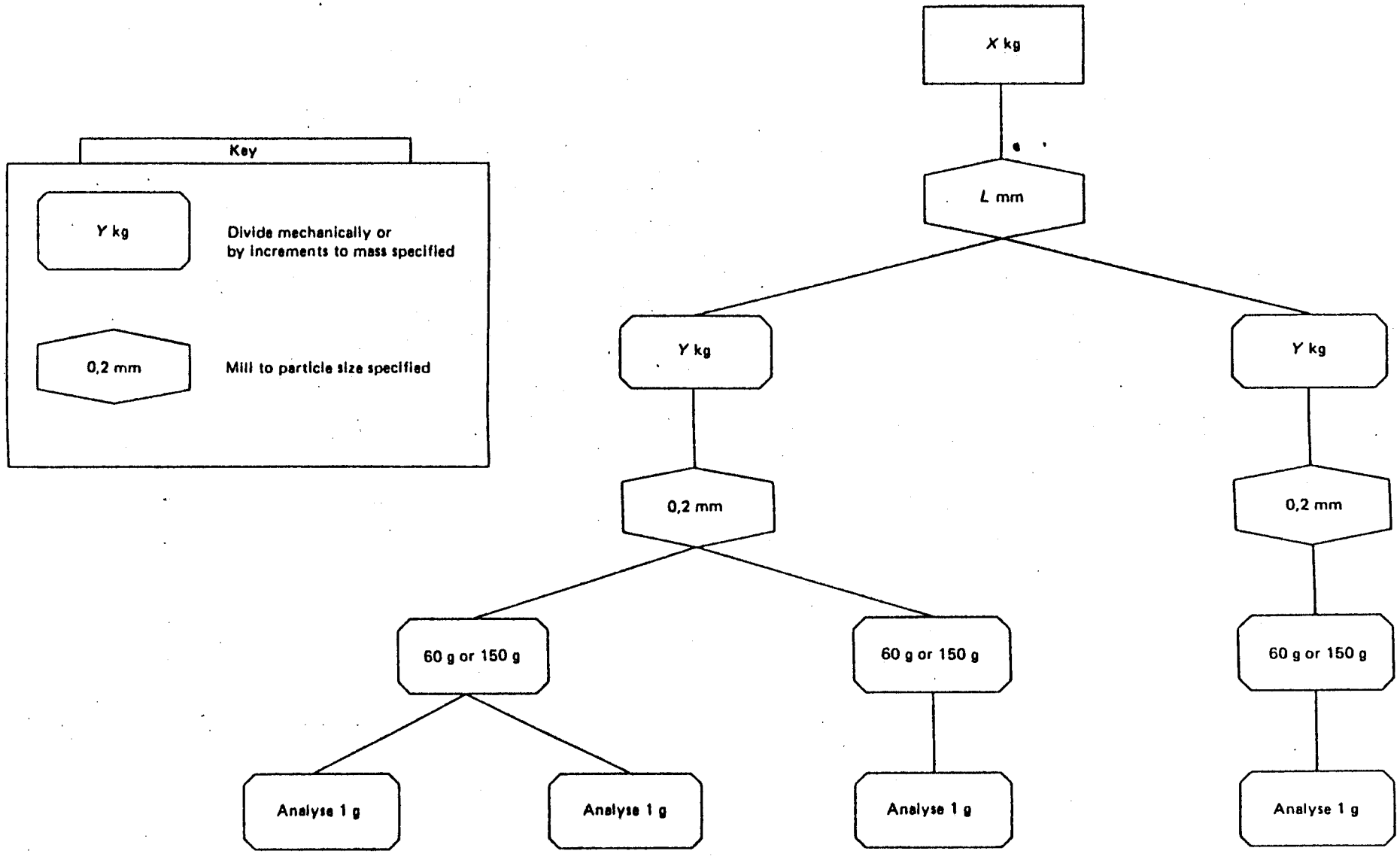


FIGURE 34 — Alternative scheme for checking sample preparation errors

ANNEX E

METHOD OF TESTING FOR BIAS

E.1 INTRODUCTION

It is not possible to lay down a standard method of experiment by which a sampling procedure may be tested for bias, since detailed methods must inevitably be affected by local conditions. However, certain principles can be laid down which should be adhered to wherever possible and these are discussed in this annex. As tests of this kind can be a tedious and expensive process, it is recommended that a statistician should be consulted on the most efficient and economical scheme of testing.

E.2 PRINCIPLE

The method of sampling to be examined is tested against one or more comparison methods. This annex describes a comparison between two methods. A number of increments (or samples) is taken by each method from the same coal. The difference between the results obtained from the different methods is examined.

E.3 OUTLINE OF PROCEDURE

The method of sampling with which the method under review is to be compared is chosen (see E.4). The variable for test and the minimum bias to be detected are determined (see E.5 and E.6). It is decided whether to compare individual increments or samples (see E.7).

Corresponding increments or samples are taken from the same unit of coal by each method and, if possible, the collection of the increments or samples should be spread over at least three consignments (the sampling pattern may change between consignments). Where the precision of each method has to be determined as well as the bias between them, it is desirable to take a minimum of twenty pairs of results and to examine these by the method given in E.8.

E.4 CHOICE OF COMPARISON METHOD

The method of sampling to be examined should be tested against a reference method which is known to be intrinsically unbiased, for example, by means taking increments consisting of a complete cross-section from a stopped belt. Often, however, it is not possible to stop a belt for this purpose, so that it is only practicable to test a particular sampling point for bias relative to some other point or points being used. If only one comparison method can be used it is essential that it should be well chosen, for a test which shows that two methods agree is encouraging but it is not conclusive if there remains a possibility that both methods are equally biased.

E.5 CHOICE OF VARIABLE FOR TEST

Tests for bias can be carried out for ash, moisture or any other characteristic required, but tests for ash and moisture will generally suffice. Although bias in ash (or moisture) is most commonly caused by errors in the size distribution of the sample collected, tests on size are generally unsuitable because they can give misleading results when breakage occurs between the sampling points or in the collection of the sample.

E.6 MINIMUM BIAS TO BE DETECTED

As explained in 2.5, it is not possible for any scheme of sampling, sample preparation and analysis to yield the correct result on every occasion. Each of the two or more methods of sampling which are being compared is subject to an error. For this reason, no statistical test can establish that there is no bias, but only that there is not likely to be a bias of more than a certain magnitude. This magnitude, i.e., the minimum amount of bias it is important to detect, must be chosen before the test begins.

E.7 CHOICE OF INCREMENTS OR SAMPLES

Individual increments may be compared, or samples consisting of a number of increments.

If the sampling points are close together in time and space, individual increments should be compared. The timing of the increments from the different points is synchronized so that corresponding increments are taken from the same part of the coal stream.

If it is not possible to take corresponding increments from the same volume of coal, samples should be compared; these samples must represent the same unit of coal. The number of increments required in each sample is to some extent arbitrary, although the larger the number of increments per sample the smaller the number of samples required. It is suggested that the number of increments taken per sample is such that the precision of a single sample will be ± 1 %.

E.8 CALCULATION OF RESULTS

E.8.1 The number of samples (or increments) required

The number of samples or increments required depends on the precision of the sampling methods, the variability of the coal and the amount of bias that it is important to detect. It is generally desirable to take a minimum of 20 samples or increments by each method. The total number required is then estimated from table 28 (p being calculated from E.8.2) and any further samples taken accordingly. If the samples have been arranged to give a precision of ± 1 % (i.e. $n = 1$), n can be read directly from table 28.

TABLE 28 – Number of samples required from each point to test for bias

$\frac{B}{A}$	n
0,1	650
0,2	163
0,3	72
0,4	42
0,5	28
0,6	20
0,7	16
0,8	13
0,9	10
1,0	9

B is the amount of bias to be detected;

A is the precision of a single sample (or increment);

n is the minimum number of samples (or increments) required from each point.

E.8.2 Determination of A

If Z_r is the difference (taking account of sign) between the sample (increment) values for the rth pair of samples (increments), then

$$A = \sqrt{\frac{2}{(n-1)}\left[\sum_{r=1}^{r=n} Z_r^2 - \frac{1}{n}\left(\sum_{r=1}^{r=n} Z_r\right)^2\right]}$$

E.8.3 Test for bias

Calculate the mean difference between the two methods, Z, from :

$$Z = \frac{1}{n}\sum_{r=1}^{r=n} Z_r$$

Calculate the variance of Z :

$$V_Z = \frac{1}{n-1}\left[\sum_{r=1}^{r=n} Z_r^2 - \frac{1}{n}\left(\sum_{r=1}^{r=n} Z_r\right)^2\right]$$

and its precision :

$$\eta = t\left(\frac{V_Z}{n}\right)^{1/2}$$

where t is given in table 22 corresponding to $f = (n-1)$.

Z is the estimated bias and is significant if $|Z|$ is greater than η. More precisely the bias must be between $Z + \eta$ and $Z - \eta$.

E.9 EXAMPLE

At a particular colliery it was required to know if the method of sampling from a moving belt was giving rise to biased samples. It had been suggested that the existing sampling point gave rise to a bias of at least 1 % ash. It was therefore required to detect a bias of this amount if it existed.

It was not possible to use a stopped belt as a reference method but it was thought useful to compare the existing method with samples taken from a falling stream. The density of the coal stream was such that it was possible to take complete cross-sections from both the belt and the falling stream. It was decided to sample normally from the belt to give samples of precision ± 1 % (A). Samples of a similar precision were taken over the same units of coal at the falling stream position, which was a considerable distance from the belt sampling point. The test was spread over three consignments (three samples from each consignment); therefore from table 28, $n = 9$. The results were analysed as follows :

TABLE 29 – Example of bias tests

Sample No.	Belt	Falling stream	Z_r
1	28,0	26,1	1,9
2	25,4	24,4	1,0
3	27,3	26,8	0,5
4	26,8	26,1	0,7
5	24,5	22,8	1,7
6	24,6	24,1	0,5
7	25,6	25,6	0
8	26,0	25,3	0,7
9	27,0	27,7	−0,7
		Total	6,3

Therefore $Z = 0{,}7$

$V_Z = 0{,}63$

and $\eta = 0{,}6$ ($t = 2{,}31$ from table 22 with $f = 8$).

Since Z is greater than η, a significant bias has been established. The limits of the bias are 0,7 ± 0,6 % at the 95 % level of probability, i.e. it lies between 0,1 % and 1,3 %. Thus it is possible that the original suggestion of a bias of 1 % is correct but, in order to obtain a more precise estimate of the bias, further samples must be examined.

ANNEX F

THEORY OF CALCULATION OF NUMBER OF INCREMENTS FROM EXPERIMENTAL DATA

F.1 INTRODUCTION

The purpose of this annex is to show how the number of increments required to obtain a specified precision may be calculated, when experimental evidence is available either of the variation from increment to increment or the difference between replicate sub-samples.

The variance of the original population of a unit of coal is a theoretical value derived from the variance of all the increments of the same mass that could be taken from the unit : it is estimated from the examination of a large number of increments as given in F.2.

The variance attaching to any sample withdrawn from this unit, or from units of similar coal having the same sampling characteristics, is estimated from the number of increments used in its compilation, provided that the increments have the same mass as those used in the derivation of the variance of the original population. Conversely, the number of such increments that would have to be taken to form a sample having a specified variance can also be estimated. Different methods of calculating the number of increments required are given in F.3.

F.2 ESTIMATION OF THE VARIANCE OF THE ORIGINAL POPULATION

A number of increments of the same mass is selected at random from the sampling unit. Each of these increments is prepared and analysed separately. If the result of the analysis of the ith increment is x_i, the variance V_0 of the original population is estimated from the equation :

$$V_0 = \frac{1}{N-1}\left[\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{1}{N}\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2\right] \qquad \ldots (1)$$

where N is the number of increments examined.

In order to obtain a reliable estimate of V_0 at least 30 and preferably about 100 increments should be analysed. If possible, information should be collected from a certain number, k, of sampling units of the coal under consideration rather than from only one unit. V_0 can then be obtained from the following equation :

$$V_0 = \frac{\sum_{j=1}^{k} (N_j - 1)\, V_j}{\sum_{j=1}^{k} N_j - k} \qquad \ldots (2)$$

where V_j is the estimate of the variance of the jth unit, from which has been taken N_j increments, calculated by equation (1).

F.3 METHOD OF ESTIMATING NUMBER OF INCREMENTS

F.3.1 Random sampling theory

The variance of the means of all the samples which could be taken from one sampling unit of coal, consisting of n increments of the same mass as the increments used for estimating V_0 by equation (1) or (2), is obtained from the equation :

$$V_n = \frac{1}{n} V_0 + \left(\frac{n-1}{n}\right) P \qquad \ldots (3)$$

where P is the variance of sample preparation and analysis.

It follows from equation (3) that if samples of different masses consisting respectively of n_1 and n_2 increments (each increment having the same mass as the increments used for estimating V_0), are taken from the same sampling unit, we will have :

$$V_{n_1} = \frac{V_0}{n_1} + \left(\frac{n_1 - 1}{n_1}\right) P \quad \text{and} \quad V_{n_2} = \frac{V_0}{n_2} + \left(\frac{n_2 - 1}{n_2}\right) P$$

and so $$V_0 = n_1\left[V_{n_1} - \left(\frac{n_1 - 1}{n_1}\right) P\right] = n_2\left[V_{n_2} - \left(\frac{n_2 - 1}{n_1}\right) P\right]$$

If the required precision at a confidence level of 95 % is designated $\pm A$, we have :

$$A = 2\sqrt{V_n}$$

and so $$V_n = \frac{A^2}{4} = 0{,}25\, A^2$$

Thus, if n_1 increments give a precision of $\pm A_1$, precision $\pm A_2$ can be obtained with n_2 increments according to the equation :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{0{,}25\, A_1^{\,2} - P}{0{,}25\, A_2^{\,2} - P} \qquad \ldots (4)$$

Thus, for example, if the variance V_0 of the original population has been estimated by means of equation (1), the number of increments (n) necessary to achieve a precision $\pm A$ is obtained by the following calculation :

$$V_n = \left(\frac{A}{2}\right)^2$$

and $$n = \frac{V_0}{V_n - P}$$

so that $$n = \frac{4\, V_0}{A^2 - 4\, P}$$

If replicate sampling is applied to the sampling of a number of units, and if a total of r sub-samples is taken, equation (3) for the variance of the means of the samples does not alter its form but the variance of sample preparation and analysis is divided by r (since the final result is the mean of the value of r sub-samples each of which has been prepared and analysed separately) :

$$V_n = \frac{1}{n} V_0 + \frac{P}{r}$$

Thus if a precision $\pm A_1$ is achieved by collecting n_1 increments and r_1 sub-samples (r_1 possibly equal to 1), a precision A_2 can be achieved with n_2 increments and r_2 sub-samples, provided that the mass of increments is kept constant, according to the equation :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{0{,}25\, A_1^2 - P/r_1}{0{,}25\, A_2^2 - P/r_2} \qquad \ldots (6)$$

When a precision different from the reference precision is desired, for example ± 1,5 % of ash instead of ± 1 % for a coal having 10 % of ash, the initial number of increments must be multiplied by the factor :

$$\frac{4\, A_1^2}{5\, A_2^2 - A_1^2}$$

where

A_1 is the reference precision;

A_2 is the desired precision.

Better precision may be obtained by spreading out the effect of the sampling over a greater number of increments and by thus reducing the effect of the sampling on the precision obtained. However, the increase in the number of increments may be unduly high and unjustified, unless the errors due to the preparation and analysis of the sample can simultaneously be reduced. This result can be obtained by grouping the increments, which are more numerous when the aim is to obtain a better precision than the reference precision, into sub-samples each containing the same number of increments (and thus of equal mass), and by preparing and analysing each of these sub-samples separately.

In this case the previous factor should be replaced by the following one :

$$\frac{4\, r\, A_1^2}{5\, r\, A_2^2 - A_1^2}$$

where r is the number of sub-samples.

For six sub-samples this factor becomes

$$\frac{24\, A_1^2}{30\, A_2^2 - A_1^2}$$

These factors for changing the level of precision from A_1 to A_2 may be justified as follows :

Let V_0 be the collection variance of the unit of coal sampled, P the preparation and analysis variance, n_1 the number of increments in the case of the reference precision A_1 and n_2 the number of increments to be collected in order to obtain a new precision, A_2.

By definition :

$$A_1 = 2\sqrt{\frac{V_0}{n_1} + P} \qquad \ldots (7)$$

$$A_2 = 2\sqrt{\frac{V_0}{n_2} + P} \qquad \ldots (8)$$

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{A_1^2 - 4P}{A_2^2 - 4P} \qquad \ldots (9)$$

assuming that P remains constant in both cases.

Moreover, by allocating to P its maximum value (see 2.6) :

$$P = \frac{1}{5}\left(\frac{V_0}{n_1} + P\right)$$

Substituting in the second part of this equation the value of $\left(\frac{V_0}{n_1} + P\right)$ taken from equation (7) :

$$P = \frac{A_1^2}{5 \times 4}$$

Replacing P by this value, equation (9) becomes :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{4\, A_1^2}{5\, A_2^2 - A_1^2}$$

which is the first factor indicated above.

If in the case of n_2 increments, these are divided into r sub-samples of equal mass which are prepared and analysed separately, when the arithmetic average of these r analyses is taken in order to obtain the result of the sampling, it is clear that the preparation and analysis variance is then divided by r.

In this case, therefore, equation (9) becomes :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{A_1^2 - 4P}{A_2^2 - \frac{4P}{r}}$$

which, with P replaced in every case by its value $\frac{A_1^2}{5 \times 4}$, gives

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{4\, r\, A_1^2}{5\, r\, A_2^2 - A_1^2}$$

which is the second factor shown above.

F.3.2 Systematic sampling

In practice sampling is usually carried out systematically, i.e. by increments regularly spaced throughout the sampling unit, not by taking random increments.

Under such conditions the true variance of the means of all the possible samples is not readily calculable but it will be somewhat lower than the figure indicated by equation (3).[1] This relation will thus, in general, over-estimate the errors involved, and its use will usually result in the taking of more increments than is really necessary. However, since it over-estimates the errors no serious mistakes can be introduced by its use.[2]

F.3.3 Calculation of number of increments from replicate sampling

As well as from an examination of individual increments, information on sampling precision can be deduced from a comparison of replicate sub-samples taken either from one sampling unit or a series of sampling units of the same coal.

The simplest system of this type is duplicate sampling, in which each gross sample consists of two sub-samples which themselves consist of increments taken alternately, i.e. each consisting of $\frac{n_1}{2}$ increments if the total number taken is n_1.

If q units of the coal under consideration are sampled in this way, taking n_1 increments each time, there will be q pairs of sub-samples. If the difference between the pair of sub-samples forming the ith sample is d_i, the estimate of the variance of the population composed of all the duplicate sub-samples which could be drawn from all q units (in pairs of the same size as that which was actually taken) is given by the formula :

$$V_0 = \frac{1}{2q} \sum_{i=1}^{q} d_i^2$$

and the variance of the averages of duplicate samples which could be taken from all q units is

$$V_{n_1} = \frac{1}{4q} \sum_{i=1}^{q} d_i^2 + P/2 \qquad \ldots (10)$$

The variance of the averages of duplicate samples consisting of n_2 increments, each of the same mass as that of the n_1 increments, is given by the formula :

$$V_{n_2} = \frac{n_1}{4 q n_2} \sum_{i=1}^{q} d_i^2 + \left(1 - \frac{n_1}{2 n_2}\right) P \qquad \ldots (11)$$

F.4 MEASUREMENT OF VARIANCE OF SAMPLE PREPARATION AND ANALYSIS

The methods described above require a knowledge of P, the variance of sample preparation and analysis, which will depend on the process employed in the laboratory in question and also on the characteristics of the coal under consideration. The best way of evaluating this is to take two partial samples at the first sample division (for example after the first passage through the riffle), then to treat these partial samples separately. Taking the difference between the results from one pair of partial samples and calling it p_i, p is estimated on q experiments of this type (at least 30) by the formula :

$$P = \frac{1}{2q} \sum_{i=1}^{q} p_i \qquad \ldots (12)$$

The full description of the procedure is given in annex D and the theory in annex H.

F.5 COMPARISON OF THE DIFFERENT METHODS

In practice, as has been stated above, simple random sampling is seldom used. The methods of sampling used in practice are usually systematic; these are easy to explain to sampling operators, easy to supervise and lend themselves readily to duplicate or replicate sampling.

However, the formulae for random sampling are usually applied to systematic sampling for the reasons given in F.3.2; they are simple, give acceptable results in practice and give a margin of safety by tending to over-estimate the errors. Nevertheless, systematic sampling may give erroneous results if the characteristic examined in the coal sampled varies in space or time with a period equal to the interval between increments or to a whole sub-multiple (for example 1/2, 1/3, 1/5) of that period. This seldom happens since, if a coal exhibits cyclic variations, the period of the cycle is usually much longer than the interval between increments, but the possibility must be borne in mind and met, if necessary, by changing the frequency of taking increments.

It will be obvious that all formulae for the calculation of the number of increments to be taken to obtain a required sampling precision are valid only if the coal to be sampled is the same as that on which the estimate of the variance of the population has been made and if the procedure is carried out under the same conditions; in particular, increment mass should be kept above the minimum specified in 3.3.

Whatever the method used to estimate the number of increments suitable for a given situation, duplicate sampling should be used to verify that the required precision has been attained in practice.

1) W.G. Cochran, *Relative accuracy of systematic and stratified random samples for a certain class of populations*, Ann. Stat. Math. (1946), 17, 164. This article shows that for populations not distributed at random and which tend to be of the type met in certain cases (correlogram populations with a concavity facing upwards), systematic sampling has a precision better than stratified random sampling, which in its turn has a precision better than, or at least equal to, simple random sampling.

2) See BS 1017, *The sampling of coal and coke*, Part 1, *Sampling of coal*, 8.6.1.

ANNEX G

THEORY OF REPLICATE SAMPLING

G.1 INTRODUCTION

The purpose of this annex is to provide background information about the relations on which the various tests and tables in this International Standard have been based. To do this it has been necessary to explain some of the statistical ideas introduced. However, this section is not a statistical text book, and the text should be considered only in relation to the specific problems dealt with in this International Standard.

G.2 BASIC STATISTICAL IDEAS

If a large number of experimental determinations are carried out on the same sample of coal, or if a number of samples are taken from the same unit of coal, the results will not all be the same. A range of values will be obtained, some values tending to occur more often than others.

The best method of calculating the accuracy of the figures obtained by sampling would be to compare them with the true value. Unfortunately in coal sampling, as in other practical problems, we do not have all the values of a population to study and we have to deduce the true figures from a few experimental values.

Error is measured in terms of the variability and various measures can be used to express the variability.

G.2.1 Variance

The variance is the most convenient index of variability for mathematical work because it is additive. Thus, the variance of the sum or difference of two independent variables x and y is given by :

$$V(x+y) = V(x-y) = V(x) + V(y)$$

If the parts of a complex process have independent variances V_a, V_b, ..., the variance of the whole process is given by :

$$V = V_a + V_b + \ldots$$

As a corollary to this, if V_s is the variance due to sampling only and V_p is the variance due to sample preparation and analysis, the total variance V_T is $V_s + V_p$.

Another useful relation, which may be deduced from the above, is that the variance of the mean of n independent values is given by the variance of the individual values divided by n. This may be written

$$V_{\bar{x}} = \frac{1}{n} V_x$$

If n results, $x_1, x_2, \ldots, x$, are obtained by a sampling process, the estimate of the variance of the means of the sampling units, V', is given by :

$$V' = \frac{1}{n-1}\left[(x_1-\bar{x})^2 + (x_2-\bar{x})^2 + (x_3-\bar{x})^2 + \ldots \ldots + (x_n-\bar{x})^2\right]$$

where $\bar{x}$ is the mean of the n results. This is normally written for convenience in the conventional notation :

$$V' = \frac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{n-1}$$

which for ease of calculation can be re-arranged :

$$\frac{1}{n-1}\left(\Sigma x^2 - n\bar{x}^2\right)$$

where Σ indicates that we put x equal to $x_1, x_2, \ldots, x_n$, in turn and sum each term so obtained. A rather more convenient form of the last equation, which should always be used for the actual calculation of a variance, is as follows :

$$V' = \frac{1}{n-1}\left(\Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{n}\right)$$

G.2.2 Standard deviation

However, the variance is an inconvenient measure for expressing the variability of results as it has the dimensions of the square of the measured variables; thus, if the errors of one method of sampling are twice those of another the variance will be in the ratio 4 : 1. There are certain obvious advantages in expressing the variability of results in the dimensions of the measured variables. The parameter used is the standard deviation σ which is the square root of the variance.

$$\sigma = \sqrt{\text{Variance}}$$

In this International Standard the variability of a result is expressed in terms of precision. The precision of a result and the standard deviation (or variance) are related in the following manner :

$$\text{Precision} = \pm t\sigma$$
$$\text{or} = \pm t\sqrt{V}$$

where t is a constant taken from table 22 which depends on the number of degrees of freedom, f, (see G.3) and on the level of probability adopted. In this International Standard

the 95 % probability level is adopted and values for t at this level for various values of f are given in table 22. When f is greater than 30, for all practical purposes :

$$\text{Precision} = \pm 2\sqrt{V} = \pm 2\sigma$$

G.2.3 Range

A measure of the variability may also be derived from the difference between the greatest and least values in a group of observations; this difference is known as the range. It is necessary to take a number of such groups (at least ten groups when there are only two observations in each group, as in the case of duplicate sampling) and estimate variability from their mean range.

From theoretical studies the mean range, W, calculated from the individual values for range determined on groups, each of r samples drawn from the same population having a normal distribution — is related to the standard deviation of the population, σ, by

$$\sigma = W a_r$$

or

$$W = \sigma / a_r \qquad \ldots (13)$$

where values for a_r are given in table 30 according to the number of samples in each group.

TABLE 30 — Values of a_r

r	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a_r	0,886	0,591	0,486	0,430	0,395	0,370	0,351	0,337	0,325
$1/a_r$	1,128	1,692	2,059	2,326	2,534	2,704	2,847	2,970	3,078

An estimate of the standard deviation from equation (13) will not be exactly the same as that obtained by direct calculation but both results will be unbiased estimates, s, of the standard deviation of the population, σ. Since the magnitude of the range depends on the number of results in the sample, the range should always be converted into standard deviation or some other standard measure for the purpose of reporting.

G.3 PRECISION OF MEASURES OF VARIABILITY

It is usual to calculate the variability from the mean range when the total number of observations is less than 10. Whichever measure of variability is employed, it will necessarily be based on a limited number of experimental results and will itself be subject to error. Obviously, the error is reduced by using more results for the estimation, but the precision of the estimate will depend also on the method used.

A fundamental term which is used to calculate the accuracy of an estimate of variance is known as the number of "degrees of freedom", f. If a variance is based on a sample made up of n values, the number of degrees of freedom, f, is given by :

$$f = n - 1$$

G.3.1 Variance limits

If the true variance is V, then an estimate of V based on f degrees of freedom may lie anywhere between the (95 %) limits given in table 31.

Thus, if a variance is estimated from a single sample of ten, so that there are nine degrees of freedom, the observed variance may lie anywhere between 0,30 V and 2,11 V, i.e. it may be in error by as much as 100 %.

Conversely, if the estimated variance, V', is multiplied by the inverse of the coefficients in table 31, there is a 95 % probability that the true variance, V, will lie within the limits obtained. Thus, for example, if there are ten observations, i.e. nine degrees of freedom, these limits become : $\frac{V'}{2{,}11} = 0{,}47\ V'$; and $\frac{V'}{0{,}30} = 3{,}33\ V'$.

G.3.2 Standard deviation limits

The corresponding limits of standard deviation are given in table 32.

TABLE 31 — Limits of variance

f	5	6	7	8	9	10	15	20	25	50
Upper limit	2,57V	2,41V	2,29V	2,19V	2,11V	2,05V	1,83V	1,71V	1,62V	1,43V
Lower limit	0,17V	0,21V	0,24V	0,27V	0,30V	0,32V	0,42V	0,48V	0,52V	0,64V

TABLE 32 — Limits of standard deviation

f	5	6	7	8	9	10	15	20	25	50
Upper limit	1,60σ	1,55σ	1,51σ	1,48σ	1,45σ	1,43σ	1,35σ	1,31σ	1,27σ	1,20σ
Lower limit	0,41σ	0,46σ	0,49σ	0,52σ	0,55σ	0,57σ	0,65σ	0,69σ	0,72σ	0,80σ

Thus, if the standard deviation is estimated from a sample of ten, the observed value may lie anywhere between 0,55 σ and 1,45 σ, i.e. it may be in error by as much as 50 %.

Conversely, if the estimated standard deviation, σ', is multiplied by the inverse of the coefficients in table 32, there is a 95 % probability that the true standard deviation, σ, will lie within the limits obtained. Thus, for example, if there are ten observations, i.e. nine degrees of freedom, these limits become : $\frac{\sigma'}{1,45} = 0,69\ \sigma'$; and $\frac{\sigma'}{0,55} = 1,82\ \sigma'$.

It will be seen that an estimate of precision or variability based on a small number of degrees of freedom can be most misleading. On this account it is often preferable to examine whether the precision is significantly different from the desired precision rather than to quote the measured precision directly. There is then less danger of an incorrect decision being made or of conflicting decisions being given alternately. Suitable tests are given in this International Standard and their use will ensure that no changes are made in sampling programmes unless the precision is significantly different from that required. Where such an estimate has to be quoted, it is essential to quote the number of degrees of freedom on which it is based.

G.4 APPLICATION TO CONTINUOUS SAMPLING

G.4.1 Estimating precision

If a number of samples is taken in duplicate and the mean difference between duplicates, d, is calculated, then from equation (13)

$$\sigma = 0,886\,d \qquad \ldots (14)$$

The precision achieved at the 95 % probability level is then estimated at $\pm 2\ \sigma$.

However, an estimate of precision based on a limited number of duplicate results may be subject to a considerable error. Therefore, the results obtained should be tested against the desired precision.

G.4.2 Checking precision

It can be shown theoretically that the differences between pairs of samples (duplicates) taken at random from a normal population have a mean value of 1,128 σ with a standard deviation of 0,852 5 σ, where σ is the standard deviation of the population. Thus, the distribution of the mean difference, d, of ten pairs of samples will have a mean value of 1,128 σ and a standard deviation of $\frac{0,852\,5\ \sigma}{\sqrt{10}}$ or 0,27 σ.

This latter distribution can be assumed to be normal, so that 95 % of the distribution lies within the limits of 2 X 0,27 σ from the mean of 1,13 σ, that is between 0,59 σ and 1,67 σ. Therefore, most of the individual values of d will lie within the limits 0,59 σ and 1,67 σ with a mean value, D, of 1,13 σ. Since $\sigma = D/1,13$, these limits may be written as 0,52 D and 1,48 D, or, to a sufficient approximation, $D/2$, and 3 $D/2$. Therefore, if D/d lies outside the range 2 to 2/3 it is probable that the precision achieved is either higher or lower than that desired.

This means that the number of increments to be collected should be changed. However, as explained above, an estimate of variability based on a limited number of duplicate results is subject to considerable error. Consequently the number of increments should not be changed by too large a factor or an oscillation may be introduced by which the results are alternately better and worse than the expected precision. Therefore, the number of increments is increased or decreased by factors of only 3/2 or 2/1, which are less than are necessary by theory. Further series of ten duplicate samples are taken to check whether the change is adequate. This is the basis of table 15.

If two successive tests, each based on ten duplicate samples, do not show any significant difference from the desired precision, it is probable that the precision obtained is not very different from that required.

G.5 APPLICATION TO INTERMITTENT SAMPLING

G.5.1 General theory

The variance of sampling is a measure of the closeness with which an individual sample result represents the unit from which the increments are collected.

In the case of intermittent sampling, there are some units which are sampled but there are also other units which are handled during the sampling period but are not sampled. However, we wish to know the quality of all the coal handled and this is estimated from the units actually sampled. But the closeness of this estimate to the true figure is now affected both by the precision of sampling and by the variation in quality between the individual units, some of which are not sampled. Thus we must allow for the variance of sampling and also the variance between units.

G.5.2 Relation between sampling and total variance

If the variance between units is large, then the variance of sampling will make little difference to the total variance. There is thus a limit beyond which it is not worth reducing the sampling variance and this argument may best be expressed mathematically :

let V_S be the sampling variance (i.e. the variance of the errors in extracting a sample from a single unit);

V_U be the variance between units;

V_T the variance between samples taken from different units.

$$\text{Then } V_T = V_S + V_U$$

As the number of increments per sample increases, V_S decreases, but V_U remains unaltered. We consider the effect of eliminating the sampling errors entirely, when $V_{T1} = V_U$. In this International Standard we consider that the sampling is satisfactory if the total errors are not more than 10 % above the minimum, or the variance not more than 20 % above the minimum, which means V_T not greater than 1,2 V_{T1}.

The critical level of sampling precision is therefore given by

$$V_T = 1{,}2\ V_{T1}$$
$$= 1{,}2\ (V_T - V_S)$$

whence $1{,}2\ V_S = 0{,}2\ V_T$

or $V_S = V_T/6$ ... (15)

This provides us with the criterion for sampling accuracy which has been used in these tests.

G.5.3 Number of increments

The variance V_S and V_T can be calculated in the conventional manner and compared, but there is an easier test which is based on the use of the ranges c and d to estimate the variance. P.B. Patnaik (Biometrika, June, 1950, 37, 78) has described the most straightforward of such tests.

In our notation, c is the range, i.e. the difference between the highest and lowest sample values, and provides an estimate of V_T; d is the mean difference between duplicates and provides an estimate of V_S. The exact distribution of the ratio c/d cannot be expressed explicitly.

So the procedure makes use of the fact that the mean value of the ranges in k samples, each containing n observations, from normal populations having a common variance σ^2, is distributed approximately (see E.S. Pearson, 1952) as $c'\ \chi\sigma/\sqrt{\nu}$, where the scale factor c' and the equivalent degrees of freedom ν are functions of n and k.[1] These functions are shown in table 30 of *Biometrika tables for statisticians*, Vol. 1, Pearson and Hartley, C.U.P. London, for $n = 2\ (1)\ 10$, $k = 1\ (1)\ 5, 10$ (and ∞ for c').

The mean difference between duplicates, d, is associated with the sampling variance V_S but since $V_S = V_T/6$, the range associated with the total variance V_T is $\sqrt{6d}$.

The range, c, which is the difference between the lowest and highest sample values, provides an estimate of V_T.[2] We calculate the ratio :

$$q = cc'\sqrt{n}\Big/\sqrt{6d} \qquad \ldots (16)$$

Since the estimates of V_T above and below the fraction are independent, the expression q of equation (16) is distributed approximately as the "Studentized" range for sample size k (in place of the tabular n of table 29 (ibid) and having the equivalent degrees of freedom ν, of table 30A (ibid), for the estimate of V_S.

If we substitute in equation (16) and use table 30A (ibid), ($n = 2$, $k = 10$), we have the "Studentized" range

$$q = \frac{c \times 1{,}16 \times \sqrt{2}}{d\sqrt{6}} = \frac{1{,}16\,c}{d\sqrt{3}} = 0{,}668\frac{c}{d}$$

The 0,5 % upper and lower limits of the "Studentized" range are 6,2 and 1,5.

Therefore the limits of c/d are 6,2/0,668 and 1,5/0,668, i.e., 9,3 and 2,25 respectively.

This is the basis of table 19.

G.5.4 Number of units to be sampled

G.5.4.1 *Introduction*

Units are usually selected systematically (for example every fifth wagon from a consignment) and there is often some systematic trend from unit to unit; thus the first or last wagons may contain coal which is lower in ash than the middle wagons. Under such conditions the accuracy of the average of all the samples is not readily calculable, but in most cases it will be somewhat lower than $\frac{V_T}{N}$. Thus, in general, this relation will over-estimate the errors involved and its use will usually result in the sampling of more units than is really necessary. However, since it over-estimates the errors no serious deficiencies can be introduced by its use.

G.5.4.2 *Samples taken from a small proportion of units*

If we assume that the relationship V_T/N holds and sample N units during a period to obtain the period average to a precision A, we have

$$\frac{A}{2} = \sqrt{\frac{V_T}{N}} \quad \text{or} \quad N = \frac{4\,V_T}{A^2} \qquad \ldots (17)$$

It is not necessary to collect N samples to estimate V_T. In fact, if we take samples from less than N units having ash contents $x_1, \ldots, x_k$, V_T is calculated as the variance of these sample values. The desirable number of units, N, may then be calculated from equation (16).

G.5.4.3 *Samples taken from an appreciable proportion of units*

If an appreciable proportion of all the units are sampled, equation (17) is no longer applicable and we must write

$$\frac{A}{2} = \sqrt{\frac{V_U\,(1-\varphi) + V_S}{N}} \qquad \ldots (18)$$

where V_U is the variance between units, φ is the proportion of units sampled, V_S is the sampling variance, and N is the number of units sampled.

1) Consequently the symbol c' is used here to distinguish it from our c. The letter c is used in the Biometrika Tables.

2) E. LORD, *The use of range in place of standard deviation in the test*, Biometrika, 1947, 34, 41.

Since $V_T = V_S + V_U$, equation (18) becomes

$$\frac{A}{2} = \sqrt{\frac{V_T\,(1-\varphi) + \varphi\, V_S}{N}} \qquad \ldots (19)$$

To use this relation requires a knowledge of both V_T and V_S. If we assume that $V_S = V_T/6$, as from equation (15), sub-clause G.5.2, we may write

$$\frac{A}{2} = \sqrt{\frac{V_T}{N}\left(1 - \frac{5}{6}\varphi\right)} \qquad \ldots (20)$$

This reduces to equation (17) when (φ) is small. The number of units may then be calculated as follows :

$$N = \frac{4\,V_T}{A^2}\left(1 - \frac{5}{6}\varphi\right) \qquad \ldots (21)$$

V_T may be calculated as explained above.

G.5.4.4 *Check on sampling frequency*

It should be remembered, however, that the estimate of variance used in equation (21) is subject to considerable error. Thus table 31 shows that at least 25 samples should be taken to be sure of getting an estimate of variance, and thus of the desirable number of samples, N, within 50 % of the correct value. As the collection of 25 or more samples may take a considerable time it is desirable to have a check on the sampling frequency quicker than this. Such a check can be obtained after ten samples have been collected. If C is the expected range of these ten sample values, then using table 30 we have

$$V_T = (0{,}325\,C)^2$$

whence from equation (21) we have

$$N = \frac{4}{A^2}(0{,}325\,C)^2\left(1 - \frac{5}{6}\varphi\right); \text{ or } C = 1{,}54\,A\sqrt{N\Big/\left(1 - \frac{5}{6}\varphi\right)} \qquad \ldots (22)$$

This is the basis of table 17, where the values of k are obtained from $k = 1{,}54\sqrt{N\Big/\left(1 - \frac{5}{6}\varphi\right)}$.

Any observed value of C will differ from the expected value given by equation (22) even if sampling is being carried out at the correct frequency, and it is necessary to know the variations in the value of C that we can expect in practice. This can be done by referring to table 33, which shows that, where C is the actual range of ten sample values, values of c lying between $1{,}56\,C$ and $0{,}54\,C$ are to be expected. Thus C/c should fall between the limits 1,00/1,56 and 1,00/0,54 or 0,6 and 1,8. If, therefore, values of C/c lying outside these limits are obtained, it may be concluded that the sampling frequency does not give the precision required and the number of units sampled should be increased or decreased accordingly. This is the basis of table 18. As before, the change recommended is less than is needed by theory to prevent oscillations.

G.6 APPLICATION TO ISOLATED CONSIGNMENTS

G.6.1 General

The precision is estimated by taking a number of replicate sub-samples and comparing the results obtained. Two methods of procedure may be used. In the first a check is carried out to see if the desired precision has been achieved. In the second, the precision of the average for the consignment is calculated.

G.6.2 Check against desired precision

The precision, A, of a sample made up of n increments is given by :

$$\frac{V_s}{n} + P = \frac{A^2}{4}$$

where

V_s is the variance of a single increment;

P is the variance of sample preparation and analysis.

If the sample is collected as a series of replicate sub-samples and r is the number of sub-samples, then the variance of a single sub-sample is :

$$\frac{r\,V_s}{n} + P$$

The theoretical value for r sub-samples is

$$\frac{1}{a_r}\sqrt{\frac{r\,V_s}{n} + P} = \frac{1}{a_r}\sqrt{r\left(\frac{A^2}{4} - P\right) + P}$$

$$= \frac{1}{a_r}\sqrt{\frac{r\,A^2}{4} - (r-1)\,P}$$

where values for a_r are given in table 30.

If it is assumed that for a sample of n increments the variance, P_n, is equal to one-fifth of the total variance, then $P_n = \frac{A^2}{20}$ and the theoretical value for r sub-samples becomes :

$$\frac{A}{2\,a_r}\sqrt{\frac{4\,r+1}{5}}$$

The 95 % limits of the value become :

$$\frac{A}{2\,a_r}\sqrt{\frac{4\,r+1}{5}} \times D_L; \text{ and } \frac{A}{2\,a_r}\sqrt{\frac{4\,r+1}{5}} \times D_U$$

where D_L and D_U have the values given in table 33.

TABLE 33 — **Spread of range**

r	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D_L	0,04	0,18	0,29	0,37	0,42	0,46	0,50	0,52	0,54
D_U	2,81	2,17	1,93	1,81	1,72	1,66	1,62	1,58	1,56

For six replicate samples, the minimum number for estimating the precision achieved in a single consignment, the 95 % limits become :

$$\frac{A\sqrt{5}}{2 \times 0{,}395} \times 0{,}42; \text{ and } \frac{A\sqrt{5}}{2 \times 0{,}395} \times 1{,}72$$

i.e. 1,2 A and 4,9 A.

Other values for g_1 and g_2, given in table 21, have been calculated in the same manner for different numbers of replicate sub-samples.

G.6.3 Calculation of precision obtained

The variance of a single sub-sample is $\frac{r V_s}{n} + P$. The variance of the mean of r sub-samples, S^2, is given by :

$$S^2 = \frac{V_s}{n} + \frac{P}{r}$$

On the other hand, the precision, A, of the result on a sample made up of n increments is such that :

$$\frac{A^2}{4} = \frac{V_s}{n} + P$$

From these two equations

$$\frac{A^2}{4} - \left(\frac{r-1}{r}\right)P = S^2$$

And if, as previously, $P = \frac{A^2}{20}$ then $A = 2S\sqrt{\frac{5r}{4r+1}}$

ANNEX H

THEORY OF CHECKING SAMPLE PREPARATION ERRORS

H.1 TO CHECK PROCEDURES AS A WHOLE

It is assumed that the results obtained from the analysis of the 1 g samples come from a normal population with standard deivation σ.

The distribution of the difference between duplicates drawn from such a population has a mean of 1,13 σ and a standard deviation of 0,852 5 σ.

The distribution of the mean of ten differences, h, will be such that 95 % of the values of h will fall within the limits $\left(1{,}13 \pm \frac{0{,}852\,5}{\sqrt{10}}\right)\sigma = (1{,}13 \pm 0{,}54)\,\sigma$; i.e. between 0,59 σ and 1,67 σ.

This International Standard assumes that the variance of sample preparation is not greater than $0{,}05\,A^2$. If this variance is being achieved, we can expect to obtain values of h lying anywhere between $0{,}59\,A \times \sqrt{0{,}05}$, and $1{,}67\,A \times \sqrt{0{,}05}$, that is between 0,13 A and 0,37 A. Values greater than 0,37 A should be investigated (see annex D).

H.2 TO CHECK STAGES SEPARATELY

The calculations are based on the following :

a) If a process consists of a number of stages, each of which has an independent source of error with variance v_i, then the variance V of the total error is given by

$$V = v_1 + v_2 + \ldots + v_n = \Sigma v_i \qquad \ldots (23)$$

b) it follows that

$$V_{(x+y)} = V_x + V_y \qquad \ldots (24)$$

$$V_{(x-y)} = V_x + V_y \qquad \ldots (25)$$

The variance of the mean of n analyses each having variance V is given by

$$V\,\frac{(x_1 + x_2 + \ldots + x_n)}{n} = \frac{V}{n} \qquad \ldots (26)$$

If the variances are different

$$V\left(\frac{x_1 + x_2 + \ldots + x_n}{n}\right) = \frac{V_1 + V_2 + \ldots + V_n}{n^2}$$

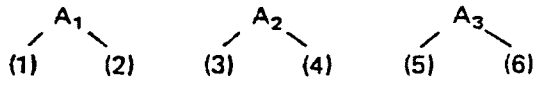
c) The variances of the separate stages of sample preparation are :

V_1 the variance due to taking Y kg from X kg

V_2 the variance due to taking Z kg from Y kg

V_3 the variance due to analysis (which includes the variance due to taking 1 g from Z kg)

For each of the ten examples there are six results.



H.3 CALCULATION OF THE VARIANCES

From these data we calculate three variances :

a) V_p the variance of the difference between duplicate analyses (for example between (1) and (2)). There are thirty such differences which are denoted by g.

$$V_p = \frac{1}{30}\,\Sigma g^2$$

b) V_q the variance of the differences between the averages of duplicate analyses on the same laboratory sample (for example between A_1 and A_2). There are ten such differences, which are denoted by h.

$$V_q = \frac{1}{10}\,\Sigma h^2$$

c) V_r the variance of the difference between the average of four analyses on sample A, and the average of two analyses on sample B. There are ten such differences, which are denoted by k.

$$V_r = \frac{1}{10}\,\Sigma k^2$$

We use equations (25) and (26) to separate the components of V_p, V_q and V_r.

H.3.1 Components of V_p

V_p is the variance of the difference between two analyses whose only source of independent error is analysis. It follows from equation (25) that

$$V_p = 2\,V_3 \qquad \ldots (27)$$

H.3.2 Components of V_q

From equation (26) it is seen that the variance of the average of two analyses on the same laboratory sample is $V_2 + V_3/2$. V_q is the variance of the difference between two such analyses. Therefore from equation (25)

$$V_q = 2\,V_2 + V_3 \qquad \ldots (28)$$

H.3.3 Components of V_r

Again, applying equation (26), the variance of the average of four analyses on sample A is $V_1 + \frac{1}{2} V_2 + \frac{1}{4} V_3$.

The variance of the average of two analyses on sample B is $V_1 + V_2 + \frac{1}{2} V_3$.

V_r is the variance of the difference between these averages. Therefore from equation (25) :

$$V_r = 2\,V_1 + \frac{3}{2} V_2 + \frac{3}{4} V_3 \qquad \ldots (29)$$

H.3.4 Expressions for V_3, V_2 and V_1

By re-arranging equations (27), (28) and (29), we express V_3, V_2 and V_1 in terms of V_p, V_q and V_r, which have been calculated :

$$V_3 = 0{,}5\,V_p$$
$$V_2 = 0{,}5\,V_q - 0{,}25\,V_p$$
$$V_1 = 0{,}5\,V_r - 0{,}375\,V_q$$

Estimates of components of variance based on a limited number of results are liable to considerable error and therefore it is possible for one of the estimated variances to be negative. If this happens, that variance may be assumed to be sufficiently low for all practical purposes.

Feste Brennstoffe

Probenahme und Probeaufbereitung von körnigen Brennstoffen

DIN 51701

Absätze in *Schrägschrift* sind Erläuterungen.

1 Vorbemerkung

Um größere Brennstoffmengen sachgemäß zu begutachten, können nur verhältnismäßig kleine Proben herangezogen werden. Zweck der Probenahme und Probeaufbereitung ist es, diese Proben für die notwendigen analytischen Untersuchungen derart zu entnehmen, daß sie der Beschaffenheit der Gesamtmenge des zu beurteilenden Brennstoffes weitgehend entsprechen. Da die Untersuchungsergebnisse der Proben oftmals Grundlage wichtiger betrieblicher oder wirtschaftlicher Berechnungen und Entscheidungen sind, ist auf die Wahl der Probenahmestelle, die zweckmäßige Probenahme und die sorgfältige Probeaufbereitung der größte Wert zu legen.

2 Begriffsbestimmung

Eine Durchschnittsprobe ist eine Teilmenge eines Brennstoffes, die anteilmäßig in bezug auf Beschaffenheit und Korngröße dem Durchschnitt der zu begutachtenden Gesamtmenge entspricht. Sie wird aus Einzelproben gebildet, deren Entnahme über die gesamte Brennstoffmenge gleichmäßig verteilt sein muß.

Im Sinne dieser Begriffsbestimmung werden bei den Durchschnittsproben unterschieden:

die Rohprobe, die aus den gesammelten Einzelproben vor der weiteren Aufbereitung besteht;

die Laboratoriumsprobe oder Grobprobe, die nach dem Aufbereiten der Rohprobe auf eine Korngröße von unter 10 mm verbleibt; es ist die Probe, die luftdicht verpackt unmittelbar für die Feuchtigkeitsbestimmung dem Laboratorium übergeben und von der bei Bedarf ein Teil als Schiedsprobe versiegelt zurückgestellt wird;

die Analysenprobe oder Feinprobe, die nach weiterem Aufbereiten der Laboratoriumsprobe und Zerkleinern auf Analysenfeinheit den analytischen Untersuchungen dient;

die Feuchtigkeitsprobe, das ist eine Probe, die von der aufbereiteten, auf eine Korngröße von unter 20 mm zerkleinerten Rohprobe für die Bestimmung des Wassergehaltes in den Fällen abgezweigt wird, in denen die Kenntnis des ursprünglichen Wassergehaltes besonders erwünscht und ein Wasserverlust beim weiteren Zerkleinern zu erwarten ist.

3 Verfahrensart

Aus ruhenden Brennstoffmengen ist die Entnahme einer einwandfreien Durchschnittsprobe sehr schwierig; sie ist aus geschlossenen Speichern, die nicht entleert werden können, bei verschiedener Korngröße und Zusammensetzung nicht möglich.

Die Entnahme einer einwandfreien Durchschnittsprobe von einer in Bewegung befindlichen Brennstoffmenge, bei dem Ver- oder Entladen, sowie vom Förderband, ist genauer durchführbar und daher zu bevorzugen.

Bei ruhenden Brennstoffmengen ist eine Oberflächenschicht von etwa 200 mm Dicke von der Probenahme auszuschließen.

Bei Brennstoffen mit höherem Gehalt an anhaftendem Wasser ist zu beachten, daß sich das Wasser schon nach verhältnismäßig kurzem Lagern in den unteren Schichten sammelt.

Bei der Probenahme von Koks ist die Verschiedenheit im Wassergehalt der einzelnen Korngrößen zu berücksichtigen.

Von grobstückigen Brennstoffen, wie auch von Preßlingen, können entsprechende Bruchstücke unter Berücksichtigung einer etwaigen Schichtung oder einem Unterschied in der Zusammensetzung von Rand- und Mittelstücken abgeschlagen werden. Auch ist hierbei wegen der teilweise stark abweichenden chemischen Zusammensetzung der einzelnen Stücke darauf zu achten, daß die Einzelproben von den verschiedenen Stückarten in dem Verhältnis genommen werden, wie es schätzungsweise in den Ladungen vorhanden ist.

Fremdkörper, die den zu untersuchenden Brennstoffen offenbar nicht eigen sind, werden aus dem Probegut entfernt. Art und Menge sind im Bericht zu vermerken.

4 Probemenge

Die Gesamtmenge der Durchschnittsprobe ist abhängig:

vom zulässigen Fehler,

von dem auf Grund der Handelsüblichkeit zu erwartenden Durchschnitts-Aschegehalt des Brennstoffes,

Liegt kein sicherer Anhaltspunkt vor, so ist der Probenehmer berechtigt, das Probegewicht entsprechend dem nach seiner Schätzung vorhandenen Aschegehalt festzulegen. Ferner ist zu berücksichtigen, daß auch andere erhebliche Unterschiede in den Eigenschaften des Brennstoffes (z. B. Wassergehalt, Verkokungseigenschaften) eine größere Probemenge erfordern können.

von der Korngröße des Brennstoffes.

Bei Mischungen stark unterschiedlicher Korngrößen, wie z. B. Förderkohlen oder melierten Kohlen, wird zweckmäßig die Probenahme von Feinkorn und Grobkorn nach dem geschätzten Verhältnis getrennt durchgeführt.

Das Gewicht der Einzelprobe und das vom mittleren Aschegehalt und der Korngröße abhängige Gesamtgewicht der Durchschnittsprobe ergeben sich aus Bild 1.

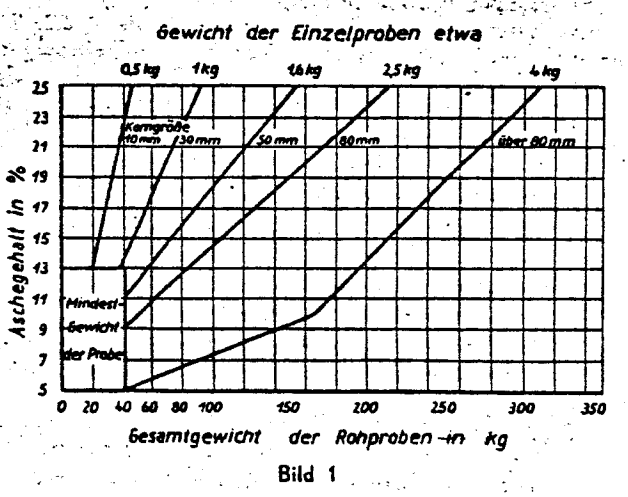


Bild 1

Die Anzahl der Einzelproben ergibt sich durch Teilen des Gesamtgewichtes durch das Gewicht der Einzelprobe.

Bei der Probenahme von Preßlingen wird mindestens das Einzelprobegewicht von Feinkohle zugrunde gelegt.

Die Zahl der Einzelproben kann auf die Hälfte vermindert werden, wenn das Gesamtgewicht der zu beurteilenden Brennstoffmenge geringer als 50 t ist.

Fortsetzung Seite 2

Fachnormenausschuß Materialprüfung (FNM) im Deutschen Normenausschuß
Fachnormenausschuß Bergbau im DNA

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des Deutschen Normenausschusses, Berlin W 15, gestattet. Copyright by Deutscher Normenausschuß

Gegenüber DIN 53715 zu beachten: Normblatt vollkommen überarbeitet.

Druck: Anton Sprengl Nördlingen a. Rh. - 650/5
Alleinvertrieb der Normblätter durch Beuth-Vertrieb GmbH Berlin W 15 und Köln

Designation: D 2234 - 72

American National Standard
Approved Aug. 19, 1974
By American National Standards Institute

Standard Methods for COLLECTION OF A GROSS SAMPLE OF COAL[1]

This Standard is issued under the fixed designation D 2234; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval.

INTRODUCTION

Data obtained from coal samples are used in establishing price, controlling mine and cleaning plant operations, allocating production costs, and determining plant or component efficiency. The task of obtaining a sample of reasonable weight to represent an entire lot presents a number of problems and emphasizes the necessity for using standard sampling procedures.

Coal is one of the most difficult of materials to sample, varying in composition from noncombustible particles to those which can be burned completely, with all gradations in between. The task is further complicated by the use to be made of the analytical results, the sampling equipment available, the quantity to be represented by the sample and the degree of precision required.

These standard methods give the over-all requirements for the collection of coal samples. The wide varieties of coal handling facilities preclude the publication of detailed procedures for every sampling situation. The proper collection of the sample involves an understanding and consideration of the physical character of the coal, the number and weight of increments, and the over-all precision required.

1. Scope

1.1 These methods cover procedures for the collection of a gross sample under various conditions of sampling. The gross sample is to be crushed and further prepared for analysis in accordance with Method D 2013.[2] However, the procedures for dividing large gross samples before any crushing are given in this standard.

1.2 These methods describe general and special purpose sampling procedures for coals (*1*) by size and condition of preparation (for example mechanically cleaned coal or raw coal) and (*2*) by sampling characteristics.

2. Applicable Documents

2.1 ASTM Standards:

D 431 Designating the Size of Coal from Its Screen Analysis[2]

D 2013 Preparing Coal Samples for Analysis[2]

E 177 Recommended Practice for Use of the Terms, Precision, and Accuracy as Applied to Measurement of a Property of Material[3]

3. Summary of Methods

3.1 General-purpose sampling procedures are intended to provide a precision of ±1/10 of the ash content of the coal sampled in 95 out of 100 cases. To obtain a stated precision in terms of other constituents, the special purpose sampling procedures should be used.

3.2 Special purpose sampling procedures apply to the sampling of coal when other precision limits are required, or when other constituents are used to specify precision, or for performance tests.

3.3 For coals of known size and condition of preparation, tables are given for the determination of the number and weight of increments required for a gross sample for both general and special purpose sampling. For coals having known sampling characteristics, as determined by the use of appropriate test and statistical procedures given in these methods, the number and weight of the increments required for either general purpose or special purpose precision can be determined.

3.4 The procedures appear in the following order:

Method	Section
Sampling of Coals Based on Size and Condition of Preparation	7
General-Purpose Sampling Procedure	7.1
Number and Weight of Increments	7.1.2
Number of Gross Samples	7.1.4
Special Purpose Sampling Procedure	7.2
Number and Weight of Increments	7.2.2
Number of Gross Samples	7.2.3
Sampling of Coals Based on Known Sampling Characteristics	8
Principles of Sampling by Sampling Characteristics	8.1
General Purpose Sampling Procedure	8.2
Number and Weight of Increments	8.2.1
Number of Gross Samples	8.2.2
Special Purpose Sampling Procedure	8.3
Number and Weight of Increments and Number of Gross Samples	8.3.2
Division of the Gross Samples Before Crushing	9
Sampling of Coal for Moisture Determination	10
Types of Moisture Samples	10.1
Entire Gross Samples	10.1.1
Special Moisture Subsamples	10.1.2
Other Subsamples for Moisture Testing	10.1.3
Special Precautions	10.2
Weight of Increments	10.3
Number of Increments	10.4
Moisture Sampling Based on Known Sampling Characteristics	10.4.1
Moisture Sampling Based Only on Size	10.4.2

4. Definitions

4.1 *accuracy:*

4.1.1 generally, a term used to indicate the reliability of a sample, a measurement, or an observation.

4.1.2 specifically, a measure of closeness of agreement between an experimental result and the true value. Example: the observed and true sulfur content of a coal consignment. This measure is affected by chance error as well as by bias.

4.2 *air drying*—a process of partial drying of coal to bring it near to equilibrium with the atmosphere in the room in which further reduction and division of the sample is to take place.

4.3 *analysis sample*—final subsample prepared from the original gross sample but reduced to 100 percent through No. 60 (250-μm) sieve and divided to not less than 50 g.

4.4 *bias (systematic error)*—an error that is consistently negative or consistently positive. The mean of errors resulting from a series of observations which does not tend towards zero.

4.5 *chance error*—error that has equal probability of being positive or negative. The mean of the chance errors resulting from a series of observations tends toward zero as the number of observations approaches infinity.

4.6 *consignment*—a discrete amount of coal, such as a shipment, a carload, a unit train, or a day's production. A consignment may include more than one lot of coal and may correspond to a specified period of time such as a sampling period or billing period.

4.7 *error*—difference of an observation or a group of observations from the best obtainable estimate of the true value.

4.8 *free impurity*—the impurities in a coal that exist as individual discrete particles that are not a structural part of the coal and that can be separated from it by coal preparation methods.

4.9 *gross sample*—a sample representing one lot of coal and composed of a number of increments on which neither reduction nor division has been performed.

4.10 *increment*—a small portion of the lot collected by one operation of a sampling device and normally combined with other increments from the lot to make a gross sample.

4.11 *inherent ash*—the residue remaining from the inherent impurities after ignition under conditions specified for the ash determination.

4.12 *inherent impurity*—the inorganic material in coal that is structurally part of the coal and cannot be separated from it by coal preparation methods.

4.13 *lot*—a quantity of coal to be represented by a gross sample.

---

[1] These methods are under the jurisdiction of ASTM Committee D-5 on Coal and Coke.

Current edition approved April 3, 1972. Published May 1972. Originally published as D 2234 - 63T. Last previous edition D 2234 - 68.

[2] *Annual Book of ASTM Standards*, Part 26.

[3] *Annual Book of ASTM Standards*, Parts 13 and 14.

capability of a person, an instrument, or a method to obtain reproducible results; specifically, a measure of the chance error as expressed by the variance, the standard error, or a multiple of the standard error (see Recommended Practice E 177).

4.15 *representative sample*—a sample collected in such a manner that every particle in the lot to be sampled is equally represented in the gross sample.

4.16 *sample*—a quantity of material taken from a larger quantity for the purpose of estimating properties or composition of the larger quantity.

4.17 *sample division*—the process whereby a sample is reduced in weight without change in particle size.

4.18 *sample preparation*—the process that may include air drying, crushing, division and mixing of a gross sample for the purpose of obtaining an unbiased analysis sample.

4.19 *significant loss*—any loss that introduces a bias in final results that is of appreciable economic importance to the concerned parties.

4.20 *size consist*—the particle size distribution of a coal.

4.21 *standard deviation*—the square root of the variance.

4.22 *subsample*—a sample taken from another sample.

4.23 *systematic error* (see 4.4 *bias*)

4.24 *top size*—the opening of the smallest screen in the series upon which is retained less than 5 percent of the sample (see Method D 431).

4.25 *unbiased sample* (*representative sample*)—a sample free of bias.

4.26 *variance*—the mean square of deviations (or errors) of a set of observations; the sum of squared deviations (or errors) of individual observations with respect to their arithmetic mean divided by the number of observations less one (degrees of freedom); the square of the standard deviation (or standard error).

4.26.1 *random variance of increment collection* (*unit variance*), s_r^2—the theoretical variance calculated for a uniformly mixed lot and extrapolated to 1 lb (0.5 kg) increment size. For a method of estimating this variance see Appendix A1.

4.26.2 *collection variance*, s_c^2—the variance caused by non-random distribution of ash content or other constituent in the lot. For a method of estimating this variance see Appendix A1.

4.26.3 *total variance*, s_o^2—the over-all variance resulting from collecting single increments, and including division and analysis of the single increments. For a method of estimating this variance see Appendix A2.

5. Increment Collection Classification

5.1 The type of selection, the conditions under which individual increments are collected, and the method of spacing of increments from the coal consignment or lot are classified according to the following descriptions and Table 2. These designations are to be used for sampling specifications and for descriptions of sampling programs, and sampling equipment.

5.2 *Types of Increments*—The types of selection of increments are based on whether or not there is human discretion in the selection of the pieces of coal or portions of the coal stream.

5.2.1 *Type I*, in which specific pieces or portions are not subject to selection on a discretionary basis. This includes that in which the increment is collected in precise accord with previously assigned rules on timing or location that are free of any bias. Type I selection increments generally yield more accurate results.

5.2.2 *Type II*, in which some measure of human discretion is exercised in the selection of specific pieces of coal or of specific portions of the stream, pile, or shipment.

5.3 *Conditions of Increment Collection*—The conditions under which individual increments are collected are the conditions of the main body of coal relative to the portion withdrawn. Four conditions are recognized.

5.3.1 *Condition A* (*Stopped-Belt Cut*), in which a loaded conveyor belt is stopped and a full cross-section cut with parallel sides is removed from the coal stream. The distance between the parallel faces shall not be less than three times the diameter of the largest piece.

5.3.2 *Condition B* (*Full-Stream Cut*), in which a full cross-section cut is removed from a moving stream of coal.

5.3.3 *Condition C* (*Partial Cross-Section Cut*), in which a portion, not a full cross-section, is removed from a moving stream of coal.

5.3.4 *Condition D* (*Stationary Coal Sampling*), in which a portion of coal is collected from a pile, a rail car, a barge, or a shiphold.

5.4 *Spacing of Increments*—The spacing of increments pertains to the kind of intervals between increments. Two spacing methods are recognized: systematic and random. Systematic spacing is usually preferable.

5.4.1 *Systematic Spacing 1*, in which the movements of individual increment collection are spaced evenly in time or in position over the lot.

5.4.2 *Random Spacing 2*, in which the increments are spaced at random in time or in position over the lot.

6. Organization and Planning of Sampling Operations

6.1 *Precaution*—It is imperative that every gross sample be collected carefully and conscientiously and in strict accordance with the procedures prescribed in these methods; for if the sampling is done improperly, the sample will be in error and it may be impossible or impracticable to take another sample. However, if the analysis is in error, another analysis can easily be made of the original sample, except for moisture.

6.2 *Selection of Appropriate Sampling Procedure*—Variations in coal-handling facilities make it impossible to publish rigid rules covering every sampling situation in complete and exact details. Proper sampling involves an understanding and proper consideration of the minimum number and weight of increments, the size consist of the coal, the condition of preparation of the coal, the variability of the constituent sought, and the degree of precision required.

6.2.1 *Number and Weight of Increments*—The number and weight of increments required for a given degree of precision depends upon the variability of the coal. This variability increases with an increase in free impurity. A coal high in inherent impurity and with comparatively little free impurity may exhibit much less variability than a coal with a low inherent impurity and a relatively high proportion of free impurity. For most practical purposes, an increase in the ash content [illegible] the minimum specified number of increments of not less than the minimum specified weight be collected from the lot. For Condition D the increments shall be of equal weight.

6.2.2 *Increment Collection Method to Be Used*—In order to obtain complete representation of all sizes, it is most desirable that the sample increments be withdrawn from the full cross section of the stream. The best possible increment is a full cross-section cut removed from a stopped belt; Classification I-A-1 in Table 1. The best possible increment from a flowing stream of coal is one obtained by moving a cutter device entirely across the stream at a uniform speed, the same for each increment, into one side of the stream and out of the other, without allowing the receptacle to overflow (Classification I-B-1 in Table 1). Lower classification methods of increment collections given in Table 1 suffer a loss in reliability to an indeterminate degree and shall not be used if higher classification methods of increment collection are feasible. Whenever circumstances dictate utilization of increment collection classifications "Condition C" or "Condition D" or "Type II", details of sampling procedure shall be agreed upon in advance by all parties concerned.

6.3 *Distribution of Increments*—It is essential that the increments be distributed throughout the lot to be sampled. This distribution is related to the entire volume of the lot, not merely its surface or any linear direction through it, or over it. If circumstances prevent the sampler from applying this principle, the lot is sampled only in part, and the gross sample is representative only of this part. The spacing of the increments shall be varied if the possibility exists that increment collection may get "in phase" with the sequence of coal variability. Example: routine sampling of commercial coal from a continuous stream (conveyor belt), where increment collection is automatic and its sequence coincides with the "highs" or "lows" in the content of fines.

6.4 *Dimensions of Sampling Device*—The opening of the sampling device shall be a minimum of 2½ to 3 times the top-size of the coal. In sampling from a moving stream, the effective width is the width projected perpen-

[illegible] to the relative [illegible] of the [illegible] in Note 1). The sampling device shall be of sufficient capacity to completely retain or entirely pass the increment without loss or spillage.

NOTE 1: *Geometry of Cutting Samples from Moving Streams*—Consider the geometric plane that is common to the directions of the cutter movement and of the stream being sampled as shown in the vector diagram in Fig. 1. In this plane, determine α, the angle between these two directions. Draw the vectors V_c and V_s so that their lengths are proportional to the velocities of the cutter and of the stream, in the common plane. See Fig. 1(*a*). Join the origins of these vectors to give V_r, the vector of stream movement relative to the cutter and to get angle β. Apply this angle to a scaled cross section of the sample cutter with W_a being the actual width in the direction of travel. See Fig. 1 (*b*). Measure W_e, the effective cutter width as the width in the relative direction of the stream. When angle β differs appreciably from 90 deg the height of the cutter blades must be sufficient to prevent contamination of sample by particles bounced off the leading face of the cutter.

6.5 *Movement of Sampling Device*—In sampling from moving streams of coal the sampling device shall be designed to minimize disturbance of the coal, thereby avoiding separation of various coal densities and sizes or both. The velocity with which the sampling instrument travels through the coal stream shall be low enough to prevent segregation and rejection due to disturbance of the coal stream.

6.6 *Preservation of Moisture*—The increments obtained during the sampling period shall be protected from changes in composition due to exposure to rain, snow, wind, sun, contact with absorbent materials, and extremes of temperature. The circulation of air through equipment must be reduced to a minimum to prevent both loss of fines and moisture. Samples in which moisture content is important shall be protected from excessive air flow and then shall be stored in moisture-tight containers. Metal cans with air-tight lids, or heavy vapor-impervious bags, properly sealed, are satisfactory for this purpose.

6.7 *Contamination*—The sampling arrangement shall be planned so that contamination of the increments with foreign material or unrelated coal is avoided.

6.8 *Mechanical System Features*—With mechanized systems, it is essential that the system as a whole including the sample cutter, chutes, conveyors, crushers and other devices be self-cleaning and free [illegible] signed in a manner that will minimize the need for maintenance.

6.9 *Personnel*—Because of the many variations in the conditions under which coal must be sampled, and in the nature of the material being sampled, it is essential that the samples be collected under the direct supervision of a person qualified by training and experience for this responsibility. Where human labor is employed to collect the increments, it is essential that samples be collected by a trained and experienced sampler or under the direct personal observation of such a person. This includes sampling for the purpose of determining sampling characteristics of a coal or characteristics of a particular sampling apparatus.

6.10 *Criteria of Satisfactory Performance*—A satisfactory sampling arrangement is one that takes an unbiased sample at the desired degree of precision of the constituent for which the sample is to be analyzed. One fundamental characteristic of such an arrangement is that the size consist of the sample will adequately represent the true size consist of the coal. Sampling systems shall be tested initially and at regular intervals to determine whether the sample adequately represents the coal. In addition, sampling systems should be given a rough performance check as a matter of routine. This is done by comparing the weight or volume of collected sample with that of the total flow of coal, to assure a constant sampling ratio.

6.11 *Relative Location of Sampling and Weighing*—It is preferable that coal be weighed and sampled at the same point in time. If there is a lapse in time between these two events, consideration should be given by both purchaser and seller to changes in moisture during this interval and the consequent shift in relationship of moisture to the true quality of the coal at the instant when ownership of the coal transfers from one to the other.

7. Sampling of Coals Based on Size and Condition of Preparation

7.1 *General-Purpose Sampling Procedure:*

7.1.1 The general-purpose sampling procedure is intended for a precision such that if gross samples are taken repeatedly from a lot of consignment [illegible] one ash determination is made on the analysis sample from each gross sample, 95 out of [illegible]0 of these determinations will fall within ±½ of the average of all the determinations. Under some conditions, as detailed in 6.2.1 and 6.2.2, Condition C and D and Type II, this precision may not be obtained.

7.1.2 *Number and Weight of Increments*—Obtain the number and weight of increments as specified in Table 2 except as provided in 7.1.5.2. Determine the minimum number of increments from the condition of preparation, and determine the minimum weight of each increment from the top size of the coal. Classify the coals to be sampled according to the general purpose procedure into three groups by top size. Further classify each of these groups into two subgroups in accordance with the condition of preparation. These classifications are shown in Table 2.

7.1.3 Variations in construction of the sampling device and flow, structure, or size consist of the coal may make it impracticable to collect increments as small as the minimum weight specified in Table 2. In such cases, collect an increment of greater weight. However, do not reduce the minimum number of increments, regardless of large excesses of individual increment weights. Table 2 lists the absolute minimum number of increments for general purpose sampling which may not be reduced except as specified in 7.1.5.2. Other considerations may make it advisable or necessary to increase this number of increments.

7.1.4 *Number of Gross Samples*—Under the general-purpose sampling procedure, for quantities up to approximately 1000 tons (908 Metric Tons) (908 Mg) it is recommended that one gross sample represent the lot. Take this gross sample in accordance with the requirements prescribed in Table 2.

7.1.5 For quantities over 1000 tons (908 Mg), use any of the following alternatives:

7.1.5.1 Take separate gross samples for each 1000-ton lot of coal or fraction thereof.

7.1.5.2 Use one gross sample to represent the total tonnage provided the number of increments, as stated in Table 2, are increased as follows:

$$N_2 = N_1 \sqrt{\frac{\text{total lot size (tons or Mg)}}{\text{1000 tons or 908 Mg}}} \quad (1)$$

where:

N_1 = number of increments specified in Table 2, and

N_2 = number of increments required.

For example, a 4000-ton (3632-Mg) lot will require twice the number of increments specified in Table 2.

7.2 *Special-Purpose Sampling Procedure:*

7.2.1 This special-purpose sampling procedure shall apply to the sampling of coal when increased precision is required, and the only knowledge of the coal is its top size and conditions of preparation.

7.2.2 *Number and Weight of Increments*—Take the same number and weight of increments per gross sample as specified in Table 2, or as specified in 7.1.5.3.

7.2.3 *Number of Gross Samples*—To obtain increased precision for the laboratory result for a given consignment, increase the number of gross samples collected from that consignment and analyze each gross sample separately, reporting the average of results. To reduce errors to one half, that is, to "double" the precision, take four times as many gross samples. Similarly, to reduce errors to one third, to "triple" the precision, take nine times as many gross samples.

8. Sampling of Coals Based on Known Sampling Characteristics

8.1 *Principles of Sampling by Sampling Characteristics:*

8.1.1 The relationship between sampling characteristics (expressed as variances) and the number of increments which will give a desired precision (expressed as the specified variance of one gross sample) is shown as follows:

$$N_1 = (s_s^2 + s_r^2/W)/(s_0^2 - s_{aa}^2/P) \quad (2)$$

where:

N_1 = the number of increments in one gross sample,

W = the weight in pounds of each increment; this is selected for convenience or by the limitations imposed by the particular mechanical sampling apparatus,

s_r^2 = the random variance of a 1-lb (0.5-kg) increment; this value is obtained from the special sampling program given in Appendix A1 (Note A1),

s_s^2 = the segregation variance, this value is

also obtained from the special sampling program given in Appendix A1 (Note A1).

s_{da}^2 = the variance of division and analysis. Procedures for calculating this quantity are given in Appendix A2 of ASTM Method D 2013.

P = the number of analysis samples (prepared independently from the same gross sample), and

s_G^2 = the specified variance of one gross sample. The procedure for determining this variance is given in 8.1.2 and 8.1.3.

NOTE 2—The random variance and the segregation variance, s_r^2 and s_s^2, are each inflated by unknown amounts of variance due to division and analysis. Since this results in an increased numerator in Eq 2, and consequently, a larger calculated number of increments, N_I, it can be considered a "safety factor" for the sampling program. However, if too many large increments are taken for the evaluation of s_r^2 and s_s^2, the "safety factor" may become unreasonably large.

8.1.2 The relationship between the specified variance of one gross sample, s_G^2, and the precision for the result of several gross samples in one test period, expressed as the test period variance, s_T^2, is given as follows:

$$s_T^2 = s_G^2/N_G \quad (3)$$

where:

s_T^2 = the test period variance,

s_G^2 = the specified variance of one gross sample, and

N_G = the number of gross samples in the test period.

8.1.3 Fig. 2 shows the relationship between variance and sampling precision (plus or minus percent of a given constituent, 95 cases out of 100). The variance (Fig. 2) can be either the test period variance, s_T^2, or the specified variance of one gross sample, s_G^2. This choice will depend upon the sampling situation to be evaluated. The sampling precision (Fig. 2) can be based on any coal constituent, provided it is expressed as a percentage of that constituent. The following example is an illustration of the calculations necessary to determine the number of increments for one gross sample:

8.1.3.1 *Accuracy Limits*—Assume a coal of 6.5 percent average ash content. If the desired accuracy is ±1/10 of the ash content, the sampling accuracy can be expressed as ±0.65 percent ash.

racy limits given in 8.1.3.1 correspond to a test period variance, s_T^2, of 0.112, from Fig. 2 (Line 1).

8.1.3.3 *Specified Variance of One Gross Sample*—The specified variance of one gross sample is equal to the test period of variance, s_T^2, multiplied by the number of gross samples in the test period, N_G (Eq 3). Assuming seven gross samples in the period, the specified variance for one gross sample is then equal to 0.112 × 7 or 0.784.

8.1.3.4 *Number of Increments*—Assume the following information was obtained from the special sampling procedures outlined in Appendix A1 of this procedure and Appendix A2 of ASTM Method D 2013: s_r^2 = 12.5, s_s^2 = 10.2, and s_{da}^2 = 0.06 (one analysis sample per gross sample). The specified variance of one gross sample, s_G^2, as found previously, is 0.784. Further, the weight per increment for this sampling device, is found to be 50 lb (23 kg). Then, substituting into Eq 2:

$$N_I = (10.2 + 12.5/50)/(0.784 - 0.06/1) = 14.4 \text{ or } 15 \text{ increments}$$

For this coal, 15 increments of 50 lb (23 kg) each would be required for each gross sample, and seven gross samples would constitute the sampling period. The weighted average for the test period will be within ±0.65 percent ash, 95 cases out of 100.

8.1.4 The following variance relationship can be derived from Eq 2. It combines the random variance, s_r^2, and the segregation variance, s_s^2. This derivation is applicable when the incremental weight is fixed by the characteristics of the sampling equipment:

$$s_T^2 = [(s_o^2 - s_{da}^2)/N_G N_I] + (s_{da}^2/N_{Gp}) \quad (4)$$

where:

s_o^2 = the over-all variance for single increments (including division and analysis), as determined by Appendix A2.

Other terms are as defined in 8.1.1 and 8.1.2. The following example demonstrates the use of the overall variance for increments, s_o^2, in determining the number of increments for one gross sample:

8.1.4.1 *Test Period Variance*—Assume a required accuracy of ±0.5 percent ash. This corresponds to a test period variance, s_T^2, of 0.066 from Fig. 2 (Line 2).

the following information was obtained from the special sampling procedures outlined in Appendix A2 of ASTM Method D 2013, and Appendix A2 of this procedure: s_o^2 = 3.5 and s_{da}^2 = 0.08. If it is desired to take ten gross samples during the test period (N_G), with only one analysis (p) for each gross sample, the number of increments for each gross sample (N_I) can be determined by substitution into Eq 4:

$$0.066 = [(3.5 - 0.08)/10N_I] + [0.08/(10 \times 1)]$$

where:

N_I = 5.9 or 6 increments.

For this coal, six increments would be required for each of the ten gross samples. The weighted average for the test period will be within ±0.5 percent ash, 95 cases out of 100.

8.1.5 For sampling mixed coals, the values of random variance, segregation variance, over-all variance for increments, and the variance of division and analysis for use in Eq 2, 8.1.1 and Eq 4, 8.1.4, are those obtained from special sampling programs using the mixture which is the most difficult to sample.

8.2 *General-Purpose Sampling Procedure:*

8.2.1 *Number and Weight of Increments*—Use this general-purpose sampling procedure for the commercial sampling of coal. Use this procedure to obtain a precision of ±1/10 of the average of all ash determinations in 95 out of 100 cases by taking gross samples repeatedly from one lot, and making one ash determination on the analysis sample from each gross sample. For this degree of precision, determine the number and weight of increments for each gross sample as illustrated in 8.1.3 and 8.1.4.

8.2.2 *Number of Gross Samples*—Select the number of gross samples for coals of known sampling characteristics to suit the parties concerned with results from the sampling, since the number of gross samples is directly related to the establishment of the required number of increments as outlined in 8.1.3 and 8.1.4. The following factors should be remembered in selecting the number of gross samples for the test period:

8.2.2.1 Too few gross samples will result in additional preparation work because of the large number of increments per gross sample which will be required.

analysis purposes will be minimized by using samples of minimum weight.

8.2.2.3 Use special precautions if the gross samples are to be used for moisture determinations. A gross sample collected over a long period of time will change in moisture content depending upon the surrounding atmospheric conditions. See 6.6.

8.3 *Special-Purpose Sampling Procedure:*

8.3.1 Apply this special-purpose sampling procedure to the sampling of coal when other precision limits are required, or when other constituents are used to specify precision.

8.3.2 *Number and Weight of Increments and Number of Gross Samples*—For a precision of ±1/20 of the average of all the ash determinations in 95 out of 100 cases when gross samples are repeatedly taken from the same lot, use Fig. 2 to determine the test period variance, s_T^2. In this case, use the new sampling precision limitations of ±1/20 of the average ash in Fig. 2. Then determine the number of increments and number of gross samples as outlined in 8.1.3, 8.1.4, and 8.2.2.

8.3.3 For a precision of ±1/20 of the average ash, use Fig. 2 again to determine the test period variance, s_T^2. In this case, use the new sampling precision limitations in Fig. 2.

8.3.4 Other precision limits may be used or other constituents may be used to specify precision when agreed upon by the parties concerned. The principles outlined in this section will apply to all special precision limits.

8.3.5 Greater accuracy cannot be obtained by merely increasing the weight and number of increments if significant bias exists.

9. Division of the Gross Sample Before Crushing

9.1 In the case of very large and unwieldy gross samples, it is permissible to divide the gross sample to reduce its weight, provided the following conditions are fulfilled:

9.1.1 If the entire gross sample is mixed in a suitable blender (double cone or twin shell tumbler) it is permissible to divide the sample using the schedule of Table 2. Test the divided sample for bias.

9.1.2 If each very large increment is reduced in quantity by secondary sampling, take at least six secondary increments from each primary increment. The method of

collection of secondary increments must be proved to be free from bias. The weight of each secondary increment must be sufficient that the combined six or more increments have the same size consist as the primary increment.

10. Sampling of Coal for Total Moisture Determinations

10.1 *Types of Moisture Samples*—Moisture determinations as specified in the method to be employed, are to be made on the following kinds of samples.

10.1.1 *Entire Gross Sample*—For referee tests, air dry the entire gross sample and measure the weight loss from the entire gross sample during this drying. This procedure can be carried out on the entire gross sample as a single batch or on groups of primary increments, or as separate operations on the individual primary increments; but obtain, by one of these means, the total weight loss from the entire gross sample. After this air drying, the sample can be crushed or divided or both as required by the referee test for moisture.

10.1.2 *Special Moisture Subsample*—For moisture testing, a special subsample can be taken from a gross sample before any operations of air drying or crushing. Take this subsample from the gross sample in accord with the requirements of Section 9.

10.1.3 *Other Subsamples for Moisture Testing*—For moisture testing, a subsample can be used that is collected after the initial crushing and dividing of a gross sample. The procedures for the crushing and dividing, and for this subsequent subsampling for moisture, are given in Method D 2013.

10.2 *Special Precautions*—Collect samples and subsamples for moisture in such a manner that there is no unmeasured loss of moisture of significant amount. Make adequate weighings before and after drying or other operations to measure all significant weight losses.

10.3 *Weight of Increments*—The minimum weight of each increment must be that which is sufficient as to be free of bias. This depends on the top size of the coal in the stream being sampled, the dimensions of the collection device, and other factors of the withdrawal of the increment. Since much of the moisture tends to be distributed uniformly across the surface, moisture bias is present when the size consist of the sample is not the same as the size consist of the lot sampled. In addition, when there is no knowledge of the sampling characteristics for moisture, each increment shall weigh not less than the values in Table 2.

10.4 *Number of Increments*—The number of increments required for a given degree of precision depends on the weight of the increments, the distribution of the moisture, and the total amount of moisture. However, the distribution of moisture is not easily evaluated independent of total moisture; consequently, the combined effects can be measured by determining the sampling characteristics for moisture.

10.4.1 *Moisture Sampling Based on Known Sampling Characteristics*—When the sampling characteristics for moisture are known, calculate the number of increments required for a desired degree of precision. The procedures are those given in Section 8 of this procedure.

10.4.2 *Moisture Sampling Based Only on Size*—When there is no knowledge of the sampling characteristics for moisture, collect at least the number of increments from the lot of coal as those given in Table 2. Also, when a special moisture subsample is taken from the gross sample before any drying or crushing operations, collect the number of increments for the subsample as specified in Section 9.

TABLE 1 Increment Types, Conditions, and Spacing

Condition of Increment Collection from the Main Body of Coal	Types of Increment			
	Type I No Human Discretion Is Employed		Type II Human Discretion Is Employed	
	Spacing of Increments		Spacing of Increments	
	1. Systematic	2. Random	1. Systematic	2. Random
Condition A, stopped belt cut	I-A-1	I-A-2	II-A-1	II-A-2
Condition B, full stream cut	I-B-1	I-B-2	II-B-1	II-B-2
Condition C, part stream cut	I-C-1	I-C-2	II-C-1	II-C-2
Condition D, stationary sampling	I-D-1	I-D-2	II-D-1	II-D-2

TABLE 2 Number and Weight of Increments for General Purpose Sampling Procedure[a]

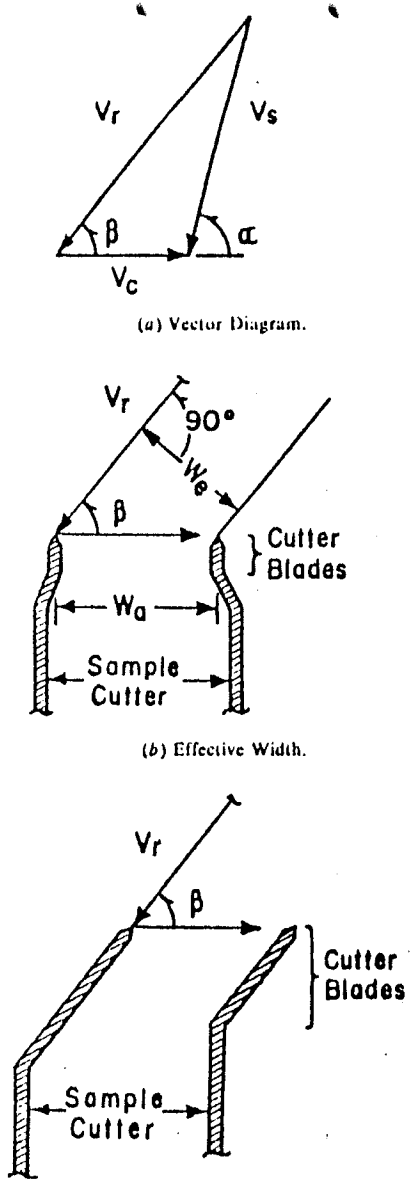
Top Size	⅝ in. (16 mm)	2 in. (50 mm)	6 in. (150 mm)
Mechanically Cleaned Coal[c]			
Minimum number of increments	15	15	15
Minimum weight of increments, lb	2	6	15
Minimum weight of increments, kg	1	3	7
Raw (Uncleaned Coal)[c]			
Minimum number of increments	35	35	35
Minimum weight of increments, lb	2	6	15
Minimum weight of increments, kg	1	3	7

[a] Under conditions C and D see 6.2.1 and 6.2.2.

[b] For coals above 6 in. (150 mm) top size, the sampling procedure should be mutually agreed upon in advance by all parties concerned.

[c] If there is any doubt as to the condition of preparation of the coal (for example, mechanically cleaned coal or raw coal) the number of increments for raw coal shall apply. Similarly, although a coal has been mechanically cleaned, it may still show great variation because of being a blend of two different portions of one seam or a blend of two different seams. In such cases, the number of increments should be as specified for raw (uncleaned) coal.

Instituto Nacional del Carbón y sus Derivados
BIBLIOTECA
OVIEDO



(a) Vector Diagram.

(b) Effective Width.

(c) Inclined Cutter Blades.

FIG. 1 The Geometry of Cutting Samples from a Moving Stream.

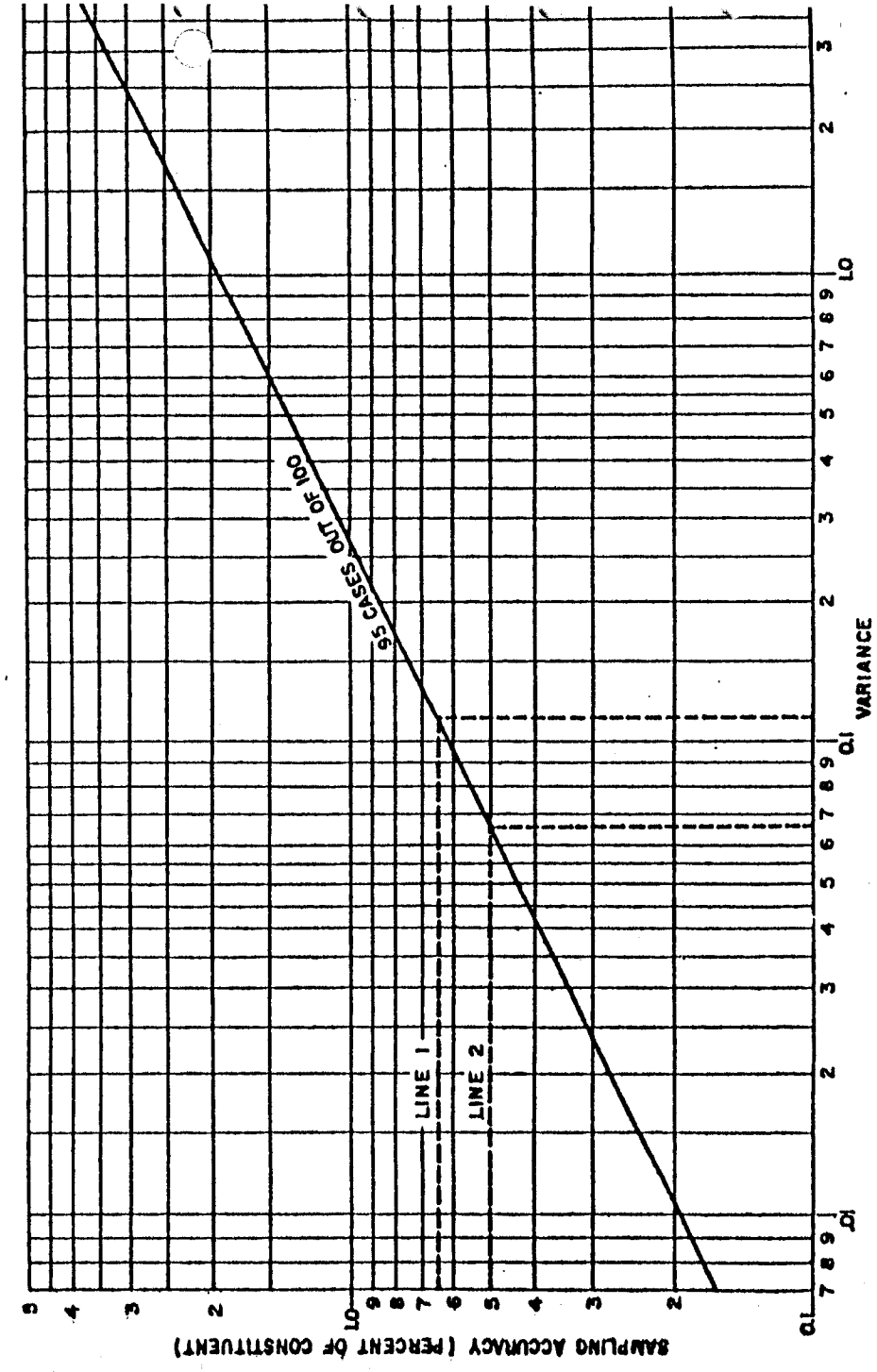


FIG. 2 Conversion of Sampling Accuracy to Variance.

APPENDIXES

A1. METHOD FOR DETERMINING THE VARIANCE COMPONENTS OF A COAL

A1.1 Scope

A1.1.1 This method covers a procedure for determining the following variance components of a coal:

A1.1.1.1 The random variance of a 1-lb (0.5-kg) increment, s_r^2, and

A1.1.1.2 The segregation variance, s_s^2, the variance caused by nonrandom distribution of the ash content in the lot or consignment.

A1.1.2 In this method, each different coal will require a complete experiment, which involves the collection of two sets of 30 samples from a stopped conveyor belt. The first set of samples includes 30 very small samples to furnish data for the random variance; the second set includes 30 large samples to furnish data for the segregation variance. Since one of the important components of variance is that due to segregation, it is essential that the 30 large samples be so distributed with respect to time that coverage of all subtypes of coal are represented.

A1.2 Apparatus

A1.2.1 The following equipment, in addition to that equipment normally provided for routine sampling, will be required:

A1.2.1.1 *Two-Section Belt Divider*—One of the sections should be approximately the width corresponding to three times the top size of the coal, and should trap a sample of between 4 and 20 lb (2 and 9 kg). The other section should be approximately the width corresponding to 20 times the top size of the coal, and should trap a sample of between 80 and 150 lb (36 and 68 kg). The bottom edges of the divider should be shaped to conform to the surface of the conveyor belt.

A1.2.1.2 *Riffle Splitter*, with slots at least 2½ to 3 times as wide as the maximum size of the particles, or, a manual divider and canvas for subdividing the small samples by hand.

A1.3 Procedure

A1.3.1 The following sampling procedure should be used for each of the two required sets of samples:

A1.3.1.1 Stop the loaded belt and insert the belt divider with the division plates perpendicular to the direction of belt movement. Scrape off the coal from each section, and put each section into a separate completely labeled container. The container holding the coal from the small section of the belt divider should be labeled "A." The container holding the coal from the large section of the belt divider should be labeled "B."

A1.3.1.2 Collect a subsample from the "A" section by riffling or by manual subdivision after spreading the sample evenly on a smooth flat surface. Tag the subsample with a label "A", and weigh to the nearest gram. The weight of the subsample should be between 100 to 200 g.

A1.3.1.3 Dry the "A" subsample, grind to minus No. 60 sieve size and determine the ash content to the nearest 0.1 percent, dry basis.

A1.3.1.4 Weigh the entire "B" section, dry, and work down to an analysis sample. Determine the ash content to the nearest 0.1 percent, dry basis.

A1.4 Calculation

A1.4.1 Calculate the variance of the "A" and "B" series (Note A1) as follows:

$$\text{Variance} = (\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2/n)/(n - 1) \quad (5)$$

where:

Σx^2 = the sum of the squares of ash results,
$(\Sigma x)^2$ = the square of the sum of ash results, and
n = the number of individual ash results in the series.

A1.4.2 The random variance, s_r^2, is found from:

$$s_r^2 = [W_1 W_2 (s_A^2 - s_B^2)]/(W_2 - W_1) \quad (6)$$

where:

W_1 = average weight of small samples, lb or equivalent kg,
W_2 = average weight of large samples, lb or equivalent kg,
s_A^2 = variance of small, "A" samples, and
s_B^2 = variance of large "B" samples.

A1.4.3 The segregation variance, s_s^2, is found from:

$$s_s^2 = s_B^2 - s_r^2/W_2 \quad (7)$$

NOTE A1—An actual example illustrating the treatment of data from this sampling experiment is given in Tables A1 to A3 and in Fig. A1.

A1.4.3.1 Using log-log paper, plot the point corresponding to an increment weight w = 1 lb (0.5 kg) and variance s_r^2 = 7.6; draw a straight line through this point, downward at 45 deg. This line gives the random component of variance for an increment of any weight. Plot the point corresponding to an increment weight w_2 = 106 lb (48 kg) and variance s_s^2 = 1.2; draw a straight horizontal line through this point. This line gives the segregation component of variance for an increment of any weight.

A1.4.3.2 On Fig. A1, find the algebraic sum of the random component and the segregation component of variance for a number of increment weights; draw a curve through these points. This curve gives the total variance of sampling for increments of any weight, including those used in the "A" and "B" series.

A2.1 Scope

A2.1.1 This method describes the procedure for estimating the over-all variance for increments of one fixed weight of a given coal. It is applicable to mechanical sampling when there is no need to explore system and random variance components, but there is a need for obtaining the over-all variance for increments (the size of increments is dictated by the sampling equipment).

A2.2 Procedure

A2.2.1 The following procedure should be used to determine the over-all variance for increments:

A2.2.1.1 Collect two series of individual increments at widely spaced intervals; for example, a series of 10 increments, two each day for five days, followed by a second series of 10 collected in similar fashion. Both series must be from the same coal.

A2.2.1.2 Collect each increment by using as much of the equipment and procedure employed in routine sampling operations as possible. Remove the individual increment from the sampling system without mixing with or contaminating by any other increment. Where possible, allow it to pass through any mechanical crusher or subsampler, or both, which is located in the system prior to the point of blending with other increments.

A2.2.1.3 Then weigh the individual increment (if desired for record purposes) and reduce to a laboratory sample by procedures identical as possible to those employed in the routine preparation and reduction of gross samples.

A2.2.1.4 Analyze the sample for the constituents for which the variance calculations are to be made. Usually sampling specifications are based on dry ash; but where total moisture or as-received Btu is of particular concern, the analyses should be made for these.

A2.3 Calculation

A2.3.1 For each series, compute a variance value from the analyses of the ten increments as follows:

$$s^2 = (\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2/n)/(n - 1) \quad (8)$$

where:

s^2 = the variance value for the series,
Σx^2 = the sum of squares of ash results,
$(\Sigma x)^2$ = the square of the sum of ash results, and
n = the number of individual ash results in the series.

A2.3.2 For the two series, the ratio of the larger variance to the smaller should not exceed the value given in Table A4, Column 2. If they differ by less than this amount, the variances are combined to give the estimated over-all increment variance for the coal as follows:

$$s_o^2 = F[(s_1^2 + s_2^2)/2] \quad (9)$$

where:

s_o^2 = the probable maximum value of the over-all variance for increments,
F = a factor from Table A5, Column 3, corresponding to the number of increments per set,
s_1^2 = s^2 from first series, and
s_2^2 = s^2 from second series.

A2.3.3 If the ratio of the larger variance to the smaller does give a greater value than the Table A4, Column 2 value, the two series are to be considered in a single set of increments, and another set equal to this enlarged set is to be taken. For example, if originally two sets of 10 increments were taken, these would be combined to give a set of 20. Then an additional set of 20 increments would be collected, giving two sets of 20 increments each. Variance values are computed for the two new series and the test is repeated using the appropriate factors given in Table A5. If these results have a ratio which is less than the appropriate value in Column 2 of Table A5, they are combined by using Eq 10 and used as the new variance for increments.

A2.3.4 *Example*—The example given in Table A5 illustrates the computation of the over-all variance for increments, s_o^2. Two series of 10 increments each are used.

NORMA ESPAÑOLA	COMBUSTIBLES SOLIDOS DESMUESTRE DE CARBONES	UNE 22150. ( )

I N D I C E

Página.

1.- GENERALIDADES 2

1.1. Objetivo y ámbito de aplicación ... 2

1.2. Principios generales y definiciones 2

2.- FORMACION DE LA MUESTRA GLOBAL 3

2.1. Número mínimo de tomas elementales. 3

2.2. Peso mínimo de las tomas elementales 4

2.3. Realización del desmuestre 5

2.3.1. Puntos de toma de muestra .. 5

2.3.1.1. Toma de muestra en corriente de carbon 6

2.3.1.2. Toma de muestra sobre vagón aislado 6

2.3.1.3. Toma de muestras en trenes de vagones 7

2.3.1.4. Toma de muestras sobre barco 8

2.3.1.5. Toma de muestras sobre pila 8

2.3.2. Aparatos de toma de muestras 9

3.- TRATAMIENTO DE LA MUESTRA GLOBAL 9

3.1. Muestra especial para humedad 9

3.2. Muestra para ensayos de laboratorio 10

3.2.1. Preparación de la muestra para ensayos de laboratorio - hasta 3 mm. 10

1.- GENERALIDADES

1.1. Objetivo y ámbito de aplicación.

La presente norma tiene por objeto describir un método que permita el desmuestre de una partida de combustible sólido, obteniendo una muestra representativa a efectos de determinaciones de humedad y análisis inmediato.

~~La norma es aplicable exclusivamente a hullas, antracitas y lignitos duros, quedando excluidos otros tipos como lignitos pardos, turbas, etc.~~

1.2. Principios generales y definiciones.

El fundamento del método estriba en la realización de una serie de tomas parciales que integrarán una muestra general, de la que debidamente homogeneizada se extrae una muestra especial para determinación de la humedad y el resto debidamente homogeneizado, secado y reducido de tamaño y peso se destine a su análisis como muestra de laboratorio.

Para que un desmuestre sea fiel y ajustado es necesario que la masa a desmuestrar sea accesible en todas sus partes, por lo que siempre que sea posible ~~se tomará sobre carbón en movimiento,~~ durante el acto de carga o descarga.

También es importante la ~~utilización de medios mecánicos preferentemente, para evitar los errores personales.~~

Muestra global.- Conjunto de muestra integrado por la totalidad de las muestras o tomas elementales.

Toma elemental.- Porciones de igual masa extraidos del lote a desmuestrar.

Muestra especial de humedad.- Fracción de la muestra global extraida con la mayor rapidez y mínima manipulación posible.

Muestras para laboratorios.- Obtenidas de la muestra global por sucesivos cuarteos y trituraciones dando un minimo de tres lotes para los laboratorios de: comprador, vendedor y árbitro.

2.- FORMACION DE LA MUESTRA GLOBAL.

La muestra global, obtenida por la suma de las tomas elementales, es tanto más fiel y representativa cuanto mayor sea el número de tomas elementales y mejor distribuidas estén sobre la superficie del lote.

2.1. Número mínimo de tomas elementales.

~~Para lotes hasta 1.000 Tm.~~

Clase del carbón	Muestra para ensayo de Humedad	Muestra para otros ensayos incluido o no la humedad.			
		Cinta transportadora caida libre	Vagones	Carros	Pilas
Lavado	16	16	24	32	32
Bruto	32	32	48	64	64

Para lotes de más de 1.000 Tm.

Hay dos alternativas:

a) Dividir en fracciones de 1.000 Tm. y proceder en cada una de ellas como en el caso precedente, obteniendo tantas muestras globales como sea necesario.

b) Multiplicar el número de tomas elementales por el coeficiente N de la fórmula

$$N = \sqrt{\frac{M}{1.000}}$$

donde M es el peso total del lote en toneladas, obteniendo una sola muestra global.

2.2. Peso mínimo de las tomas elementales.

Si la dimensión máxima de los trozos mayores del lote es inferior a 125 mm., el peso en Kg. de cada toma viene determinado por la expresión

$$P = 0,05\ D^2$$

donde D es la dimensión en mm. de los trozos mayores.

En ningún caso el valor de P ha de ser inferior a 0,200 Kgs.

Todas las tomas elementales, han de tener el mismo peso, en cada caso, para lo que es suficiente con que en principio se tomen volumenes iguales.

Aunque se especifican pesos mínimos de cada toma no hay ningún inconveniente en aumentar su valor; aunque no

demasiado, porque con ello no se mejora mucho la calidad del desmuestre y se aumenta anormalmente el tamaño de la muestra global y las dificultades para sacar de ella las muestras reducidas.

Si la dimensión máxima es superior a 125 mm. el desmuestre presenta muchas dificultades. Siendo la mejor recomendación posible la toma de dos muestras independientemente, una, formada por la fracción menor de 125 mm. según instrucciones precedentes y otra la formada por los trozos mayores de 125 mm. Esta última fracción, se desmuestra a mano recogiendo un número prudente de trozos mayores de 125 o alternativamente rompiendo estos bloques y tomando parte de sus fragmentos.

En todo caso se preparan dos muestras globales independientes, calculando la muestra conjunta de forma ponderada cuando se tengan los valores porcentuales de cada una o se puedan estimar.

2.3. Realización del desmuestre.

2.3.1. Puntos de toma de muestra.

Reiteramos que la fidelidad mayor, se obtiene repartiendo lo mas uniformemente posible, en tiempos o espacios, los puntos de tomas elementales, procurando el mayor número de accesos a la masa de desmuestre, así como preferir siempre que sea posible un desmuestre en "corriente de carbón".

2.3.1.1. Toma de muestra en corriente de carbón.

Es el más fácil de todos los casos que pueden presentarse siempre que se realicen con regularidad cronológica, se cubra toda la sección de la "corriente" y se procure realizar en un punto de vertido (en cascada).

Son particularmente recomendables los dispositivos mecánicos automáticos.

En caso de realizarse a mano y tener mucha superficie la corriente se dividirá en tres trozos y se harán tomas sucesivas en cada tercio.

Si se trata de elevadores de noria es preferible tomar como muestra elemental un cangilón completo o un tercio del mismo.

2.3.1.2. Toma de muestras sobre vagón aislado.

Si solo es accesible por la superficie, se divide a esta con una malla ideal cuadrangular que corresponde a volumenes iguales, por lo que si el vagón es de tipo tolva, de laterales inclinados, las superficies periféricas deberán ser el doble de las interiores, procediendose a las tomas parciales a continuación procurando hacerlas en el centro geométrico de cada volumen.

El desmuetre queda muy simplificado si se utiliza la sonda con lo que el número de tomas elementales puede reducirse a la mitad.

No es aconsejable en ningún caso de demuestre de un

vagón durante su descargue si este se efectua por el fondo, únicamente si el vaciado se hace por compuerta lateral, puede dividirse esta en volumenes iguales y hacer las tomas en las proximidades de sus centros a medida que son accesibles.

Si el vagón se desmuestra después de un cierto recorrido, es necesario tener en cuenta que la humedad se aumenta en la superficie si se trata de finos y en el fondo si son granos.

También es importante pensar en la humedad adquirida por la lluvia o pérdida por evaporización, esto hace en todos los casos necesario iniciar el desmuestre después de eliminar unos 20 cm. de la capa superficial. (.)

2.3.1.3. Toma de muestras en trenes de vagones.

Se distribuye el nº de tomas elementales del cuadro del apartado 2,1. entre el nº de vagones, aumentando el nº de ellas si es necesario para que quede multiplo del de vagones.

Si el número de vagones es muy superior al de tomas elementales es preferible en todos los casos la ob-

(.) NOTA: Esta observación que creemos muy importante está basada en nuestra larga experiencia personal de más de 30 años y viene recogida en las normas fijadas en el "Fascículo de documentación" NP M01-003 de Abril de 1.967.

tención de varias tomas globales, por división en lotes de vagones, que el dejar de desmuestrar alguno de ellos al azar.

2.3.1.4. Toma de muestra sobre barco.

Si la carga o descarga del barco se hace por "corriente" de carbón, deben hacerse en ella las tomas elementales en la forma indicada en el apartado 2.3.1.1.

Si la carga se hace con grua, cada bodega se desmuestrará repartiendo las tomas cuando esté llena en una cuarta parte, en la mitad y en las cinco sextos del total. En forma semejante se procederá en la descarga. Las normas del apartado 2.3.1.2. son aplicables a este caso.

2.3.1.5. Toma de muestra sobre pila.

En ningún caso ni en Stock recientes se tomará ninguna muestra a menos de 20 cm. de su superficie para evitar como en 2.3.1.2. las alteraciones de humedad que aquí, también pueden ser fenómenos mas profundos, de meteorización.

El criterio general de desmuestre es dividir la pila en volumenes iguales y realizar la toma en el centro de los mismos.

Si la pila es cónica, resulta muy cómodo dividirla en tres zonas de la misma altura y repartir las tomas de

muestra proporcionales a los números 1, 7, y 19 realizando pequeños, pozos para poder acceder al interior de la misma.

2.3.2. Aparatos de toma de muestras.

Todos los aparatos útiles o dispositivos, manuales o automáticos para efectuar las tomas elementales deberán tener abertura 2,5 veces superior a la dimensión normal del carbón a desmuestrar.

3.- TRATAMIENTO DE LA MUESTRA GLOBAL.

La muestra global es generalmente de gran peso, hasta varias centenas de Kgs. y de ella es necesario sacar las muestras: "Especial para humedad" y "Para laboratorios"

3.1. Muestra especial para humedad.

Su obtención debe ser rápida y realizada en un lugar freco a fin de evitar toda pérdida de humedad.

La muestra global se homogeiniza, hasta formar un montón cónico que se transforma luego extendiendolo en un circulo de unos 40 cms. de altura como máximo, sacando 10 muestras parciales, espaciadas regularmente, siendo los pesos mínimos de c da una los del cuadro siguiente:

Dimensión máxima en Milímetros.	Masa de la parte elemental en Kilos
20	0,1
25	0,5
50	1,0
80	1,5
80	5,0

Si la muestra está aparentemente seca se tritura con

un pisón hasta apreciablemente menor de 10 mm., y por homogenización y cuarteo se separan los tres lotes de unos 0,5 Kgs. cada uno que en sendos recipientes secos y de cierre hermético se destinan a los laboratorios, comprador, vendedor y control después de su sellado.

Si la muestra está con un contenido elevado de humedad, se extiende sobre una superficie dura, no porosa preferible chapa de hierro, se machacan groseramente los trozos mayores de 20 mm. se mezcla ligeramente y se sacan de ella 15 nuevas tomas de unos 100 grs. cada una, que tras una rápida mezcla se dividen en tres fracciones como en el caso precedente.

3.2. Muestra para ensayos de laboratorio.

Las operaciones básicas precisas para obtener las muestras de ensayos consisten en una serie sucesiva de reducciones por cuarteo, de reducciones de tamaño por trituración y homogenizaciones, figurando cuando el carbón es muy húmedo un secado previo.

3.2.1. Preparación de la muestra para ensayos de laboratorio hasta 3 mm.

Si el peso de la muestra es muy grande, pasa de los 400 Kgs., se homogeineiza formando en cono con una pala y despúes de aplastado para formar en círculo de 40 cms. de altura máxima, se divide en cuatro partes iguales por dos diámetros perpendiculares, recogiendo como muestra dos de los cuartos opuestos que se palean sobre una tela de 50 mm., rompiendo con un pisón los trozos mayores, hasta que

pase la totalidad.

La muestra así obtenida se homogeiniza y cuartea nuevemente por dos veces más quedando reducida a la octava parte de la inicial, teniendo cuidado en cada cuarteo aplastar los tamaños mayores con un pisón.

Si la muestra obtenida y reducida ya a su $\frac{1}{8}$ parte fuese de carbón muy húmedo es necesario para su ulterior manipulación un secado previo, para eliminar la humedad de inbibición, para lo cual se coloca estendida en bandejas de forma que su altura máxima sea de unos 13 cms., y se introduce en una estufa, preferible con una corriente de aire circulante, en donde se observarán los siguientes períodos y temperaturas

Temperatura	Tiempo
20 á 25º C.	24 Horas.
30º C.	6 Horas.
45º C.	3 Horas.

Si se trata de hullas de más de 13 % de volátiles no deben de sobrepasarse nunca los 30º, para las antracitas no hay ningún inconveniente en aumentar incluso la temperatura de 45º consiguiendose el secado en menos de 1 hora.

Una vez seco el carbón se descarga sobre una mesa de chapa de hierro y se someta a una o varias etapas de machaqueo, mezcla de homogenización y reducción por cuarteos hasta obtener una de estas dos opciones:

E N S A Y O S

U N E	
32 001	Determinación de la humedad total del carbón
32 004	Determinación de las cenizas
32 007	Determinación de la humedad, en la muestra para análisis
32 008	Determinación del azufre del carbón por el método Eschka
32 009	Determinación de las formas de azufre en el carbón
32 013	Determinación del nitrógeno por el método Kjeldahl
32 014	Determinación del fósforo en las cenizas del carbón y coque, por el método gravimétrico
32 019	Determinación de las materias volátiles del carbón
32 023	Determinación del peso específico real, de los combustibles sólidos
32 024	Determinación del cloro, por el método Eschka

Determinación de la humedad total del carbón

UNE 32 001

1. Objeto

Esta norma tiene por objeto determinar el tanto por ciento de humedad total del carbón, a efectos puramente c merciales, sin que sea aplicable a las muestras destinadas al análisis de laboratorio. Es aplicable a la antracita, hull lignito, aglomerados de estos carbones y coque de hulla.

2. Fundamento

La humedad total se determina en dos etapas, operando sucesivamente y sobre la misma muestra:

2,1 **Un secado al aire.** Se efectúa un secado al aire, que estabiliza la humedad restante de la muestra con la pr sión de vapor de agua en la atmósfera del laboratorio y permite las necesarias operaciones subsiguientes de trit ración y tamizado, sin cambio apreciable por pérdida o ganancia de humedad, y

2,2 **Un secado en estufa.** Se somete a una desecación final, en estufa a 105°-110° C, que reduce al estado de sequ dad la muestra que ha sufrido el secado previo al aire.

El secado al aire determina la *primera fracción de la humedad*, o humedad de imbibición de la muestra, y vari naturalmente, con las condiciones de la atmósfera del laboratorio en que se efectúe.

La desecación final determina la *segunda fracción de la humedad*, o humedad higroscópica, igualmente variable c dichas condiciones.

La humedad total se obtiene sumando, a la primera fracción, la humedad higroscópica, expresada como porcento del peso del carbón húmedo original.

3. Determinación de la primera fracción de la humedad

3,1 **Muestra.** La operación se efectúa sobre una muestra general enviada al laboratorio. Es necesario tomar preca ciones para evitar pérdidas de humedad, conservando las muestras en recipientes estancos y en lugar fresco.

Sin mezclado previo, se vierte la muestra sobre una placa metálica, se forma el tronco de cono usual para el de muestre y, de puntos distribuidos uniformemente sobre este montón aplastado se tomarán tres muestras, formad por 10 porciones cada una, en la cantidad que se indica a continuación para cada tamaño de partículas.

Para trozos cuyo tamaño sea hasta 25 mm, las porciones serán de 0,5 kg; para trozos hasta 50 mm, las porcion serán de 1 kg; para trozos de 75 mm, se tomarán porciones de 1,5 kg, y para trozos mayores, se forman 15 kg para cada muestra en porciones tomadas por sectores en toda la profundidad del lecho.

Las tres muestras así obtenidas se guardan en recipientes estancos, provistos de etiquetas, en sitio fresco, y se destin de la manera siguiente: una para la determinación, otra para una determinación duplicada, en el caso de que se r quiera una comprobación, y la tercera, como reserva para caso eventual de controversia.

3,2 **Aparatos necesarios.** Se utilizarán los materiales y aparatos siguientes:

3,21 **Bandejas.** Se utilizarán bandejas de chapa esmaltada o galvanizada, de 15 a 30 dm² de superficie, y con reborde de 2 a 3 cm, taradas individualmente.

3,22 **Estantería.** Se dispondrá de una estantería para colocar las bandejas al abrigo del polvo, en lugar con libre c culación de aire y, aproximadamente, con las mismas condiciones de atmósfera que las que existan en la sala don se lleve a cabo el molido posterior del carbón.

3,23 **Estufa.** Para acelerar el secado, se dispondrá de una estufa que eleve la temperatura del aire circulante a más de 45° C. Una vez obtenida la constancia de peso, se exponen las bandejas con la muestra al aire ambie por un periodo de tiempo no inferior a 5 h y, en todo caso, hasta constancia de peso, para que la muestra se p ga en equilibrio con la temperatura y presión de vapor de agua en la atmósfera del laboratorio.

3,24 **Balanza.** Se utilizará una balanza sensible al medio gramo, para pesar las bandejas.

3,3 **Método operatorio.** Se pasa la muestra desde el recipiente a las bandejas, esparciendo el carbón uniformem te, de manera que se forme un lecho de profundidad no mayor de 18 mm, excepto si hay trozos de mayor tame en la muestra. Se pesan, con aproximación de 1 g, las bandejas con el carbón junto con el recipiente vacío.

El recipiente que contenía la muestra se seca dejándolo en un lugar templado o calentándolo suavemente.

Continúa

Instituto Nacional de Racionalización del Trabajo - Madrid - Serrano, 150 - Teléfono 33 40 06 - Reproducción prohibida

El secado del carbón húmedo sobre las bandejas se suspende cuando la pérdida del peso, en un periodo de 1 h, es inferior al 0,1 % del peso de la muestra.

Terminado el secado, se pesan las bandejas con la muestra, juntamente con el recipiente seco.

La pérdida de peso, dada por la diferencia entre los pesos inicial y final de las bandejas con el carbón y el recipiente, es el peso de la humedad evaporada.

Esta pérdida, expresada en porcentaje del peso original de la muestra, es la primera fracción de la humedad.

El peso original de la muestra, se obtiene restando del peso de las bandejas con el carbón húmedo, junto con el recipiente húmedo, la suma de la tara de las bandejas y el peso del recipiente seco.

4. Determinación de la segunda fracción de la humedad

4,1 Muestra. La segunda fracción de la humedad se determina a partir de la muestra secada al aire.

Si el carbón contiene trozos superiores a 18 mm, se reducen a este tamaño por molido manual o mecánico.

Utilizando un divisor mecánico, se toman 2 kg de muestra, se muele mecánicamente a 3 mm, y se toman solamente 250 g. Esta muestra final se conserva en un frasco con tapón esmerilado, en cuya etiqueta se indica el valor de la primera fracción de la humedad.

4,2 Aparatos necesarios. Se utilizan los aparatos siguientes:

4,21 Estufa. Se utilizará una estufa de aire caliente con orificios de ventilación que permiten de tres a cinco cambios de atmósfera por hora, y provista de un dispositivo de regulación capaz de mantener la temperatura constante de 105° a 110° C.

4,22 Balanza. Es necesaria una balanza sensible al centígramo.

4,23 Cápsulas. Son convenientes cápsulas planas de cuarzo, vidrio o acero inoxidable, con bordes esmerilados y tapa. El tamaño de estas cápsulas es tal que pueden contener el peso de muestra necesario (10 g), formando una capa de espesor uniforme, que no sea mayor de 0,3 g/cm².

4,24 Placa. Se necesita una placa metálica para el enfriamiento rápido de las cápsulas.

4,25 Desecador. Se utilizará un desecador con gel de sílice (recientemente preparado o regenerado), alúmina activada, ácido sulfúrico o potasa cáustica en trozos.

4,3 Método operatorio. Se pesa una cápsula vacía, con su tapa, y se esparcen luego 10 g de la muestra, uniformemente, formando capa de 0,1 a 0,3 g/cm². Se pesa de nuevo la cápsula con su contenido y la tapa, para determinar la cantidad exacta de muestra que se ha tomado. Se calienta la cápsula, descubierta, en la estufa, a 105°-110° C, hasta constancia de peso. Esta constancia de peso se obtiene en un periodo de tiempo que varía según los carbones entre una y media y tres horas. Se cubre la cápsula con la tapa, se saca de la estufa, se coloca sobre la placa metálica para su rápido enfriamiento, se pasa al desecador y se pesa dentro de los 20 min.

La pérdida de peso de la muestra, expresada en tanto por ciento del peso utilizado en la desecación, es la segunda fracción de la humedad.

5. Cálculo y expresión del resultado

Si h_1 y h_h representan, respectivamente, la humedad de imbibición y la humedad higroscópica (determinadas y expresadas como se ha dicho), la humedad total del carbón, tal como fué recibido en el laboratorio, expresada en tanto por ciento del peso de dicha muestra bruta, es

$$h = h_1 + h_h \frac{100 - h_1}{100}$$

6. Grado de precisión

Los resultados de varias determinaciones de la humedad higroscópica h_h, efectuadas sobre la misma muestra por el mismo laboratorio, no deben diferir en más de 0,2 si el resultado es igual o inferior a 5, y en más del 4 % del resultado si éste es superior a 5.

Los resultados de las determinaciones de la humedad total h, efectuadas sobre varias fracciones de la misma muestra, por laboratorios diferentes, no deben diferir en más de 0,4 si el resultado es igual o inferior a 5, y en más del 8 % del resultado, si éste es superior a dicho límite.

Análisis de combustibles sólidos

Determinación de las cenizas

UNE 32 004

Instituto Nacional de Racionalización del Trabajo - Madrid - Serrano, 150 - Teléfono 33 40 06 - Reproducción prohibida

1. Objeto

Esta norma tiene por objeto la determinación del tanto por ciento de residuo que queda después de la incineración de los combustibles sólidos, en condiciones experimentales bien establecidas.

2. Fundamento del método

La determinación del contenido en cenizas de los combustibles sólidos es un ensayo empírico. Por tanto, es esencial, para obtener resultados reproductibles, ajustarse estrictamente a las condiciones que se fijan.

3. Aparatos necesarios

3,1 **Horno eléctrico.** Es necesario un horno eléctrico de mufla, cuya atmósfera se cambie de 4 a 5 veces por minuto y en cuya zona central se pueda alcanzar la temperatura de 500° C en 30 min, partiendo de la temperatura ambiente, que en un período posterior de 30 a 60 min llegue a 815 ± 10° C, dotado de mecanismo de regulación para poder mantener esta última temperatura.

3,2 **Cápsulas.** Se emplearán cápsulas planas de porcelana o platino (nunca de cuarzo), con tapa, de tamaño tal que la muestra no alcance un espesor superior al correspondiente a 0,14 g/cm².

3,3 **Balanza.** Se utilizará una balanza analítica, sensible a 0,0001 g.

3,4 **Desecador.** Se dispondrá de un desecador con gel de sílice, recientemente preparado o regenerado, alúmina activada, ácido sulfúrico o potasa cáustica en trozos.

3,5 **Placa metálica.** Es necesaria una placa metálica para el enfriamiento rápido de las cápsulas.

4. Método operatorio

En una cápsula, previamente desecada y pesada con su tapa, se pesan de 1 a 2 g de la muestra preparada para análisis, esto es, secada al aire y triturada para que pase por el tamiz 0,2 UNE 7 050.

Se coloca la cápsula, sin tapa, en el horno frío, y se eleva la temperatura de éste hasta 500° C en 30 min. Después se continúa el calentamiento para llegar a la temperatura final de 815 ± 10° C en otro período adicional de 30 a 60 min, manteniendo esta última temperatura hasta peso constante. El tiempo necesario para alcanzar esta constancia de peso es, en la mayoría de los casos, de 1 h. Para coques, y para carbones con muchas cenizas, puede ser necesario prolongar el período final de calentamiento constante hasta unas 3 h. La constancia de peso se considera alcanzada cuando la diferencia entre dos pesadas consecutivas sea de 0,0003 g.

Una vez terminada la incineración, se cubre la cápsula con su tapa, se saca del horno y se deja enfriar, primero sobre la placa metálica, durante 10 min, y luego en el desecador.

Después de permanecer en el desecador durante 15 min, se pesa, y, por comparación con el peso inicial de la cápsula con su tapa, se obtiene el peso del residuo de la incineración.

5. Cálculo y expresión del resultado

El tanto por ciento de cenizas, sobre la muestra secada al aire, se calcula por la fórmula siguiente:

$$\text{Cenizas } \% = \frac{G_1}{G_2} \times 100$$

y el correspondiente a la muestra seca (desprovista de su humedad higroscópica), mediante la expresión siguiente:

$$\text{Cenizas } \% = \frac{10^4 \cdot G_1}{(100 - h)\, G_2}$$

Continúa

Siendo:

G_1 = Peso del residuo de la incineración.

G_2 = Peso de la muestra.

h = Tanto por ciento de humedad higroscópica de la muestra.

6. Grado de precisión

Los resultados de determinaciones efectuadas sobre la misma muestra, por el mismo laboratorio, no deberán diferir en más de 0,2 % si el contenido en cenizas no es superior al 10 %, y en más del 2 % del resultado, si éste es mayor del 10 %.

Para determinaciones por laboratorios distintos, las diferencias tolerables son de 0,3 y del 3 %, respectivamente.

Análisis de combustibles sólidos
Determinación de la humedad, en la muestra para análisis

UNE 32 007

Instituto Nacional de Racionalización del Trabajo - Serrano, 150, Madrid (6) - Teléfono 261 70 00 y (9-8-7-6) - Reproducción prohibida

1. Objeto

Esta norma tiene por objeto establecer el método que se debe seguir para la determinación de la humedad contenida en la muestra de combustible, destinada al análisis del mismo.

Como la humedad del combustible varía con la humedad relativa de la atmósfera, el contenido en agua de la muestra para análisis, debe ser determinado cada vez que se pesen porciones de muestra destinadas a otras determinaciones analíticas que se hayan de realizar seguidamente. Si todas las porciones tomadas para el análisis se pesan el mismo día y, aproximadamente, en el mismo momento, puede bastar una sola determinación de la humedad.

2. Principio del método

El agua del combustible es arrastrada, por ebullición, con tolueno. La mezcla de los vapores, se condensa en un tubo graduado en el que, después de la separación de los dos constituyentes por diferencia de densidad, se mide, por lectura directa, el agua arrastrada.

3. Muestra

Se parte de una muestra de combustible, en equilibrio higroscópico con la atmósfera del laboratorio y molida hasta pasar por el tamiz 0,2 UNE 7 050.

4. Aparatos necesarios (véase el Capítulo 9, d)

4,1 **Matraz.** Un matraz para destilación, de una capacidad, como mínimo, de 500 ml.

4,2 **Condensador.** Un condensador, de 200 mm de longitud, como mínimo, prolongado en su parte inferior por una punta que dirija el destilado según el eje del tubo graduado, para evitar contactos con las paredes de éste.

4,3 **Tubo graduado.** Un tubo, destinado a recibir el agua condensada, graduado en décimas de mililitro.

4,4 **Uniones.** El condensador, el tubo graduado y el matraz, se adaptan entre sí por medio de uniones de vidrio esmerilado. Un tubo de nivel, unido al tubo graduado o a la parte inferior del condensador, permitirá el retorno del tolueno condensado, al matraz de destilación.

4,5 **Trozos de tubos de vidrio.** Tendrán 5 mm de diámetro y 5 mm de longitud, con los bordes vivos.

4,6 **Tubo de pulverización.** Un tubo de vidrio, a través del cual se pueda enviar el reactivo empleado, para lavar la superficie interior del condensador.

4,7 **Balanza.** Una balanza analítica sensible al 0,01 g.

5. Reactivos

5,1 **Tolueno.** Tolueno, de punto de ebullición de 110° C.

6. Método operatorio

Se pesan con exactitud unos 100 g de la muestra, ver *apartado 9, c*, y se colocan en el matraz de destilación. Se añaden 200 ml de tolueno, de manera que el carbón adherido al cuello o a las paredes laterales del matraz, sea arrastrado a éste por el reactivo. Se colocan dos o tres trozos de tubo de vidrio en el matraz, para evitar una ebullición violenta, y se conectan los aparatos. Se calienta suficientemente para hacer hervir vivamente el contenido del matraz (*apartado 9, a*).

Se continúa la destilación hasta que deje de recogerse agua en el tubo graduado. Se lavan las gotas de agua adheridas a la superficie interior del refrigerante o a las paredes superiores del tubo graduado, con el reactivo empleado, utilizando el tubo de pulverización. Es necesario continuar la destilación, porque puede haberse arrastrado agua al matraz.

6,1 *Ensayo en blanco.* Hay que calibrar el conjunto de los aparatos utilizados, destilando cantidades de agua exactamente medidas, que cubran la gama de contenidos en humedad que se pueden encontrar en los combustibles. Se traza un gráfico que dé los mililitros de agua destilada, en función de los mililitros de agua recuperada. Este gráfico se utilizará para corregir el volumen de agua obtenido en los ensayos con carbón.

7. Cálculo del resultado

El tanto por ciento de humedad de la muestra, h, se calcula por la fórmula:

$$h = \frac{100\ v}{G}$$

En la que:

v = volumen de agua corregido, leído sobre el gráfico, en mililitros

G = peso de la muestra, en gramos.

8. Precisión

Las determinaciones repetidas, efectuadas sobre la misma muestra, en un mismo aparato, no deben diferenciarse en más de 0,2.

9. Observaciones

a) El matraz puede calentarse con gas, en baño de aceite o eléctricamente.

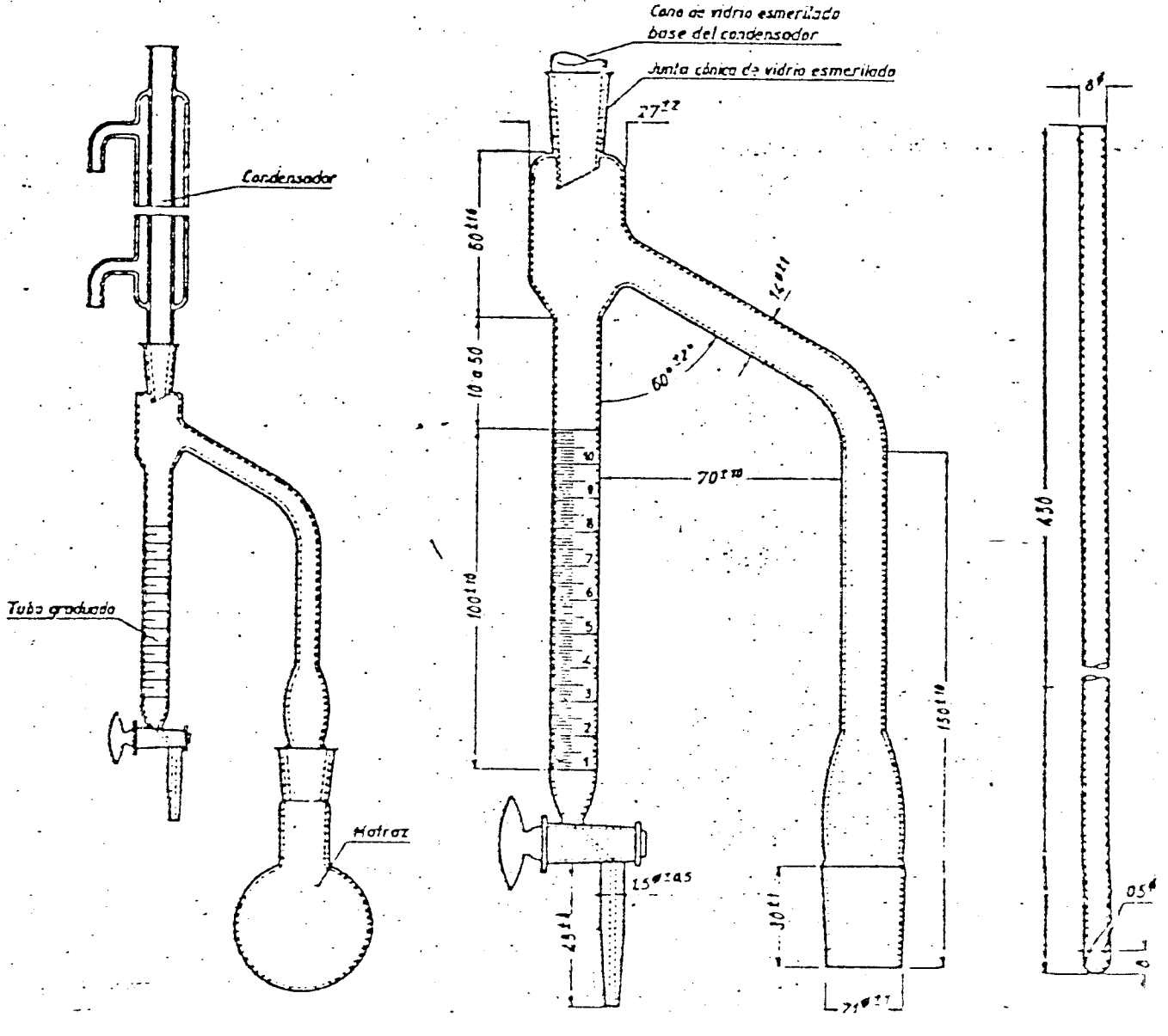
b) Es importante que el tubo graduado y el condensador, estén limpios. Para asegurar esta condición, se tratan ambos aparatos con un reactivo de limpieza, por ejemplo, una disolución activa de dicromato de potasio en ácido sulfúrico (para lavar la parte interna del condensador, puede utilizarse el tubo indicado en el *apartado 4.6*).

c) Si la humedad es tal, que es probable que no tenga suficiente capacidad el tubo graduado, se utilizarán 50 g de la muestra.

d) En la *figura 1* se representa, a título informativo, un conjunto de aparatos apropiados para la determinación, diseñado de acuerdo con las especificaciones generales indicadas en el *capítulo 4*. Las *figuras 2* y *3*, dan detalles del tubo graduado y del tubo de pulverización.

10. Normas para consulta

Para los tamices, véase la norma UNE 7 050 - Cedazos y tamices de ensayo.



Análisis de combustibles sólidos

Determinación del azufre del carbón por el método Eschka

UNE 32 008

Instituto Nacional de Racionalización del Trabajo - Madrid - Serrano, 150 - Teléfono 33 40 06 - Reproducción prohibida

1. Objeto

Esta norma tiene por objeto determinar, por el método de Eschka, el tanto por ciento de azufre, cualquiera que sea la forma en que este elemento se encuentre en el combustible.

2. Fundamento del método

El combustible, con una mezcla alcalina, se calienta en una atmósfera oxidante para transformar todo el azufre en sulfatos y sulfitos alcalinos y, previa oxidación, en sulfato bárico, que se calcina y pesa.

3. Preparación de la muestra

La muestra, con la humedad correspondiente al equilibrio higroscópico con el aire ambiente del laboratorio, se muele hasta hacerla pasar por el tamiz 0,2 UNE 7 050.

4. Aparatos empleados

4,1 **Crisol.** Un crisol con una capacidad de 25 a 30 ml, de forma normal, de porcelana, de cuarzo o de platino.

4,2 **Horno.** Un horno eléctrico, regulable a 800° ± 20° C, provisto de un par termoeléctrico, que permita conocer la temperatura del horno en el curso del ensayo, con la aproximación indicada.

5. Reactivos

5,1 **Mezcla Eschka.** Mezcla compuesta de dos partes, en peso, de óxido magnésico puro, ligero y calcinado y una parte en peso de carbonato sódico (o potásico) anhidro.

5,2 **Agua de bromo.** Agua de bromo saturada.

5,3 **Naranja de metilo.** Indicador naranja de metilo al 0,02 %.

5,4 **Acido clorhídrico.** Acido clorhídrico puro concentrado.

5,5 **Hidróxido amónico.** Hidróxido amónico concentrado.

5,6 **Cloruro bárico.** Disolución preparada disolviendo 100 g de cloruro bárico puro cristalizado ($BaCl_2\ 2H_2O$) en agua destilada hasta formar un litro.

6. Procedimiento operatorio

Se pesan 4 g de mezcla Eschka, que se dividen en tres porciones de 2,5 g, de 0,5 g y de 1 g, respectivamente.

En el crisol calcinado y tarado se pesa 1 g de la muestra, que se pasa luego a una cápsula o a un vidrio de reloj, suficientemente grande, donde se mezcla íntimamente con la porción de 2,5 g de mezcla Eschka. Esta mezcla, se pasa nuevamente al crisol, en cuyo fondo se habrá extendido uniformemente la porción de 0,5 g y, finalmente, se extiende como capa de recubrimiento, la porción de 1 g de dicha mezcla.

Se coloca el crisol con su contenido en el horno eléctrico frío y se calienta muy lentamente hasta que el desprendimiento de las materias volátiles sea completo, de forma que se tarde una hora en alcanzar la temperatura de 800° C y se mantiene esta temperatura una hora y media más. Durante la última media hora se revuelve el contenido del crisol, de vez en cuando, con un alambre de platino, de níquel o de acero inoxidable, prolongando el calentamiento, si es preciso, hasta que en el contenido del crisol no queden partículas mal quemadas.

Se saca el crisol del horno, se deja enfriar y se pasa su contenido, lo más completamente posible, a un vaso de 200 a 400 ml, en el que se han puesto 25 ó 30 ml de agua destilada y 10 ml de agua de bromo, lavando cuidadosamente el crisol con unos 100 ml de agua destilada caliente, que se recogen en dicho vaso. Se cubre éste con un vidrio de reloj y se añade, poco a poco, la cantidad suficiente de ácido clorhídrico para disolver la materia sólida (generalmente se necesitan de 11 a 15 ml) calentando, si es preciso, para facilitar la disolución y, finalmente, se hierve para expulsar el exceso de bromo y el anhídrido carbónico.

Continúa

Se filtra sobre un vaso de 400 ml y se lava el filtro y el residuo insoluble, con agua destilada, hasta la completa eliminación del ácido. Si se observan en el residuo partículas mal quemadas, se debe desechar el ensayo y comenzar de nuevo.

Al líquido filtrado, más las aguas de lavado, se añaden 2 ó 3 gotas de indicador de naranja de metilo, y, poco a poco, hidróxido amónico hasta el cambio de color. Se añade una o dos gotas de ácido clorhídrico, para redisolver el precipitado, se agrega un mililitro más de ácido clorhídrico concentrado y se diluye a 150 a 200 ml con agua destilada. Se calienta a ebullición, se reduce el calentamiento y, en cuanto cesa la ebullición, se añaden 10 ml de cloruro bárico al 10 % haciéndolo caer de una pipeta sobre el centro del vaso, mientras se agita éste, y se mantiene a una temperatura ligeramente inferior a la ebullición durante 20 min.

Se filtra a través de un papel sin cenizas, de filtración lenta, y se lava con agua destilada hasta que 20 ml del agua de lavado, no den más que una ligera traza de opalescencia con nitrato de plata.

Se pasa el filtro a un crisol calcinado y lavado y se incinera a 800° ± 20° C, colocándolo primero un momento a la boca de la mufla para eliminar la mayor parte del agua, o introduciéndolo sobre una placa fría de cuarzo de 6 mm de espesor.

Terminada la calcinación (de 15 a 30 min), se enfría en un desecador y se pesa.

7. Obtención de los resultados

7,1 Cálculo del tanto por ciento de azufre. El tanto por ciento de azufre se hallará por medio de la fórmula:

$$S\ \% = \frac{13{,}73\ (p - p_o)\ 100}{P\ (100 - h)}$$

En la que:

p = Peso en gramos del precipitado de sulfato bárico calcinado

p_o = Peso en gramos obtenido en las mismas condiciones, en un ensayo en blanco

P = Peso en gramos de la muestra

h = Humedad de la muestra preparada para el análisis

7,2 Precisión de los resultados. Los resultados de varias determinaciones efectuadas sobre la misma muestra, por el mismo laboratorio, no diferirán en más de 0,07 g y las determinaciones efectuadas sobre la misma muestra, por laboratorios diferentes, no diferirán en más de 0,10 g, entendiéndose que estas diferencias se refieren al valor absoluto que expresa el tanto por ciento de azufre.

8. Observaciones

a) En los lignitos, y siempre que el contenido en azufre total sea igual o superior al 5 %, se operará sobre 0,5 g de la muestra.

b) Deberá hacerse un ensayo en blanco cada vez que se utilice un reactivo nuevo.

c) Se recomienda que el ácido clorhídrico tenga una densidad de 1,15. Como el ácido clorhídrico puro concentrado del mercado, suele tener una densidad de 1,18, se pueden tomar 800 ml de este último y diluir a un litro con agua destilada. Operando en estas condiciones, el consumo indicado en el capítulo 6 sería normalmente de 14 a 17 ml.

d) Para facilitar la distribución en tres porciones de los 4 g de mezcla Eschka, utilizados en cada ensayo, se recomienda hacer en un tubo de ensayo señales de enrase, correspondientes a 0,5 g y a 1 g de dicha mezcla.

e) No deben emplearse filtros de vidrio prensado para la filtración del sulfato bárico.

f) Puede obtenerse mayor rapidez de filtración del sulfato bárico, utilizando un papel de grano fino de 12,5 cm de diámetro, bien ajustado a un embudo con ángulo de 60° conectado a una trompa de agua.

9. Normas para consultar

Para los tamices, véase la norma UNE 7 050 - Cedazos y tamices de ensayo.

Análisis de combustibles sólidos

Determinación de las formas de azufre en el carbón

UNE 32 009

Medidas en mm

1. Objeto

Esta norma tiene por objeto la determinación del azufre, en cada una de las tres formas en que se encuentra generalmente en los combustibles sólidos minerales.

2. Definiciones

El azufre se encuentra en los carbones, principalmente, en tres formas de combinación. Estas formas son las que se indican a continuación:

2,1 **Azufre sulfato.** Es el que aparece combinado como sulfato inorgánico.

2,2 **Azufre pirítico.** Es el que aparece como piritas (S_2Fe).

2,3 **Azufre orgánico.** Es el que aparece en compuestos orgánicos.

3. Fundamento del método

El azufre sulfato se determina por extracción del carbón con ácido clorhídrico y valorando el azufre en el extracto.

El azufre pirítico es insoluble en ácido clorhídrico diluido, pero se disuelve cuantitativamente en ácido nítrico diluido en las condiciones experimentales que se describen. Se determina indirectamente; es decir, determinando la cantidad de hierro combinado en estado pirítico y calculando la cantidad de azufre combinado con este hierro.

El azufre orgánico se calcula deduciendo la suma de los tantos por ciento de azufre sulfato y de azufre pirítico, del tanto por ciento de azufre total, determinado por el método de Eschka.

4. Reactivos necesarios

4,01 **Acido clorhídrico.** Acido clorhídrico 5N.

4,02 **Acido nítrico.** Acido nítrico 2N.

4,03 **Dicromato potásico.** Disolución 0,0179 N de dicromato potásico.

4,04 **Mezcla de ácidos sulfúrico y fosfórico.** Una mezcla de ácidos sulfúrico y fosfórico, preparada diluyendo a un litro, con agua destilada, 150 ml de ácido sulfúrico concentrado (con el 100 % de SO_4H_2), y 150 ml de ácido fosfórico con el 90 % de PO_4H_3.

4,05 **Difenilamina sulfonato sódico.** Una disolución acuosa de difenilamina sulfonato sódico o ácido difenilamina-sulfónico al 0,2 %.

4,06 **Cloruro estannoso.** Una disolución de 5 g de Cl_2Sn en 50 ml de ácido clorhídrico concentrado, añadiendo luego 50 ml de agua destilada.

4,07 **Cloruro mercúrico.** Una disolución acuosa de cloruro mercúrico al 6 %.

4,08 **Agua de bromo.** Agua de bromo saturada.

4,09 **Hidróxido amónico.** Una disolución concentrada de NH_4OH.

4,10 **Cloruro bárico.** Una disolución al 10 % de Cl_2Ba.

5. Procedimiento operatorio

5,1 **Determinación del azufre sulfato.** Se toman 5 g de la muestra, preparada para análisis por desecación al aire ambiente del laboratorio y molida hasta pasar por un tamiz de 0,2 mm de abertura de malla (tamiz 0,2 UNE 7 050), y se hierven con 50 ml de ácido clorhídrico 5N durante 30 min, en un Erlenmeyer de 250 ml, en cuyo cuello se coloca un condensador «dedo frío», como el indicado en la *figura 1*.

Continúa

Instituto Nacional de Racionalización del Trabajo - Madrid - Serrano, 150 - Teléfono 33 40 06 - Reproducción prohibida

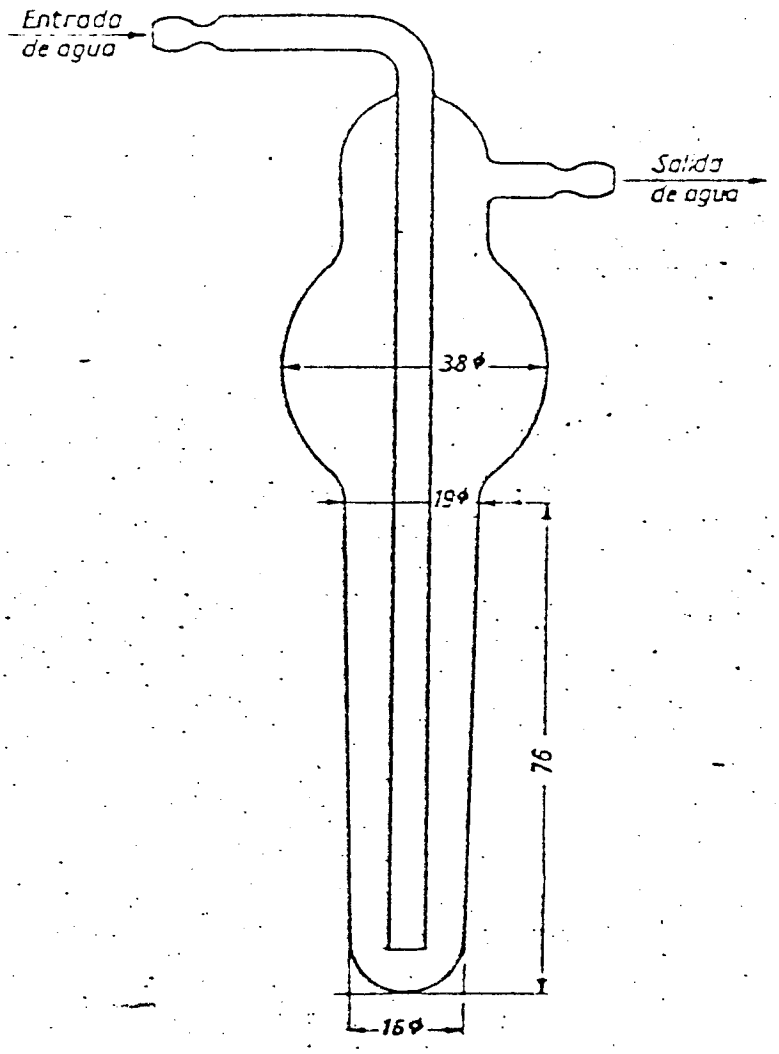


Fig. 1.

Se filtra y se lava seis veces con ácido clorhídrico diluido (una parte, en volumen, de ácido clorhídrico concentrado y 19 de agua) usando en total unos 20 ml de dicho ácido diluido.

Se añade 1 ml de agua de bromo saturada al líquido filtrado, se hierve y se precipita el hierro con hidróxido amónico. Se filtra y se lava. Este precipitado se reserva para la determinación de hierro no pirítico. Se determina el azufre sulfato en el filtrado por precipitación al estado de sulfato bárico, con 15 ml de cloruro bárico al 10 %, en la forma que se indica en la norma UNE 32 008, para la determinación del azufre total por el método de Eschka.

Se redisuelve el hierro precipitado y se determina el hierro no pirítico contenido en la muestra, por el mismo método que se describe a continuación para la determinación del hierro total, en el *apartado 5,2*.

5,2 **Determinación del azufre pirítico.** Un gramo de la muestra para análisis, preparada como se indica en el *apartado 5,1*, se hierve con 50 ml de ácido nítrico 2N en un aparato de reflujo, similar al descrito en el mismo *apartado*, durante 30 min. Se filtra y se lava seis veces con ácido nítrico 2N. Se calienta el filtrado hasta ebullición; se precipita el hierro con hidróxido amónico y se filtra. Se lava el precipitado con agua caliente; se perfora el papel de filtro y se arrastra el precipitado con un chorro fino de agua caliente, a un vaso o Erlenmeyer de 500 mL.

Se lava el filtro con 10 ml de ácido clorhídrico (preparado mezclando volúmenes iguales de ácido clorhídrico concentrado y de agua) utilizado en pequeñas porciones para eliminar los últimos trazos de hierro y se lava finalmente con agua caliente. Si es preciso, se calienta el filtrado para que se disuelva el hidróxido férrico. Conviene que el volumen total del filtrado no sea mayor de 20 mL.

Se calienta a ebullición y se añade disolución de cloruro estanoso, gota a gota, y agitando, hasta que desaparezca el color amarillo del ión férrico.

Se añaden cinco gotas más, se enfría rápidamente hasta la temperatura ambiente, y se añaden rápidamente 10 ml de disolución de cloruro mercúrico, formándose así un precipitado de cloruro mercurioso. Se añaden 15 ml de mezcla sulfúrico-fosfórica; se diluye a 150 ó 200 ml con agua; se añaden cinco gotas de indicador difenilaminsulfónico y se valora con dicromato potásico.

En la proximidad del punto final, el color se oscurece adquiriendo un tono azul, más o menos verdoso, según la cantidad de hierro presente, y se sigue añadiendo dicromato, gota a gota, hasta que el color cambie a un tono azul violeta.

El número de mililitros de dicromato potásico consumido, indica el contenido total de hierro de la muestra, en miligramos.

5,3 Nota. En el caso de lignitos y otros carbones de rango inferior, el hierro de las cenizas se determina como se indica a continuación:

1 g de la muestra, preparada como se indica en el apartado 5,1, se incinera como se dice en la norma UNE 32 004. Las cenizas se tratan con 50 ml de ácido clorhídrico 6N a ebullición, hasta que el residuo insoluble quede en forma de polvo blanco. Generalmente, bastan de 20 a 30 min de tratamiento. Se reduce el volumen del líquido por evaporación a unos 20 ml y se continúa la valoración del hierro como se indica en el párrafo cuarto del apartado 5,2.

6. Obtención de los resultados

6,1 Del azufre sulfato. El tanto por ciento de azufre sulfato se obtiene mediante la fórmula:

$$\text{Porcentaje de azufre en forma de sulfato, } S_s = \frac{27{,}5\ G}{100 - h}$$

En la que:

G = Peso en gramos del sulfato bárico obtenido, como se indicó en el apartado 5,1.

h = Humedad de la muestra ensayada.

6,2 Del azufre pirítico. El tanto por ciento de azufre pirítico es 1,15 veces el tanto por ciento de hierro pirítico y, como un mililitro de la disolución valorada de dicromato potásico equivale a 0,001 g de hierro, el tanto por ciento de azufre pirítico se obtiene mediante la fórmula:

$$\text{Porcentaje de azufre pirítico, } S_p = \frac{11{,}5\ (V_2 - 0{,}2\ V_1)}{100 - h}$$

En la que:

V_2 = Gasto de dicromato potásico, en mililitros, según se indicó en el apartado 5,2.

V_1 = Gasto de dicromato potásico, en mililitros, según se indicó en el apartado 5,1.

h = Tanto por ciento de humedad de la muestra analizada.

6,3 Del azufre orgánico. El tanto por ciento de azufre orgánico, se obtiene por medio de la fórmula:

$$\text{Porcentaje de azufre orgánico, } S_o = S_t - (S_s + S_p)$$

En la que:

S_t = Tanto por ciento de azufre total, obtenido por el método de Eschka.

S_s = Tanto por ciento del azufre sulfato.

S_p = Tanto por ciento del azufre pirítico.

7. Normas para consultar

Para los tamices, véase la norma UNE 7 050 - Cedazos y tamices de ensayo.

Para la determinación de las cenizas, véase la norma UNE 32 004 - Análisis de combustibles sólidos. Determinación de las cenizas.

Para la determinación del azufre total, véase la norma UNE 32 008 - Análisis de combustibles sólidos. Determinación del azufre del carbón por el método Eschka.

Análisis de combustibles sólidos
Determinación del nitrógeno por el método de Kjeldahl

UNE 32 013

Instituto Nacional de Racionalización y Normalización (IRANOR) • Serrano, 150, Madrid (8) • Teléfono 261 70 00 y (9-8-7-6) • Reproducción prohibida

1. Objeto

Esta norma tiene por objeto la determinación del contenido en nitrógeno de los combustibles sólidos por el método de Kjeldahl.

2. Fundamento del método

El método se basa en el calentamiento de una muestra del carbón con ácido sulfúrico, en presencia de una mezcla catalítica para fijar el nitrógeno como sulfato amónico. El amoníaco desprendido por destilación de este sulfato, se absorbe en ácido sulfúrico y se valora el exceso de ácido con hidróxido sódico y potásico.

3. Aparatos necesarios

3.1 Matraz Kjeldahl. Será de vidrio duro, con bulbo de 200-500 ml de capacidad y cuello de unos 20 cm de longitud y 23 mm de diámetro interior, provisto de un tapón de vidrio soplado que ajuste con holgura en el cuello.

3.2 Bastidor para varios matraces. Consiste en una plataforma horizontal con orificios de tamaño adecuado para alojar los bulbos, y un soporte vertical con muescas semicirculares para sostener los cuellos de los matraces de forma que queden éstos inclinados unos 35° con la vertical. El calentamiento de los bulbos puede hacerse eléctricamente o con mecheros Bunsen.

3.3 Dispositivo de destilación. Es el que se describe en el *capítulo* 5.

4. Reactivos necesarios

4.1 Sulfato potásico anhidro.

4.2 Mezcla catalizadora. Preparada moliendo y mezclando cuidadosamente en un mortero una parte de selenio en polvo, con 5 partes de sulfato mercúrico.

4.3 Acido sulfúrico, puro concentrado, $\rho = 1{,}84$.

4.4 Acido sulfúrico decinormal.

4.5 Disolución decinormal de hidróxido sódico o potásico.

4.6 Disolución de hidróxido y sulfuro sódicos. Preparada mezclando 12 partes, en volumen, de una disolución de hidróxido sódico de 400 g/l, con una parte en volumen de una disolución de sulfuro sódico de 400 g/L

4.7 Indicador. Preparado disolviendo 0,125 g de rojo de metilo en 50 ml de alcohol etílico, y 0,083 g de azul de metileno en 50 ml de alcohol y mezclando estas disoluciones a partes iguales inmediatamente antes de su empleo.

4.8 Sacarosa.

5. Procedimiento operatorio

Se pesa 1 g de carbón, molido, hasta pasar por el tamiz 0,2 UNE 7 050 y, secado al aire, se introduce en un matraz seco. Se añaden, en el orden siguiente, 10 g de sulfato potásico, 1,2 g de mezcla catalizadora y 30 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se pone el matraz en el bastidor de calentamiento, se coloca el tapón del cuello para impedir pérdidas de ácido sulfúrico o introducción de polvo, y se calienta lentamente la mezcla hasta que cese la formación inicial de espuma. Se calienta el líquido hasta ebullición y se continúa hirviendo hasta que la disolución quede casi incolora, y después se prosigue el calentamiento durante un período de 2 h.

Se trasvasa el contenido total del matraz, con unos 200 ml de agua fría, a un matraz de fondo redondo, al que se adaptan un embudo de decantación y un lavador de burbuja conectado, a través de un condensador, a un tubo de absorción cuyo extremo ensanchado está sumergido en un volumen medido (por ejemplo 25 ml) de ácido sulfúrico decinormal contenido en un Erlenmeyer.

A través del embudo se añaden 100 ml de la disolución de hidróxido y sulfuro sódicos y se destilan 150 a 200 ml del líquido al Erlenmeyer. Se valora el exceso de ácido sulfúrico con disolución decinormal de hidróxido sódico o potásico, empleando el indicador.

Continúa

Se lleva a cabo una determinación en blanco, siguiendo exactamente el método indicado, pero utilizando 1 g de sacarosa en vez de carbón.

6. Cálculo del resultado

Si G es el peso en gramos del carbón utilizado en el ensayo; V, el volumen en mililitros de disolución decinormal de hidróxido sódico o potásico empleado en la valoración; V_1, el volumen de este mismo reactivo usado en la determinación en blanco, y 0,1 F, la normalidad del ácido sulfúrico, el porcentaje de nitrógeno en el carbón es:

$$\% N = \frac{0{,}14\, F\, (V - V_1)}{G}$$

7. Normas para consulta

Para los tamices, véase la norma UNE 7 050 - Cedazos y tamices de ensayo.

Análisis de combustibles sólidos
Determinación del fósforo en las cenizas del carbón y coque, por el método gravimétrico

UNE 32 014

Instituto Nacional de Racionalización del Trabajo · Serrano, 150, Madrid (6) · Teléfono 261 70 00 y (9-8-7-6) · Reproducción prohibida

1. Objeto

Esta norma tiene por objeto establecer el método gravimétrico, que se debe emplear para la determinación del contenido en fósforo de los carbones y del coque.

2. Fundamento del método

El método se basa en la extracción del fósforo contenido en las cenizas del carbón o del coque, por un tratamiento con una mezcla de ácidos nítricos y fluorhídrico. La sílice se elimina como tetrafluoruro de silicio y el fósforo se precipita, en condiciones perfectamente definidas, como fosfomolibdato amónico. (Véase el *capítulo* 7.)

3. Aparatos necesarios

3,1 **Cápsulas de platino.** De 75 a 100 ml, con tapa.

3,2 **Crisoles.** Crisoles de placa filtrante de vidrio sinterizado, con tamaño de poro entre 15 y 40 μm (p. e. Jena número 3).

3,3 **Vasos de precipitado.** De 2 000, 400 y 250 ml.

3,4 **Mortero.** De ágata.

3,5 **Balanza analítica.** Sensible al 0,1 mg.

3,6 **Estufa de desecación.** Capaz de alcanzar y mantener la temperatura de 180° ± 20° C.

4. Reactivos necesarios

4,01 **Disolución de molibdato amónico.** Preparada disolviendo 100 g de ácido molíbdico puro (con no menos del 85 % de MoO_3), en una mezcla de 80 ml de disolución de hidróxido amónico (x = 0,880) y 400 ml de agua destilada fría. La disolución clara se echa, poco a poco, agitando continuamente, en un vaso que contenga una mezcla de 400 ml de ácido nítrico (x = 1,42) y 600 ml de agua destilada. Se disuelven 50 mg de fosfato sódico amónico ($NaNH_4HPO_4 . 4H_2O$), en una pequeña cantidad de agua y se añaden a la mezcla anterior. Se calienta la disolución a 65° C, con agitación frecuente. Se deja enfriar y reposar durante una noche. Se decanta la disolución clara a través de un filtro y se recoge en un frasco oscuro. Este reactivo puede conservarse durante unas seis semanas.

4,02 **Disolución de ácido fluorhídrico en agua.** Conteniendo unos 550 g de HF por litro. Debe tenerse cuidado en utilizar ácido totalmente exento de fósforo.

4,03 **Acido nítrico concentrado.** x = 1,42.

4,04 **Acido nítrico diluido.** (x = 1,2) preparado diluyendo 390 ml del ácido concentrado a un litro, con agua destilada.

4,05 **Acido nítrico débil.** Preparado diluyendo 15 ml del ácido concentrado, a un litro, con agua destilada.

4,06 **Disolución concentrada de hidróxido amónico.** (x = 0,880.)

4,07 **Disolución de fenolftaleína.** Preparada disolviendo 1 g del producto en 80 ml de alcohol etílico (95 % en volumen), diluyendo después con agua destilada 1 000 ml y filtrando.

4,08 **Alcohol absoluto.** Del 99,5 % en volumen.

4,09 **Nitrato diluido.** 3 % peso/volumen.

4,10 **Disolución de hidróxido sódico.** Aproximadamente, decinormal.

4,11 **Ortofosfato monopotásico.** Calidad reactivo para análisis de pureza no inferior al 99,5 %.

5. Procedimiento operatorio

5,1 **Ensayo de las cenizas.** Se pesan en una cápsula de platino de 0,5 a 1 g de cenizas (preparadas según la norma UNE 32 004), previamente molidas en un mortero de ágata, para formar polvo impalpable (esto es, de menos

Continúa

de 0,066 mm) y se añaden, con cuidado, 10 ml de ácido nítrico concentrado y 5 ml de ácido fluorhídrico, evaporando cuidadosamente a sequedad durante 3 h. Se adicionan otros 10 ml del ácido nítrico y 5 ml de fluorhídrico, se deja en digestión y se evapora nuevamente a sequedad. Para asegurar la total eliminación del HF, se añaden otros 5 ml de ácido nítrico concentrado, evaporando de nuevo a sequedad. Todas estas evaporaciones deben de hacerse con la cápsula parcialmente cubierta, para evitar proyecciones. Se añaden entonces otros 15 ml del ácido nítrico diluido ($x = 1,2$) y se evapora el contenido de la cápsula a unos 7 ml. La disolución se pasa a un vaso de precipitado de 250 ml, lavando bien la cápsula con agua destilada y añadiendo también al vaso las aguas de lavado. El volumen total será ahora de unos 80 ml. Se cubre entonces el vaso con un vidrio de reloj y se hierve durante unos 15 min, dejando dentro del vaso una varilla de vidrio para evitar sobrecalentamientos. Se filtra la disolución por un papel de grano fino de 10 cm de diámetro a un vaso de 400 ml, lavando el filtro con agua destilada y recogiendo las aguas en dicho vaso hasta que estén libres de ácido, lo que se comprueba porque 10 ml dan reacción alcalina con una gota de hidróxido sódico decinormal, en presencia de una gota de fenolftaleína. El volumen final, en este punto, es de unos 250 ml.

Se evapora la disolución hasta unos 50 ml, y se añade disolución concentrada de hidróxido amónico, gota a gota, agitando continuamente, hasta la aparición de un ligero precipitado permanente de hidróxidos de hierro y aluminio. Se redisuelve este precipitado por la adición de la mínima cantidad de ácido nítrico concentrado, mientras se continúa agitando y, finalmente, se añaden 4 ml de más de este ácido. El volumen ahora no debe ser mayor de unos 70 ml. Se calienta a 75° C y, lentamente, con agitación constante, se agregan 30 ml de molibdato amónico, previamente calentados a 55° C. Se mantiene la disolución a 50° C durante 30 min, conservando después el precipitado de fosfomolibdato, con agitación ocasional, a la temperatura ambiente durante otras 2,5 h, dejando luego reposar y filtrando a través de un crisol de placa filtrante, previamente tarado. Se lava el precipitado cuatro veces con ácido nítrico débil, usando 15 ml cada vez, 2 veces con disolución diluida de nitrato amónico, empleando 15 ml cada vez, 2 veces con agua destilada, utilizando 5 ml cada vez y, finalmente, 3 veces con alcohol absoluto, empleando cada vez 3 ml. Se seca a 180° ± 20° C en estufa durante 30 min, y se enfría en un desecador recientemente cargado con ácido sulfúrico y se pesa. El secado se continúa hasta que la diferencia en peso sea menor de 0,2 mg.

5,2 **Ensayo en blanco.** Se hace un ensayo en blanco, operando exactamente igual a lo indicado en el *apartado 5,1* pero sustituyendo las cenizas por el peso necesario del compuesto fosfórico (*apartado 4,11*), para obtener un precipitadotado de fosfomolibdato en las mismas condiciones que el de la muestra.

6. Cálculo del resultado

El tanto por ciento de fósforo en las cenizas es:

$$P = 1,65 \frac{G_1 - G_2 + 60,6\, G_3}{G}$$

Siendo, en gramos:

G = peso de las cenizas tomadas para el ensayo.

G_1 = peso de fosfomolibdato amónico obtenido del ensayo de cenizas.

G_2 = peso de fosfomolibdato amónico obtenido del ensayo del compuesto fosfórico puro.

G_3 = peso de fósforo calculado que contiene el compuesto fosfórico puro utilizado en el ensayo en blanco.

Si se deseo referir el tanto por ciento de fósforo al carbón o coque, la fórmula anterior debe multiplicarse por 0,01 A, donde A es el tanto por ciento de cenizas en el carbón o coque.

7. Precisión

Si el contenido en fósforo es menor de 0,02 %, la precisión será de 0,002.

Si el contenido en fósforo es mayor de 0,02 %, la precisión será del 10 % del contenido.

8. Normas para consulta

Para la determinación de las cenizas, véase la norma UNE 32 004 - Análisis de los combustibles sólidos. Determinación de las cenizas.

Instituto Nacional de Racionalización del Trabajo - Madrid - Serrano, 150 - Teléfono 33 40 06 - Reproducción prohibida

1. Objeto

Esta norma tiene por objeto la determinación del contenido en materias volátiles de los combustibles. Es aplicable a los lignitos, hullas, antracitas, aglomerados de estos carbones y al coque.

2. Definiciones

Se conoce con el nombre de materias volátiles, a la pérdida de peso que sufre un carbón al ser calentado en condiciones bien determinadas.

3. Fundamento del método

Esta norma se basa en la determinación de la pérdida de peso que sufren los combustibles al ser calentados en las condiciones que se especifican. Esta pérdida de peso, expresada en tanto por ciento del carbón, representa el contenido en materias volátiles del combustible.

4. Aparatos necesarios

4,1 Horno. Un horno de mufla eléctrico, capaz de alcanzar y mantener una temperatura de 900° ± 10° C, que ha de tener suficiente capacidad térmica para que la pérdida de temperatura producida por la introducción del crisol se recupere en un tiempo no superior a 3 min, provisto de un pirómetro de par termoeléctrico de hilos, de no más de 1 mm de diámetro.

4,2 Crisoles. Crisoles de cuarzo cilíndricos de 38 mm de altura y 20 mm de diámetro interior, con sus tapas correspondientes.

4,3 Balanza analítica.

4,4 Desecador.

4,5 Cronómetro avisador.

5. Método operatorio

En un crisol, previamente calcinado, junto con su tapa, enfriado en un desecador y tarado, se pesa un gramo de la muestra preparada para el análisis, esto es en equilibrio higroscópico con la atmósfera del laboratorio y triturada para pasar por el tamiz 0,2 UNE 7 050.

Se introduce el crisol tapado en el horno a la temperatura de 900° ± 10° C y se mantiene a esta temperatura durante 7 min.

Se saca, se enfría en desecador y se pesa.

En los carbones que decrepitan o de altos contenidos en materias volátiles, la muestra, uniformemente extendida en el fondo del crisol, se cubre con una capa de arena de unos 5 g, que evita la proyección y arrastre de partículas sólidas. Esta arena, cuyo contenido en sílice no será inferior al 98 %, ha de ser calcinada previamente.

En el caso de coque o antracitas, es conveniente añadir a la muestra en el crisol unas cinco gotas de benceno, antes de la introducción en la mufla, para evitar la oxidación del combustible.

6. Cálculo y expresión del resultado

El contenido en materias volátiles de la muestra, se calcula por la fórmula siguiente:

$$\%\ m.\ v. = (V - h)\,\frac{100}{100 - h}$$

referido a carbón seco, y por la expresión

$$\%\ m.\ v. = (V - h)\,\frac{100 \times 100}{(100 - h)\,(100 - c)}$$

Continúa

si se refiere a muestra seca y sin ceniza, siendo:

V = Tanto por ciento de la pérdida de peso, en el horno, como se indica en el *capítulo 5*

h = Tanto por ciento de humedad higroscópica de la muestra.

c = Tanto por ciento del contenido en cenizas, referido a la muestra seca.

7. Límites de error

Las desviaciones máximas admitidas en el ensayo son de 0,3 cuando los carbones contienen del 0 al 10 % de materias volátiles, y del 3 % del resultado si el contenido en materias volátiles es superior al 10 %. Las diferencias máximas entre dos laboratorios serán de 0,5 y del 5 % respectivamente.

8. Normas para consultar

Para los tamices, véase la norma UNE 7 050 - Cedazos y tamices de ensayo.

Determinación del peso específico real, de los combustibles sólidos

UNE 32 023

1. Objeto

Esta norma tiene por objeto la determinación del peso específico, o densidad real, de los combustibles sólidos. Es aplicable a los lignitos, hullas, antracitas, aglomerados de estos carbones y al coque.

2. Fundamento

Se hace aplicación del método del frasco de densidades o picnómetro.

3. Preparación de la muestra

La muestra del combustible, con la humedad correspondiente al equilibrio higroscópico con el aire ambiente del laboratorio, se muele hasta que pase por el Tamiz 0,20 UNE 7 050.

4. Aparatos necesarios

4,1 **Picnómetro.** Un picnómetro de tapón capilar, con señal de enrase, de 30 a 50 ml de capacidad.

4,2 **Baño de agua.** Un baño de agua, controlado termostáticamente, a una temperatura de 15° ± 0,10° C.

4,3 **Ampollas de retención.**

4,4 **Tubos de conexión de goma.**

4,5 **Pinza.**

4,6 **Baño de agua, para la ebullición.**

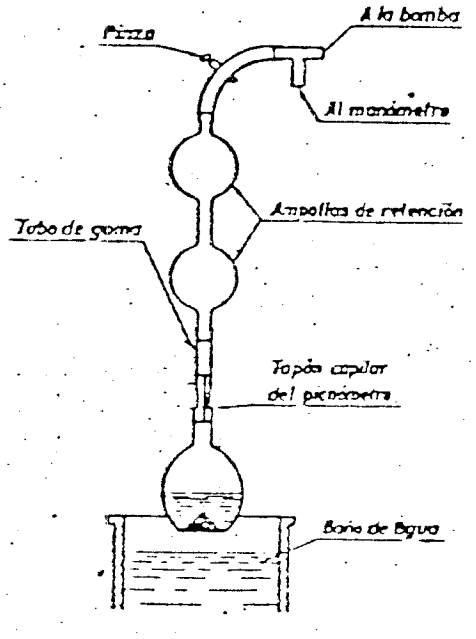
4,7 **Bomba de succión de agua.**

4,8 **Balanza analítica.** Una balanza analítica sensible a 0,01 mg.

5. Método

Se lavan el picnómetro y su tapón con ácido crómico, y se enjuagan con agua destilada libre de aire. Después, se llena el picnómetro de agua destilada libre de aire, y se sumerge en el baño a 15° C, durante 1 h. Se enrasa el capilar, se saca el picnómetro del baño, se seca exteriormente y se pesa. Sea G_1 este peso.

Se vacía el picnómetro, se seca el cuello y se añaden unos 2 g de la muestra de carbón (exactamente pesados) y 25 ml de agua destilada libre de aire. Se inserta el tapón del picnómetro y, utilizando dos ampollas de retención (ver la *figura*), para reducir la efusión de espuma, se hierve bajo presión reducida en un baño de agua. Al cabo



Continúa

Instituto Nacional de Racionalización del Trabajo - Serrano, 150, Madrid (6) - Teléfono 261 70 00 y (9-8-7-6) - Reproducción prohibida

de media hora, se cierra la pinza situada encima de las ampollas, se detiene la succión de la bomba y se vuelve a abrir la pinza, para que el agua de las ampollas arrastre al picnómetro la espuma. Se sacude el picnómetro para hacer que se hunda la espuma.

Se sumerge el picnómetro con el tapón en el baño a 15° ± 0,10° C y, al cabo de 1 h, se le termina de llenar exactamente hasta la señal de enrase, con agua destilada libre de aire a 15° ± 0,10° C, se extrae, se seca exteriormente y se pesa. Sea G_2 este peso.

6. Cálculo del resultado

El peso específico, se hallará por medio de la fórmula:

$$x = \frac{(100 - h)\,G}{100\,(G + G_1 - G_2) - G \cdot h}$$

En la que:

G_1 y G_2 = Pesos, en gramos, indicados en el *capítulo 5*.

G = Peso, en gramos, de la muestra.

h = Tanto por ciento de humedad higroscópica, de la muestra.

7. Precisión

Deben hacerse dos determinaciones, que, para ser admisibles, no deben diferenciarse en más de 0,01.

Análisis de combustibles sólidos
Determinación del cloro, por el método de Eschka

UNE 32024

Instituto Nacional de Racionalización del Trabajo - Serrano, 150, Madrid (6) - Teléfono 261 70 00 y (9-8-7-6) - Reproducción prohibida

1. Objeto

Esta norma tiene por objeto la determinación del contenido en cloro de los combustibles sólidos, por el método de Eschka.

2. Fundamento del método

El método se funda en la incineración de la muestra en presencia de mezcla Eschka, para eliminar la materia combustible y retener el cloro en forma de cloruros alcalinos solubles. La determinación del cloro total, se lleva a cabo según una modificación del método de valoración de Volhard.

3. Aparatos necesarios

3,1 **Cápsulas.** De porcelana o cuarzo, de 25 ml de capacidad. Pueden también utilizarse crisoles.

3,2 **Placa de cuarzo.** De 6 mm de espesor, para ser colocada en el interior de la mufla y de las medidas precisas para cubrir totalmente su solera.

3,3 **Un horno de mufla.** Capaz de mantener una zona de una temperatura prácticamente uniforme de 775° ± 25° C, con una renovación de atmósfera de cinco cambios de aire por minuto.

4. Reactivos necesarios

4,1 **Mezcla Eschka.** Compuesta por dos partes, en peso, de óxido magnésico, ligero, puro y calcinado, y una parte, en peso, de carbonato sódico (o potásico), anhidro.

4,2 **Disolución tipo de nitrato de plata.** Preparada disolviendo 4,792 g de cristales de nitrato de plata, previamente molidos y secados a 125° C durante 2 h, en una pequeña cantidad de agua destilada, y completando a 1 l. Un mililitro de esta disolución, equivale a 1 mg de cloro.

4,3 **Disolución de tiocianato potásico.** Preparada disolviendo unos 3,5 g del producto en agua destilada y completando a 1 l. Esta disolución se valora con la de nitrato de plata, y se ajusta a su exacta equivalencia.

4,4 **Acido nítrico concentrado (x = 1,42).**

4,5 **Nitrobenceno.**

4,6 **Indicador de alumbre férrico.** En disolución saturada, a la que se añade suficiente ácido nítrico para la desaparición del color pardo.

5. Procedimiento operatorio

Se parte de 1 g de la muestra para análisis (si el contenido en cloro es menor de 0,1 % habrá que emplear 2 g), es decir, secada al aire y molida hasta pasar por el Tamiz 0,20 UNE 7 050, que se coloca en una cápsula que contiene 3 g de reactivo Eschka. Con una pequeña espátula metálica se mezclan íntimamente ambos productos y se cubre el total con otros 2 g del mismo reactivo.

Se coloca la cápsula sobre la placa de cuarzo y se introducen en la mufla a 775° C, manteniendo la temperatura de 775° ± 25° C durante 1 h (si se partió de 2 g de carbón el calentamiento será de 1,5 h). Se saca la cápsula y se la deja enfriar.

El producto incinerado se pasa a un vaso, lavando la cápsula con agua caliente y añadiendo después, cuidadosamente, 20 ml del ácido nítrico concentrado. Se cubre el vaso con un vidrio de reloj, agitando, si es necesario, para ayudar a la disolución.

A través de un papel de filtración rápida, se pasa la disolución a un matraz Erlenmeyer (la filtración no es necesaria generalmente si se utilizan muestras de carbón de 1 g y no hay muchas cenizas). Se lava el papel con 4 porciones de 5 a 10 ml de agua caliente, y se añaden al vaso, con una pipeta, 20 ml de la disolución tipo de nitrato de plata. Protegida de la luz, se deja reposar la disolución durante 15 min, se enfría, si es necesario, y se adicionan 5-10 ml de

Continúa

nitrobenceno. Se agita durante 1 min, se añaden 8-10 gotas del indicador de alumbre férrico y se valora con la disolución de tiocianato potásico. Se alcanza el punto final, cuando la disolución llega a adquirir una tenue coloración rosa anaranjada.

6. Determinación en blanco

Se efectúa una determinación en blanco, incinerando 5 g de reactivo Eschka en la mufla al mismo tiempo que la muestra de carbón. La corrección es necesaria en todas las determinaciones, pues el ensayo en blanco valora, no sólo el cloro de los reactivos, sino también el presente en la atmósfera del laboratorio.

7. Cálculo del resultado

Si G es el peso en gramos del carbón empleado en el ensayo, x el número de mililitros de la disolución de tiocianato potásico, utilizados en la valoración de la plata restante en la determinación con la muestra, e y el número de mililitros de la misma disolución empleados para valorar la plata restante en el ensayo en blanco, el porcentaje de cloro en la muestra de carbón, viene dado por la fórmula:

$$Cl = \frac{0{,}1\ (y - x)}{G}$$

8. Precisión

Los resultados de dos ensayos realizados en el mismo laboratorio no deben diferenciarse en más de 0,02.

9. Normas para consulta

Para los tamices, véase la norma UNE 7 050 - Cedazos y tamices de ensayo.

E N S A Y O S

N F

M 03-002	Détermination de l'humidité
M 03-003	Détermination du taux de cendres des houilles
M 03-004	Détermination de l'indice de matières volatiles du charbon
M 03-005	Détermination du pouvoir calorifique supérieur d'un combustible solide
M 03-008	Dosage du soufre total par la méthode Esckha
M 03-011	Détermination du point de fusibilité des cendres
M 03-012	Détermination des courbes de fusibilité des cendres
M 03-018	Dosage de l'azte par la méthode Kjeldahl
M 03-024	Dosage des differéntes formes de soufre dans le charbon
M 03-032	Dosage du carbone et de l'hydrogène dans les combustibles solides par le méthode a haute température
M 03-032	Détermination de la teneur du charbon en matiéres minérals
M 03-034	Détermination de la capacité de rétention d'humidité des combustibles solides
M 03-036	Dosage du dioxyde de carbone par le méthode gravimétrique
M 03-037	Détermination de l'humidité d'une prisse d'essai pour l'analyse générale d'un combustible solide naturel

Édité par l'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), Tour EUROPE CEDEX 7 92080 PARIS-LA DÉFENSE Tél. (1) 788-11-11.

NORME FRANÇAISE HOMOLOGUÉE	COMBUSTIBLES MINÉRAUX SOLIDES DÉTERMINATION DE L'HUMIDITÉ	NF M 03-002 Septembre 1973

AVANT-PROPOS

Un certain nombre de méthodes relatives à la détermination de l'humidité dans les combustibles solides sont décrites dans les normes françaises. Ces méthodes n'ont pas les mêmes domaines d'application qui sont précisés ci-après.

Pour les combustibles solides naturels :

*— la détermination de l'humidité **en vue de connaître la teneur en eau d'une livraison**, se fait par la méthode décrite dans la présente norme : l'échantillon pour humidité, prélevé en prenant toutes les précautions utiles pour qu'il soit représentatif de la teneur en eau du lot échantillonné, est séché dans une étuve à 105-110 °C. La composition de certains charbons se trouve de ce fait modifiée, et **l'échantillon ayant servi à la détermination ne doit pas être utilisé pour un autre usage.***

*— la détermination de l'humidité d'une prise d'essai de combustible **en vue d'exprimer les résultats des déterminations analytiques** se fait par l'une des méthodes décrites dans la norme NF M 03-037. Le charbon étant hygroscopique, son humidité varie en fonction des modifications de l'état hygrométrique de l'atmosphère et, par conséquent, pour exprimer les résultats d'une détermination par rapport au combustible sec, on doit déterminer l'humidité de l'échantillon pour essai chaque fois que l'on pèse des prises d'essai destinées à une détermination analytique, telle que matières volatiles, pouvoir calorifique, carbone, hydrogène, etc. (Si toutes les prises d'essai sont pesées à peu près au même moment et si on procède sans délais aux différentes analyses, une seule détermination en double de l'humidité peut toutefois suffire).*

Pour le coke, la situation est très semblable :

— la détermination de l'humidité en vue de connaître la teneur en eau d'une livraison se fait suivant la norme NF M 03-028,

— la détermination de l'humidité d'une prise d'essai pour l'analyse générale du coke se fait suivant la norme NF M 03-029.

A la date d'homologation de la présente norme, celle-ci n'est pas en concordance technique avec la recommandation ISO R 589 *« Détermination de l'humidité totale de la houille ». Cette dernière, outre la méthode par séchage à l'étuve, prévoit deux autres techniques qui n'ont pas été retenues dans la présente norme. De plus, l'échantillon soumis à l'essai peut avoir été soumis à un stade antérieur de sa préparation, à un séchage à l'air qui est exclu par la présente norme.*

Homologuée par arrêté du 15-9-73 J.O. du 18-9-73	La présente norme remplace la norme de même indice homologuée le 15 avril 1937	© AFNOR 1973 Droits de reproduction et de traduction réservés pour tous pays.

29481. Hemmerlé, Petit et Cie. 10-73. NF M 03-002 · 1er TIRAGE 9-73

Solid mineral fuels, determination of moisture content

Feste Brennstoffe ; Bestimmung des Wassergehaltes

1. OBJET

La présente norme décrit une méthode de détermination de l'humidité d'un échantillon de combustible solide naturel en vue de connaître la teneur en eau d'une livraison.

La présente méthode ne s'applique pas aux combustibles manufacturés (coke, charbon de bois, agglomérés à base de bois et de charbon de bois), ni à la tourbe.

2. PRINCIPE

Séchage à 105 °C-110 °C d'une prise d'essai, jusqu'à masse constante dans une étuve à air chaud. Calcul de l'humidité à partir de la perte de masse par rapport à la masse initiale.

3. APPAREILLAGE

Plateaux rectangulaires résistant à la corrosion et à la chaleur (par exemple en acier inoxydable, en acier étamé, en aluminium ou en tôle galvanisée) de 400 à 500 cm^2 de surface avec rebord de 2 à 3 cm.

Balance permettant de peser à 0,5 g près.

Etuve à air permettant de disposer d'une zone de température sensiblement uniforme de l'ordre de 105 °C-110 °C et dont le rythme de renouvellement de l'atmosphère soit de l'ordre de 3 à 5 fois par heure.

4. ÉCHANTILLONNAGE ET TRAITEMENT DE LA PRISE D'ESSAI

Effectuer l'échantillonnage en suivant les prescriptions de la norme NF M 01-001 «Méthodes d'échantillonnage des houilles et lignites durs » et du Fascicule de documentation NF M 01-004 « traitement de l'échantillon ».

La prise d'essai, d'environ 500 g, est constituée par la totalité de l'échantillon pour humidité qui résulte de l'échantillonnage. La granulométrie de cet échantillon est au plus égale à 20 mm, et le plus souvent (voir NF M 01-004) égale ou inférieure à 10 mm. La préparation de l'échantillon pour humidité doit être effectuée sans perdre de temps et en veillant de ne pas perdre d'humidité.

Si la détermination est effectuée au voisinage immédiat des lieux du prélèvement, la prise d'essai est déposée directement sur le plateau qui servira à la détermination.

Si la détermination n'est pas effectuée sur les lieux du prélèvement, la prise d'essai sera transportée dans un récipient étanche. Toutes les précautions nécessaires devront être prises pour éviter les pertes ou gains d'humidité.

5. MODE OPÉRATOIRE

Le mode opératoire décrit une méthode de détermination, en opérant par simple pesée mais si nécessaire, il est possible d'opérer par double pesée.

5.1 La détermination est effectuée sur les lieux du prélèvement

Peser à 0,5 g près, un plateau vide, propre et sec.
Etaler uniformément la prise d'essai sur celui-ci et peser aussitôt à 0,5 g près.

Placer le plateau dans l'étuve et chauffer à 105-110 °C pendant au moins 1 h. Effectuer une première pesée (*) à 0,5 g près.

Replacer le plateau de l'étuve et chauffer pendant 30 mn. Effectuer une nouvelle pesée (*) à 0,5 g près.

Répéter cette dernière série d'opérations jusqu'à ce que deux pesées successives ne diffèrent pas de plus de 1 g.

5.2 **La détermination n'est pas effectuée sur les lieux du prélèvement.**

Procéder comme au paragraphe 5.1 en prenant les précautions suivantes :

Après avoir versé la prise d'essai dans le plateau, si l'humidité est telle que de l'eau adhère aux parois du récipient contenant la prise d'essai, peser le récipient en même temps que celle-ci. Ensuite, sécher le récipient à l'étuve en même temps que la prise d'essai, récupérer les parcelles de prise d'essai qui auraient pu adhérer aux parois et les transvaser sur le plateau.

Peser à 0,5 g près le récipient sec.

6. EXPRESSION DES RÉSULTATS

6.1 La détermination a été effectuée sur les lieux du prélèvement, ou le récipient contenant l'échantillon n'était pas humide, soient :

m_1 la masse, en grammes, du plateau propre et sec
m_2 la masse, en grammes, du plateau et de la prise d'essai avant chauffage
m_3 la masse, en grammes, du plateau et de la prise d'essai après chauffage

L'humidité du combustible, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par l'expression :

$$\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} 100$$

exprimer le résultat à 0,1 % près.

6.2 Le récipient contenant l'échantillon était humide, soient :

m_1 la masse, en grammes, du plateau propre et sec
m_2 la masse, en grammes, du plateau, de la prise d'essai et du récipient avant chauffage
m_3 la masse, en grammes, du plateau et de la prise d'essai après chauffage
m_4 la masse, en grammes, du récipient propre et sec

L'humidité du combustible, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par l'expression :

$$\frac{m_2 - m_3 - m_4}{m_2 - m_1 - m_4} 100$$

exprimer le résultat à 0,1 % près.

7. PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai, doit, outre les résultats, mentionner la méthode utilisée (référence à la présente norme), toutes les conditions de l'essai et tous les détails opératoires non prévus dans la norme ou facultatifs ainsi que tous les incidents susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

(*) Avant d'effectuer une pesée, il convient de laisser refroidir légèrement le plateau, mais celui-ci doit tout de même être encore chaud pour éviter l'absorption d'humidité pendant le refroidissement.

ÉDITÉE PAR L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), 23, rue Notre-Dame-des-Victoires, PARIS-2e. Tél. Cen. 95-80. Bureau de vente : 19, rue du 4-Septembre, PARIS-2e. Tél. Ric. 60-55.

NORME FRANÇAISE	COMBUSTIBLES SOLIDES **DÉTERMINATION DU TAUX DE CENDRES DES HOUILLES (*)**	**NF M 03-003** Juillet 1962

I. — INTRODUCTION

Lorsque le charbon est incinéré totalement, les cendres constituant le résidu de l'opération, diffèrent de la matière minérale présente à l'origine dans le charbon et en représentent une fraction plus petite. Cela provient du fait que, pendant l'incinération, il se produit des réactions diverses, telles que perte d'eau de constitution de la matière schisteuse, perte d'anhydride carbonique des carbonates, conversion en oxyde de fer des pyrites de fer par oxydation, fixation des oxydes de soufre par des bases. La détermination des cendres de la houille se fait donc nécessairement sur une base empirique, puisque les conditions dans lesquelles est effectuée l'incinération déterminent dans quelle mesure ces réactions se produisent. Il est essentiel par conséquent de suivre strictement le mode opératoire prescrit si l'on veut obtenir des résultats reproductibles.

II. — OBJET DE LA NORME

La présente norme a pour objet de donner une méthode de détermination du taux de cendres dans les houilles.

III. — PRINCIPE

La houille est incinérée dans l'air, la température étant portée d'abord en trente minutes de la température ambiante à 500 °C pour éviter la combinaison ultérieure du soufre et des bases alcalino-terreuses, puis en trente à soixante minutes de 500 °C à 815 °C, cette dernière température étant maintenue jusqu'à masse constante du résidu obtenu.

IV. — APPAREILLAGE

Balance permettant d'apprécier 0,1 mg.

Four à moufle, permettant d'obtenir une zone de température pratiquement uniforme de 500 °C après trente minutes de chauffe en partant de la température ambiante, puis de porter cette température à 815 °C ± 10 °C en trente à soixante minutes, et de maintenir cette dernière température constante. L'aération est telle que l'atmosphère du four soit oxydante.

(*) Cette norme est techniquement équivalente à la Recommandation ISO/R 158.

Homologuée le 31 juillet 1962 J. O. du 24-10-62	La présente norme annule et remplace la norme de même indice, homologuée en juin 1945.	

3429. Hemmerlé, Petit et Cie. 10-62.

Reproduction interdite.

NORME FRANÇAISE HOMOLOGUÉE	COMBUSTIBLES MINÉRAUX SOLIDES DÉTERMINATION DE L'INDICE DE MATIÈRES VOLATILES DU CHARBON	NF M 03-004 Juillet 1974

Editée par l'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR) - Tour EUROPE CEDEX 7 92080 PARIS LA DEFENSE - Tél. (1) 788-11-11

AVANT-PROPOS

On entend par "matières volatiles" d'un combustible solide, les produits dégagés par pyrolyse et distillation de ce combustible dans des conditions déterminées et conventionnelles, faisant l'objet de la présente norme.

Les "matières volatiles" ne préexistent pas, pour la plupart, dans le combustible essayé, mais prennent naissance lors de sa pyrolyse, leur composition et leur quantité dépendant essentiellement des conditions opératoires. Il est donc impropre d'employer l'expression "teneur en matières volatiles"

On a, en conséquence, adopté le terme "indice de matières volatiles" qui désigne, par définition, le pourcentage de la perte de masse du combustible soumis à l'essai conventionnel décrit ci-après.

Cet essai a été étudié essentiellement en vue de la classification des charbons d'après leur nature (voir NF M 10-001*). Mais il peut être exécuté pour s'assurer qu'un lot de charbon répond bien à une spécification commerciale portant une clause relative aux matières volatiles.*

A la date d'homologation de la présente norme, celle-ci présente une concordance technique absolue avec ce qui a trait à la détermination du taux de matières volatiles dans la houille dans la Recommandation ISO R 562 — 1967 *"Détermination du taux des matières volatiles dans la houille et dans le coke".*

1. OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente norme a pour objet de décrire une méthode permettant de déterminer un indice de matières volatiles d'un échantillon de charbon. Elle ne s'applique ni aux cokes, ni aux charbons bruns et lignites.

2. DÉFINITION

"L'indice de matières volatiles" est la perte de masse exprimée en pourcentage obtenue après pyrolyse du charbon chauffé à l'abri de l'air dans des conditions normalisées, abstraction faite de la perte de masse due à l'évaporation de l'eau et à la transformation des matières minérales.

3. PRINCIPE

Chauffage d'un échantillon de charbon jusqu'à 900° C à l'abri de l'air pendant 7 mn. Expression de l'indice de matières volatiles en pourcentage en masse à partir de la perte de masse de la prise d'essai, après avoir retranché la perte due à l'évaporation de l'eau et éventuellement à la décomposition des matières minérales.

Homologuée par arrêté du 25-6-74 J.O. du 4-7-74

La présente norme remplace la norme de même indice homologuée en octobre 1967 et annulée en décembre 1972

© AFNOR 1974
Droits de reproduction et de traduction réservés pour tous pays

Solid mineral fuels: determination of the index of volatile matter of coal
Feste mineralische Brennstoffe; Bestimmung des Gehaltes an Flüchtigen Bestandteilen von Kohlen

4. RÉACTIF

Déshydratant frais ou fraîchement régénéré. Le gel de silice, l'alumine activée, et le sulfate de calcium anhydre sont des déshydratants convenables.

5. APPAREILLAGE

5.1. **Four chauffé à l'électricité** permettant de réaliser la loi de chauffage spécifiée au chapitre 7 dans lequel on peut maintenir une zone à une température de 900 °C ± 10 °C.

Cet emplacement doit être employé pour tous les essais (*).

Ce four peut être du type à extrémité fermée ou au contraire, comporter à l'arrière une évacuation des fumées.

En règle générale, le four sera étudié spécialement soit pour recevoir individuellement un seul creuset et son support, soit pour faire des déterminations multiples à l'aide de plusieurs creusets sur un même support.

Une oxydation de la matière combustible, et surtout du résidu de la pyrolyse peut se produire (combustion) dans la mesure où celui-ci est facilement oxydable ; la perte de masse en résultant serait alors comptée comme matières volatiles. L'atmosphère régnant autour du ou des creusets doit donc être suffisamment réductrice pour éviter toute combustion.

5.2. **Pyromètre**

Il est constitué d'un thermocouple à soudure nue, dont les conducteurs ont au plus 1 mm de diamètre. La soudure est introduite entre la base du creuset sur son support et la sole du four. Si le support porte plus d'un creuset, on vérifie la température sous chaque creuset de cette même façon. On peut éventuellement installer en permanence un thermocouple à gaine dans le four, la soudure de ce thermocouple étant aussi proche que possible du centre de la zone de température uniforme ; dans ce cas, on doit comparer fréquemment les températures indiquées par ce thermocouple avec celles du thermocouple à soudure nue, celui-ci n'étant alors mis en place qu'au moment du besoin (**).

5.3. **Creuset et couvercle**

Creuset cylindrique muni d'un couvercle ajusté, soit en silice fondue soit en d'autres matières céramiques ou en platine mat, sous réserve que ces dernières donnent le même résultat que lorsqu'on emploie la silice. Le creuset et son couvercle doivent avoir à peu près les dimensions indiquées par les figures 1 A et 1 B. Le creuset de la figure 1 A convient lorsqu'on fait une seule détermination à la fois, et celui de la figure 1 B lorsqu'on effectue plusieurs déterminations (***). La mise en place du couvercle sur le creuset est importante pour la détermination ; il faut choisir un couvercle s'adaptant au creuset de façon telle que le jeu horizontal entre ces deux pièces ne dépasse pas 0,5 mm. Après ce choix, on doit meuler le creuset et le couvercle l'un contre l'autre pour obtenir une surface lisse, après quoi on les repère par une marque commune.

5.4. **Support**

Il doit permettre de respecter la loi de chauffage spécifiée au chapitre 7. A titre d'exemple, il peut être constitué comme suit :

— pour une seule détermination : une bague de matière réfractaire conforme à la figure 2, avec deux disques en amiante de 25 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur reposant sur les prolongements intérieurs de ses montants ; ou

— pour les déterminations multiples : un support en acier résistant à la chaleur, ayant des dimensions convenables.

5.5. **Balance** permettant de peser à 0,1 mg près.

(*) On doit réaliser aussi exactement que possible la température de 900 °C, et la tolérance de ± 10 °C est indiquée pour tenir compte des erreurs inhérentes aux mesures de la température et de la non uniformité de la distribution des températures.

(**) la relation température-force électromotrice d'une soudure maintenue à température élevée varie progressivement avec le temps.

(***) avec certains charbons gonflant fortement, des creusets plus grands peuvent être employés ; ceux-ci peuvent atteindre une hauteur de 45 mm sans altérer l'indice de matières volatiles indiquées, sous réserve que la vitesse spécifiée de rétablissement de la température soit maintenue.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Les matières minérales contenues dans l'échantillon soumis à l'essai peuvent, pendant la pyrolyse, dégager du dioxyde de carbone, si elles sont carbonnatées, ou encore de l'eau de cristallisation, qui sont alors comptés comme matières volatiles. Dans le cas où la détermination est faite en vue de classer un charbon selon la norme **NF M 10-001**, il est nécessaire d'opérer sur un produit dont le taux de cendres soit inférieur à 10 % (*m/m*). Le cas échéant, ce taux de cendres peut être abaissé, par exemple par déminéralisation ou lavage. Lorsque, par contre, la détermination est effectuée dans un autre but, l'échantillon est pris tel quel.

Avant d'effectuer la détermination, bien homogénéiser pendant une minute au moins, de préférence par moyen mécanique, l'échantillon de charbon "sec à l'air" broyé pour passer au travers du tamis de 200 μm d'ouverture de maille.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Loi de chauffage

Le four doit être conçu de telle sorte que la température étant de 900 °C une température minimale de 885 °C se rétablisse trois à quatre minutes après l'introduction d'un support froid du (ou des) creuset (s), la température étant mesurée avec un thermocouple à soudure nue, placé entre le creuset et la sole du four.

7.2. Etalonnage

Ajuster la température de la zone du four qui contient le support et un ou plusieurs creusets vides jusqu'à 900 °C ± 10 °C d'après le thermocouple nu placé correctement (*) ou jusqu'à la température équivalente d'après le thermocouple à gaine.

Retirer le support et le ou les creusets vides, et fermer la porte du four pour rétablir l'équilibre de la température.

7.3. Essai proprement dit

Introduire dans le four porté à 900 °C ± 10 °C soit le creuset vide fermé du type de la figure 1 A, soit le nombre de creusets vides fermés (figure 1 B) nécessaires pour garnir complètement le support. Au bout de sept minutes exactement, sortir du four, support et creuset (s), refroidir les (ou le) creusets, tout d'abord sur une plaque métallique pendant environ une minute, puis dans un dessiccateur placé à côté de la balance (**). Peser chaque creuset vide avec son couvercle, et introduire dans chaque creuset de 1,00 g à 1,01 g d'échantillon pesé à 1 mg près.

Remettre en place le couvercle, et frapper légèrement le creuset sur une surface dure et propre jusqu'à ce que l'échantillon forme une couche d'épaisseur uniforme sur le fond du creuset. Placer le ou les creusets chargés sur le support (***), introduire le tout dans le four à moufle et le laisser pendant exactement sept minutes. Retirer, refroidir et peser le ou les creusets de la même façon que pour le ou les creusets vides.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Soient :

m_1, masse, en grammes, du creuset vide et de son couvercle

m_2, masse, en grammes, du creuset, du couvercle et de l'échantillon avant chauffage

m_3, masse, en grammes, du creuset, de son couvercle et de son contenu après chauffage

(*) Placer le thermocouple de telle façon que la loi de chauffage donnée ci-dessus soit respectée (voir chapitre 5).

(**) un traitement rigoureusement identique du creuset avant et après le dosage réduit l'effet de toute trace d'eau éventuellement absorbée à la surface tandis qu'un refroidissement rapide du creuset réduit l'absorption d'humidité par le résidu de la calcination.

(***) si l'on effectue des dosages multiples, toute place vacante du support doit être occupée par un creuset vide.

h, humidité, en pourcentage, en masse, de l'échantillon analysé (*)

A, taux des cendres, en pourcentage, en masse, de l'échantillon analysé (*)

B, teneur en dioxyde de carbone, en pourcentage en masse, de l'échantillon analysé (*)

L'indice de matières volatiles, en pourcentage en masse, de l'échantillon sec à l'air est égal à :

$$U = \frac{100\,(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} - h$$

L'indice de matières volatiles, en pourcentage en masse, de l'échantillon sec est égal à :

$$U' = \frac{100\,U}{100 - h}$$

L'indice de matières volatiles, de l'échantillon sec exempt de cendres est égal à :

$$V = \frac{100\,U}{100 - (h + A)}$$

ou s'il convient de tenir compte de la perte en dioxyde de carbone :

$$V\,(\text{corrigé}) = \frac{100\,(U - B)}{100 - (h + A)}$$

Le résultat (de préférence la moyenne de deux déterminations, voir chapitre 9 ci-dessous) doit être exprimée à 0,1 % près.

9. FIDÉLITÉ DE LA MÉTHODE

RÉPÉTABILITÉ

Les résultats de deux déterminations, effectuées de manière indépendante dans un même laboratoire par la même personne, utilisant le même appareillage, sur deux portions représentatives prélevées sur le même échantillon après le stade final de la réduction, ne doivent pas différer de plus de la valeur citée ci-après.

REPRODUCTIBILITÉ

Les moyennes des résultats de deux déterminations effectuées dans deux laboratoires différents sur des portions représentatives prélevées sur le même échantillon après le stade final de la réduction ne doivent pas différer de plus de la valeur citée ci-après.

Échantillon	Différences maximales en plus ou en moins acceptables entre résultats obtenus exprimés en pourcentage	
	Répétabilité	Reproductibilité
Charbon à indice de matières volatiles inférieur à 10 %	0,3	0,5
Charbon à indice de matières volatiles supérieur ou au moins égal à 10 %	3 % du résultat moyen	0,5 ou 4 % du résultat moyen, la plus élevée de ces valeurs étant choisie

10. PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Mentionner au procès-verbal l'humidité et le taux de cendres du combustible solide, le résultat obtenu, toutes les conditions de l'essai et tous les détails opératoires non prévus dans la norme ou facultatifs ainsi que tous les incidents éventuels susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

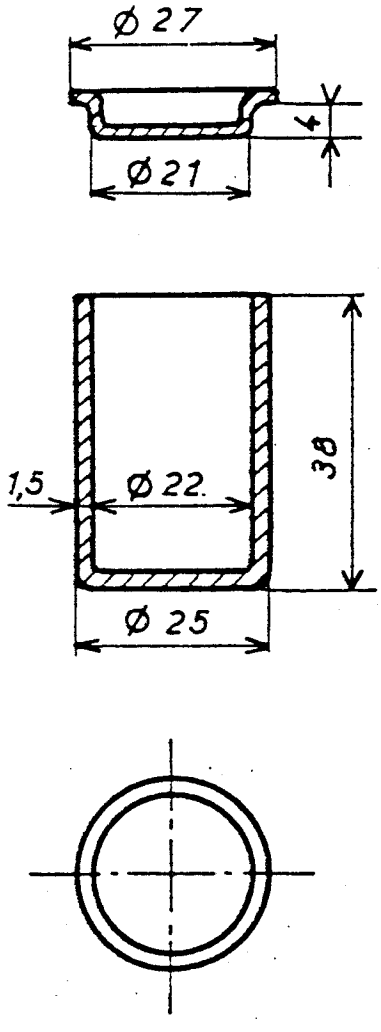
(*) Employer les méthodes d'analyse suivantes :

normes : NF M 03-037 : détermination de l'humidité d'une prise d'essai pour l'analyse générale d'un combustible solide naturel (méthodes volumétrique et gravimétrique)

NF M 03-003 : détermination du taux de cendres des houilles

NF M 03-036 : combustibles minéraux solides — Dosage du dioxyde de carbone par le méthode gravimétrique.

Dimensions en millimètres



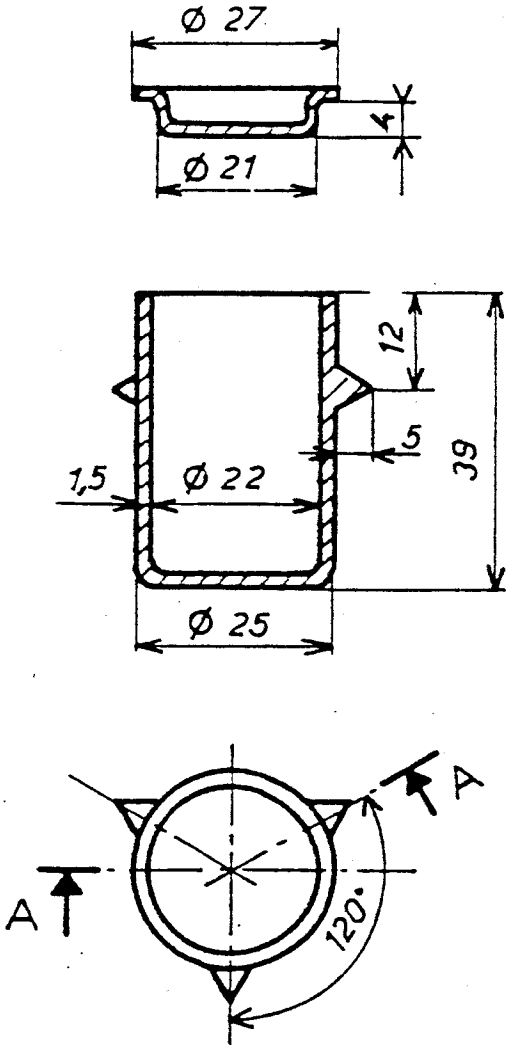


Figure 1 — Creuset et couvercle

Figure 1 A
pour une détermination unique

Figure 1 B
pour des déterminations multiples

Dimensions en millimètres

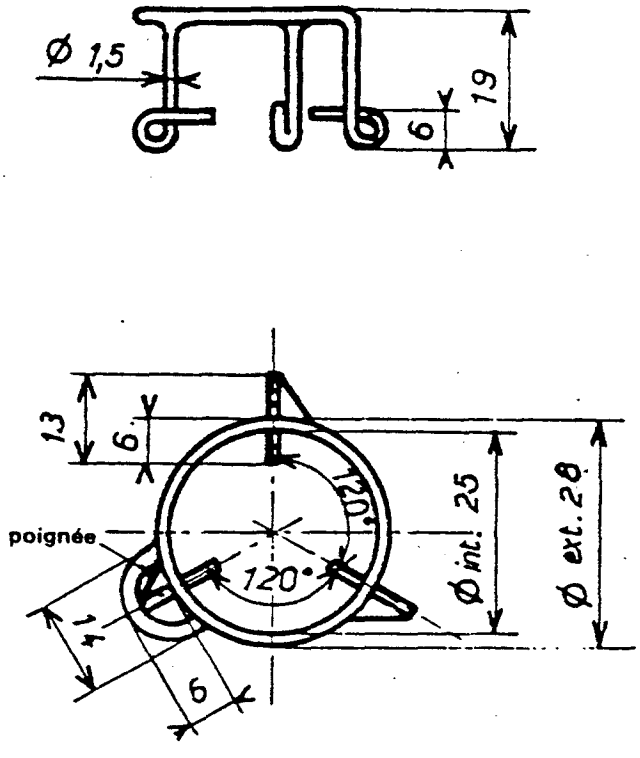


Figure 2 — Support pour un seul creuset

NORME FRANÇAISE

HOMOLOGUÉE

COMBUSTIBLES SOLIDES

DÉTERMINATION DU POUVOIR CALORIFIQUE SUPÉRIEUR D'UN COMBUSTIBLE SOLIDE

NF M 03-005

Mars 1977

Editée par L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR) — Tour EUROPE CEDEX 7 92080 PARIS LA DÉFENSE — Tél. (1) 788-11-11

AVANT-PROPOS

À la date d'homologation de la présente norme, celle-ci est en concordance technique avec la Recommandation ISO R 1928, *qui traite du même sujet.*

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente norme a pour objet de décrire une méthode permettant de déterminer le pouvoir calorifique supérieur à volume constant des houilles. Elle donne également une méthode de calcul du pouvoir calorifique inférieur.

Elle s'applique à tous les combustibles solides.

2 DÉFINITIONS

2.1 Le pouvoir calorifique supérieur est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète de l'unité de masse du combustible, l'eau produite étant entièrement condensée et les autres produits de la combustion ramenés à la température initiale fixée à 25 °C.

2.2 Le pouvoir calorifique inférieur (*) est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète de l'unité de masse du combustible, l'eau demeurant à l'état de vapeur et les autres produits de la combustion étant ramenés à la température initiale fixée à 25 °C. Il est plus directement utilisable dans les conditions normales de combustion.

2.3 Les pouvoirs calorifiques supérieur et inférieur d'un combustible solide s'expriment en joules par gramme.

3 PRINCIPE

Une prise d'essai, de masse déterminée, est brûlée dans des conditions normalisées, en présence d'oxygène dans une bombe calorimétrique. Le pouvoir calorifique supérieur déterminé dans ces conditions c'est-à-dire à volume constant, se calcule à partir de l'élévation de température constatée, compte tenu des réactions chimiques secondaires et éventuellement des pertes thermiques.

Pour les combustibles solides, ce pouvoir calorifique ne diffère pas sensiblement du pouvoir calorifique supérieur à pression constante.

(*) *On ne distingue pas le pouvoir calorifique inférieur à volume constant du pouvoir calorifique inférieur à pression constante, la différence étant inférieure à* 42 joules *ce qui est faible par rapport à la précision de la méthode.*

Homologuée par arrêté du 1977-03-03 J.O. du 1977-03-23

La présente norme remplace la norme de même indice, homologuée le 3 octobre 1967

© AFNOR 1977
Droits de reproduction et de traduction réservés pour tous pays.

Solid fuels — Determination of gross calorific value of a solid fuel

Feste Brennstoffe — Bestimmung des Brennwertes einer fester Brennstoff

4 RÉACTIFS

1. Eau distillée ou déminéralisée.
2. Oxygène sous pression, exempt de tout produit combustible. L'oxygène du commerce peut être utilisé. L'oxygène préparé par électrolyse risque de renfermer un faible pourcentage d'hydrogène qui le rende impropre à l'emploi.
3. Solution titrée d'hydroxyde de baryum ($Ba(OH)_2$) 0,1 *N*.
4. Solution titrée de carbonate de sodium (Na_2CO_3) 0,1 *N*.
5. Solution titrée d'acide chlorhydrique (HCl) 0,1 *N*.
6. Acide benzoïque « étalon pour calorimétrie ».

5 APPAREILLAGE

L'appareillage est décrit en annexe (page 6), il comprend essentiellement :

1. Calorimètre.
2. Bombe calorimétrique.
3. Thermomètre.
4. Coupelles en platine ou en silice.
5. Chronomètre.
6. Fil d'allumage en platine ou en nickel-chrome et fil de coton non mercerisé.
7. Source de courant électrique.
8. Manomètre et robinet à pointeau.
9. Presse à pastiller.
10. Vibreur.
11. Balance.

6 PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Avant d'effectuer la détermination, bien homogénéiser pendant une minute au moins, de préférence par moyen mécanique, l'échantillon de charbon « sec à l'air », broyé pour passer au tamis de 0,2 mm d'ouverture de mailles.

7 MODE OPÉRATOIRE

Effectuer la détermination dans une salle à température sensiblement constante et en particulier à l'abri des courants d'air et des rayons solaires.

Relier les deux bornes de la bombe par un fragment de fil d'allumage sur lequel est enroulée l'une des extrémités d'un fil de coton. (La même longueur de fil de coton non mercerisé est utilisée pour chaque détermination et pour la détermination de la capacité calorifique effective du système).

Introduire dans la bombe 1 ml d'eau distillée ou déminéralisée.

Peser à 0,1 mg près dans la coupelle (*) une masse de charbon permettant d'obtenir une élévation de température de 2,5 °C à 3,5 °C ce qui correspond, avec un appareillage dont la capacité calorifique effective est de 10 500 J/°C à un dégagement de chaleur de l'ordre de 31 500 J (**).

Appliquer de légers chocs sur la coupelle pour niveler le combustible, mettre en place celle-ci sur son support et disposer l'autre extrémité du fil de coton, de telle sorte qu'elle soit en contact avec le combustible.

Ajuster le couvercle et le visser sur le corps de la bombe. Relier la bombe à la bouteille d'oxygène, puis ouvrir avec précaution le robinet de la bouteille et charger la bombe jusqu'à une pression de 25 bar sans retirer l'air qui s'y trouvait (***).

Introduire dans le vase calorimétrique une quantité d'eau distillée ou déminéralisée suffisante pour submerger la face supérieure du couvercle de la bombe. Cette quantité doit être la même, à 1 g près, que celle utilisée au cours de l'étalonnage pour la détermination de la capacité calorifique effective. Peser cette eau. Soit *E'* la masse trouvée. S'assurer que la bombe ne fuit pas (absence de bulles d'oxygène).

(*) *Sur le fond et les parois de la coupelle, une couche* (2 à 4 mm) *de kaolin calciné ou d'alumine évite les phénomènes de déflagration et aussi de rupture de la coupelle (lorsque celle-ci est en silice ou en matière réfractaire) qui se produisent en son absence, dans le cas de certains charbons flambants.*

(**) *Dans le cas de certains combustibles très cendreux, il est indiqué, pour obtenir une combustion complète, d'ajouter une masse déterminée d'acide benzoïque ou d'un charbon peu cendreux de pouvoir calorifique connu.*

(***) *On peut aller jusqu'à* 30 bar *pour les combustibles brûlant mal (anthracites).*

La détermination diffère suivant que la jaquette utilisée est isothermique ou adiabatique.

Dans le cas d'un calorimètre à jaquette isothermique, la température de l'eau du calorimètre, doit être inférieure de 1 °C à 1,5 °C à la température de l'eau de la jaquette, laquelle doit différer de la température ambiante de 0,5 °C au maximum.

Dans le cas d'un calorimètre à jaquette adiabatique, la température de l'eau de la jaquette doit être inférieure à la température ambiante de 1 °C à 1,5 °C.

Placer la bombe dans le vase calorimétrique, celui-ci dans la jaquette, ajuster le thermomètre, établir les connexions et mettre en marche l'agitateur.

Une détermination de l'humidité est effectuée simultanément, en utilisant une des méthode décrites dans la norme **NF M 03**-037.

7.1 JAQUETTE ISOTHERMIQUE

Cinq minutes après la mise en marche de l'agitateur, repérer les températures pendant les trois périodes suivantes :

— **Période préliminaire**, généralement fixée à cinq minutes, pendant laquelle la température est notée de minute en minute, de manière à déterminer la loi de variation avant l'inflammation.

— **Période principale**. Elle débute à la fin de la cinquième minute. À ce moment, lire la température : c'est la température initiale. Immédiatement après cette lecture, fermer le circuit électrique pour provoquer l'inflammation et continuer à noter les températures de trente en trente secondes. Lorsque la montée de la colonne de mercure ralentit, l'observer de façon continue en appliquant sans cesse, à défaut de vibreur, de petits chocs sur le thermomètre, au niveau du sommet de la colonne de mercure.

Noter :

— l'instant où cette dernière cesse visiblement de monter ;
— la température maximale ;
— l'instant auquel commence la descente perceptible de la colonne de mercure.

— **La période finale** commence à partir de ce moment. Faire de nouveau des observations de minute en minute pour déterminer la loi de refroidissement du calorimètre, jusqu'à ce que la variation de température soit linéaire pendant au moins cinq minutes.

7.2 JAQUETTE ADIABATIQUE

Régler la température de la jaquette afin qu'elle soit égale ou légèrement inférieure à celle du vase calorimétrique et attendre cinq minutes pour obtenir l'équilibre. Ajuster la température de la jaquette de manière qu'elle soit égale à ± 0,01 °C près à celle du vase calorimétrique et attendre trois minutes. Noter la température initiale et fermer le circuit électrique pour provoquer l'inflammation.

Pendant la montée rapide en température de l'eau du vase calorimétrique la température de l'eau de la jaquette doit être aussi égale que possible à celle du vase calorimétrique ; elles seront égales à ± 0,01 °C près lorsque l'on approchera du maximum de température. Observer la température du vase calorimétrique toutes les minutes jusqu'à ce que trois lectures successives soient identiques. Noter cette température comme température maximale.

NOTE : Les observations thermométriques et calorimétriques seront lues à 0,002 °C au moyen d'un dispositif donnant cette précision. La lecture doit se faire après avoir, chaque fois, à défaut de vibreur, frappé légèrement sur le thermomètre au niveau du sommet de la colonne de mercure.

Retirer la bombe du calorimètre, la laisser reposer pendant 10 min, réduire lentement la pression ; ouvrir la bombe. Vérifier si la combustion est complète, c'est-à-dire, s'il n'y a pas de dépôt de suie à l'intérieur de la bombe ou des traces de carbone résiduel sur les parois de la coupelle. Enfin, rincer soigneusement l'intérieur de la bombe et du couvercle avec un peu d'eau distillée et verser cette eau de rinçage en même temps que celle qui avait été mise primitivement au fond de la bombe, dans un vase à filtration de 400 ml en vue du dosage des acides qui se sont formés au cours de la combustion.

NOTE : Si la combustion n'est pas complète, recommencer l'essai.

8 EXPRESSION DES RÉSULTATS

Corriger toutes les températures relevées en fonction du certificat d'étalonnage du thermomètre et en tenant compte de la partie émergente de la tige thermométrique.

CORRECTIF 1

CORRECTION NÉCESSITÉE PAR LA FORMATION D'ACIDES (*a*)

1 — Sans séparation des acides

Titrer le mélange des deux acides avec du carbonate de sodium 0,1 *N*. Compter 12,56 Joules par millilitre de solution de carbonate de sodium 0,1 *N*.

2 — Avec séparation des acides nitrique et sulfurique

Pour titrer ces acides dans l'eau de la bombe, opérer par exemple de la façon suivante (après filtration éventuelle).

a) Doser la totalité des acides à l'hydroxyde de baryum après élimination du dioxyde de carbone.

Dans ce but diluer à 100 ml, faire bouillir pour éliminer le CO_2 et titrer le liquide encore chaud par de l'hydroxyde de baryum 0,1 *N* en présence de phénolphtaléine. Soit *p* ml d'hydroxyde de baryum utilisés.

b) Précipiter les ions baryum correspondant à l'acide nitrique par du carbonate de sodium, titrer l'excès de carbonate en retour à l'acide chlorhydrique.

Dans ce but ajouter 20 ml de carbonate de sodium 0,1 *N*, chauffer, filtrer, laver le précipité. Titrer les filtrats refroidis par de l'acide chlorhydrique 0,1 *N* en utilisant le méthyl orange come indicateur. Soit *q* ml d'acide utilisés.

(20 — *q*) ml correspondent à de l'acide nitrique

p — (20 — *q*) ml correspondent à de l'acide sulfurique.

Compter pour l'acide nitrique 5,99 Joules par millilitre de solution de carbonate de sodium 0,1 *N* et pour l'acide sulfurique 15,07 Joules par millilitre de solution de carbonate de sodium 0,1 *N*.

CORRECTIF 2

CORRECTION NÉCESSITÉE PAR LA CHALEUR DE COMBUSTION DU FIL D'ALLUMAGE (*b*)

La correction relative à la cellulose (fil de coton) est calculée à raison de 17 500 J/g de produit anhydre, celle du fil de nickel-chrome à raison de 1 400 J/g.

CORRECTIF 3

(pour les jaquettes isothermiques)

CORRECTION DE TEMPÉRATURE NÉCESSITÉE PAR L'ÉCHANGE DE CHALEUR AVEC L'EXTÉRIEUR (*)

Elle est donnée par la formule approchée suivante :

$$c \text{ (en °C)} = (n - n')\,\Delta_2 - n'\,\Delta_1$$

dans laquelle :

- n = temps écoulé en minutes et fractions de minute depuis le commencement de la période principale jusqu'au moment du maximum de température, cet instant étant déterminé en faisant la moyenne des temps auxquels la température cesse de monter et commence à baisser ;
- n' = temps écoulé en minutes ou fractions de minute depuis le début de la période principale jusqu'à l'instant où l'élévation de la température est égale aux 6/10 de l'écart total de température ($t_m - t_i$) dont la signification est donnée ci-après. Cet instant étant calculé par interpolation entre les deux lectures de température les plus voisines ;
- Δ_2 = baisse moyenne de température par minute de la période finale ;
- Δ_1 = hausse moyenne de température par minute de la période préliminaire ; cette variation correspond normalement à un échauffement du calorimètre.

(*) *Celle-ci est nulle si l'on utilise la jaquette adiabatique.*

Le pouvoir calorifique supérieur à volume constant P_v de l'échantillon est donné par la formule suivante en joules par gramme.

$$P_v = \frac{(4{,}18\,E) \times (t_m - t_i + c) - (a + b)}{M}$$

Le pouvoir calorifique supérieur à volume constant sur sec est obtenu en multipliant

$$P_v \text{ par } \frac{100}{100 - h_1}$$

dans laquelle :

E = équivalent en eau du calorimètre, de la bombe, de leurs accessoires et de l'eau introduite dans la bombe (*) ;

t_i = température initiale en degrés Celsius ;

t_m = température maximale en degrés Celsius ;

a = correction nécessitée par la formation d'acides ;

b = correction nécessitée par la chaleur de combustion du fil d'allumage ;

c = correction de température nécessitée par l'échange de chaleur avec l'extérieur. Celle-ci est nulle si on utilise la jaquette adiabatique ;

M = masse de la prise d'essai en grammes ;

h_1 = humidité de l'échantillon sec à l'air en pourcentage.

9 POUVOIR CALORIFIQUE INFÉRIEUR

Le pouvoir calorifique inférieur I_v sur sec à l'air se calcule par convention par la formule suivante :

$$I_v = P_v - 6h_2$$

h_2 étant la teneur en eau en pourcentage du combustible (eau préexistante dans ce combustible et eau formée par combustion de l'hydrogène).

10 FIDÉLITÉ DE LA MÉTHODE

L'écart entre deux résultats ne doit pas être supérieur à :

RÉPÉTABILITÉ	REPRODUCTIBILITÉ
125	250
(Pour les combustibles dont la teneur en cendre est supérieure à 30 %)	
210	420

(*) *L'équivalent en eau du calorimètre, de la bombe et de leurs accessoires est calculé en faisant au moins cinq déterminations concordantes du pouvoir calorifique supérieur de l'acide benzoïque. Le pouvoir calorifique supérieur de l'acide benzoïque de qualité « étalon pour calorimétrie » doit être certifié par le fournisseur. Effectuer la mesure suivant le mode opératoire ci-dessus après avoir pesé dans la coupelle 1,2 g environ pesé à 0,1 mg près d'acide benzoïque « étalon pour calorimétrie » mis sous forme de pastille et soigneusement séché dans un dessiccateur.*

11 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Indiquer le pouvoir calorifique cherché qui, sauf spécifications contraires, est rapporté au combustible desséché.

Il est toutefois possible, à titre de renseignement complémentaire, d'indiquer également, à condition de le préciser, le pouvoir calorifique rapporté à un autre état du combustible (combustible brut, combustible pur).

Mentionner toutes les conditions de l'essai ainsi que tous les détails opératoires, facultatifs, ou non prévus dans la norme et susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

ANNEXE I

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

1 CALORIMÈTRE

a) Jaquette

Récipient métallique calorifugé muni d'un couvercle calorifugé et comportant une double paroi remplie d'eau. Ses dimensions doivent laisser un matelas d'air de 1 cm à la périphérie du vase calorimétrique. La température de l'eau de la jaquette doit être sensiblement constante (jaquette isothermique) ou, grâce à l'emploi d'un dispositif spécial, doit être constamment égale à celle de l'eau du vase calorimétrique (jaquette adiabatique). Le vase calorimétrique est isolé de la jaquette et repose sur une quantité aussi réduite que possible de matière non conductrice, de préférence un support à 3 points de contact.

b) **Vase calorimétrique** en métal poli, destiné à recevoir la bombe et muni d'un couvercle. Sa section doit être telle que la bombe soit juste immergée avec deux litres d'eau environ.

c) **Agitateur**, actionné par un moteur à vitesse constante permettant de mesurer le rythme du brassage. Celui-ci devra être tel que, lors des déterminations faisant intervenir l'usage d'acide benzoïque, la durée de la période principale n'excède pas neuf minutes. L'axe de l'agitateur devra comporter un joint isolant interposé entre le couvercle du vase calorimétrique et celui de la jaquette, de manière à faire obstacle à toute transmission de chaleur soit en provenance du calorimètre, soit en sens inverse. Il est permis d'utiliser un agitateur magnétique satisfaisant aux prescriptions indiquées.

2 BOMBE CALORIMÉTRIQUE qui doit remplir les conditions suivantes (voir note) :

a) capacité : 250 à 350 ml ;
b) masse inférieure ou au plus égale à 3,25 kg ;
c) épaisseur des éléments renfermant des gaz : au moins égale au 1/10 du diamètre intérieur du corps de la bombe.

Sa surface intérieure doit être inattaquable par les produits de combustion. Elle est destinée à recevoir la coupelle et le dispositif d'allumage électrique. Elle doit pouvoir résister à une pression de 210 bar .

NOTE : Ces conditions définissent une bombe permettant de brûler 1 g de charbon sous une pression initiale d'oxygène n'excédant pas 30 bar (mesure manométrique) et résistant avec un coefficient de sécurité suffisant, à la pression maximale produite, sans être d'une masse excessive. De plus, même dans le cas des combustibles riches en soufre, elle résiste aux piqûres et à la corrosion intercristalline provenant des acides produits au cours de la combustion.

3 THERMOMÈTRE

Utiliser un thermomètre gradué en 0,01 °C et muni d'un dispositif permettant les lectures à 0,002 °C près.

4 COUPELLES qui peuvent être en platine ou silice, à fond plat de 25 mm de diamètre (dimension maximale s'il s'agit d'une coupelle tronconique), d'une hauteur de 14 à 19 mm. Les épaisseurs de paroi recommandées sont les suivantes :

Platine 1,0 mm ;
Silice 1,5 mm ;

Plusieurs formes de creuset donnent satisfaction ; une coupelle tronconique dont le diamètre diminue vers le haut est spécialement appropriée aux charbons à haute teneur en cendres.

5 CHRONOMÈTRE donnant les minutes et les secondes.

6 FIL D'ALLUMAGE en platine ou en nickel-chrome de 0,10 mm de diamètre et fil à coudre de coton blanc non mercerisé. On peut employer un fil d'un autre métal pourvu qu'il se rompe sous la tension quand on ferme l'interrupteur du circuit d'allumage et qu'on connaisse avec précision la quantité de chaleur dégagée ; il se peut que le fil de platine ne se rompe pas mais ce métal est admis en raison de la très faible quantité de chaleur qu'il dégage.

7 SOURCE DE COURANT ÉLECTRIQUE d'une tension inférieure à 20 volts pour l'allumage. Un ampèremètre peut être intercalé dans le circuit afin de signaler la rupture du fil d'allumage. Le circuit d'alimentation peut utilement être complété par un interrupteur. Si l'alimentation en courant est assurée par un transformateur, un fusible de 5 ampères doit être intercalé sur le circuit secondaire.

8 MANOMÈTRE ET ROBINET À POINTEAU

Un manomètre et un robinet à pointeau doivent être montés sur le circuit d'alimentation en oxygène en vue d'indiquer la pression dans la bombe en cours de remplissage.

9 PRESSE À PASTILLER indispensable pour comprimer aussi bien le charbon que l'acide benzoïque utilisé pour l'étalonnage.

10 VIBREUR

Un vibreur mécanique destiné à frapper doucement le thermomètre pendant dix secondes toutes les minutes est souhaitable, afin d'éviter l'adhérence de la colonne de mercure.

11 BALANCE permettant de peser à 0,1 mg près.

ANNEXE II

CALCUL PAR LA MÉTHODE GRAPHIQUE DU TERME CORRECTIF « *C* » DÛ AU REFROIDISSEMENT DU CALORIMÈTRE

Soient t la température du calorimètre et n le temps. Désignons par t_0 la température de l'air extérieur, au voisinage du calorimètre, supposée constante pendant la durée de l'expérience. Du début à la fin de celle-ci t croît depuis une valeur initiale t_1 un peu inférieure à t_0 jusqu'à une valeur finale t_2 toujours supérieure à t_0. Durant chaque élément du temps dn, le calorimètre subit de l'extérieur un refroidissement dc positif ou négatif lié à la température par la relation de Newton.

$$(1) \qquad dc = a\,(t - t_0)\,d_n.$$

a étant une constante pour un calorimètre donné (constante de refroidissement) ; la correction de température par suite d'échange de chaleur avec l'extérieur entre le début de la période principale n_i et l'instant n_M où est atteinte la température maximale, est donnée par l'intégrale.

$$(2) \qquad c = a \int_{n_i}^{n_M} (t - t_0)\,d_n.$$

Pour la calculer, il faut connaître a et t_0. Or, à la fin de la période préliminaire (instant 1), et à la fin de la période finale (instant 2), les variations de température du calorimètre sont sensiblement linéaires et correspondent aux échanges avec l'extérieur : la mesure de ces variations donne donc $\frac{dc}{dn}$ aux instants 1 et 2.

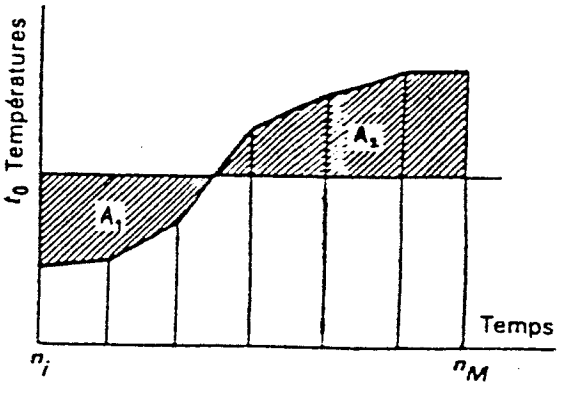
On peut donc poser :

$$(3) \qquad \left(\frac{dc}{dn}\right)_1 = a\,(t_1 - t_0).$$

$$(4) \qquad \left(\frac{dc}{dn}\right)_2 = a\,(t_2 - t_0).$$

Ce système d'équations fournit les valeurs de a et de t_0 en fonction de t_1, t_2, $\left(\frac{dc}{dn}\right)_1$ et $\left(\frac{dc}{dn}\right)_2$.

On peut alors évaluer graphiquement l'intégrale (2) ; il suffit pour cela de tracer la courbe des températures en fonction du temps entre les instants n_i et n_M, et la droite horizontale d'ordonnée t_0. La différence multipliée par la constante de refroidissement a, entre les aires hachurées A_1 et A_2 situées respectivement au-dessus et au-dessous de la ligne d'ordonnée t_0 représente le terme correctif cherché.



ANNEXE III

EXEMPLE D'UNE OPÉRATION CALORIMÉTRIQUE ET DU CALCUL DU POUVOIR CALORIFIQUE

(dans le cas d'un calorimètre à jaquette isotherme)

Équivalent en eau	Bombe et accessoires	365 g	E = 2 500 g
	Eau totale	2 135 g	

Nature de l'échantillon : coke (ayant subi un premier séchage au laboratoire, humidité restante h_1 = 2,5 %.

Masse de l'échantillon : 0,9652 g

Température ambiante : 18 °C

Lectures	Temps en minutes	Températures en °C	
Période préliminaire	0	16,266	$\Delta_1 = \frac{16{,}280 - 16{,}266}{5}$ = 0,0028 °C
	1	16,269	
	2	16,272	
	3	16,275	
	4	16,278	
	5	16,280	
Allumage			t_i = 16,280 °C
Période principale	5,5	16,410	
	6	17,150	
	6,5	17,940	
	7	18,505	
	7,5	18,620	
	8	18,848	
	8,5	18,892	
	9	18,920	
	9,5	18,936	
	10	18,940	10 min 50 s t'_M 18,948 fin de la montée
	10,5	18,944	t_M = 18,948 °C
	11	18,948	
	11,5	18,948	
	12	18,948	12 min 20 s t''_M 18,948 début de la baisse
Période finale	13	18,945	
	14	18,944	$\Delta_2 = \frac{18{,}948 - 18{,}940}{5}$ = 0,0016 °C
	15	18,943	
	16	18,941	
	17	18,940	

I — Calcul des corrections

1 — Correction nécessitée par la formation d'acides (a)

1.1 Sans séparation des acides

Volume de solution de carbonate de sodium 0,1 N utilisé : 7,5 ml.

a = 7,5 x 12,56 = 94,2 J.

1.2 Avec séparation des acides nitrique et sulfurique

Détermination de la totalité des acides.

p = 7,5 ml de $Ba(OH)_2$ 0,1 N

Précipitation des ions baryum correspondant à l'acide nitrique et titrage en retour par

q = 17,9 ml de HCl 0,1 N

L'acide nitrique correspond à

20 — 17,9 = 2,1 ml de Na_2CO_3 0,1 N

L'acide sulfurique correspond à

7,5 — 2,1 = 5,4 ml de $Ba(OH)_2$ 0,1 N

Joules pour formation de HNO_3

2,1 x 5,99 = 12,58 J

Joules pour formation de H_2SO_4

5,4 x 15,07 = 81,38 J

Total (a) = 93,96 J

2 — Correction nécessitée par la chaleur de combustion du fil d'allumage (b)

Fil de nickel-chrome	4,3 mg x 1,46 =	6,28 J
Fil de coton	3,1 mg x 16,74 =	51,90 J
Total (b)		58,18 J

3 — Correction de température nécessitée par l'échange de chaleur avec l'extérieur (c)

$c = (n - n')\,\Delta_2 - n'\,\Delta_1$

Calcul de n et n'

Durée du maximum t_M de 10 min 50 s à 12 min 20 s moyenne 11 min 35 s

n = 11 min 35 s — 5 min = 6 min 35 s (6,58 min).

$(t_M - t_i)$ = 18,948 °C — 16,280 °C = 2,668 °C ; 2,668 °C x 0,6 = 1,601 °C

Température correspondante

1,601 °C + 16,280 °C = 17,881 °C

Temps au bout duquel cette température est atteinte : l'interpolation entre 6 min et 6,5 min donne 6 min 27 s.

n' = 6 min 27 s — 5 min = 1 min 27 s (1,45 min).

c = (6,58 - 1,45) 0,0016 - 1,45 x 0,0028 = + 0,00415 °C.

II. — Pouvoir calorifique supérieur

a) de l'échantillon :

$$P_v = \frac{4{,}18\,E\,(t_M - t_i + c) - (a + b)}{M}$$

$$P_v = \frac{4{,}18 \times 2\,500\,(2{,}668 + 0{,}004) - (93{,}96 + 58{,}18)}{0{,}9652} = 28\,848{,}76 \text{ J}$$

b) du combustible desséché à 105 °C

$$P_{vs} = \frac{100\,P_v}{100 - h} = \frac{28\,848{,}76 \times 100}{97{,}5} = 29\,588{,}47 \text{ J}$$

NORME FRANÇAISE HOMOLOGUÉE

COMBUSTIBLES SOLIDES

DOSAGE DU SOUFRE TOTAL PAR LA MÉTHODE ESCHKA

NF M 03-008
Août 1972

ÉDITÉE PAR L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR) Tour EUROPE CEDEX 7 92 080 PARIS-LA DÉFENSE. Tél. : (1) 788-11-11.

AVANT-PROPOS

A la date de publication de la présente norme, celle-ci est en concordance technique avec la recommandation ISO R 334 *en ce qui concerne la calcination de la prise d'essai et le dosage du soufre par la méthode gravimétrique après extraction aqueuse. Elle ne reprend plus la possibilité de dosage volumétrique du soufre prévue dans cette même recommandation.*

1. OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente norme a pour objet de décrire une méthode de dosage du soufre total dans les combustibles solides par la méthode dite d'Eschka.

2. PRINCIPE

Élimination des matières combustibles et transformation du soufre en sulfate par calcination en atmosphère oxydante de la prise d'essai intimement incorporée au mélange Eschka. Dosage du soufre par la méthode gravimétrique après extraction aqueuse.

3. RÉACTIFS

Utiliser des réactifs de qualité « pour analyse » et de l'eau distillée et contrôler la pureté des réactifs par un essai à blanc.

3.1 Mélange Eschka

Mélange composé, en masse, de deux parties d'oxyde de magnésium pur légèrement calciné et d'une partie de carbonate de potassium anhydre pur (de préférence au carbonate de sodium qui retient moins bien les composés sulfurés). Le mélange doit passer entièrement à travers un tamis de 200 μm d'ouverture de maille.

3.2 Peroxyde d'hydrogène à 110 volumes, de qualité électrolytique.

3.3 Acide chlorhydrique $\rho_{20} = 1{,}18$ g/ml.

Homologuée par arrêté du 26-7-72 J. O. du 10-8-72

La présente norme remplace la norme de même indice, homologuée le 31 juillet 1944.

© AFNOR 1972. Droits de reproduction et de traduction réservés pour tous pays.

Imprimerie Nouvelle, Orléans. NF M 03-008 1er TIRAGE 8-72

Solid fuels; Determination of total sulphur by the Eschka method.

Feste Brennstoffe; Bestimmung des gehalts an Gesauntschwefel mit dem Eschka-verfahren.

3.4 Solution de chlorure de baryum.

Dissoudre environ 10 g de chlorure de baryum ($BaCl_2 . 2H_2O$) dans 100 ml d'eau.

3.5 Solution de nitrate d'argent.

Dissoudre environ 2 g de nitrate d'argent dans 100 ml d'eau.

3.6 Solution étalon de sulfate de potassium.

Dissoudre 0,6000 g de sulfate de potassium dans de l'eau et diluer à 1 000 ml.
10 ml de cette solution correspondent à 0,0080 g de sulfate de baryum.

3.7 Rouge de méthyle en solution à 0,02 %.

4. APPAREILLAGE

4.1 **Creuset d'attaque** (l'emploi d'une capsule est à éviter) de 20 à 30 ml. Ce creuset peut être indifféremment en platine, en silice ou en porcelaine.

4.2 **Four électrique à moufle** (*) réglable et permettant d'atteindre et de maintenir constante à ± 25 °C près la température de 800 °C. Il doit posséder un pyromètre pour la mesure des températures.

4.3 **Balance** de laboratoire permettant de peser à 0,1 mg près.

5. ÉCHANTILLON

Utiliser un échantillon « sec à l'air » c'est-à-dire un combustible pulvérisé en équilibre hygroscopique avec l'atmosphère du laboratoire.

Toutefois, pour les cokes, l'anthracite et les combustibles peu hygroscopiques, on peut utiliser un échantillon desséché en prenant toutes précautions utiles pour qu'au cours des manipulations et pesées consécutives, la prise d'essai ne reprenne pas d'humidité.

Avant de commencer le dosage, homogénéiser pendant une minute au moins, de préférence par moyen mécanique, l'échantillon broyé pour passer au tamis de 200 µm d'ouverture de maille.

(*) Bien qu'il soit recommandé d'utiliser un four à moufle chauffé électriquement, on peut utiliser un four à moufle chauffé au gaz, à condition de prendre les précautions convenables, en vue d'éviter toute contamination par le soufre éventuellement présent dans les gaz de combustion.

6. MODE OPÉRATOIRE

6.1 Prise d'essai

Peser environ 1 g d'échantillon, à 0,1 mg près.

6.2 Dosage

6.2.1 *Calcination*

Couvrir uniformément le fond du creuset avec 0,5 g de mélange Eschka (3.1).

Mélanger intimement la prise d'essai avec 2,5 g de mélange Eschka 3.1 dans un récipient convenable. Transvaser le mélange dans le creuset, niveler le contenu et le recouvrir uniformément de 1 g de mélange Eschka (3.1) (voir note 1, page 6).

Introduire le creuset dans le four froid, chauffer d'abord doucement pour assurer l'expulsion lente des matières volatiles puis élever la température jusqu'à 800 °C ± 25 °C en une heure environ (*).

Maintenir cette température pendant 1 h 30 mn, retirer le creuset et laisser refroidir (voir note 2, page 6). S'il existe des particules non brûlées l'essai doit être rejeté.

Vider le contenu du creuset dans un bécher, laver le creuset avec 100 ml d'eau distillée et verser les eaux de lavage dans le bécher.

6.2.2 *Détermination gravimétrique*

Ajouter 10 ml de peroxyde d'hydrogène (3.2) pour faire passer tout le soufre à l'état sulfurique. Chauffer à 80 °C pendant 30 mn et filtrer en recueillant le filtrat dans le bécher (voir note 3, page 6). Laver le filtre au moins cinq fois avec, à chaque fois, 20 ml d'eau distillée chaude.

Faire bouillir pour éliminer le peroxyde d'hydrogène et vérifier l'élimination complète à l'aide du rouge de méthyle (3.7). Ajouter de l'acide chlorhydrique (3.3) goutte à goutte, jusqu'au virage au rouge et en ajouter ensuite 1 ml en excès.

Faire bouillir pendant 5 mn pour éliminer le dioxyde de carbone. Diluer si nécessaire pour amener le volume de la solution à 250 ml.

Porter cette solution à ébullition puis réduire légèrement le chauffage jusqu'à cessation de l'ébullition. Tout en agitant, ajouter 10 ml de solution froide de chlorure de baryum (3.4) à l'aide d'une pipette. Cette addition doit durer environ 20 secondes et être faite au centre du liquide chaud. Maintenir la solution juste au-dessous du point d'ébullition pendant 30 mn (voir note 4, page 6).

Filtrer en utilisant l'une des techniques suivantes (voir note 5, page 6) :

1) par gravité sur un papier-filtre sans cendres, à grain fin, deux fois lavé à l'acide, disposé dans un entonnoir ouvert à 60°, cannelé à longue tige ;

(*) Cette précaution est absolument indispensable car un chauffage rapide peut déterminer une combustion suffisamment brutale pour entraîner un abaissement momentané de la teneur en oxygène de l'atmosphère qui imprègne le mélange. Il peut alors arriver que des produits sulfurés volatils provenant d'une combustion incomplète se dégagent de la masse et soient ainsi perdus pour l'analyse.

2) par gravité sur un tampon de papier-filtre préparé à partir d'un papier sans cendres, lavé deux fois à l'acide.

Laver le filtre avec de l'eau chaude (60 °C-70 °C) en utilisant le minimum d'eau, jusqu'à ce que les derniers 20 ml des eaux de lavage ne donnent plus qu'une faible opalescence avec une solution de nitrate d'argent.

Placer le papier-filtre humide dans un creuset de silice ou de platine préalablement calciné et taré à 0,1 mg près.

Introduire le tout dans le four à moufle pendant 15 minutes à 800 °C ± 25 °C. Sortir du four, laisser refroidir au dessiccateur peser à 0,1 mg près.

6.3 Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions que l'essai proprement dit, mais sans prise d'essai. Ajouter 10 ml de solution étalon de sulfate de potassium (3.6) au filtrat avant d'ajouter le rouge de méthyle (3.7). La masse de sulfate de baryum obtenue au cours de cet essai, diminuée de la masse de sulfate de baryum correspondant à la solution étalon de sulfate ajoutée sera déduite de celle obtenue lors de la détermination.

7. EXPRESSION DES RÉSULTATS

7.1 Mode de calcul

La teneur en soufre présent dans le combustible analysé, exprimée en pourcentage en masse par rapport au produit « sec à l'air » est donnée par l'expression :

$$s = \frac{13{,}74(m_1 - m_2 + 0{,}008)}{m_0}$$

La teneur en soufre présent dans le combustible analysé, exprimée en pourcentage en masse par rapport au produit sec est donnée par l'expression :

$$S = \frac{13{,}74(m_1 - m_2 + 0{,}008)}{m_0} \times \frac{100}{100 - h}$$

où :

m_0 est la masse en grammes, de la prise d'essai,

m_1 est la masse en grammes, du sulfate de baryum trouvée dans l'essai proprement dit,

m_2 est la masse en grammes, du sulfate de baryum trouvée dans l'essai à blanc,

h est l'humidité de l'échantillon « sec à l'air »,

$$13{,}74 = \frac{\text{masse atomique du soufre}}{\text{masse molaire du sulfate de baryum}} \times 100$$

7.2 Fidélité

	Différences maximales acceptables entre résultats obtenus	
	Répétabilité	Reproductibilité
Soufre	0,05 % en valeur absolue	0,10 % en valeur absolue

8. PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit, outre les résultats, mentionner la méthode utilisée (référence à la présente norme), toutes les conditions de l'essai et tous les détails opératoires non prévus dans la norme ou facultatifs ainsi que tous les incidents susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

ANNEXE

NOTES :

1. Peser un total de 4 g de mélange Eschka (3.1) et prélever les portions de 0,5 g et 1 g nécessaires aux couches du fond et du dessus. A cet effet, il est commode d'étalonner un petit tube de verre pour chaque fournée de mélange Eschka, de façon à prélever soit 0,5 g, soit 1 g sans peser. La couche inférieure de mélange Eschka sous le mélange de charbon diminue l'attaque sur la surface de la porcelaine et rend l'extraction du sulfate par l'eau chaude complète, même si la surface est attaquée.

2. On évite la fissuration des creusets de porcelaine en les refroidissant lentement ; pour cela, on peut les introduire dans des supports construits en briques réfractaires légères et poreuses, dès qu'ils sont retirés du moufle.

3. Un papier-filtre de texture moyenne, deux fois lavé à l'acide, ou un tampon de papier-filtre, est recommandé pour réaliser une filtration rapide.

Pour préparer le tampon de papier-filtre, agiter dans un flacon, avec de l'eau distillée, des coupures d'environ 1 cm^2 de surface de papier-filtre deux fois lavé à l'acide, jusqu'à ce que le papier soit complètement désagrégé.

Placer une plaque perforée en porcelaine de 2,5 cm de diamètre dans un entonnoir de 7,5 cm, fermer la tige de l'entonnoir avec le doigt et ajouter de l'eau distillée pour remplir la tige et couvrir la plaque. Déposer sur la plaque suffisamment de pulpe pour constituer un tampon de 5 mm d'épaisseur et l'égaliser avec une baguette de verre à bout plat. Laisser écouler l'excès d'eau en enlevant le doigt de la tige et tasser légèrement le tampon sur les bords avec la baguette de verre, lorsque l'écoulement d'eau cesse. Un lavage final à l'eau rend le filtre propre à être utilisé.

4. Il a été démontré qu'on peut récupérer la totalité de sulfate de baryum par filtration après 30 minutes dans les conditions décrites, c'est-à-dire, en présence d'acide chlorhydrique de concentration environ 0,05 *N* et d'un grand excès d'ions baryum. Dans ces conditons, le précipité de sulfate de baryum devrait se déposer au cours des 30 minutes d'attente.

5. Chacune des techniques 1), ou 2) du paragraphe 6.2.2 permet une filtration rapide. Les précautions suivantes doivent être observées :

1) Plier soigneusement un filtre rond pour l'adapter à l'entonnoir de manière que la tige reste pleine de liquide.

2) Après avoir mis le tampon de papier-filtre dans le creuset, essuyer l'entonnoir successivement avec deux moitiés d'un cercle de papier-filtre sans cendres et incinérer ensemble le tampon et le papier.

NORME FRANÇAISE

COMBUSTIBLES SOLIDES
Détermination du point de fusibilité des cendres

NF
M03-011
Septembre 1945

AVANT-PROPOS

La fusibilité des cendres d'un combustible est à la fois l'une des caractéristiques les plus tuiles à connaître et l'une de celles dont la définition présente le plus de difficultés.

Sur l'utilité de cette notion : il est certain que l'industrie de la carbonisation, les chauffeurs de locomotives, ceux des grands foyers industriels, comme ceux des gazogènes fixes ou mobiles — pour ne citer que quelques exemples — ont le plus grand intérêt à posséder une connaissance aussi parfaite que possible du phénomène de fusion, afin d'être prévenus à l'avance des difficultés de la tenue au feu des combustibles qu'ils ont à utiliser.

Sur la difficulté de la définition : il importe de souligner que les phénomènes de fusion n'ont pas le caractère simple de la fusion des corps purs, pour lesquels le passage de la phase solide à la phase liquide, dans des conditions extérieures données, s'effectue en général à une température bien déterminée qui demeure constante tant que les deux phases coexistent. Il ne saurait donc être question, ici, d'une température de fusion telle que la définissent les physiciens. Il s'agit d'une transformation progressive, dite fusion pâteuse, pouvant s'étendre sur plusieurs centaines de degrés.

On comprend donc que les résultats expérimentaux concernant la fusion des cendres soient sous la dépendance directe du mode opératoire utilisé.

Il a paru nécessaire à la Commission Générale des Combustibles Solides de fixer deux modes opératoires distincts correspondant chacun à des applications particulières. Ces deux modes opératoires font, respectivement, l'objet des normes M03-011 et M03-012. Les observations qui suivent ont pour but de définir, dans la mesure du possible, le champ d'application de chacune de ces deux normes.

A) Pour satisfaire aux besoins ordinaires de la pratique industrielle et commerciale, il est apparu suffisant, dans bien des cas, d'envisager une caractéristique simple, de caractère CONVENTIONNEL, fournissant une indication sommaire au point de vue des conditions d'application des combustibles et se traduisant par un seul nombre : le définition et la mesure de cette caractéristique font l'objet de la norme M03-011.

B) Mais pour certaines industries et pour certaines applications il est souvent nécessaire d'avoir une figuration plus complète du phénomène de fusion; on est alors amené à représenter ce phénomène par une courbe qui donne, en fonction de la température et dans des conditions d'échauffement bien déterminées, une représentation concrète du passage progressif des cendres de l'état solide à l'état liquide, passage qui peut présenter des particularités intéressantes à connaître. La norme M03-012 a pour objet de fixer les règles d'établissement de ces courbes.

On ne devra pas perdre de vue — quel que soit d'ailleurs le sens plus ou moins précis que l'on donne aux expressions « point de fusibilité » et « courbe de fusibilité » — que le fait de préparer des cendres et de les broyer finement, afin de les rendre homogènes avant d'opérer leur fusion modifie leurs propriétés, souvent de façon appréciable, particulièrement celles qui se rapportent à la fusibilité. Il est rappelé que, pour toutes les méthodes sans distinction, les résultats ne peuvent avoir qu'une valeur relative et conventionnelle; la preuve en est qu'en modifiant les conditions de l'un ou l'autre essai on modifie aussi les résultats obtenus.

Cette observation justifie la rigueur de la normalisation des essais, elle impose en outre, de façon absolue, la nécessité de préciser, par l'indication du numéro de la norme, le mode opératoire employé ou envisagé lorsqu'on parle de « fusibilité des cendres ».

Il appartient aux usagers des combustibles ou aux constructeurs d'appareils de combustion de choisir eux-mêmes entre la méthode M03-011 et la méthode M03-012, et de préciser ce choix toutes les fois que cela est nécessaire, spécialement pour des essais de réception ou des contrats de fournitures.

A. — OBJET DE LA NORME

La présente norme a pour objet la définition et la détermination du point de fusibilité des cendres des combustibles solides.

Homologuée
le 30 Septembre 1945

2e tirage ÉDITÉE PAR L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR) 23, Rue Notre-Dame-des-Victoires, PARIS-2e, Tél. Cen 95-80. Bureau de vente : 19, Rue du 4-Septembre, PARIS-2e, Tél. Ric 60-55

3160-9-45

Reproduction interdite

B. — DÉFINITION

On appelle, par convention, « **point de fusibilité des cendres d'un combustible solide** » la température atteinte par une éprouvette de cendres au moment où elle accuse un certain degré de déformation, au cours de son échauffement progressif dans des conditions déterminées et conventionnelles, faisant l'objet de la présente norme.

C. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE

On observe l'infléchissement des pyramides de cendres au cours de leur échauffement progressif au four à moufle et on note la température correspondant à l'abaissement du sommet de la pyramide à la moitié de la hauteur primitive.

D. — ÉCHANTILLON

Préparer les pyramides au moyen de l'échantillon final obtenu comme il est dit au chapitre 1 b de la norme M03-001*, c'est-à-dire passant au tamis de 0,2 mm de vide entre fils (tamis module 24, Norme X11-501**).

E. — APPAREILLAGE

1. — Moyens de broyage courants.

2. — Tamis module 24, Norme X11-501.

3. — Four à moufle ou à sole pouvant atteindre une température de 825° ± 20° (pour incinération).

4. — Capsules plates en porcelaine ou en terre réfractaire pouvant contenir environ 100 grammes de combustible pulvérisé.

5. — Four à moufle pouvant atteindre une température de 1500° en atmosphère modérément réductrice et muni d'une porte avec regard permettant l'observation des pyramides.

6. — Pyromètre optique à disparition de filament.

7. — Moule à éprouvettes permettant la confection de pyramides ayant les caractéristiques ci-après :

Tronc de pyramide triangulaire à bases équilatérales ayant une face perpendiculaire au plan de la grande base.

Longueurs des côtés de base	grande base	8 millimètres
	petite base	3 millimètres
Hauteur entre bases		30 millimètres (***)

F. — MODE OPÉRATOIRE

Incinérer dans une ou plusieurs capsules la quantité de charbon nécessaire pour obtenir 8 à 10 gr de cendres. S'assurer avant de mettre fin à l'incinération qu'il ne reste plus aucune trace visible de carbone imbrûlé dans les cendres.

Humecter d'eau, ou, si c'est indispensable, d'un liant exempt de cendres (solution aqueuse à 10 %, de gomme arabique, de dextrine ou d'amidon soluble), jusqu'à obtention d'une pâte consistante. Introduire cette pâte dans le moule en interposant des feuilles de papier entre la matière et les parois du moule. Démouler et laisser sécher à l'étuve à 100-110°.

Placer les pyramides verticalement sur une plaquette réfractaire en les fixant au moyen d'une bouillie de ciment réfractaire.

Introduire à froid la plaquette portant les pyramides dans le four d'essai ; fermer la porte munie d'un regard de visée, allumer le four et chauffer rapidement jusqu'à 700° puis élever lentement la température à raison de 10° environ par minute. Quand la partie supérieure de la pyramide commence à s'incliner ramener la vitesse de montée en température à 5° environ par minute.

Viser la pyramide en observation au moyen du pyromètre optique. Noter la température indiquée par celui-ci au moment où le sommet de la pyramide s'est abaissé jusqu'à la moitié de la hauteur primitive de la pyramide. Cette température, exprimée en degrés centigrades, est prise, par convention, comme « **point de fusibilité** » des cendres.

(*) Homologuée sous l'indice B11-5.

(**) Homologuée sous l'indice M6-1.

(***) Ces dimensions sont celles des cônes SEGER.

Observations.

1. — Sauf mention contraire, effectuer la détermination du point de fusibilité des cendres en atmosphère « modérément réductrice ». Cette atmosphère est réalisée naturellement dans la plupart des fours à gaz, grâce à la présence de gaz de combustion due à l'imparfaite étanchéité des moufles. Si le four utilisé ne réalisait pas de lui-même la condition d'atmosphère ci-dessus indiquée (cas des fours électriques par exemple), y suppléer par l'injection dans le moufle d'une petite quantité de gaz de ville.

2. — Il arrive parfois qu'avant de s'infléchir la pyramide se contracte en restant géométriquement semblable à elle-même. Dans ce cas, considérer comme « hauteur primitive » de la pyramide sa hauteur au moment du début du fléchissement.

G. — PRÉCISION ET CALCUL DES RÉSULTATS

1° Effectuer sur chaque échantillon deux déterminations au moins:

Si les résultats obtenus ne diffèrent pas l'un de l'autre de plus de 50°, prendre pour valeur définitive leur moyenne arithmétique arrondie au multiple de 5 le plus voisin.

2° Deux résultats donnés par deux laboratoires différents seront réputés concordants quand ils ne diffèreront pas de plus de 60°.

H. — PROCÈS-VERBAL D'ESSAIS

Mentionner dans le procès-verbal d'essais, outre les résultats ci-dessus, toutes les conditions de l'essai et tous les détails opératoires facultatifs ou non prévus dans la norme et susceptibles d'avoir agi sur les résultats; préciser notamment, la nature de l'atmosphère régnant dans le four au cours de l'opération, si cette atmosphère n'était pas jugée modérément réductrice.

ANNEXE

Sauf stipulations contraires, il est recommandé de se conformer aux prescriptions suivantes :

1° L'écart opératoire maximum (± 30°) jouera en faveur du fournisseur. En conséquence, les clauses du marché seront considérées comme remplies si le chiffre prévu par les spécifications techniques et le résultat définitif ne diffèrent pas de plus de 30°.

2° En cas de contestation, le résultat définitif sera celui du laboratoire arbitre ou, éventuellement la moyenne arrondie au multiple de 5 le plus voisin des résultats concordants des laboratoires arbitres.

3° Dans le cas où le marché prévoit une tolérance sur le point de fusibilité des cendres, cette tolérance s'ajoutera à l'écart opératoire maximum ci-dessus défini (± 30°) et ne sera pas considérée comme se superposant à lui.

1re Tirage ÉDITÉE PAR L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR) 23, rue Notre-Dame-des-Victoires, PARIS-2e, Tél. Cen 95-80. Bureau de vente : 19, rue du 4-Septembre, PARIS-2e, Tél. Ric. 60-35

NORME FRANÇAISE	COMBUSTIBLES SOLIDES **Détermination des courbes de fusibilité des cendres**	**NF M03-012** Septembre 1945

AVANT-PROPOS

La fusibilité des cendres d'un combustible est à la fois l'une de caractéristiques les plus utiles à connaître et l'une de celles dont la définition présente le plus de difficultés.

Sur l'utilité de cette notion: il est certain que l'industrie de la carbonisation, les chauffeurs de locomotives, ceux des grands foyers industriels, comme ceux des gazogènes fixes ou mobiles — pour ne citer que quelques exemples — ont le plus grand intérêt à posséder une connaissance aussi parfaite que possible du phénomène de fusion, afin d'être prévenus à l'avance des difficultés de la tenue au feu des combustibles qu'ils ont à utiliser.

Sur la difficulté de la définition : il importe de souligner que les phénomènes de fusion des cendres n'ont pas le caractère simple de la fusion des corps purs, pour lesquels le passage de la phase solide à la phase liquide, dans des conditions extérieures données, s'effectue en général à une température bien déterminée qui demeure constante tant que les deux phases coexistent. Il ne saurait donc être question, ici, d'une température de fusion telle que la définissent les physiciens. Il s'agit d'une transformation progressive, dite fusion pâteuse, pouvant s'étendre sur plusieurs centaines de degrés.

On comprend donc que les résultats expérimentaux concernant la fusion des cendres soient sous la dépendance directe du mode opératoire utilisé.

Il a paru nécessaire à la Commission Générale des Combustibles Solides de fixer deux modes opératoires distincts correspondant chacun à des applications particulières. Ces deux modes opératoires font, respectivement, l'objet des normes M03-011 et M03-012. Les observations qui suivent ont pour but de définir, dans la mesure du possible, le champ d'application de chacune de ces deux normes.

A) Pour satisfaire aux besoins ordinaires de la pratique industrielle et commerciale, il est apparu qu'il est suffisant, dans bien des cas, d'envisager une caractéristique simple, de caractère CONVENTIONNEL fournissant une indication sommaire au point de vue des conditions d'application des combustibles et se traduisant par un seul nombre : la définition et la mesure de cette caractéristique font l'objet de la norme M03-011.

B) Mais pour certaines industries et pour certaines applications il est souvent nécessaire d'avoir une figuration complète du phénomène de fusion; on est alors amené à représenter ce phénomène par une courbe qui donne, en fonction de la température et dans des conditions d'échauffement bien déterminées, une représentation concrète du passage progressif des cendres de l'état solide à l'état liquide, passage qui peut présenter des particularités intéressantes à connaître. La norme M03-012 a pour objet de fixer les règles d'établissement de ces courbes.

On ne devra pas perdre de vue — quel que soit d'ailleurs le sens plus ou moins précis que l'on donne aux expressions « point de fusibilité » et « courbe de fusibilité » — que le fait de préparer des cendres et de les broyer finement, afin de les rendre homogènes avant d'opérer leur fusion modifie leurs propriétés, souvent de façon appréciable, particulièrement celles qui se rapportent à la fusibilité. Il est rappelé que, pour toutes les méthodes sans distinction, les résultats ne peuvent avoir qu'une valeur relative et conventionnelle; la preuve en est qu'en modifiant les conditions de l'un ou l'autre essai on modifie aussi les résultats obtenus.

Cette observation justifie la rigueur de la normalisation des essais, elle impose en outre, de façon absolue, la nécessité de préciser, par l'indication du numéro de la norme, le mode opératoire employé ou envisagé lorsqu'on parle de « fusibilité des cendres ».

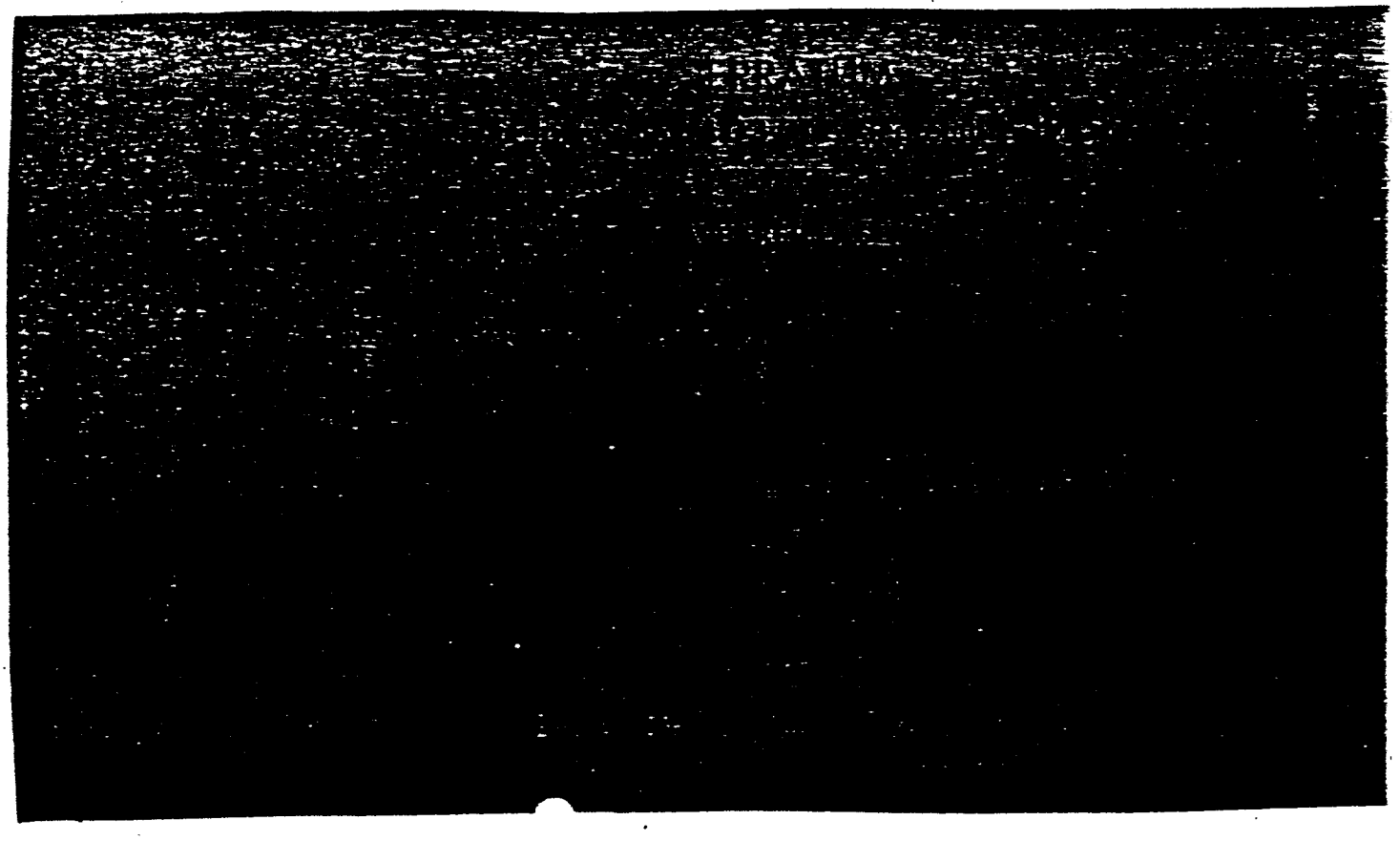
Il appartient aux usagers des combustibles ou aux constructeurs d'appareils de combustion de choisir eux-mêmes entre la méthode M03-011 et la méthode M03-012 et de préciser ce choix toutes les fois que cela est nécessaire, spécialement pour des essais de réception ou des contrats de fournitures.

A. — OBJET DE LA NORME

La présente norme à pour objet d'établir une représentation complète du phénomène de fusion des cendres, d'une part en atmosphère oxydante, d'autre part en atmosphère réductrice.

Homologuée
le 30 Septembre 1945

Reproduction interdite



B. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La méthode consiste à observer la variation de hauteur d'une petite pyramide de cendres finement broyées puis agglomérées, baignant dans une atmosphère gazeuse déterminée et que l'on chauffe dans un four dont la température monte à une cadence régulière.

Le résultat de ces observations est ensuite traduit en courbes, sur lesquelles on porte en fonction de la température les valeurs successives de la hauteur des pyramides de cendres.

C. — DÉFINITION

Le **point de fusibilité** conventionnel est défini par la température qui, sur la courbe établie pour l'essai en atmosphère réductrice correspond à l'affaissement à mi-hauteur de la pyramide de cendres.

La **fusibilité** des cendres est définie par l'ensemble des deux courbes de fusion obtenues par la présente méthode.

D. — APPAREILLAGE

1° **Fours** : un four pouvant calciner les cendres à 825° ± 20°.
un four à fondre les pyramides de cendres.

Ce deuxième four doit permettre une montée en température qui puisse être réglée à cadence lente : 2,5 ou 10° par minute.

La température maxima doit atteindre aisément 1450°.

Prendre toutes dispositions pour que la nature de l'atmosphère du moufle ne puisse être modifiée accidentellement pendant l'essai.

2° **Production des atmosphères dans le four à fondre les cendres.**

Oxydante. : Par envoi d'air dont la régularité de débit est contrôlée.

Réductrice. — Par envoi d'un mélange de gaz comportant entre 30 % et 70 % en volume de gaz réducteurs (anhydride carbonique et hydrogène). (Voir en annexe le contrôle de la réalisation de l'atmosphère dite réductrice par rapport à l'oxyde de fer).

Le débit de ces deux courants gazeux est de l'ordre de 25 litres par heure et par centimètre carré de section ouverte du moufle dans le cas d'un four à flamme; volumes rapportés à 0° et 760 mm de mercure.

3° **Moule à éprouvettes.**

La pyramide choisie a une hauteur aussi faible que possible pour les motifs ci-après :

a) L'échantillon moyen envoyé au laboratoire étant petit et la teneur en cendres d'un combustible usuel étant de l'ordre de 10 %, la quantité de cendres disponible ne permettrait pas le plus souvent de fabriquer pour chaque combustible les quatre pyramides qu'il faut toujours prévoir, si leurs dimensions étaient trop grandes.

b) Plus une pyramide est petite, plus vite sa masse entière prend la température du four.

c) La hauteur de 12 mm permet d'utiliser, avec une lunette à grossissement 10, le champ visuel total de l'opérateur.

d) Sur une pyramide, l'observation des premiers symptômes de fusion et de gonflement, qui en est souvent la conséquence, est plus sensible que sur un cylindre.

Le moule doit permettre la confection d'éprouvettes ayant les caractéristiques suivantes : Tronc pyramide à bases parallèles. Ces bases sont des triangles rectangles isocèles dont les côtés de l'angle droit ont respectivement 6 mm et 2 mm.

L'arête passant par les sommets des angles droits, perpendiculaire aux bases, a 12 mm : dans le four cette arête doit être verticale.

4° **Lunette à grossissement.**

Le grossissement de la lunette doit être de 8 à 10; le micromètre gradué de 0,2 en 0,2 mm et le champ permettre la visée totale de la pyramide.

Employer des verres de couleur violette à partir de 1000°.

5° **Pyromètres.**

La mesure exacte des températures étant la base de la méthode, il est indispensable d'utiliser deux pyromètres qui se contrôlent l'un l'autre par exemple :

a) Canne pyrométrique (type couple Le Chatelier), en platine-platine rhodié, placée au voisinage de la montre à étudier.

b) Lunette à disparition de filament avec batterie d'accumulateurs permettant de faire des mesures avec une précision de ± 5°.

E. — MODE OPÉRATOIRE

Obtenir les cendres suivant les prescriptions de la norme M03-003*.

Broyer les cendres au mortier d'agate à l'état de poudre impalpable pour réaliser un mélange aussi homogène que possible des différents constituants qui sont appelés à réagir les uns sur les autres au cours de la fusion ; la poudre obtenue doit passer entièrement au tamis module 17, c'est-à-dire d'ouverture intérieure de mailles égale à 0,04 mm (norme X11-501) (1)**.

Humecter la poudre de cendre d'une solution aqueuse à 10 % de gomme arabique ou de dextrine exempte de cendres jusqu'à obtention d'une pâte consistante ; fabriquer quatre troncs de pyramide de 14 mm de hauteur.

Les démouler et les sécher, puis les tailler sur la toile émeri pour être ramenées à la hauteur type de 12 mm.

Poser les pyramides sur des fromages réfractaires sans aucun coulis (2).

Introduire les fromages dans le four ; puis y envoyer celui des deux courants gazeux choisis.

La lecture des pyromètres doit donner deux températures ne s'écartant pas de plus de 10°.

Chauffer le four rapidement jusqu'à 700° (3), puis lentement et régulièrement ensuite, à une cadence de 5° par minute. La durée d'expérience est de trois à quatre heures (4).

Effectuer les visées tous les 25° à partir de 750°.

Relever les hauteurs des pyramides et les noter en millimètres, avec une seule décimale.

F. — EXPRESSION DES RÉSULTATS

Traduire les hauteurs par deux courbes, une pour chaque atmosphère.

Porter :

— En abscisse, les températures de 700° à 1500° : échelle de 2 cm par 100°.

— En ordonnée, les hauteurs de la pyramide en %... : échelle de 10 cm pour la hauteur totale.

Dans le cas où d'autres échelles seraient adoptées, le même rapport entre les deux échelles est obligatoire.

G. — PRÉCISION

Pour deux pyramides préparées dans les mêmes conditions et observées dans un même laboratoire, les courbes sont concordantes si elles se superposent à 10° près.

Pour des pyramides préparées dans des laboratoires différents en provenance d'un même échantillon de charbon, mais pour lesquelles la calcination, le broyage, le liant, la forme des pyramides, la cadence de montée en température, ect... ne sont pas parfaitement identiques, les courbes ne sont pas superposables, mais d'allures identiques et les points caractéristiques correspondant au début de fusion sont figurés aux mêmes températures, aux erreurs de pyrométrie près.

H. — PROCÈS-VERBAL

Outre les courbes, mentionner aussi dans le procès-verbal d'essai toutes les conditions de l'essai et tous les détails opératoires facultatifs ou non prévus dans la norme et susceptibles d'avoir agi sur le résultat.

COMMENTAIRES

1° Au cours du chauffage on observe jusqu'à 700° une calcination du liant parfois accompagnée d'une légère dilatation (1 %).

La pyramide se contracte ensuite de 10 à 20 % avant que ses petits grains ne s'agglomèrent pour former une masse dont les éléments constituants sont étroitement soudés les uns aux autres.

Puis le premier phénomène de fusion apparaît et la pyramide commence à se déformer ; elle s'arrondit, s'affaisse et parfois se gonfle. Elle prend enfin la forme d'une goutte sphérique et parfois rapidement s'étale et disparaît.

(*) Homologuée sous l'indice B11-6.

(**) Homologuée sous l'indice M6-1.

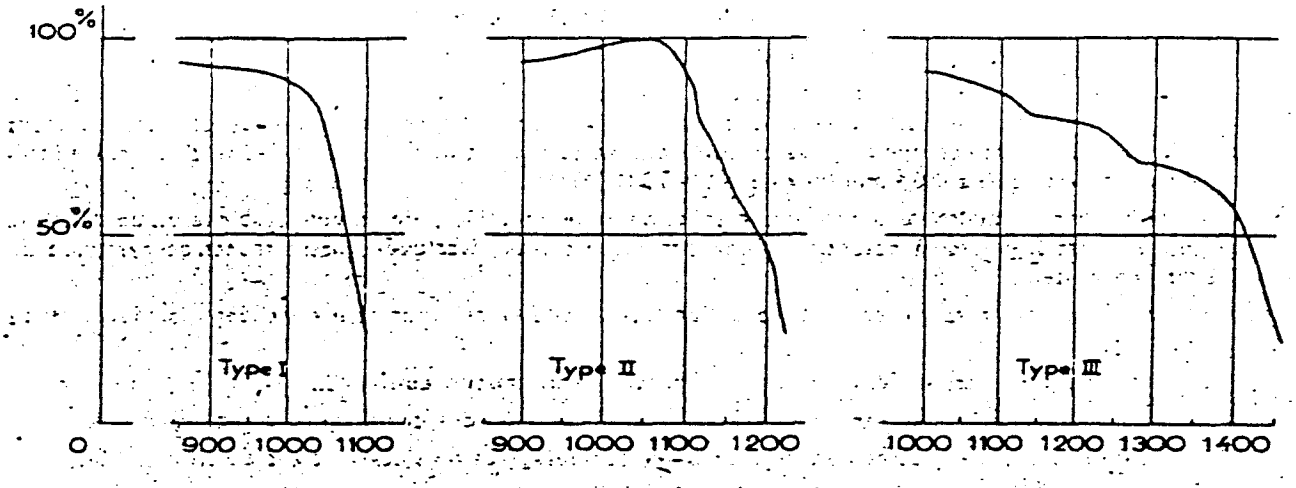
(1) Cette grande finesse de la cendre facilite en outre la fabrication de la pyramide et donne au feu des résultats plus comparables entre eux, tandis que la présence de grains de cendres non broyés surtout au sommet de la pyramide pourrait provoquer des erreurs de mesures.

(2) Certains coulis peuvent fondre avant la pyramide et devenir ainsi une cause d'erreurs.

(3) Dans le cas des combustibles végétaux, on peut être amené à abaisser à 500° environ la température de calcination.

(4) Il y a donc intérêt à observer dans une même atmosphère la fusion des pyramides provenant de plusieurs charbons.

2° Les courbes de fusion sont d'allure assez variables, mais se ramènent à trois types principaux de cendres I, II, III. (1)



I. — Fusion rapide, s'étendant sur une échelle de 25° à 100°.
II. — Gonflement, puis fusion lente s'étendant sur 200° à 300°.
III. — Fusion complexe.

ANNEXE

Production et contrôle de l'atmosphère réductrice.

L'atmosphère réductrice est réalisée à partir d'un mélange d'oxyde de carbone ou d'hydrogène et de vapeur d'eau. L'oxyde de carbone et l'hydrogène sont considérés comme gaz réducteurs ; la vapeur d'eau comme gaz oxydant. L'atmosphère dite réductrice comporte un mélange en volume de 50 % d'anhydride carbonique ou d'hydrogène, et de 50 % de vapeur d'eau. La tolérance du mélange est de ± 20 %, c'est-à-dire que la proportion des gaz réducteurs (anhydride carbonique et hydrogène) peut osciller de 30 à 70 %.

Le schéma annexé donne à titre indicatif la disposition adoptée pour la production de cette atmosphère.

La simple observation du thermomètre placé dans le mélangeur permet de connaître le pourcentage de gaz réducteur. En effet la pression partielle de la vapeur d'eau est fonction seulement de la température dans le cas de gaz saturé.

Pour une pression totale de 760 mm de mercure la proportion de 50 % de gaz réducteur sera obtenue pour une pression partielle de la vapeur d'eau de :

$$1{,}033 \times \frac{50}{100} = 0{,}516 \text{ kilogramme poids par cm}^2 \text{ soit } 0{,}516 \times 0{,}98 \text{ hpz}^*$$

et la température correspondante sera 81°.

Pour 70 % de gaz réducteur, la pression partielle de la vapeur d'eau tombera à

$$1{,}033 \times \frac{30}{100} = 0{,}310 \text{ kilogramme poids par cm}^2 \text{ soit } 0{,}310 \times 0{,}98 \text{ hpz}$$

et la température du mélange à 69°.

Et pour 30 % de gaz réducteur, la pression partielle de la vapeur d'eau s'élèvera à :

$$1{,}033 \times \frac{70}{100} = 0{,}723 \text{ kilogramme poids par cm}^2 \text{ soit } 0{,}723 \times 0{,}98 \text{ hpz}$$

et la température du mélange à 90°.

La tolérance de 20 % rend donc ce contrôle très facile.

Nota. — Si l'on désire pour plus de simplicité utiliser le gaz d'éclairage, la température du mélange gaz d'éclairage et vapeur d'eau doit être augmentée au fur et à mesure de la montée en température pour tenir compte de la décomposition des carbures contenus dans ce gaz.

La température du mélange qui reste de 81° environ en dessous de 1000° est montée progressivement jusque vers 87° pour la température de 1450° dans le four.

---

(1) Des courbes d'essais réels sont reproduites, à titre documentaires à la planche II.

(*) L'unité légale est la pièze, un kilogramme poids par centimètre carré est égal à 0,98 hectopièze.

PLANCHE I

PRODUCTION DE L'ATMOSPHÈRE RÉDUCTRICE

(à titre indicatif)

a Arrivée du gaz.
b Flacon barbotteur formant soupape et permettant de vérifier le débit de gaz.
c Chaudière servant à la vaporisation de l'eau.
g Niveau d'eau.
k Tube de quartz débouchant dans le moufle.
m Mélangeur.
n Retour de l'eau condensée.
t Thermomètre dont la température donne la composition du mélange.

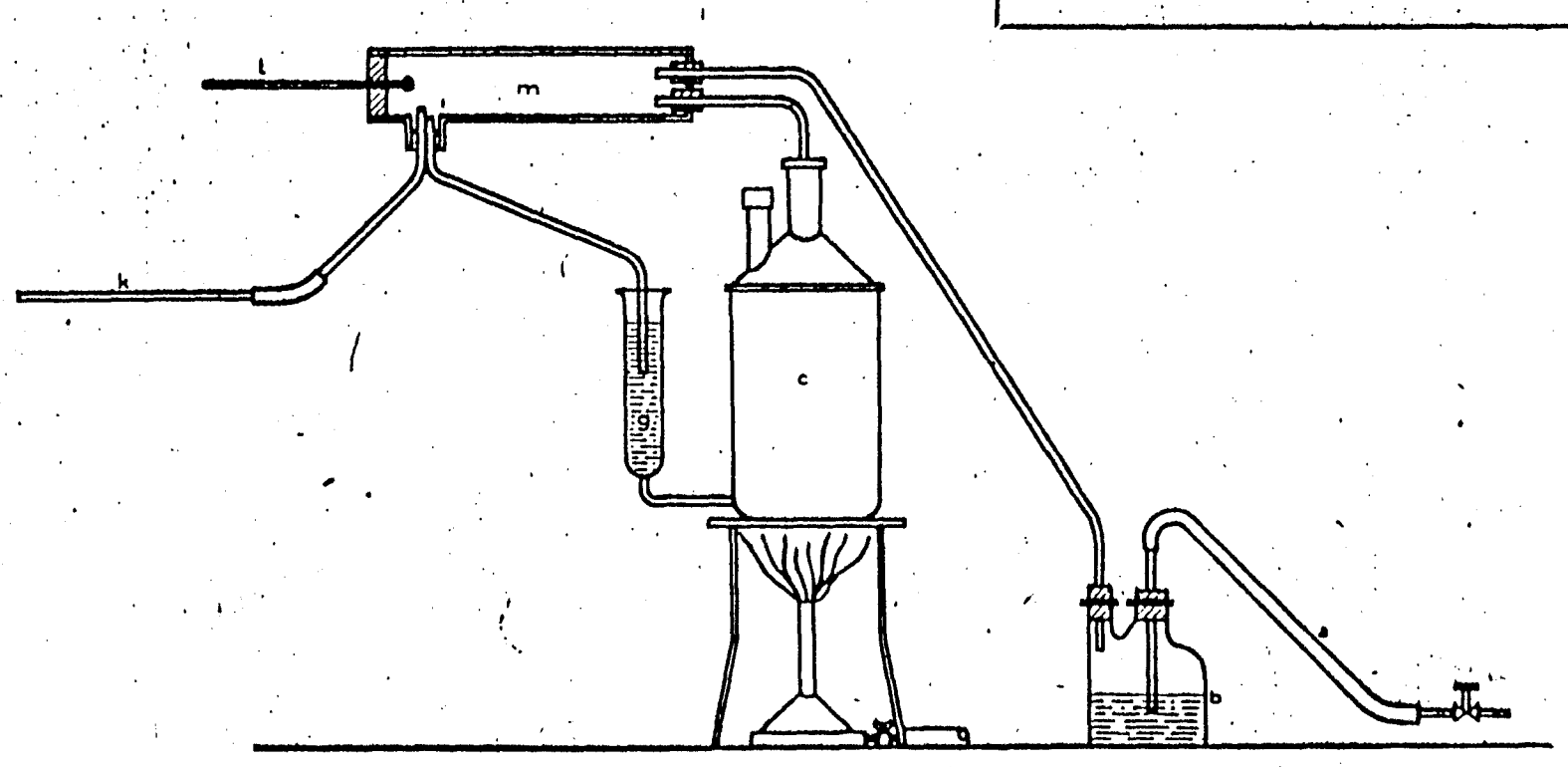


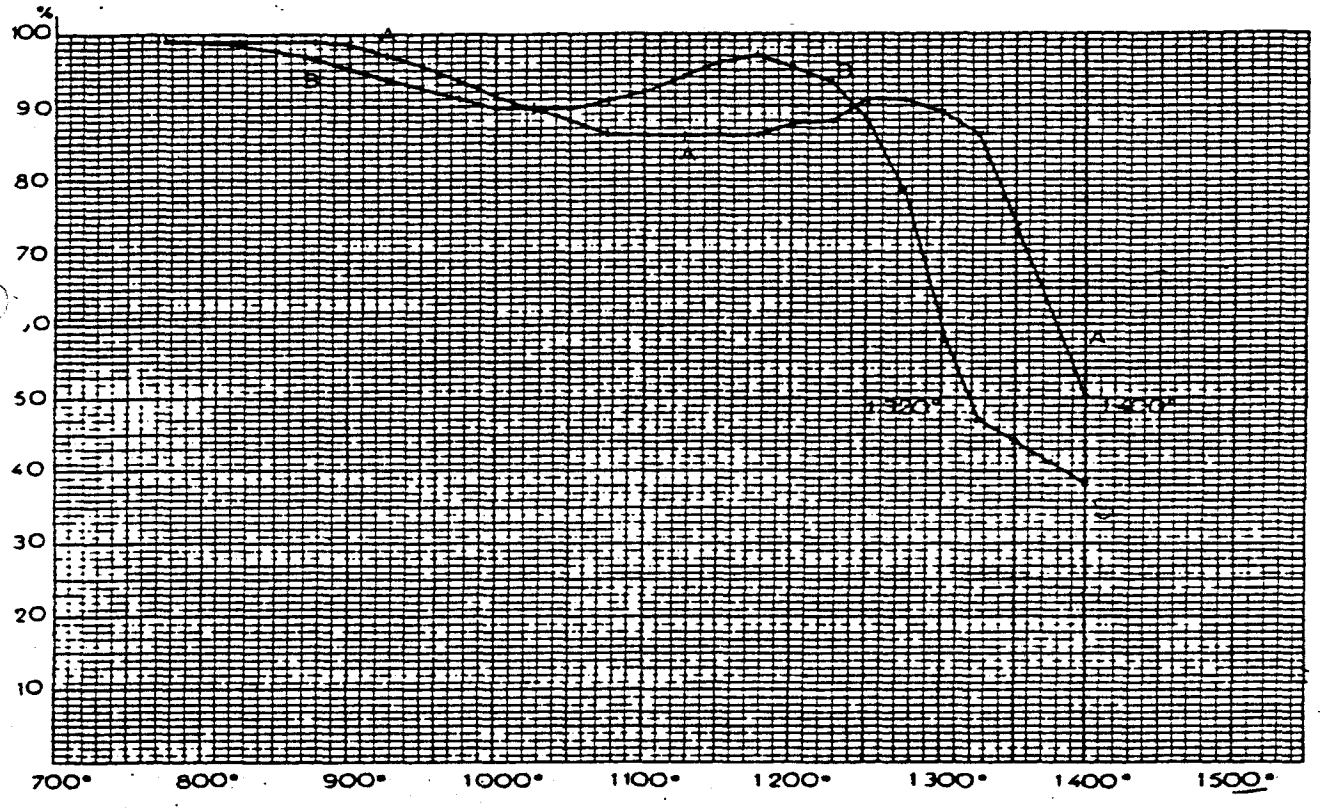
PLANCHE. II

EXEMPLES DE COURBES D'ESSAIS RÉELS

(à titre documentaire)

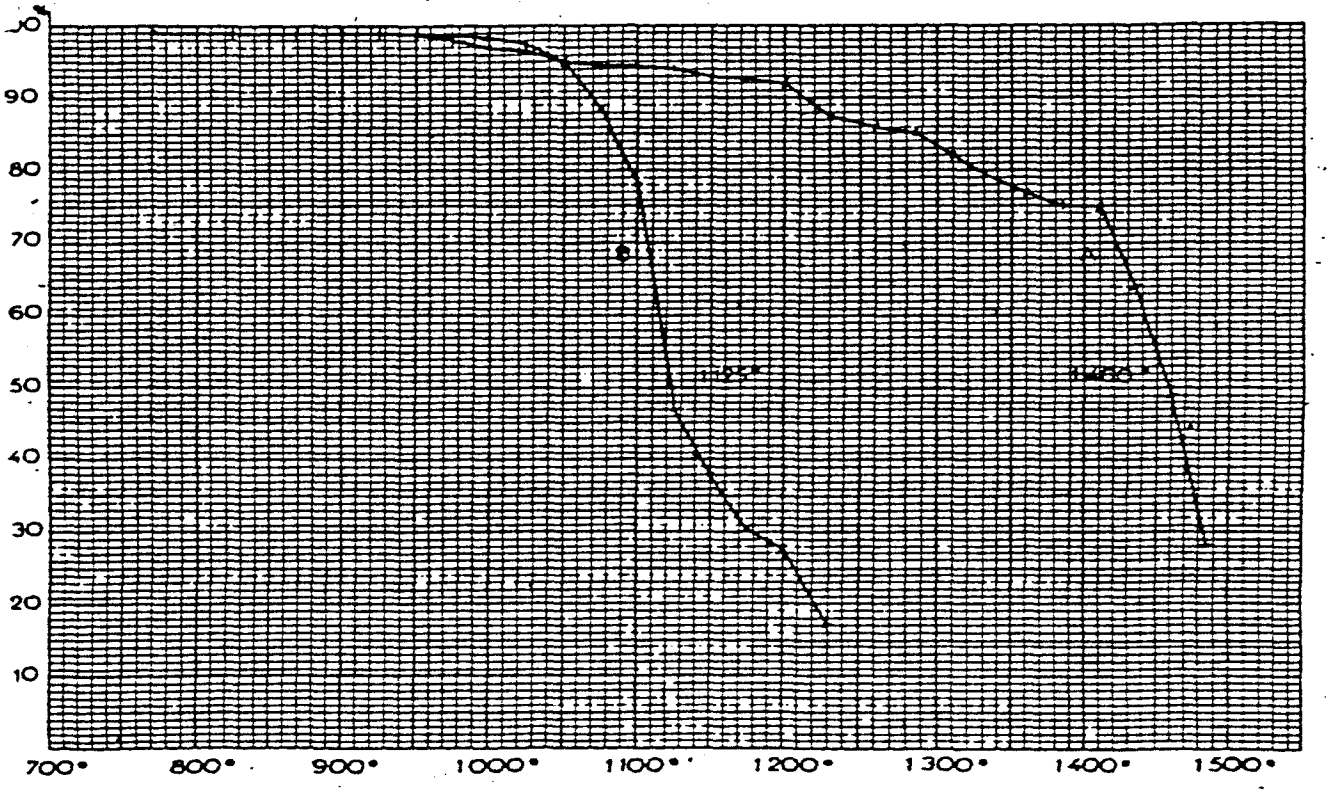
A - Atmosphère oxydante
B - Atmosphère réductrice

Hauteur de la pyramide



A - Atmosphère oxydante
B - Atmosphère réductrice

Hauteur de la pyramide



NORME FRANÇAISE
HOMOLOGUÉE

COMBUSTIBLES MINÉRAUX SOLIDES
DOSAGE DE L'AZOTE PAR LA MÉTHODE KJELDAHL (*)

NF
M 03-018
Février 1967

ÉDITÉE PAR L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), 23, rue Notre-Dame-des-Victoires, PARIS-2e. Tél. 236-93-80. Bureau de vente : 19, rue du 4-Septembre, PARIS-2e. Tél. 742-60-55.

SOMMAIRE

	Pages
1. OBJET	2
2. DOMAINE D'APPLICATION	2
3. PRINCIPE	2
4. APPAREILLAGE	2
5. RÉACTIFS	3
6. MODE OPÉRATOIRE	4
6.1 Méthode semi-micrométrique	4
6.2 Méthode macrométrique	5
7. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	5
8. FIDÉLITÉ DE LA MÉTHODE	6
8.1 Répétabilité	6
8.2 Reproductibilité	6
9. PROCÈS-VERBAL D'ESSAI	7
ANNEXE — Description de l'appareillage	7

(*) La présente norme s'inspire des Recommandations internationales ISO/R 332 et ISO/R 333.

Homologuée
par arrêté du 25-1-67
J. O. du 2-2-67

La présente norme remplace la norme de même indice, homologuée le 30 avril 1954.

 Reproduction interdite.

1 OBJET

La présente norme a pour objet de décrire une méthode de dosage de l'azote dans certains combustibles minéraux solides. Deux procédés sont utilisés :

— dans la plupart des cas on utilise la méthode dite Kjeldahl semi-micrométrique qui est plus rapide,

— lorsque l'échantillon est susceptible de présenter un caractère d'hétérogénéité, on utilise la méthode dite Kjeldahl macrométrique.

2 DOMAINE D'APPLICATION

2.1 On peut utiliser indifféremment les deux procédés avec les houilles, anthracites, semi-cokes et agglomérés à base de houille ou d'anthracite parce que dans de tels combustibles l'azote se trouve réparti d'une manière assez uniforme. Ces deux procédés, tels qu'ils sont décrits, ne s'appliquent pas aux cokes.

2.2 Dans certains lignites, la teneur en azote varie dans les différentes couches du gisement et les difficultés d'échantillonnage font qu'il n'est pas recommandé d'employer une méthode semi-micrométrique qui utilise un échantillon de 0,1 g seulement, de sorte que pour de tels lignites stratifiés il est recommandé d'utiliser la méthode Kjeldahl macrométrique qui utilise un échantillon de 1 g.

3 PRINCIPE

L'azote est minéralisé par chauffage avec de l'acide sulfurique concentré en présence d'un mélange catalyseur et transformé en sulfate d'ammonium.

3.1 Méthode semi-micrométrique

L'ammoniac, libéré par distillation en milieu alcalin et entraînement à la vapeur d'eau, est absorbé par de l'acide borique et dosé par titrage au moyen de l'acide sulfurique.

3.2 Méthode macrométrique

L'ammoniac, libéré par distillation en milieu alcalin, est absorbé par de l'acide sulfurique; l'acide en excès est titré à l'aide d'hydroxyde de sodium ou de potassium.

4 APPAREILLAGE

Il comprend essentiellement :

— Une balance permettant de peser à 0,1 mg près,

— un ballon d'attaque (décrit en annexe) de 45 ml de capacité pour la méthode semi-micrométrique et un matras de 200 à 500 ml pour la méthode macrométrique. Le matras doit être muni d'un dispositif convenable permettant d'obturer l'orifice du col : boule en verre soufflé par exemple reposant librement sur le col (diamètre intérieur du col 2 à 3 cm, longueur 20 cm),

— une rampe d'attaque à chauffage électrique ou au gaz permettant d'opérer avec plusieurs ballons ou matras placés de manière à être inclinés d'environ 35° sur la verticale,

— un ballon à distiller de 150 ml de capacité pour la méthode semi-micrométrique et de 1 000 ml pour la méthode macrométrique,

— un appareil à distiller est décrit en annexe page 7.

L'appareil à distiller doit être conditionné en faisant passer de la vapeur dans l'appareil pendant trente minutes avant de commencer une série de distillations. Il n'est pas nécessaire, néanmoins, de le faire entre chaque distillation de la série.

— une burette graduée de 10 ml permettant d'apprécier 0,05 ml (NF B 35-301 classe A).

5 RÉACTIFS

Utiliser uniquement des réactifs de qualité « pour analyse » et de l'eau distillée ou déminéralisée.

Réactifs communs aux méthodes semi-micrométrique et macrométrique :

1 — Sulfate de potassium anhydre.

2 — Poudre de sélénium.

3 — Sulfate mercurique.

4 — Mélange catalyseur, composé en masse de :

32 parties de sulfate de potassium (1)
1 partie de poudre de sélénium (2)
5 parties de sulfate mercurique (3)

Broyer les réactifs indiqués ci-dessus dans un mortier et les mélanger soigneusement.

5 — Saccharose.

6 — Acide sulfurique (ρ_{20} = 1,84 g/ml).

7 — Solution d'hydroxyde de sodium à 40 % (masse/volume).

Dissoudre 400 g d'hydroxyde de sodium dans de l'eau et diluer à 1 litre.

8 — Hydroxyde de sodium en solution sulfurée.

Dissoudre 20 g de sulfure de sodium ($Na_2S, 9 H_2O$) dans de l'eau, diluer à 50 ml, ajouter 600 ml de solution d'hydroxyde de sodium (7) et homogénéiser.

9 — Acide sulfurique, environ 0,1 N.

Réactifs particuliers à la méthode semi-micrométrique :

10 — Acide sulfurique, 0,01 N.

11 — Solution saturée d'acide borique.

Dissoudre 60 g d'acide borique dans 1 litre d'eau chaude, laisser refroidir et reposer pendant trois jours avant de décanter la solution clarifiée.

12 — Solution d'indicateur mixte.

Solution A. — Dissoudre 0,125 g d'ortho-carboxybenzène azodiméthyl aniline (rouge de méthyle) dans 60 ml d'éthanol et diluer à 100 ml avec de l'eau.

Solution B. — Dissoudre 0,083 g de chlorure de 3 : 7 bis diméthyl aminophénothiazine (bleu de méthylène) dans 100 ml d'éthanol. Conserver dans une bouteille de verre foncé. Mélanger un volume de la solution A et un volume de la solution B et ne pas utiliser la solution ainsi obtenue plus d'une semaine.

Réactifs particuliers à la méthode macrométrique :

13 — Solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N

ou

14 — Solution d'hydroxyde de potassium 0,1 N.

15 — Indicateur en solution de rouge de méthyle.

Dissoudre 0,125 g d'ortho carboxybenzène azodiméthyl aniline (rouge de méthyle) dans 50 ml d'éthanol.

6 MODE OPÉRATOIRE

6.1 Méthode semi-micrométrique

6.11 *Essai à blanc*

Procéder à un essai à blanc exactement de la même manière qu'un essai ordinaire (voir 6.12) mais en utilisant 0,1 g de saccharose (5) au lieu du combustible.

6.12 *Essai sur un échantillon de combustible*

Préparation de l'échantillon

Avant de commencer le dosage, homogénéiser pendant une minute au moins, de préférence par moyen mécanique, l'échantillon de combustible « sec à l'air » broyé pour passer au tamis de 0,2 mm d'ouverture de mailles.

Minéralisation du combustible

Peser 0,10 g environ de l'échantillon à 0,1 mg près et l'introduire dans le ballon d'attaque, ajouter 2,0 g de mélange catalyseur (4) et agiter pour mélanger. Ajouter 4 ml d'acide sulfurique (6) et mélanger à nouveau.

Porter à l'ébullition le mélange et régler le chauffage de façon que la clarification de la solution s'effectue en sept à dix minutes. Après clarification, continuer l'ébullition de manière que la durée totale de la « minéralisation » soit de vingt-cinq à trente minutes, afin de nettoyer par condensation le col du ballon et d'achever la transformation des composés azotés en sulfate d'ammonium (*).

Distillation de l'ammoniac

Placer le brûleur sous le générateur de vapeur la pince étant fermée et le robinet du dispositif de sécurité ouvert pour laisser échapper la vapeur. Verser 20 ml d'hydroxyde de sodium en solution sulfurée (**) dans le ballon à distiller au moyen de l'entonnoir et rincer avec de l'eau distillée ou déminéralisée. Introduire 2 à 3 ml de solution d'acide borique (11) dans le récepteur, ajouter 4 gouttes de mélange indicateur (12) et placer un support sous le récepteur de manière que l'extrémité du tube du condenseur plonge dans le liquide.

Laisser refroidir le produit de la minéralisation pendant cinq minutes et le diluer en ajoutant 10 à 20 ml d'eau distillée, d'abord goutte à goutte et en agitant, jusqu'à ce que la réaction soit moins violente. Verser le produit ainsi dilué par l'entonnoir à robinet dans le ballon à distiller, rincer le ballon d'attaque avec de l'eau distillée ou déminéralisée, verser dans l'entonnoir et enfin rincer l'entonnoir à robinet. Le volume total du liquide dans le ballon de distillation ne doit pas dépasser la moitié de la capacité du ballon afin d'éviter la mousse et les entraînements.

Fermer le robinet de l'entonnoir, desserrer la pince et fermer le robinet du dispositif de sécurité. Chauffer le ballon à distiller à l'aide d'une flamme basse ou d'un cordon chauffant et faire passer la vapeur dans l'appareil. Distiller pendant cinq minutes à raison de 4 ml de distillat par minute environ à partir du moment où la vapeur pénètre dans le condenseur. Baisser le récepteur de manière que l'extrémité du condenseur soit à peu près à 2 cm au-dessus de la surface du liquide et poursuivre la distillation pendant encore une minute. Le contenu du flacon récepteur doit rester froid. Rincer l'extrémité du tube du condenseur avec de l'eau distillée ou déminéralisée.

Lorsque la distillation est terminée, retirer les brûleurs. La vapeur se condensant, le contenu du ballon de distillation passe dans le dispositif de sécurité d'où on peut l'éliminer. Le ballon de distillation est ainsi prêt pour une nouvelle opération.

Titrage

Titrer l'ammoniac présent dans le distillat par l'acide sulfurique (10) jusqu'à ce que la couleur verte tourne au gris acier, une goutte de plus donnant une coloration pourpre (acide).

(*) La durée totale d'attaque doit être rigoureusement observée dans les conditions spécifiées.

(**) Na_2S évite la formation d'un complexe mercure-ammoniac.

6.2 Méthode macrométrique

6.21 *Essai à blanc*

Procéder à un essai à blanc exactement de la même manière qu'un essai ordinaire (voir 6.22) mais en utilisant 1,0 g de saccharose (5) au lieu du combustible.

6.22 *Essai sur un échantillon de combustible*

Préparation de l'échantillon

Avant de commencer le dosage, homogénéiser pendant une minute au moins, de préférence par moyen mécanique, l'échantillon de combustible « sec à l'air » broyé pour passer au tamis de 0,2 mm d'ouverture de mailles.

Minéralisation de l'échantillon

Peser 1 g environ de l'échantillon à 0,1 mg près et le verser dans le matras d'attaque sec. Ajouter 10 g de sulfate de potassium (1) puis 0,2 g de poudre de sélénium (2) ou 1 g de sulfate mercurique (3) puis 30 ml d'acide sulfurique (6). Si on utilise le mélange catalyseur, ajouter 10 g du mélange (4) et 30 ml d'acide sulfurique (6). Placer le matras d'attaque sur le dispositif de chauffage, obstruer l'extrémité du col au moyen du dispositif convenable, afin d'éviter les pertes d'acide sulfurique ou la pénétration de poussière et chauffer doucement le mélange jusqu'à ce que l'écume de début ait cessé. Porter le liquide à l'ébullition, faire bouillir librement jusqu'à ce que la solution devienne presque incolore, continuer ensuite l'ébullition pendant encore deux heures. Refroidir à 30-50 °C.

Distillation de l'ammoniac

Verser la totalité du contenu du matras d'attaque et 200 ml environ d'eau froide dans un ballon à fond rond d'un litre avec col rodé. Adapter à ce ballon un bouchon rodé supportant un entonnoir à robinet et un dispositif antiprojection relié à un réfrigérant, puis à un tube à boule plongeant dans un volume mesuré, par exemple : 25 ml d'acide sulfurique (9) contenu dans une fiole conique de 500 ml.

On peut aussi utiliser l'appareil de la méthode semi-micrométrique en employant un générateur de vapeur de 2 litres, un ballon à distiller de 1 litre et un récipient de 500 ml.

Ajouter, au moyen de l'entonnoir, 125 ml de solution d'hydroxyde de sodium (7) (ou d'hydroxyde de sodium en solution sulfurée (8) lorsqu'on a employé du sulfate mercurique) et distiller 150 ml à 200 ml du liquide dans la fiole conique.

Titrage en retour de l'acide sulfurique

Titrer l'acide sulfurique en excès au moyen de la solution d'hydroxyde de sodium (13) ou d'hydroxyde de potassium (14), en utilisant la solution de rouge de méthyle (15) comme indicateur.

7 CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Soient :

- m = masse du charbon prélevé, exprimée en grammes,
- a = volume d'acide sulfurique 0,01 N utilisé dans l'essai, exprimé en millilitres (méthode semi-micrométrique),
- a' = volume de la solution 0,1 N d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium utilisé dans l'essai, exprimé en millilitres (méthode macrométrique),
- b = volume d'acide sulfurique 0,01 N utilisé dans l'essai à blanc, exprimé en millilitres (méthode semi-micrométrique),
- b' = volume de la solution 0,1 N d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium utilisé dans l'essai à blanc, exprimé en millilitres (méthode macrométrique),

F = normalité de l'acide sulfurique utilisé dans la méthode semi-micrométrique (0,0100 si la solution est exactement centinormale),

F' = normalité de la solution d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium (0,100, si la solution est exactement décinormale), utilisé dans la méthode macrométrique,

h = humidité en pourcentage du charbon analysé,

N = azote présent dans le charbon analysé, exprimé en pour cent.

Dans la méthode semi-micrométrique $N = \frac{1,4\ F\ (a - b)}{m} \times \frac{100}{100 - h}$

Dans la méthode macrométrique $N = \frac{1,4\ F'\ (b' - b)}{m} \times \frac{100}{100 - h}$

Les résultats exprimés en pourcentage (de préférence la moyenne de deux déterminations, voir chapitre 8 ci-dessous) doivent être notés à 0,01 près.

8 FIDÉLITÉ DE LA MÉTHODE

8.1 Répétabilité

Les résultats de deux déterminations effectuées, de manière indépendante, dans un même laboratoire, par la même personne, utilisant le même appareillage, sur des prises d'essai prélevées sur le même échantillon après le stade final de la réduction, ne doivent pas différer de plus de la valeur citée ci-après.

8.2 Reproductibilité

Les moyennes des résultats de deux déterminations, effectuées dans deux laboratoires différents, sur des prises d'essai prélevées sur le même échantillon après le stade final de la réduction, ne doivent pas différer de plus de la valeur citée ci-après :

	Différences maximales en plus ou en moins acceptables entre les résultats obtenus exprimés en pourcentage	
	Répétabilité	Reproductibilité
Azote	0,05 (voir article 8.1)	0,10 (voir article 8.2)
Exemple : Si la teneur moyenne en azote est de 3,00 % les limites admises sont 2,95 et 3,05. Si la teneur moyenne en azote est de 0,30 % les limites admises sont 0,25 et 0,35.		

Si dans la méthode semi-micrométrique, on observe pour un échantillon une différence entre les résultats des deux déterminations supérieure à 0,05, on utilise alors la méthode macrométrique.

9 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Mentionner au procès-verbal, outre le procédé utilisé et les résultats obtenus, toutes les conditions de l'essai et tous les détails opératoires, non prévus dans la norme ou facultatifs, ainsi que tous les incidents éventuels susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

ANNEXE

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

1. — Le ballon d'attaque utilisé dans la méthode semi-micrométrique est représenté par la figure 1. Il est de préférence en forme de pistolet, il est muni d'un bec et a une capacité de 45 ml.

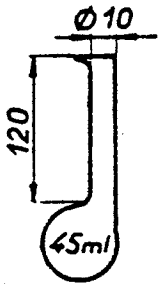


Figure 1
(Dimensions en millimètres)

2. — L'appareil à distiller (figure 2) utilisé dans la méthode semi-micrométrique est en verre borosilicaté et comprend :

— un ballon à fond rond de 1 litre servant de générateur de vapeur,

— un dispositif de sûreté,

— un ballon de distillation de 150 ml, muni d'un joint rodé portant le tube d'arrivée de la vapeur, et un dispositif anti-projection destiné à empêcher l'entraînement de l'hydroxyde de sodium hors du ballon de distillation,

— un réfrigérant droit, muni à l'intérieur d'un tube en silice transparente ou en verre borosilicaté d'environ 10 mm de diamètre extérieur, dont la petite branche verticale a environ 10 cm de longueur, la grande 38 cm et la partie horizontale 15 cm. L'enveloppe a 25 cm de longueur,

— un récepteur : ballon ou fiole conique de 50 ml.

DOSAGE DE L'AZOTE

Méthode semi-micrométrique

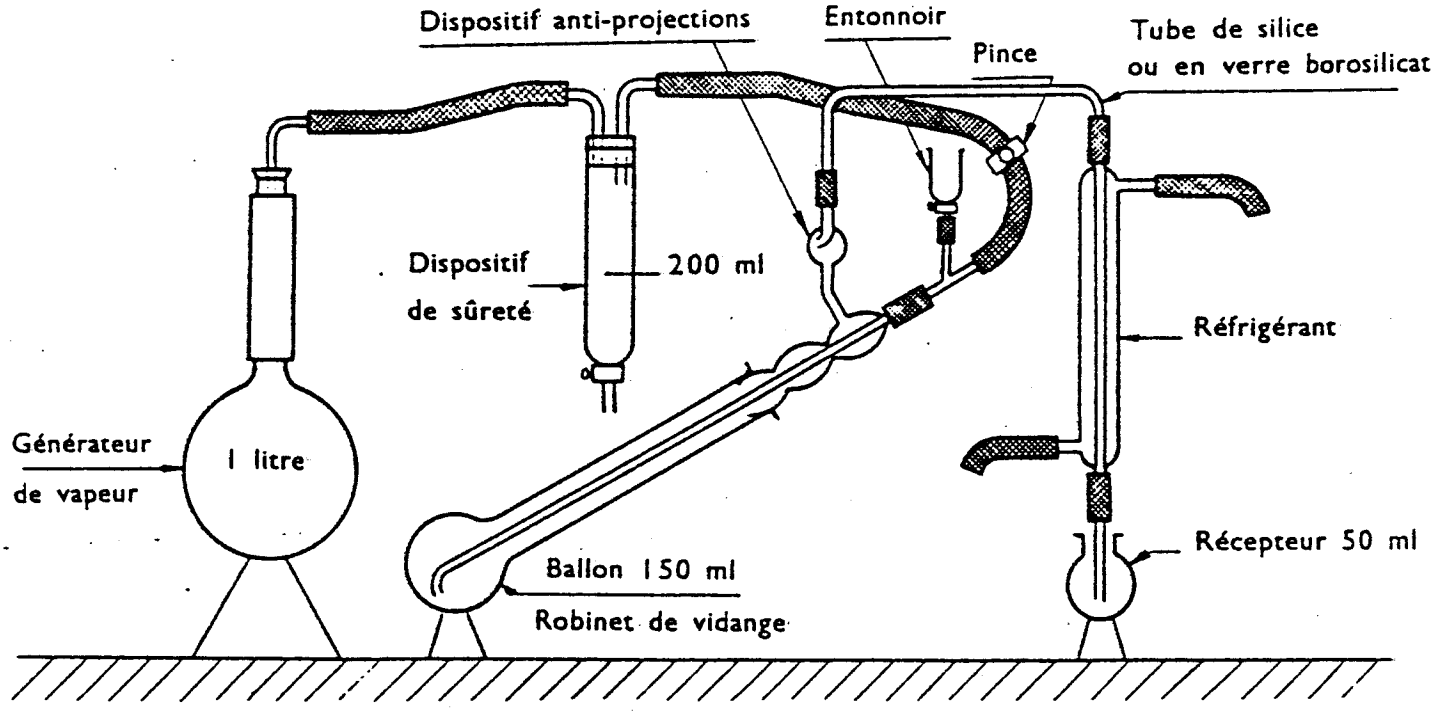


Figure 2

Schéma de l'appareil à distiller

(à titre d'exemple)

ÉDITÉE PAR L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), 23, rue Notre-Dame-des-Victoires, PARIS-2e. Tél. Cen. 95-80. Bureau de vente : 19, rue du 4-Septembre, PARIS-2e. Tél. Ric. 60-55.

NORME FRANÇAISE

COMBUSTIBLES SOLIDES

DOSAGE DES DIFFÉRENTES FORMES DE SOUFRE DANS LE CHARBON

NF M 03-024

Juillet 1962

SOMMAIRE

	Pages
I. — AVANT-PROPOS	3
II. — OBJET DE LA NORME	3
III. — DOSAGE DU SOUFRE SULFATE	3
Principe	3
Appareillage	3
Réactifs	4
Mode opératoire	4
Essai à blanc	5
Calcul et expression des résultats	5
Fidélité de la méthode	5
IV. — DOSAGE DU SOUFRE PYRITIQUE	5
Principe	6
Appareillage	6
Réactifs	6
Mode opératoire	7
Calcul et expression des résultats	8
Fidélité de la méthode	8
V. — DÉTERMINATION DU SOUFRE ORGANIQUE PAR LE CALCUL	8
VI. — PROCÈS-VERBAL D'ESSAIS	8

INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN TÉCNICA BIBLIOTECA

Homologuée
le 31 juillet 1962
J. O. du 24-10-62.

Reproduction interdite.

I. — AVANT-PROPOS

Le soufre se trouve habituellement associé au charbon à l'état :

de sulfates minéraux,
de pyrite de fer (FeS_2),
de composés sulfurés organiques.

Ces trois formes de soufre sont connues respectivement sous les noms de :

soufre sulfate,
soufre pyritique,
soufre organique.

Le soufre sulfate et le soufre pyritique sont dosés.

Le soufre organique est calculé en déduisant la somme des pourcentages de soufre « sulfate » et de soufre « pyritique » du soufre total contenu dans le charbon, dosé par la méthode Eschka (norme NF M 03-008).

II. — OBJET DE LA NORME (*)

La présente norme a pour objet de fixer les méthodes de dosage des différentes formes de soufre contenues dans le charbon.

III. — DOSAGE DU SOUFRE SULFATE

Principe

Le soufre sulfate est dosé gravimétriquement à l'état de sulfate de baryum après traitement du charbon par l'acide chlorhydrique dilué.

Appareillage

Four à moufle aéré, permettant de maintenir une zone de température sensiblement uniforme de 800 °C ± 25 °C, muni d'une plaque isolante de 6 mm d'épaisseur, s'adaptant aisément au moufle.

Condenseur à doigt froid (Voir figure 1).

Tamis de 0,2 mm d'ouverture de maille.

Verrerie volumétrique de laboratoire et nacelle.

Balance permettant d'apprécier 0,1 mg.

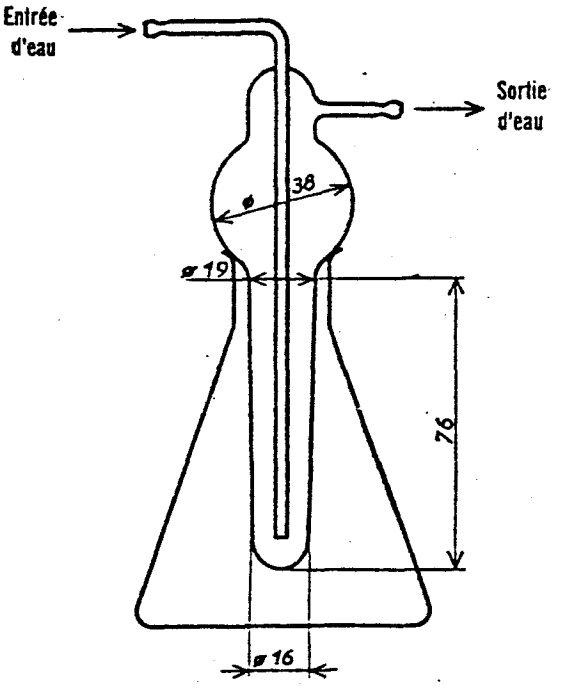


Fig. 1

Condenseur à doigt froid pour la détermination du soufre sulfate et du soufre pyritique

(Dimensions approximatives en millimètres

(*) Cette norme est techniquement équivalente à la Recommandation ISO/R 157. Toutefois, pour le dosage du soufre pyritique il n'est retenu que la méthode par réduction et les variantes internes ont été éliminées.

Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité « pour analyse » et de l'eau distillée ou déminéralisée.

1 — Acide chlorhydrique (d = 1,18).

2 — Acide chlorhydrique. Diluer 420 ml d'acide chlorhydrique (1) à 1 litre avec de l'eau.

3 — Acide chlorhydrique. Diluer 42 ml d'acide chlorhydrique (1) à 1 litre avec de l'eau.

4 — Solution de chlorure de baryum à 8,5 % (masse/volume). Dissoudre 100 g de bihydrate de chlorure de baryum dans de l'eau et étendre à 1 litre. Filtrer avant usage à travers un papier filtre à grain fin, deux fois lavé à l'acide chlorhydrique.

5 — Solution d'ammoniaque, (d = 0,88) ou la plus proche possible.

6 — Eau de brome. Solution saturée dans l'eau.

7 — Solution-type de sulfate. Dissoudre 0,600 0 g de sulfate de potassium dans de l'eau et diluer à 1 000 ml. 10 ml de cette solution = 0,008 0 g de $BaSO_4$.

8 — Indicateur au méthylorange. Dissoudre 0,5 g d'acide diméthyl-amino-azobenzène-sulfonique (méthylorange) dans 1 litre d'eau; filtrer la solution froide s'il se forme un précipité.

9 — Nitrate d'argent : solution à 1 pour cent.

Mode opératoire

Le dosage est effectué sur le charbon « sec à l'air », broyé pour passer au tamis de 0,2 mm d'ouverture de mailles.

Peser 5 g environ de charbon à la balance de précision, les transvaser dans une fiole conique de 250 ml, ajouter 50 ml d'acide chlorhydrique (2) et adapter un condenseur à doigt froid (voir figure 1) au col de la fiole. Faire bouillir pendant trente minutes, filtrer sur un papier à grain moyen deux fois lavé à l'acide chlorhydrique et laver 6 fois le résidu sur le filtre avec au total 20 ml environ d'acide chlorhydrique (3). Jeter ensuite le résidu de charbon.

Ajouter au filtrat 1 ml d'eau de brome (6) et faire bouillir pendant cinq minutes pour faire passer tout le fer à l'état ferrique, le précipiter par addition lente de solution d'ammoniaque (5) en léger excès, puis en ajouter 5 ml en plus, filtrer sur un papier à filtration rapide demi-dur, dans un bécher de 250 ml. Laver à l'eau chaude.

Ajouter au filtrat 2 ou 3 gouttes d'indicateur au méthylorange (8), puis, avec précaution, de l'acide chlorhydrique (1) jusqu'au virage de la couleur de la solution, puis 1 ml d'acide en excès. Le volume de la solution doit être d'environ 150 ml.

Ajouter 10 ml de solution-type de sulfate (7) ; couvrir le bécher, porter à l'ébullition, puis réduire légèrement le chauffage jusqu'à cessation de l'ébullition. Ajouter, en agitant le mélange, 10 ml de solution froide de chlorure de baryum (4) à l'aide d'une pipette ayant un temps d'écoulement d'environ vingt secondes, en prenant soin que le jet de chlorure de baryum tombe au centre de la solution chaude. Maintenir la solution juste au-dessous de son point d'ébullition pendant trente minutes (voir Note a) sans agitation.

Filtrer, par gravité sur un papier filtre sans cendre, à grain fin, de 10 à 12 cm de diamètre, disposé dans un entonnoir à 60 °, cannelé et à longue tige.

Laver le filtre avec de l'eau chaude, (250 ml au maximum), jusqu'à ce que les derniers 20 ml des eaux de lavage ne donnent plus qu'une faible opalescence avec la solution de nitrate d'argent. (9)

Placer le papier filtre mouillé dans une nacelle de silice, de porcelaine ou de platine préalablement calcinée, refroidie et tarée, et posée sur la plaque isolante, mettre et maintenir l'ensemble dans le four à moufle à 800 °C ± 25 °C pendant quinze minutes (Voir note b), puis laisser refroidir et peser.

NOTES :

a. Durée du dépôt. Il a été montré qu'on peut récupérer la totalité du sulfate de baryum par filtration après trente minutes dans les conditions préconisées, c'est-à-dire, en présence d'acide chlorhydrique de concentration environ 0,05 N et d'un grand excès d'ions baryum. Le précipité de sulfate de baryum doit se déposer au cours de ces trente minutes.

b. Incinération. L'incinération du papier mouillé est rapide et l'emploi d'une plaque isolante épaisse évite les pertes mécaniques.

Essai à blanc

Effectuer un **essai à blanc** dans les mêmes conditions que l'essai proprement dit, mais sans charbon en ajoutant 10 ml de solution-type de sulfate (7) au filtrat avant l'addition d'indicateur au méthylorange (8). La masse du sulfate de baryum, obtenue dans l'essai à blanc, est à déduire de celle obtenue au cours de la détermination proprement dite.

Calcul et expression des résultats

Soient :

m = masse de l'échantillon, exprimée en grammes,

a = masse de sulfate de baryum trouvée dans l'essai proprement dit, exprimée, en grammes,

b = masse de sulfate de baryum trouvée dans l'essai à blanc, exprimée en grammes,

S_s = pourcentage de soufre sulfate dans le charbon « sec à l'air »,

S_s = est donné par la formule $\frac{13{,}74\ (a - b)}{m}$

Le pourcentage de soufre sulfate est donné par la moyenne des résultats de deux déterminations ne différant pas de plus de 0,02.

Si H est l'humidité de l'échantillon « sec à l'air », le pourcentage de soufre sulfate sur sec est donné par la formule $\frac{S_s \times 100}{100 - H}$

Fidélité de la méthode

Les résultats de deux dosages effectués à différentes périodes dans un même laboratoire, sur un même échantillon, par une même personne utilisant le même appareillage, ne doivent pas différer de plus de 0,02.

Les résultats de deux dosages (*) effectués dans des laboratoires différents, sur des portions représentatives prélevées sur le même échantillon global après le stade final de la réduction, ne doivent pas différer deplus de 0,03.

IV. — DOSAGE DU SOUFRE PYRITIQUE

Principe

Le soufre pyritique est dosé par la méthode de réduction. Pour cela, il est réduit à l'état d'hydrogène sulfuré par action d'hydrogène naissant, l'hydrogène sulfuré est absorbé par de l'acétate de cadmium, le sulfure de cadmium formé est ensuite titré iodométriquement.

(*) Le résultat d'un dosage est donné par la moyenne des résultats de deux déterminations.

Appareillage (figure 2)

Ballon à réaction à fond rond, en verre, d'environ 100 ml de capacité, à col large et à embouchure rodée conique normalisée.

Tête rapportée, s'adaptant au ballon et composée d'un tube de verre large présentant à son extrémité supérieure :

a) une ampoule, soudée dans l'axe du tube,

b) une tubulure d'évacuation des gaz.

Le rôle de cette tête est d'assurer la protection contre les éclaboussures et d'empêcher la sortie des brouillards acides.

Flacon de sécurité à mercure.

Flacon laveur, contenant de l'eau distillée ou déminéralisée destinée à l'absorption du gaz chlorhydrique.

Deux flacons laveurs, contenant chacun une solution d'acétate de cadmium destinée à l'absorption de l'hydrogène sulfuré produit.

Bouteille de gaz carbonique sous pression.

Verrerie volumétrique de laboratoire.

Balance permettant d'apprécier 0,1 mg.

Mortier d'agate ou broyeur.

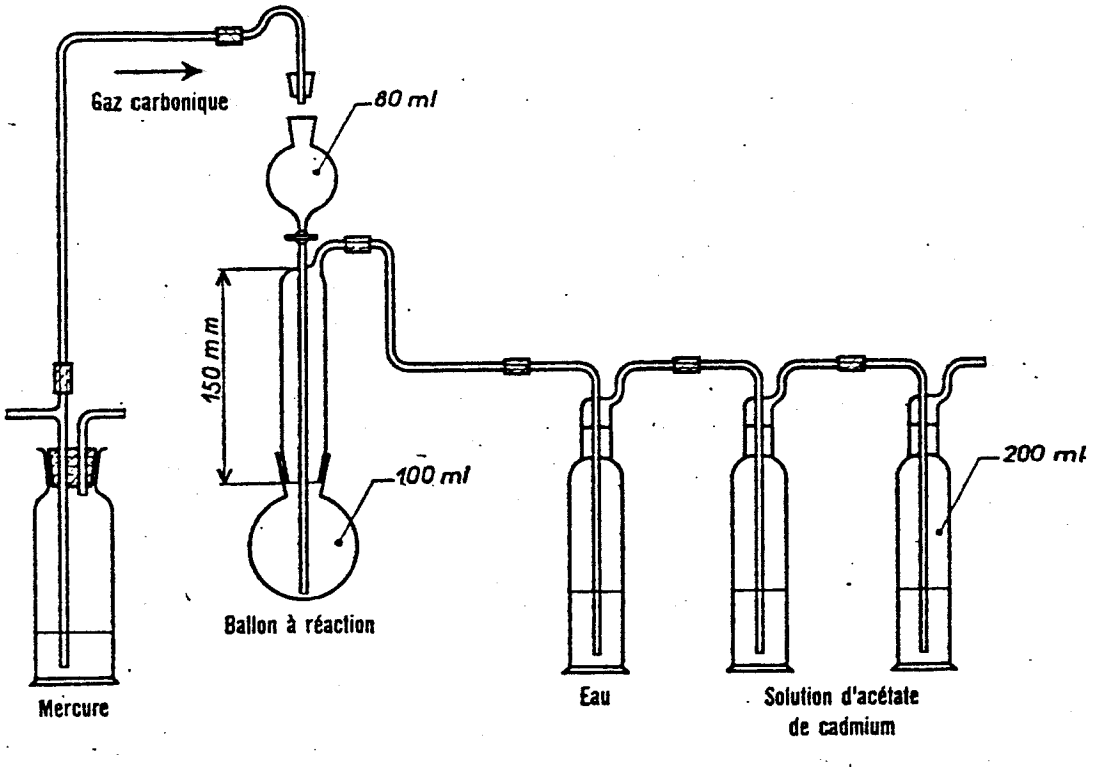


Fig. 2 — Appareillage pour la détermination du soufre pyritique

Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité pour analyse et de l'eau distillée ou déminéralisée.

1 — Carbonate de soduim, anhydre.

2 — Chrome métallique, pulvérisé (*).

3 — Zinc, métallique, granulé.

4 — Éthanol à 95 % (masse/volume).

5 — Acide chlorhydrique (d = 1,18).

6 — Acide chlorhydrique. Diluer 525 ml d'acide chlorhydrique (5) à 1 litre avec de l'eau.

7 — Acide acétique, glacial (d = 1,05).

8 — Solution d'acétate de cadmium, 4,3 % (masse/volume). Dissoudre 50 g de bihydrate d'acétate de cadmium dans de l'eau, ajouter 10 ml d'acide acétique glacial (7) et diluer à 1 litre avec de l'eau.

9 — Solution de thiosulfate de sodium, environ 0,1 N. Dissoudre 25 g de pentahydrate de thiosulfate de sodium dans de l'eau fraîchement bouillie, ajouter 1 ml de chloroforme et diluer à 1 000 ml avec de l'eau. Titrer cette solution avant usage avec la solution iodure-iodate de potassium (11).

10 — Solution d'iode, environ 0,1 N. Dissoudre environ 12,7 g d'iode dans une solution contenant 25 g d'iodure de potassium dans environ 35 ml d'eau. Quand tout l'iode est dissous, étendre à 1 000 ml avec de l'eau. Titrer cette solution avec la solution de thiosulfate de sodium (9).

11 — Solution iodure-iodate de potassium, 0,1 N par rapport à l'iodate de potassium. Dissoudre 3,5668 g d'iodate de potassium séché à 150 °C et 30 g d'iodure de potassium dans de l'eau et diluer à 1 000 ml avec de l'eau.

12 — Indicateur à l'amidon à 1 % (masse/volume). Mettre en suspension 1 g d'amidon soluble dans 5 ml d'eau et ajouter rapidement à 90 ml d'eau bouillante. Faire bouillir pendant une minute et refroidir. Préparer frais chaque jour.

Mode opératoire

Le dosage est effectué sur échantillon « sec à l'air », broyé pour passer au tamis de 0,2 mm d'ouverture de mailles. Broyer 5 à 10 g d'échantillon au mortier d'agate ou au broyeur jusqu'à ce qu'au moins 95 % de la prise soient plus fins que 0,02 mm. Bien mélanger. Peser, puis transvaser 0,500 g de ce charbon finement broyé dans le ballon à réaction de l'appareil schématisé à la figure 2, en prenant soin d'éviter, pendant la pesée, la réabsorption d'humidité par le charbon. Ajouter de 3 à 5 ml d'éthanol (4), 15 g de zinc (3) 0,1 g de chrome (2) ou 0,3 g de sesquichlorure de chrome et agiter le contenu du ballon jusqu'à ce qu'il se forme une pâte. Relier le ballon au reste de l'appareil et verser dans l'ampoule (reliée à la bouteille de gaz carbonique) 70 ml d'acide chlorhydrique (5), auxquels ont été ajoutés 3 ml d'éthanol (4). Laisser couler 5 ml environ de cet acide dans le ballon à réaction pour permettre la formation de Cr^{2+} (**) à partir du chrome métallique et ensuite le reste de l'acide par portions successives en dix minutes. Quand le dégagement d'hydrogène cesse, ce qui demande quinze à vingt minutes, faire passer un courant de gaz carbonique pour purger l'appareil de l'hydrogène sulfuré et l'envoyer dans les absorbeurs à acétate de cadmium (voir Note 1).

Ajouter dans l'absorbeur contenant le précipité de sulfure de cadmium (Voir Note 2) un volume mesuré, en excès suffisant, de solution d'iode (10), et 20 ml d'acide chlorhydrique (6), agiter jusqu'à dissolution du précipité. Faire passer le contenu de l'absorbeur dans un bécher ou une fiole conique, laver ensuite l'absorbeur avec de l'eau et verser les eaux de lavage dans la fiole ou le bécher, ajouter de l'indicateur à l'amidon (12); titrer l'iode en excès avec la solution de thiosulfate de sodium (9).

NOTES :

a. — Le deuxième absorbeur à acétate de cadmium est nécessaire parce que l'hydrogène sulfuré peut ne pas être absorbé entièrement dans le premier absorbeur.

b. — Si l'on observe quelque turbidité dans la solution contenue dans le deuxième absorbeur à acétate de cadmium, ajouter cette solution au contenu du premier avant l'addition de la solution d'iode.

(*) Ou sesquichlorure de chrome.

(**) Sauf si l'on utilise le sesquichlorure.

NORME FRANÇAISE
HOMOLOGUÉE

COMBUSTIBLES MINÉRAUX SOLIDES

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE DANS LES COMBUSTIBLES SOLIDES PAR LA MÉTHODE A HAUTE TEMPÉRATURE

NF
M 03-032
Juin 1969

ÉDITÉE PAR L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), 23, rue Notre-Dame-des-Victoires, PARIS-2e Tél. 236-95-80 Bureau de Vente : 19, rue du 4-Septembre, PARIS-2e Tél. 742-60-55

AVANT-PROPOS

En dehors de l'intérêt que peut présenter l'analyse élémentaire des charbons d'un point de vue scientifique, il est nécessaire de la pratiquer dans certains cas pour des buts industriels. Nous citons celui de la chimie de la houille et celui des foyers à réglage précis pour lesquels l'établissement de bilans de combustion est indispensable.

La présente norme fournit une façon de procéder au dosage du carbone et de l'hydrogène par une méthode à haute température. Ce mode opératoire donne des résultats plus reproductibles que la méthode LIEBIG *décrite dans la norme* **NF M 03-014**. *Mais elle exige d'opérer à une température comprise entre* 1 250 °C *et* 1 400 °C *au lieu de* 800 °C *et par conséquent de disposer d'un matériel plus coûteux.*

C'est la raison pour laquelle la norme **NF M 03-014** *n'a pas encore été annulée, quoique celle-ci doive progressivement la remplacer (voir annexe).*

La présente norme décrit deux types d'appareillage, l'un manuel, l'autre programmé, mais la méthode, appliquée correctement dans l'un et l'autre cas, donne les mêmes résultats.

1. OBJET DE LA NORME

La présente norme a pour objet de décrire une méthode dite : « méthode à haute température » pour le dosage du carbone total et de l'hydrogène dans les combustibles solides.

2. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode est notamment applicable aux houilles, aux lignites et aux cokes ; les résultats comprennent le carbone des carbonates minéraux et l'hydrogène combiné soit sous forme d'humidité soit à l'état d'eau de constitution des matières minérales. La détermination de l'humidité est effectuée simultanément, de sorte que l'on peut apporter la correction correspondante au pourcentage d'hydrogène trouvé par combustion.

Si la teneur en carbonates de l'échantillon est assez élevée, on peut procéder en outre à une détermination du dioxyde de carbone minéral (CO_2), et faire la correction sur le carbone total.

3. PRINCIPE

Le combustible est brûlé dans un courant rapide d'oxygène ; la combustion s'effectue à haute température dans un tube étanche aux gaz ; tout l'hydrogène est converti en eau et tout le carbone en dioxyde de carbone CO_2. Ces produits sont absorbés par des réactifs appropriés et pesés. Les oxydes du soufre et le chlore sont retenus par un rouleau de toile d'argent.

Homologuée
par arrêté du 24-5-69
J. O. du 29-5-69

Sensiblement conforme
à la Recommandation
ISO/R 609

 Reproduction interdite

4. APPAREILLAGE

ÉLÉMENTS COMMUNS AUX DEUX TYPES D'APPAREILLAGE

4.1 **Balance** précise à 0,1 mg.

4.2 **Bouteille d'oxygène** avec mano-détendeur.

4.3 **Soupape de sûreté.**

4.4 **Batterie d'absorption** destinée à absorber l'eau et le dioxyde de carbone (CO_2) produits par la combustion de l'échantillon. Les absorbeurs des types décrits sur les figures 2 *A* et 2 *B* qui offrent une grande surface de réaction, sont utilisés pour diminuer la contre-pression de l'appareil et prévenir les fuites au travers du bouchon de caoutchouc qui porte le poussoir (cas de l'appareillage fig. 1 *A*). Monter la batterie en utilisant les réactifs suivants dans l'ordre indiqué :

1° Perchlorate de magnésium anhydre ou mélange à volumes égaux de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) et de pierre ponce en grains de l'ordre du millimètre pour absorber l'eau (5.1).

2° Amiante sodé pour absorber le dioxyde de carbone CO_2 (5.2).

3° Dispositif pour absorber l'eau produite dans la réaction du dioxyde de carbone (CO_2) sur l'amiante sodé : des tampons de verrofibre sont placés au-dessus et au-dessous de l'absorbant pour éviter l'entraînement des poussières par le courant rapide d'oxygène et l'éclatement du récipient d'amiante sodé, sous l'effet de la chaleur de réaction. Les figures 1 *A* et 1 *B* représentent un dispositif d'absorption type montrant les détails concernant les garnitures ; un absorbeur d'eau, deux absorbeurs de dioxyde de carbone (CO_2) le deuxième servant à indiquer à quel moment il faut remplacer la garniture du premier (*). Il est commode de se servir d'absorbeurs ayant un fond démontable (voir la fig. 2 *B*).

4.5 **Four** permettant de maintenir une température comprise entre 1 250 °C et 1 400 °C (fig. 1 *A* ou fig. 1 *B*).

4.6 **Tube à combustion** d'environ 20 mm de diamètre intérieur et 700 mm de longueur en matériau réfractaire étanche aux gaz à 1 400 °C (par exemple porcelaine alumineuse réfractaire, etc.). Un remplissage est utile ; par exemple des morceaux de silice concassée de quelques millimètres.

4.7 **Nacelle** en porcelaine non vitrifiée, exempte de fer, d'environ 60 mm de longueur, 12,5 mm de largeur, 10 mm de profondeur, résistant à la température de 1 400 °C (**).

4.8 **Débitmètre** capable de mesurer un débit compris entre 250 et 300 cm³ par minute.

4.9 **Tube manométrique** pour surveiller la perte de charge du système (***).

4.10 **Four** permettant d'atteindre une température de 1 000 °C pour la calcination des nacelles pendant trente minutes environ.

4.11 **Dessiccateur** pour la conservation des nacelles calcinées à 1 000 °C.

4.12 **Pinces** pour la manipulation des nacelles.

(*) Le même desséchant doit être employé pour l'épuration de l'oxygène et l'absorption des gaz de la combustion.

(**) De bonnes nacelles ne doivent pas se boursoufler, ni changer de couleur ou de masse par chauffage dans l'oxygène à environ 1 400 °C pendant trois heures. Une nacelle doit être mise au rebut quand il y a accumulation de cendres fondues. Dans le cas de charbons à taux de cendres élevé, il peut être bon de revêtir la nacelle d'alumine avant d'ajouter le charbon, afin d'éviter la fusion de la cendre dans la nacelle.

(***) La surpression normale dans le système est de 5 à 7 millibars.

ÉLÉMENTS PARTICULIERS A CHAQUE TYPE D'APPAREILLAGE

Appareillage du type représenté à la figure 1 A	Appareillage du type représenté à la figure 1 B
4.13 **Bouchon** résistant à la chaleur (par exemple en polyacrylonitrile ou en polychloroprène) pour connecter les asborbeurs au tube à combustion.	
4.14 **Epurateur.**	
4.141 **Un épurateur** contenant du desséchant et de l'amiante sodé (*).	4.142 **Deux épurateurs obturables** (fig. 3), le premier destiné à l'élimination de la vapeur d'eau ; le second pour l'élimination du dioxyde de carbone pouvant se trouver dans l'oxygène de la bouteille.

Ces épurateurs sont montés chacun, dans l'un ou l'autre cas, en utilisant les réactifs suivants dans l'ordre indiqué :

1. Perchlorate de magnésium anhydre ou mélange à volumes égaux d'hémipentoxyde de phosphore (P_2O_5) et de pierre ponce en grains de l'ordre de 1 mm pour absorber l'eau (5.1).
2. Amiante sodé pour absorber le dioxyde de carbone (CO_2) (5.2).
3. Desséchant (5.1) pour absorber l'eau produite dans la réaction du dioxyde de carbone (CO_2) sur l'amiante sodé (**).

Les épurateurs doivent être d'assez grande capacité, pour éviter la nécessité de rechargement fréquent, surtout en cas de service ininterrompu.

4.15 **Four** permettant de maintenir une température comprise entre 500 °C et 800 °C.

4.16 Poussoir

Poussoir en silice par exemple dont une extrémité se termine soit par un disque destiné à mettre à la position voulue la nacelle dans le four, soit par un système magnétique, soit par tout autre dispositif.

4.16.1 Le poussoir passe librement dans un tube de verre en forme de T, dont une extrémité s'ajuste dans le bouchon de caoutchouc qui ferme l'extrémité d'entrée du tube à combustion, une autre étant munie d'un manchon de caoutchouc au travers duquel glisse le poussoir (***) l'oxygène étant admis par la branche latérale du tube en T. Le poussoir porte des marques à partir du disque pour repérer la position de la nacelle dans le tube à combustion.	4.16.2 L'extrémité du poussoir est constitué par une masse en fer magnétique, entraînée par un aimant torique monté sur un chariot se déplaçant à l'aide d'une vis sans fin actionnée par un moteur électrique à vitesse variable.

(*) La Recommandation ISO R 609 « Dosage du carbone et de l'hydrogène dans le charbon et dans le coke par la méthode de combustion à haute température », conseillant de purger les appareils d'absorption avant et après une opération pendant dix minutes avec de l'air épuré, il est nécessaire d'utiliser un épurateur supplémentaire « E » destiné au traitement de l'air employé.

(**) Le même desséchant doit être employé pour l'épuration de l'oxygène et l'absorption des gaz de combustion.

(***) Ce manchon doit être changé périodiquement pour éviter des pertes par fuite.

5. RÉACTIFS

Utiliser uniquement des réactifs de qualité « pur pour analyse » et de l'eau distillée ou déminéralisée.

5.1 **Desséchants :** perchlorate de magnésium anhydre de grosseur inférieure à 1,2 mm et de préférence comprise entre 0,7 et 1,2 mm (*) ou mélange à volumes égaux d'hémipentoxyde de phosphore (P_2O_5) et de pierre ponce en grains de l'ordre de 1 mm.

5.2 **Amiante sodé** de préférence en grains assez gros, par exemple 1,5 à 3 mm et d'au moins 0,7 à 1,2 mm et du type auto-vireur.

5.3 **Alumine** finement divisée, de calibre approximatif 0,1 mm.

5.4 **Peroxyde d'hydrogène** (H_2O_2). Solution à 1 % neutre.

5.5 **Rouleau de toile d'argent pur** (**) approximativement 10 mailles par centimètre, fil d'environ 0,3 mm de diamètre.

PRÉPARATION DE L'APPAREILLAGE

6. Disposition du tube à combustion

Placer le tube à combustion dans le four de façon qu'à son extrémité de sortie il n'y ait pas de condensation d'eau (appareillage représenté par les fig. 1 *A* et 1 *B*). Introduire le bouchon de caoutchouc qui porte le poussoir en silice dans l'ouverture d'admission du tube à combustion et relier l'alimentation d'oxygène à la branche libre de la pièce de verre en T, dans le cas de l'appareillage représenté par la figure 1 *A*.

6.2 Préparation et mise en place du rouleau de toile d'argent

Le rouleau de toile d'argent (5.5), à travers lequel passe un fil d'argent suffisamment gros terminé par une boucle qui permet de le manipuler, doit avoir une longueur de 70 mm environ et un diamètre extérieur tel qu'il glisse à frottement doux dans le tube à combustion de diamètre intérieur 20 mm. Disposer le rouleau côté sortie du tube à combustion dans la zone comprise entre 500 °C et 800 °C (fig. 1 *A*) ou de préférence dans un four auxiliaire faisant suite au four principal et chauffant à 500 °C (fig. 1 *B*). Le four ayant atteint sa température de marche de 1 250 °C à 1 400 °C, relier au moyen d'un bouchon résistant à la chaleur, le tube à combustion à un barboteur contenant une solution de peroxyde d'hydrogène à 1 % (5.4) et placé à la sortie du tube à combustion. Brûler 0,5 g de charbon contenant 1 à 2 % de soufre en procédant comme indiqué ci-dessous. Déterminer la quantité de composés oxygénés du soufre passant à travers le rouleau de toile d'argent, par titrage. Déplacer le rouleau de toile d'argent de 5 mm en 5 mm, et répéter l'essai jusqu'à ce qu'une position soit trouvée pour laquelle on observe une rétention d'au moins 99 % des oxydes du soufre par le rouleau de toile d'argent. Noter sa position exacte (***) (fig. 1 *A*).

6.3 Préparation de l'appareil (fig. 1 *B*)

Monter l'appareil comme décrit à la fig. 1 *B*. Enclencher les interrupteurs des fours (4.5 et 4.15). Quand les températures de ces fours sont atteintes et stables après quinze minutes, l'appareil est prêt à fonctionner.

7. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Avant de commencer la détermination, bien homogénéiser, de préférence par moyen mécanique, l'échantillon pour essai de charbon ou de coke sec à l'air, broyé pour passer au tamis de 0,2 mm d'ouverture de maille.

(*) La régénération du perchlorate de magnésium ne doit pas être tentée, car elle présente des risques d'explosion. Le perchlorate de magnésium épuisé doit être évacué à l'évier au moyen d'un courant d'eau.

(**) L'expérience montre qu'il faut utiliser une bande de toile d'argent de 400 mm de longueur, de 70 mm de largeur, enroulée sur elle-même de façon à se présenter sous forme d'un cylindre de 70 mm de hauteur que l'on introduit dans le tube à combustion.

(***) Le rouleau de toile d'argent peut absorber une quantité de soufre équivalent à 7 % de la masse de la prise d'essai ; pour une teneur en soufre plus élevée, la masse de l'échantillon de charbon doit être réduite en proportion. Le rouleau doit être nettoyé périodiquement à l'eau bouillante (pour en retirer le sulfate d'argent) et dans une solution concentrée hydroxyde d'ammonium (pour en retirer le chlorure d'argent) et enfin dans de l'eau, puis il doit être séché. Entre deux nettoyages le rouleau ne doit pas avoir été utilisé pour des prises d'essai de 0,250 g contenant plus de 7 % de soufre total.

8. MODE OPÉRATOIRE

8.1 Cas de l'appareillage donné par la figure 1 *A*

Vérifier que le rouleau de toile d'argent est bien dans la position déterminée comme indiqué en 6.2. Brancher le four. Trente minutes avant que la température de régime (1 250 à 1 400 °C) soit atteinte, admettre l'oxygène dans l'appareil en réglant le débit à 300 cm^3/mn environ.

Peser (*) une nacelle calcinée au préalable et refroidie dans un dessiccateur m_1.

Au fond de cette nacelle, étendre une prise d'essai d'environ 0,250 g du combustible à analyser. Peser la nacelle chargée de combustible (m_2).

Dans le cas de charbons carbonatés (teneur supérieure à 1,5 % de CO_2), recouvrir complètement le combustible avec de l'alumine et peser l'ensemble (m_3).

Prélever une autre prise d'essai pour le dosage de l'hum dité de l'échantillon.

Peser les absorbeurs, purgés préalablement avec de l'air épuré ou de l'oxygène (m_4, m_5, m_6).

Quand le four a atteint sa température de régime, brancher la batterie d'absorption et introduire la nacelle chargée dans le tube à combustion, de façon que son centre se trouve à 235 mm du centre de la zone la plus chaude. A la fin de chacune des six périodes suivantes de trois minutes, pousser la nacelle sur une distance telle qu'après la dernière poussée, le centre de la nacelle se trouve au milieu de la zone la plus chaude. Prendre bien soin de reculer chaque fois le poussoir pour lui éviter une déformation.

Pour certains charbons, qui libèrent des matières volatiles en forte proportion, au début de chauffage, et pour des cokes difficilement combustibles, la vitesse d'avancée de la nacelle doit être réduite suivant le processus ci-dessous :

Introduire la nacelle choisie de façon que son centre soit à 235 mm du centre de la zone la plus chaude. Au bout de la première minute, faire avancer la nacelle de 40 mm. A la fin de chacune des huit minutes suivantes faire avancer la nacelle de 35 mm.

Débrancher la batterie d'absorption. Dans le cas de la pesée sous air épuré, connecter la batterie à l'épurateur d'air. Séparer enfin les absorbeurs, fermer les robinets, obturer les tubulures latérales au moyen de baguettes de verre et laisser refroidir dans un dessiccateur pendant environ soixante minutes.

Un fil recourbé de nickel-chrome peut servir à retirer la nacelle chaude, qu'il convient de placer ensuite sur une feuille d'amiante épaisse.

Pour la pesée finale, essuyer, déboucher pour les mettre à la pression atmosphérique, reboucher et peser les absorbeurs (m'_4, m'_5, m'_6).

8.2 Cas de l'appareillage donné par la figure 1 *B*

Vérifier que le rouleau de toile d'argent est bien dans la position déterminée dans le four. Porter les fours à leur température de régime 1 250 °C à 1 400 °C pour le grand four et 500 °C pour le four auxiliaire.

Dès que ces températures sont atteintes, purger l'appareil durant dix minutes sous courant d'oxygène.

Peser une nacelle calcinée au préalable et refroidir dans un dessiccateur (m_1).

Au fond de cette nacelle, étendre une prise d'essai d'environ 0,250 g du combustible à analyser. Peser la nacelle chargée de combustible (m_2).

Dans le cas de charbons carbonatés (teneur supérieure à 1,5 % de CO_2) recouvrir complètement le combustible avec de l'alumine et peser l'ensemble (m_3).

Prélever une autre prise d'essai pour le dosage de l'humidité de l'échantillon.

Peser les absorbeurs purgés préalablement avec de l'air épuré ou de l'oxygène (m_4, m_5, m_6).

1° *Cas des houilles.*

Introduire la nacelle dans le tube à combustion au niveau de la position de départ du tore magnétique. Mettre en route le moteur d'entraînement du tore magnétique. Faire passer pendant vingt-

(*) Toutes les pesées doivent être effectuées à 0,1 mg près.

cinq minutes un courant d'oxygène ayant un débit de 300 cm³/mn ; l'avancement du tore de la position de départ à fin de course durant vingt-deux minutes.

Au bout de vingt-cinq minutes, faire passer un courant d'air au lieu et place de l'oxygène pendant dix minutes, avec un débit de 200 cm³/mn.

2° *Cas des cokes*

Introduire la nacelle chargée dans le tube à combustion à 10 cm en aval de la position de départ du tore magnétique dans le sens d'avance de la nacelle. Faire passer un courant d'oxygène ayant un débit de 300 cm³/mn pendant vingt-cinq minutes, le tore avançant jusqu'à fin de course. Au bout de vingt-cinq minutes, faire passer pendant dix minutes, un courant d'air ayant un débit de 200 cm³/mn au lieu et place de l'oxygène.

Dans les deux cas, fermer les robinets, séparer les absorbeurs et laisser refroidir pendant environ soixante minutes.

Pesée : Au moment de la pesée, tourner rapidement le robinet R_1 (fig. 2 *B*) d'un tour complet afin de mettre l'absorbeur à la presssion atmosphétique.

9. CALCUL ET EXPRESSION

$m_2 - m_1$ = masse de la prise d'essai, en grammes.

$m_3 - m_2$ = masse d'alumine, en grammes.

H_A = humidité de l'alumine, en pourcentage(*).

$[m'_4 - m_4] + [m'_5 - m_5]$ = augmentation de masse des deuxième et troisième absorbeurs en grammes.

$m'^6 - m^6$ = augmentation de masse du premier absorbeur en grammes.

$$C_1 = 27{,}29 \frac{[m'^4 - m^4] + [m'^5 - m^5]}{m_2 - m_1}$$

$$D_1 = 11{,}19 \frac{m'_6 - m_6 - \frac{HA}{100}[m_3 - m_2]}{m_2 - m_1}$$

C_1 et D_1 étant respectivement les teneurs en carbone et en hydrogène exprimés en pour cent.

10. FIDÉLITÉ DE LA MÉTHODE

10.1 Répétabilité

Les résultats de déterminations effectuées de manière indépendante, dans un même laboratoire, par la même personne utilisant le même appareillage, sur des prises d'essai représentatives prélevées sur le même échantillon après le stade final de la réduction, ne doivent pas différer de plus de la valeur citée ci-après.

10.2 Reproductibilité

Les moyennes des résultats de deux déterminations effectuées dans deux laboratoires différents sur des prises d'essai représentatives prélevées sur le même échantillon après le stade final de la réduction, ne doivent pas différer de plus de la valeur citée ci-après.

Différence maximale acceptable entre les résultats obtenus, exprimés en pourcentage		
	Répétabilité	Reproductibilité
carbone	0,5	1,0
hydrogène	0,2	0,3

(*) L'humidité totale de l'alumine est déterminée en chauffant 1 g à 1 300 °C dans l'appareil et en absorbant l'eau dégagée par du perchlorate de magnésium (5-1).

Le séchage à 105 °C est insuffisant car l'eau de l'alumine n'est pas libérée au-dessous de 1 000 °C. Il suffit de deux déterminations d'humidité pour chaque flacon d'alumine (5.3).

11. PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit indiquer les résultats obtenus, mentionner la méthode utilisée et en outre toutes les conditions de l'essai et tous les détails opératoires facultatifs ou non prévus dans la norme, ainsi que les incidents éventuels susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

ANNEXE

AVANTAGES DE LA MÉTHODE A HAUTE TEMPÉRATURE PAR RAPPORT A LA MÉTHODE CLASSIQUE DE LIEBIG

1° Une combustion totale donnant une détermination plus précise du carbone et de l'hydrogène (décomposition du Na_2CO^3 à haute température) sans l'emploi d'un catalyseur d'oxydation, simplement par action d'un fort débit d'oxygène à haute température (1 250 — 1 400 °C).

2° La possibilité d'analyser plus rapidement une masse d'échantillon (250 à 500 mg) au moins aussi importante que celle de la méthode de LIEBIG (200 mg).

3° Un dégagement de l'azote à l'état de NO_2 plus faible que dans la méthode de LIEBIG, d'où pratiquement pas de risque d'erreur dû à l'azote, en particulier dans le cas des charbons et des cokes qui en renferment moins de 2 %.

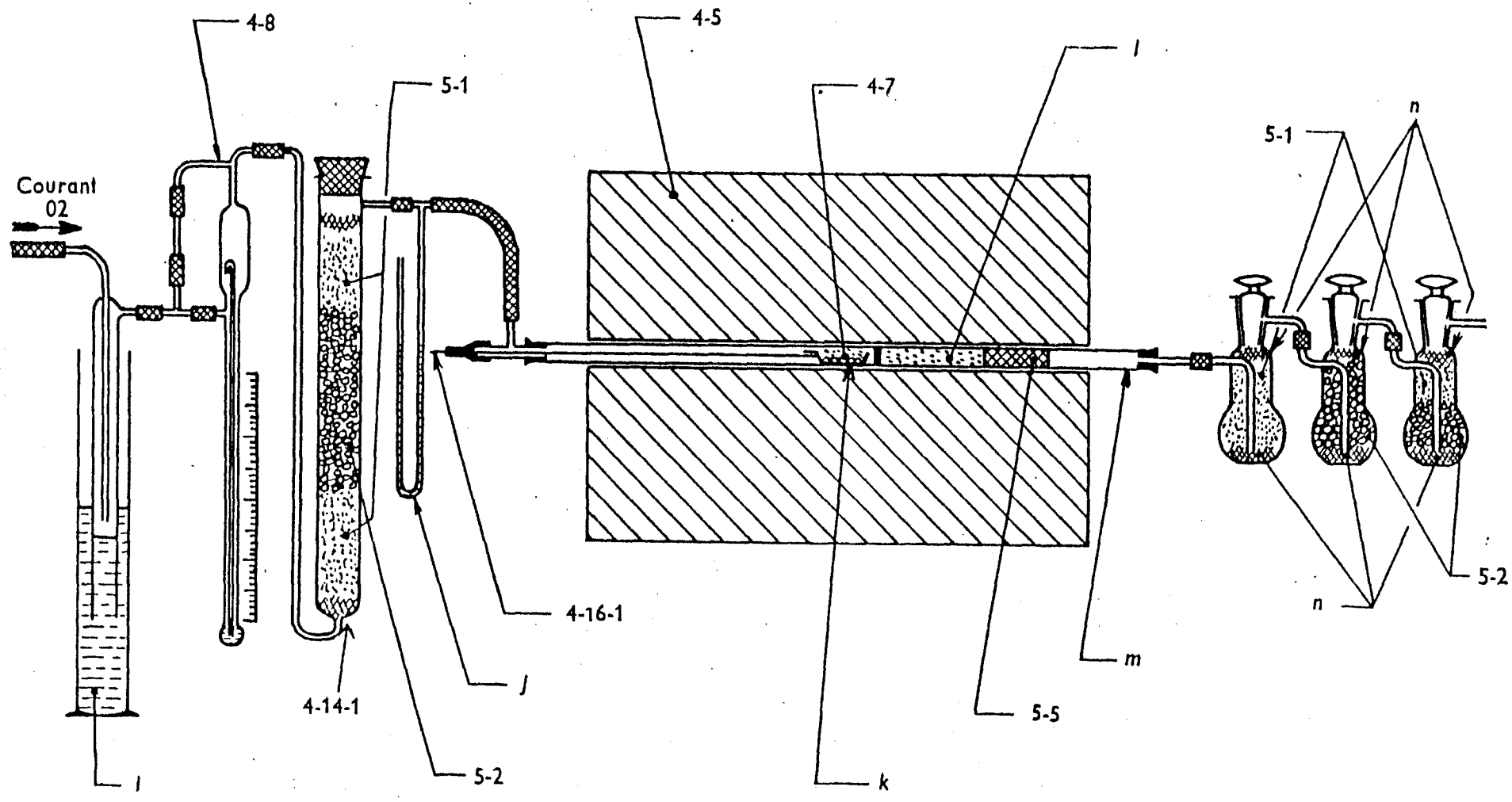
4° L'arrêt du chlore et des composés oxygénés du soufre par une toile d'argent que l'on pourrait aussi utiliser pour le dosage du chlore et du soufre.

5° L'utilisation d'un appareillage simple. On trouve aujourd'hui dans le commerce des appareils à résistance métallique fonctionnant à 1 250 — 1 400 °C sans emploi d'un programme spécial de chauffage.

Fig I A

APPAREIL A UN FOUR

(Figure donnée à titre indicatif)

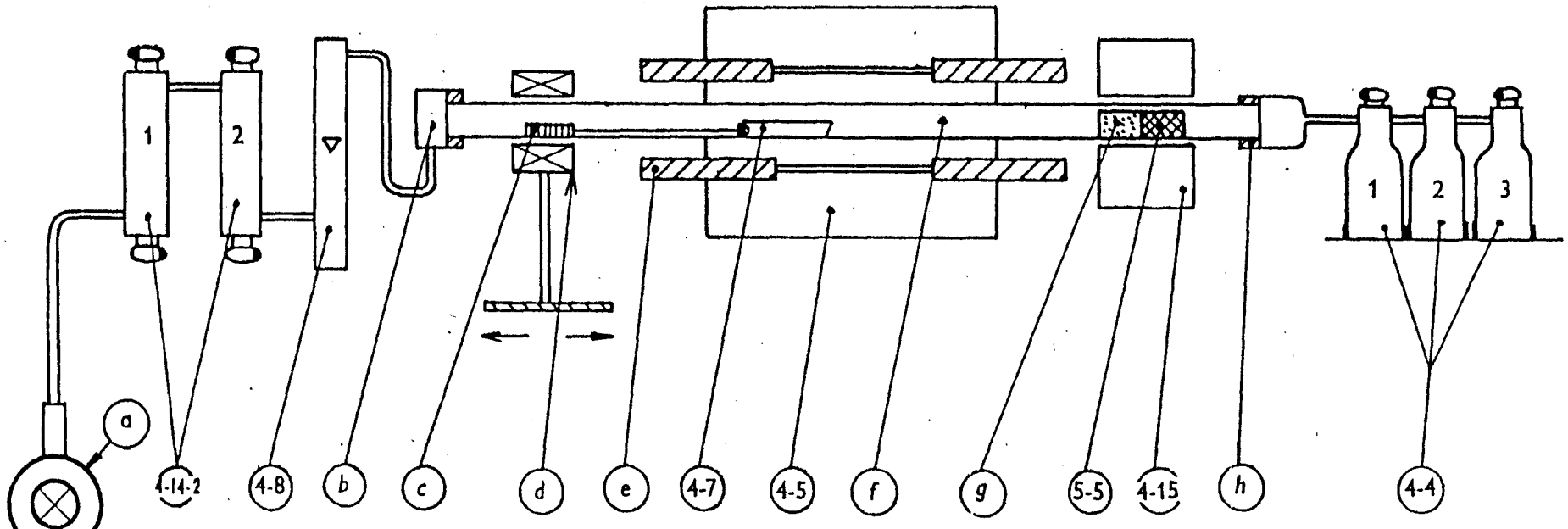


i	Soupape à mercure	*j*	Manomètre à mercure	*l*	Grains de silice fondue
4-8	Débit-mètre	4-16-1	Poussoir	5-5	Toile d'argent
4-14-1	Épurateur	4-5	Four à 1250 °C-1400 °C	*m*	Tube réfractaire ⌀ 18/22
5-1	Desséchant	4-7	Nacelle	*n*	Verro-fibre
5-2	Amiante sodé	*k*	Prise d'essai 250 mg		

Fig. I B

APPAREILLAGE A DEUX FOURS

(Figure donnée à titre indicatif)



a	Robinet pointeau règlage O_2
4-14-2	Epurateurs obturables { 1 - Desséchant 2 - Amiante sodé
4-8	Débit-mètre
b	Lunette amovible
c	Noyau magnétique
d	Tore magnétique mobile
e	Baguette C.Si
4-7	Nacelle
4-5	Four maintenu à une température comprise entre 1250 °C et 1400 °C
f	Tube réfractaire
g	Quartz en grains
5-5	Toile d'argent
4-15	Four maintenu à une température comprise entre 500 °C et 800 °C par régulateur
h	Joint caoutchouc silicone
4-4	Absorbeurs d'analyse à raccords hémisphériques { 1 - Desséchant 2 e 3 - Amiante sodé

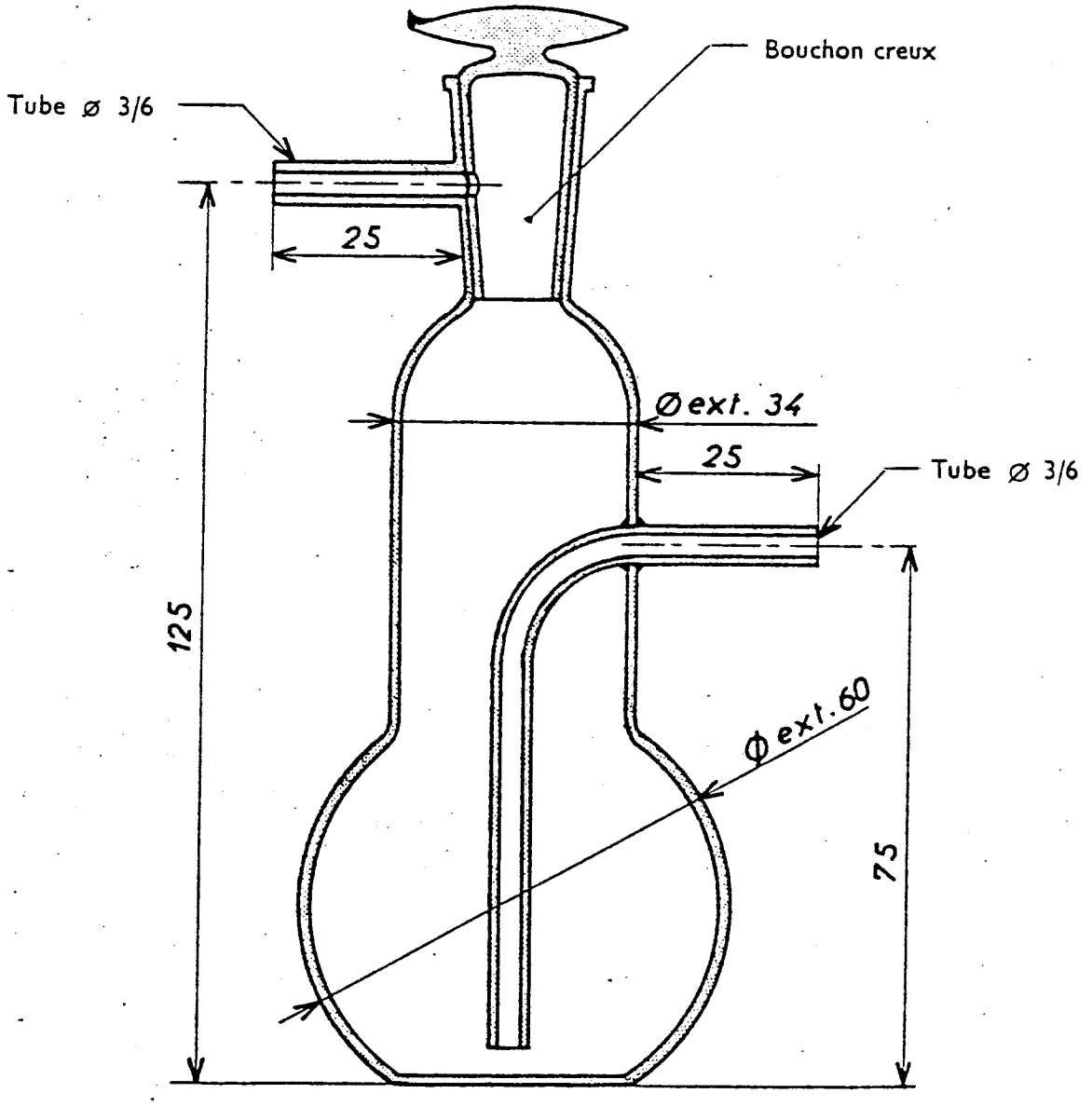
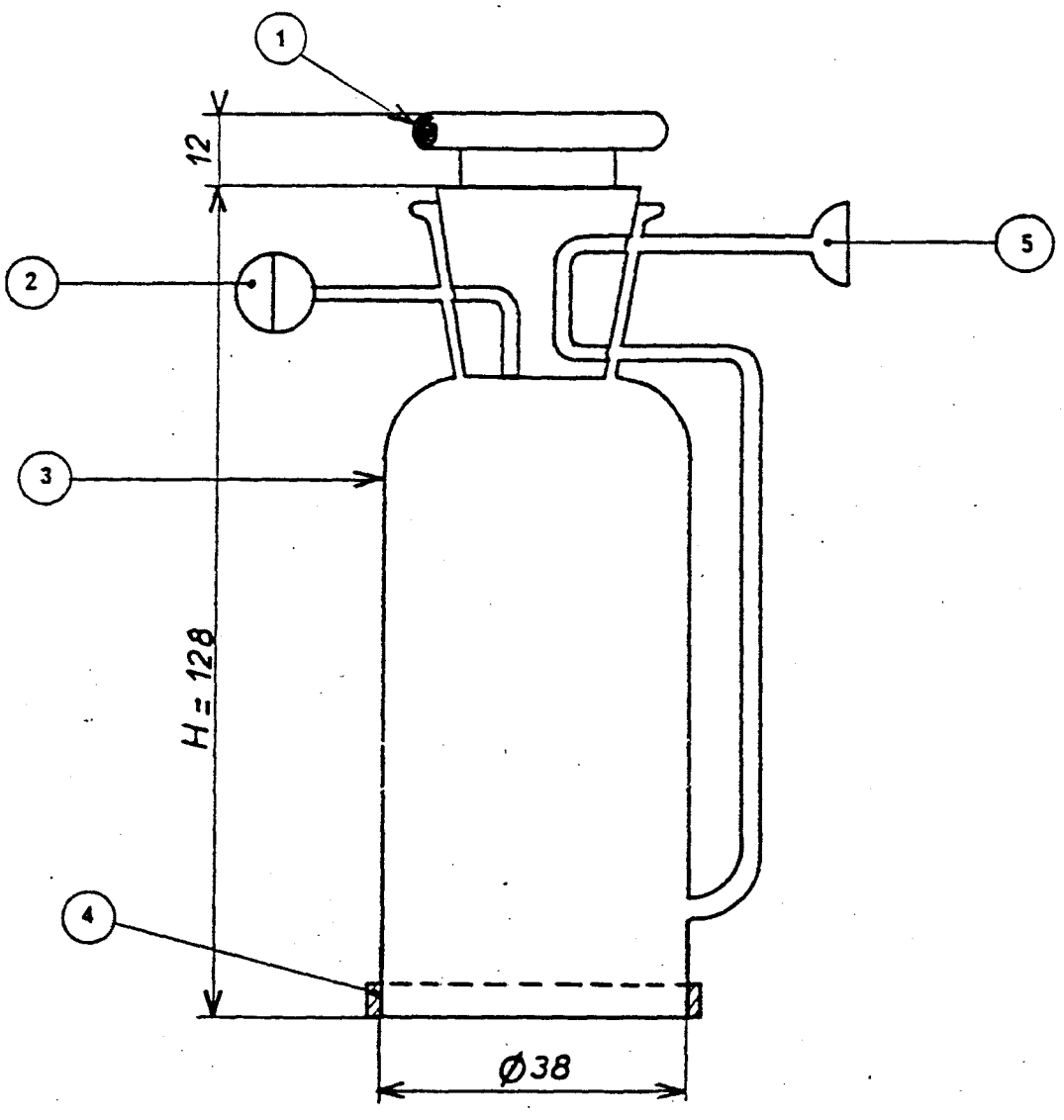


Fig. 2 A

ABSORBEUR D'ANALYSE

(Dimensions données à titre indicatif)

(Dimensions en millimètres)



1 Bouchon permettant par simple rotation de 1/4 de tour, de fermer les deux extrémités de l'absorbeur
2 Rodage hémisphérique
3 Corps en Pyrex à raccords hémisphériques
4 Capsule polythène pour ouverture instantanée pour changement de réactif et nettoyage
5 Rodage hémisphérique 13/5

Fig. 2 B

ABSORBEUR D'ANALYSE

(Dimensions données à titre indicatif)

(Dimensions en millimètres)

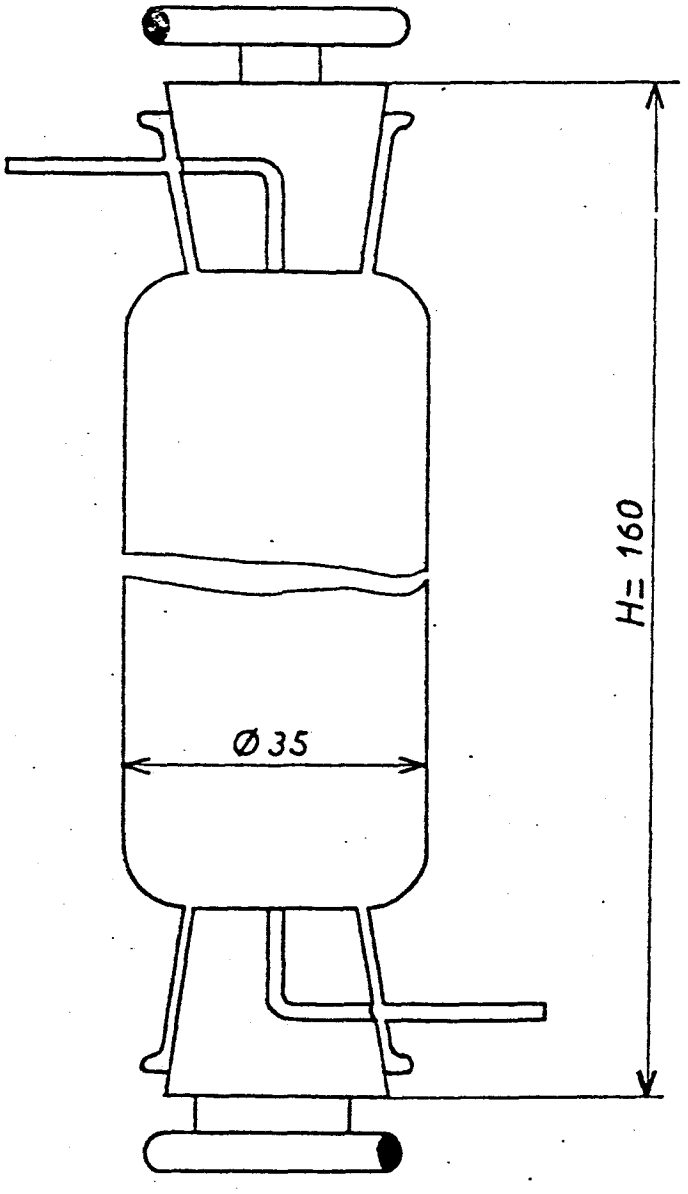


Fig. 3

ÉPURATEUR OBTURABLE

(Dimensions données à titre indicatif)

(Dimensions en millimètres)

NORME FRANÇAISE HOMOLOGUÉE	COMBUSTIBLES SOLIDES **DÉTERMINATION DE LA TENEUR DU CHARBON EN MATIÈRES MINÉRALES**	**NF M 03-033** Novembre 1968

ÉDITÉE PAR L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), 23, rue Notre-Dame-des-Victoires, PARIS-2e. Tél. 236-93-80. Bureau de vente 19, rue du 4-Septembre, PARIS-2e Tél. 742-60-55

SOMMAIRE

		Pages
	AVANT-PROPOS	2
1.	OBJET	2
2.	PRINCIPE	2
3.	APPAREILLAGE	2
4.	RÉACTIFS	2
5.	MODE OPÉRATOIRE	3
6.	CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	3
7.	FIDÉLITÉ	4
8.	PROCÈS-VERBAL D'ESSAI	4
	ANNEXE	5

Homologuée
par arrêté du 21-10-68
J. O. du 24-10-68

Cette norme est techniquement équivalente à la Recommandation ISO/R 602.

Reproduction interdite

AVANT-PROPOS

Des habitudes commerciales déjà anciennes font évaluer les matières non combustibles contenues dans un charbon au moyen du taux de cendres (Norme **NF M** 03-003*).*

Ce procédé simple est en effet largement suffisant dans la très grande majorité des cas, mais il peut arriver que dans des cas particuliers il soit nécessaire de connaître la quantité de matières minérales contenues dans le charbon. Par exemple lorsque celles-ci sont constituées par du calcaire $CaCO_3$ *le taux de cendres (CaO) représente 56 % seulement de la teneur en matières minérales.*

1. OBJET

La présente norme décrit une méthode de détermination directe des matières minérales du charbon.

2. PRINCIPE

La prise d'essai est déminéralisée partiellement (*) par traitement aux acides chlorhydrique et fluorhydrique dans des conditions telles que les constituants organiques du charbon et la pyrite restent inaltérés. Après avoir noté la perte de masse due au traitement acide, on procède à une incinération dont le résidu est constitué par :

— les matières minérales qui ont résisté au traitement acide et à l'incinération,

— les oxydes de fer issus de la calcination de la pyrite.

La teneur en matières minérales est donnée par la perte de masse du charbon du fait de l'attaque acide, perte de masse corrigée de la teneur en cendres du résidu charbonneux, de la masse d'acide chlorhydrique fixée par le résidu charbonneux et de la variation de masse due à la transformation de la pyrite en oxyde ferrique pendant l'incinération du résidu.

3. APPAREILLAGE

Tous les appareils indiqués ci-dessous doivent résister aux acides, particulièrement à l'acide fluorhydrique. Le polychlorure de vinyle (P.V.C.) ou le polytétrafluoroéthylène (P.T.F.E.) sont satisfaisants.

La balance utilisée doit être précise à 0,1 mg près.

— **Bécher** de 200 ml, muni d'un couvercle.

— **Douille pour thermomètre.** Tube scellé à une extrémité, destiné à porter un thermomètre.

— **Agitateur.**

— **Pissette.**

— **Filtre** à plaque d'alumine frittée : deux exemples sont donnés sur les figures 2 et 3.

— **Appareil pour déminéralisation** tel par exemple celui de la figure 1.

4. RÉACTIFS

Utiliser uniquement des réactifs de qualité « pour analyse » et de l'eau distillée ou déminéralisée.

— 1. **Acide chlorhydrique,** de masse volumique 1,18 ou 1,19 g/ml.

— 2. **Acide chlorhydrique** 5 *N*.

— 3. **Acide fluorhydrique** de masse volumique 1,13 ou 1,14 g/ml.

(*) On ne déminéralise pas complètement parce qu'il est conseillé dans les ouvrages techniques et en particulier dans la documentation ISO de ne pas enlever le bisulfure de fer et d'une façon générale de ne pas chauffer en milieu chlorhydrique à une température supérieure à 70-80 °C, pour ne pas attaquer les charbons (en particulier ceux dont l'indice de matières volatiles est élevé).

5. MODE OPÉRATOIRE

Avant d'effectuer la détermination, bien homogénéiser pendant une minute au moins, de préférence par moyen mécanique, l'échantillon de charbon « sec à l'air » broyé, pour passer au tamis de 0,2 mm d'ouverture de mailles. En déterminer l'humidité (*).

Peser dans le bécher, à 0,1 mg près, une prise d'essai de 6 g environ et ajouter 40 ml d'acide chlorhydrique (2) (**). Introduire l'agitateur et le tube portant le thermomètre et placer le couvercle sur le bécher. Porter le bécher au bain-marie, à 55 °C - 60 °C. Agiter toutes les cinq minutes, retirer le bécher au bout de quarante-cinq minutes et laisser le charbon en suspension se rassembler au fond, pendant dix minutes. Après décantation, filtrer sous vide la solution surnageante (appareil de filtration en annexe). Laver à l'eau et réintroduire dans le bécher, avec un peu d'eau (au plus 5 ml), le charbon entraîné sur le papier filtre (***).

Verser 40 ml d'acide fluorhydriquens (3) da le bécher et répéter le traitement à chaud et la filtration du charbon, comme décrit ci-dessus. Réintroduire dans le bécher le charbon entraîné sur le filtre.

Ajouter 50 ml d'acide chlorhydrique (1), placer le bécher au bain-marie et répéter le chauffage, comme décrit ci-dessus.

Filtrer et laver le charbon trois fois, par décantation. Faire passer le charbon entièrement sur le filtre et laver vingt fois au moyen de 25 ml d'eau chaude chaque fois. Récupérer tout le charbon restant dans le bécher par entraînement à l'eau froide et au moyen d'une baguette munie d'un embout en caoutchouc. Faire égoutter le charbon par aspiration pendant 5-10 mn.

Démonter le filtre, rompre le charbon humide et sécher le filtre et le charbon dans une étuve à 50 °C et sous une pression absolue de 30 mbar pendant environ une heure trente. Retirer, laisser refroidir à l'air pendant environ une heure pour atteindre l'équilibre et peser. Recueillir le charbon et en transvaser autant que possible dans un flacon muni d'un bouchon de verre; brosser le dessus du filtre et le papier filtre pour enlever le charbon, et peser de nouveau. Déterminer la masse du charbon après traitement en calculant la différence.

Mélanger soigneusement le charbon traité et déterminer son humidité, son taux de cendres et y doser le chlore; doser également le fer total des cendres. Calculer l'acide chlorhydrique correspondant au chlore contenu dans le charbon et la pyrite correspondant au fer total.

6. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Tous les résultats doivent être exprimés sur le charbon sec; un exemple de calculs est donné à l'annexe.

Soient :

m_1 = masse de la prise d'essai en grammes.

m_2 = masse résiduelle après traitement en grammes.

m_3 = masse de la pyrite du résidu en grammes.

m_4 = masse de l'acide chlorhydrique du résidu en grammes.

A = masse des cendres, moins l'oxyde de fer correspondant à la pyrite du résidu.

A_1 = pourcentage de cendres de la prise d'essai.

F = « facteur des matières minérales ».

et F_1 = pourcentage de matières minérales.

On a :

$$F_1 = \left[\frac{(m_1 - m_2) + m_3 + m_4 + 1{,}1\ A}{m_1} \right] \times 100 \text{ (****)}$$

et

$$F = \frac{F_1}{A_1}$$

(*) La détermination peut être également effectuée sur charbon séché à 105-110 °C.

(**) Pour les charbons contenant une forte proportion de corps étrangers ou des agents chimiquement actifs, les acides peuvent être versés dans le bécher avant l'échantillon, afin d'éviter une surchauffe locale.

(***) La première extraction à l'acide chlorhydrique n'est pas nécessaire pour les charbons dont la teneur en anhydride carbonique est inférieure à 0,5 %.

(****) Le facteur 1.1 correspond approximativement à l'eau d'hydratation des composés silico-alumineux présents dans le charbon déminéralisé. Dans la plupart des cas, cette correction est minime et peut être négligée.

Le résultat (de préférence la moyenne de deux déterminations - voir chapitre 7 ci-dessous) doit être exprimé à 0,1 % près.

7. FIDÉLITÉ

7.1 RÉPÉTABILITÉ.

Les résultats de déterminations effectuées de manière indépendante, dans un même laboratoire, par la même personne, utilisant le même appareillage, sur des prises d'essai représentatives prélevées sur le même échantillon après le stade final de la réduction, ne doivent pas différer de plus de 0,4 %.

7.2 REPRODUCTIBILITÉ.

Aucune tolérance ne peut être indiquée pour des déterminations effectuées dans des laboratoires différents, car l'on ne dispose pas suffisamment de données pour cela.

8. PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit indiquer les résultats obtenus, et mentionner en outre toutes est conditions de l'essai et tous les détails opératoires, facultatifs ou non, prévus dans la norme, ainsi que les incidents éventuels susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

ANNEXE

Exemple de calcul

	Charbon traité	Pour cent	Gramme
Charbon original (sec) m_1 6,836 g .	Acide chlorhydrique (sur sec)	1,06	0,034
Masse du résidu m_2 (sec) 3,205 g .	Cendres (sur sec)	6,03	0,193
Perte de masse ($m_1 - m_2$) 3,631 g .			
Analyse du résidu	Oxyde ferrique (sur sec)	4,2	0,135
	Cendres - oxyde ferrique (sur sec)	1,83	0,058
Perte de masse ($m_1 - m_2$)	3,631 g		
Acide chlorhydrique. m_3	0,034 g		
Pyrites (oxyde ferrique × 1,5). P ...	0,202 g		
(Cendres — oxyde ferrique) 1,1. A × 1,1	0,064 g		
Masse de matières minérales	3,931 g		
Matières minérales (sur sec) F_1	57,5 %		
Cendres de la prise d'essai (sur sec) A_1	52,8 %		

$$\text{Facteur des matières minérales} = \frac{\text{matières minérales}}{\text{Cendres}} = \frac{57,5}{52,8} = 1,09$$

ENSEMBLE DE L'APPAREILLAGE DE DÉMINÉRALISATION DU CHARBON

(donné à titre d'exemple)

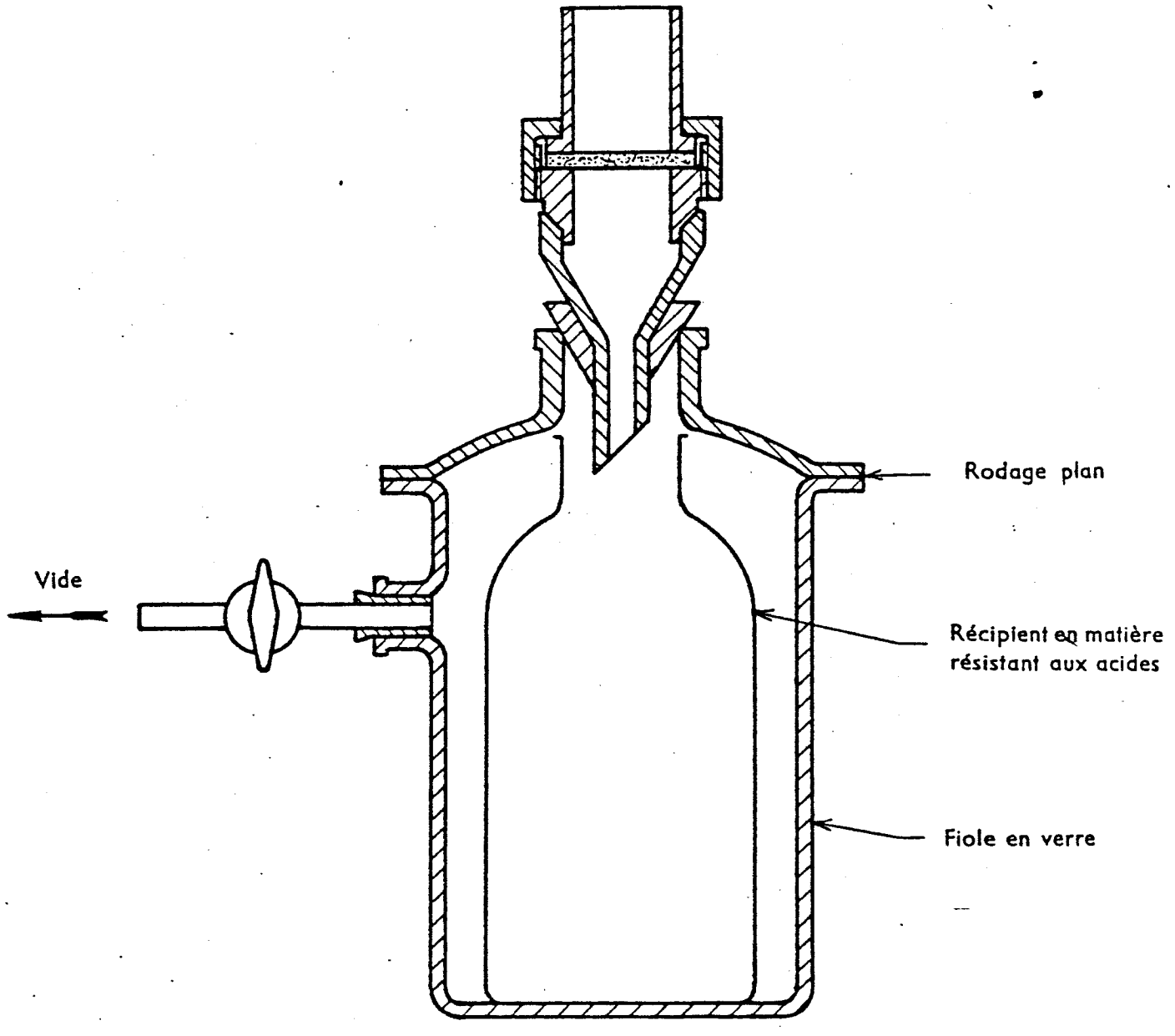


Figure 1

DISPOSITIF DE FILTRATION PRÉCONISÉ PAR L'AFNOR

(donné à titre d'exemple)

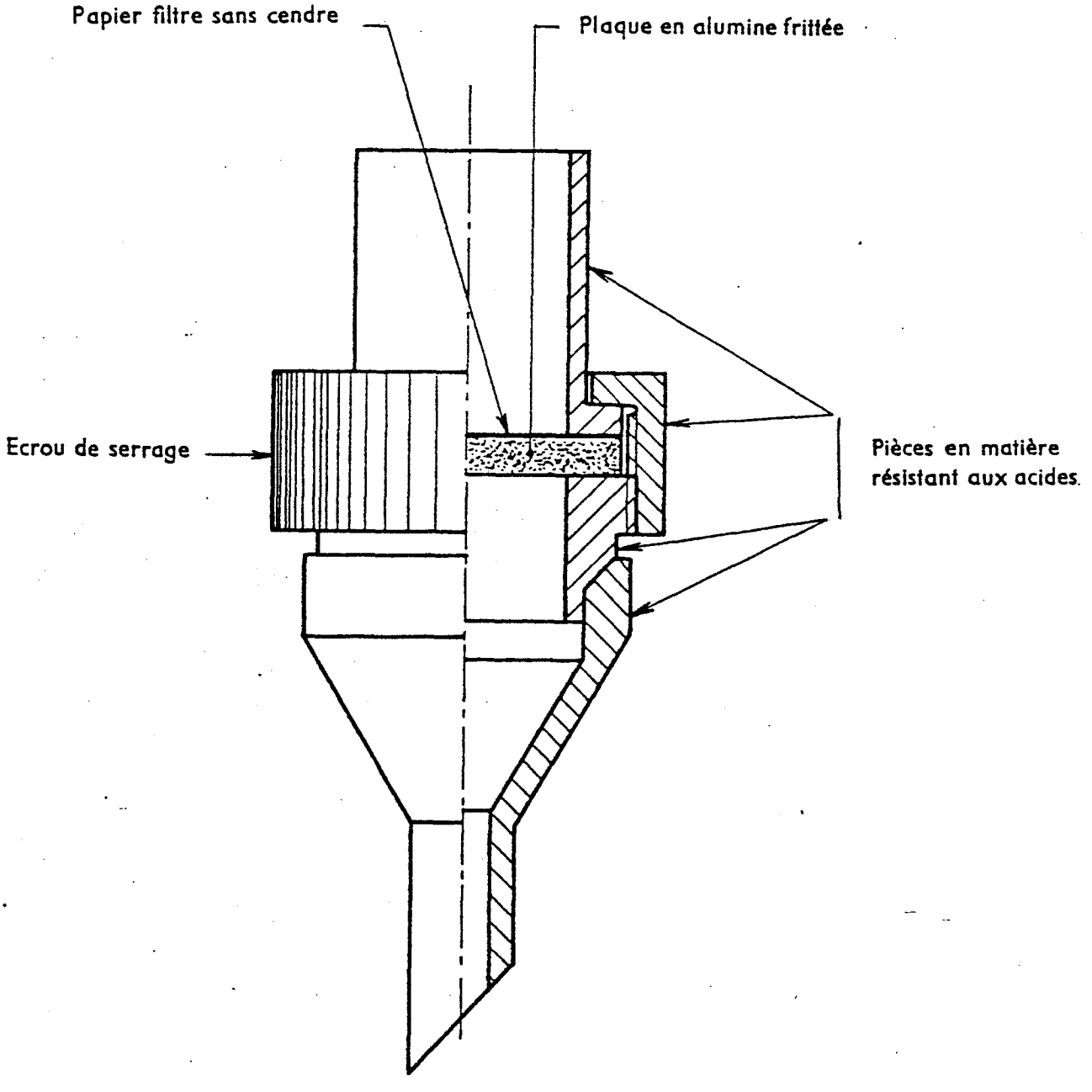


Figure 2

DISPOSITIF DE FILTRATION PRÉCONISÉ PAR l'ISO
(donné à titre d'exemple)

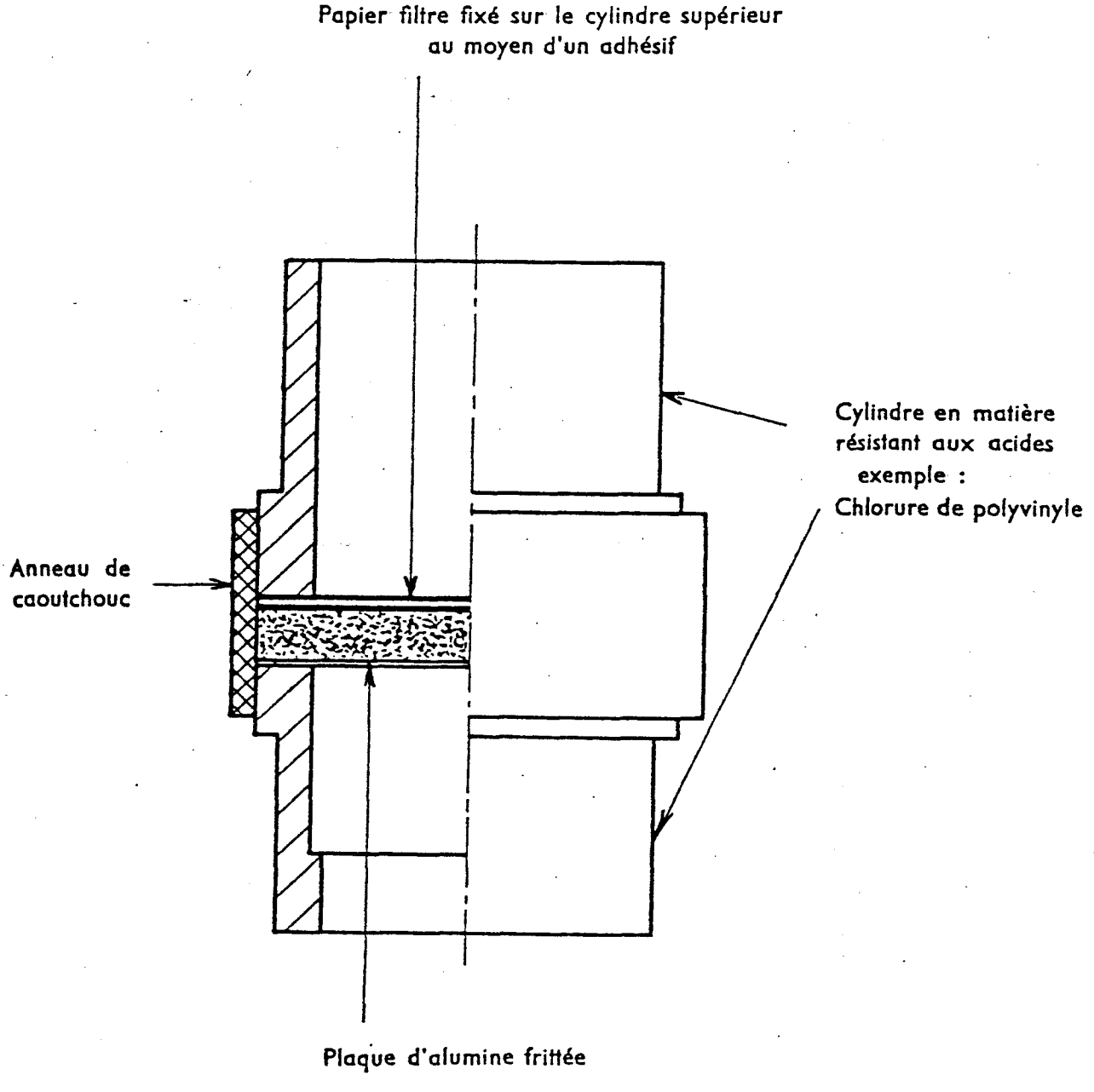


Figure 3

NORME FRANÇAISE
HOMOLOGUÉE

COMBUSTIBLES SOLIDES

DÉTERMINATION DE LA CAPACITÉ DE RÉTENTION D'HUMIDITÉ DES COMBUSTIBLES SOLIDES

NF
M 03-034
Novembre 1968

ÉDITÉE PAR L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), 23, rue Notre-Dame-des-Victoires, PARIS-2e. Tél. 236-95-80. Bureau de vente : 19, rue du 4-Septembre, PARIS-2e. Tél. 742-60-55

AVANT-PROPOS

Après avoir essayé de nombreux critères pour la classification des lignites, la Commission Économique Européenne a adopté la capacité de rétention d'humidité comme caractéristique permettant de classer les lignites. Il a donc fallu préciser les conditions de sa détermination.

Mais cette capacité de rétention d'humidité fournit, même dans le cas des houilles, des renseignements précieux sur leur état physique et pourra donc être utilisée dans diverses études les concernant.

Chaque fois que l'indice de matières volatiles, calculé sur produit sec et exempt de cendres, est supérieur à 33 %, l'eau de rétention est utilisée pour déterminer le numéro de la classe d'un charbon, à partir de la valeur du pouvoir calorifique calculée sur « humide » (eau de rétention) et sans matières minérales.

1. OBJET

La présente norme a pour objet de décrire une méthode pour la détermination de la capacité de rétention d'humidité des combustibles solides.

2. DÉFINITION

La capacité de rétention d'humidité est une propriété que présentent la plupart des combustibles solides placés dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau ; elle renseigne sur leur nature. Cependant, en raison des difficultés expérimentales insurmontables rencontrées pour réaliser une atmosphère saturée d'eau, la détermination est effectuée à 96 % d'humidité relative.

3. PRINCIPE

Séchage du combustible solide à masse constante à 105-110 °C, après conditionnement préalable par humidification à refus, à 30 °C dans une atmosphère à 96 % d'humidité relative. Expression de la capacité de rétention d'humidité en pourcentage en masse, par rapport au combustible conditionné humide.

4. APPAREILLAGE

Balance permettant d'apprécier 0,1 mg.

Récipient de conditionnement. Récipient dans lequel règne une pression réduite, muni d'un manomètre à vide à mercure et contenant une solution saturée de sulfate de potassium et des cristaux de ce sel.

Vases à tarer. En verre ou en métal inoxydable, de 15 mm environ de profondeur et de 7 à 8 cm de diamètre; ces vases sont munis de couvercles.

Bain-marie maintenu à la température de 30 °C ± 0,1 °C par la régulation d'un thermostat. Un type convenable d'appareil est représenté schématiquement par la figure ci-jointe.

— **Agitateur mécanique.**

— **Pompe à vide.**

— **Fiole** pour filtration sous vide. **NF B 35-009.**

— **Creuset** ou **entonnoir** pour filtration sous vide, muni d'un bouchon en caoutchouc traversé par un tube de raccordement.

— **Appareillage** pour la détermination de l'humidité excluant l'oxydation du charbon.

Homologuée
par arrêté du 21-10-68
J. O. du 24-10-68

 Reproduction interdite

5. RÉACTIF

Sulfate de potassium K_2SO_4

6. ÉCHANTILLON

Si la détermination est faite en vue du classement d'un gisement ou d'une couche, il est essentiel que le charbon ait été fraîchement abattu ou ne soit pas altéré. S'il n'est pas possible d'examiner immédiatement l'échantillon pour essais, celui-ci doit être mis à l'abri de l'oxydation dans un récipient étanche, et doit être protégé contre l'échauffement au-dessus de la température ambiante.

Utiliser un échantillon pour essai broyé pour passer au tamis de 0,2 mm d'ouverture de mailles.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1 PRÉPARATION DU RÉCIPIENT DE CONDITIONNEMENT

Introduire la solution saturée de K_2SO_4 avec quelques cristaux en plus dans le récipient et y faire le vide à plusieurs reprises jusqu'à ce que la mousse cesse de se former. Pour réduire au minimum la formation de mousse, le récipient doit normalement être maintenu sous vide.

Le récipient est lesté pour éviter qu'il flotte quand il est dans l'eau et un support en verre ou en métal inoxydable est prévu pour soutenir les vases à tarer au-dessus du niveau de la solution saturée; il est placé de façon à protéger les vases contre les projections dues à la mousse. Une plaque de plomb avec des trous convenablement disposés, utilisée comme support, peut répondre à cette double exigence (*). Le volume de l'espace libre dans le récipient n'est pas fixé, mais il doit être réduit au minimum. Cela peut être réalisé en choisissant un récipient d'une forme convenable, ou en augmentant le volume de la solution saturée ou en y ajoutant une matière inerte, telles que perles de verre ou sable lavé.

7.2 OPÉRATION PRÉLIMINAIRE

Ce traitement a pour effet de saturer d'eau le charbon et d'éliminer les sels hygroscopiques susceptibles de fausser la détermination.

Introduire dans une fiole, une prise d'essai de 20 g préparée comme ci-dessus avec 100 ml d'eau distillée et agiter la suspension pendant trente minutes. Placer la fiole au bain-marie à 30 °C pendant trois heures. Retirer la fiole du bain-marie et filtrer le charbon sous vide sur le creuset filtrant. Laver le charbon filtré avec deux portions successives de 25 ml d'eau distillée. Le creuset filtrant est muni d'un bouchon de caoutchouc traversé par un tube dans lequel passe de l'air saturé d'humidité à la température du laboratoire, afin d'éviter le séchage de l'échantillon.

7.3 RÉALISATION DE L'ESSAI

Laisser égoutter le charbon puis le malaxer aussitôt après, au moyen d'une spatule pour supprimer la ségrégation. Étaler uniformément environ 5 g de charbon dans le fond d'un vase à tarer préalablement desséché, ainsi que son couvercle, à 105-110 °C, puis l'un et l'autre refroidis dans un dessiccateur et pesés.

Placer le vase à tarer chargé et un vase témoin vide dans le récipient de conditionnement. Enlever les couvercles des vases à tarer mais les laisser dans le récipient de conditionnement pour réduire au minimum la condensation de l'humidité transmise par la prise d'essai à la fin de la détermination.

Replacer le couvercle sur le récipient de conditionnement, y réduire la pression jusqu'à 20 à 27 mbar; le placer dans le bain-marie à 30 °C et faire à nouveau le vide (**).

(*) Il peut être souhaitable d'employer une deuxième plaque parallèle perforée, afin d'éviter l'encrassement du support des vases.

(**) Si la température ambiante dans le laboratoire est élevée et provoque des difficultés pour atteindre un vide de 20 à 25 mbar, faire le vide dans le récipient de façon à atteindre une pression équivalant à la tension de la vapeur d'eau à cette température et attendre jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

Après cette opération, la pression doit atteindre rapidement 45 mbar environ, qui est la tension de vapeur de la solution saturée de sulfate de potassium à 30 °C. Si la pression dépasse 45 mbar la réduire sans déranger le récipient. Si ceci n'est pas réalisé, l'équilibre peut être retardé. Laisser les prises d'essai dans le récipient, sans les déranger, pendant trois jours (*).

A la fin de la période de conditionnement, le récipient se trouvant toujours dans le bain-marie, ramener la pression à la pression atmosphérique en laissant entrer lentement de l'air sec à 30 °C. L'air admis suit un circuit composé d'une colonne chargée de perchlorate de magnésium anhydre ou d'un autre désséchant suffisamment actif, d'un serpentin en cuivre immergé dans le bain-marie raccordé à l'entrée du récipient de conditionnement par un tube capillaire (voir figure). Pour éviter les variations d'humidité, il est essentiel de s'assurer qu'il n'y a aucune perturbation de l'atmosphère directement en contact avec le charbon conditionné (**). Retirer le récipient du bain-marie, enlever le couvercle et couvrir immédiatement les vases à tarer de leurs couvercles respectifs. Transporter aussitôt les vases à la balance, et les peser à 0,2 mg près lorsque l'équilibre avec la température de la balance est atteint.

Déterminer l'humidité de la prise d'essai conditionnée en utilisant le récipient dans lequel elle a été conditionnée. Défalquer le résultat témoin obtenu avec le récipient vide.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Soit en grammes :

m_1 = La masse du vase à tarer vide et de son couvercle.

m_2 = La masse du vase chargé et de son couvercle après traitement.

m_3 = La masse du vase chargé et de son couvercle après séchage.

m_4 = La masse du vase témoin vide et de son couvercle.

m_5 = La masse du vase témoin vide et de son couvercle après séchage.

et CRH = La capacité de rétention d'humidité de l'échantillon exprimée en pour cent.

On a :

$$\mathrm{CRH} = \frac{(m^2 - m_3) - (m_4 - m_5)}{(m_2 - m_1) - (m_4 - m_5)} \times 100$$

Les résultats (de préférence la moyenne de 2 déterminations voir chapitre 9) doivent être exprimés à 0,1 % près quand la capacité de rétention d'humidité est inférieure à 5 %, à 0,5 % près quand la capacité de rétention d'humidité est comprise entre 5 % et 15 %, et à 1 % près quand la capacité de rétention d'humidité dépasse 15 %.

Pour réduire le risque d'erreurs, les 2 déterminations ne doivent pas être effectuées simultanément.

9. FIDÉLITÉ DE LA MÉTHODE

9.1 RÉPÉTABILITÉ.

Les différents écarts entre les résultats des déterminations en double effectuées de manière indépendante dans un même laboratoire par la même personne avec le même appareillage, sur deux prises représentatives prélevées sur le même échantillon après le stade final de la réduction, ne doivent pas dépasser les valeurs ci-après.

9.2 REPRODUCTIBILITÉ.

Aucune tolérance n'est indiquée pour les déterminations effectuées dans des laboratoires différents, car l'on ne dispose pas de suffisamment de données pour les capacités de rétention inférieures à 5 %. Dans les autres cas, les écarts ne doivent pas dépasser les valeurs indiquées ci-après.

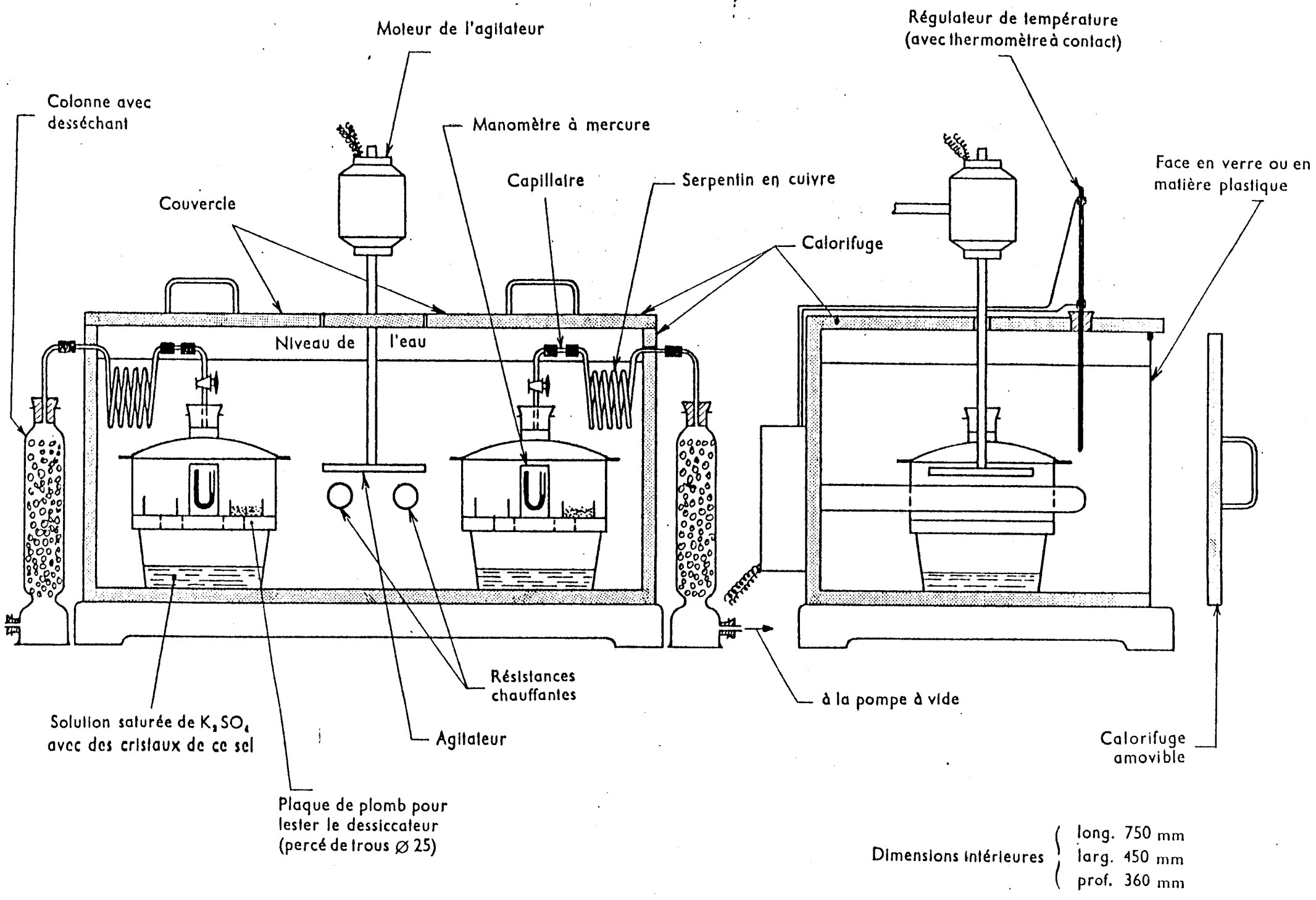
Capacité de rétention d'humidité en pour cent	Différence maximale acceptable entre les résultats obtenus exprimés en pour cent	
	Répétabilité	Reproductibilité
Moins de 5	0,3 en valeur absolue	Voir 9.2
de 5 à 15	0,5 en valeur absolue	1,6
Plus de 15	1,0	

(*) Des charbons contenant une forte proportion de corps étrangers peuvent nécessiter des durées de conditionnement supérieures à trois jours; on peut alors dans ces cas effectuer deux déterminations, l'une de trois jours, l'autre de quatre jours ou plus. Les résultats indiqueront la durée de conditionnement à adopter.

(**) A cet effet, choisir judicieusement le tracé de l'orifice d'admission d'air dans le récipient, ou dans le cas où l'on utilise un dessiccateur à vide ordinaire, ajuster la longueur et le diamètre du tube capillaire pour que le temps nécessaire pour revenir à la pression atmosphérique ne soit pas inférieur à quinze minutes.

10. PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit indiquer les résultats obtenus, et mentionner en outre toutes les conditions de l'essai et tous les détails opératoires facultatifs ou non prévus dans la norme, ainsi que les incidents éventuels susceptibles d'avoir agi sur les résultats.


Moteur de l'agitateur
Régulateur de température
(avec thermomètre à contact)
Colonne avec
desséchant
Manomètre à mercure
Capillaire
Serpentin en cuivre
Face en verre ou en
matière plastique
Couvercle
Calorifuge
Niveau de l'eau
Résistances
chauffantes
à la pompe à vide
Solution saturée de K_2SO_4
avec des cristaux de ce sel
Agitateur
Calorifuge
amovible
Plaque de plomb pour
lester le dessiccateur
(percé de trous ⌀ 25)
Dimensions intérieures
long. 750 mm
larg. 450 mm
prof. 360 mm

NORME FRANÇAISE HOMOLOGUÉE	COMBUSTIBLES MINÉRAUX SOLIDES DOSAGE DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LA MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE	NF M 03-036 Mai 1971

Editée par l'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), Tour EUROPE CEDEX 7 92 PARIS-LA DÉFENSE Tél. (1) 788-11-11

AVANT-PROPOS

La présente norme a été établie à partir de la recommandation ISO R 925, *« Dosage du dioxyde de carbone dans le charbon par la méthode gravimétrique ».*

Cependant, elle en diffère sur le point suivant :

Pour absorber le sulfure d'hydrogène, la recommandation ISO R 925 *prévoit la mise en place d'un tube contenant du phosphate de cuivre entre le tube à perchlorate de magnésium et le tube à amiante sodé, alors que la présente norme prescrit l'introduction de chlorure mercurique dans le ballon d'attaque.*

1. OBJET

La présente norme a pour objet de décrire une méthode de dosage du dioxyde de carbone correspondant aux carbonates minéraux dans les combustibles minéraux solides (*).

2. PRINCIPE

Attaque du combustible par de l'acide chlorhydrique qui, en réagissant avec les carbonates, libère du dioxyde de carbone.
Absorption et pesée de ce dioxyde de carbone.

3. RÉACTIFS

Tous les réactifs doivent être de qualité pour « analyses » et l'eau utilisée pour le dosage doit être exempte de dioxyde de carbone (**).

1. **Acide chlorhydrique :** 3 *N* environ contenant 0,5 % en volume d'un mouillant.
2. **Perchlorate de magnésium anhydre,** en grains de dimensions comprises entre 0,7 mm et 1,2 mm.
3. **Amiante sodé,** en grains de dimensions comprises entre 1,2 mm et 1,7mm.
4. **Chlorure mercurique,** solution saturée.

(*) Le résultat obtenu tiendra compte du dioxyde de carbone éventuellement absorbé par le combustible.

(**) Le dioxyde de carbone peut être éliminé de l'eau distillée en la faisant bouillir doucement pendant 15 minutes.

Homologuée par arrêté du 29-4-71
J. O. du 4-5-71

La présente norme remplace la norme de même indice, homologuée en juin 1970.

 Reproduction interdite

Determination of carbon dioxide by the gravimetric method.

4. APPAREILLAGE

L'appareillage comprend un dispositif de purification, un dispositif d'attaque et un train d'absorption. La figure page 4, montre le dispositif à employer qui comporte :

4.1 Dispositif de purification : Tube à absorption contenant de l'amiante sodé.

4.2 Dispositif d'attaque : Ballon de 300 ml muni d'un entonnoir à robinet, d'un réfrigérant et d'un tube à boule.

4.3 Train d'absorption : 2 tubes à absorption garnis respectivement des produits suivants :

a) Perchlorate de magnésium (2) pour sécher le gaz.

b) Amiante sodé (3) pour absorber le dioxyde de carbone, suivi d'une couche protectrice de perchlorate de magnésium (2) pour absorber l'eau éventuellement formée par la réaction du dioxyde de carbone avec l'amiante sodé.

4.4 Balance précise à $\pm$ 0,1 mg près.

5. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Avant de commencer la détermination, bien homogénéiser, de préférence, par moyen mécanique, l'échantillon pour essai de combustible sec à l'air, broyé pour passer au tamis de 200 µm d'ouverture de maille.

6. MODE OPÉRATOIRE

Peser environ 5 g de combustible « sec à l'air » dans le ballon d'attaque, à 0,1 mg près, et ajouter 100 ml d'eau et 2 ml de solution de chlorure mercurique (4). Fermer le ballon au moyen d'un bouchon en caoutchouc et agiter vigoureusement de façon à mouiller le combustible. Retirer le bouchon et entraîner dans le ballon par lavage, le combustible adhérant éventuellement au bouchon.

Assembler l'appareillage conformément à la figure et y faire passer un courant d'air à un débit d'environ 50 ml/mn pendant environ 10 minutes. Arrêter la circulation d'air, retirer le tube à absorption à amiante sodé (4.3-b) et fermer l'extrémité ouverte du tube auquel il est relié. Essuyer ce tube à absorption avec un tissu sec, propre et ne perdant pas ses fibres et le peser, à 0,1 mg près, 15 minutes après qu'il ait été ramené à la température du local où se trouve la balance. Brancher de nouveau ce tube à absorption à l'appareillage, et faire circuler l'air comme auparavant. Verser 25 ml d'acide chlorhydrique (1) dans l'entonnoir à robinet, puis laisser couler l'acide dans le ballon d'attaque. Chauffer le liquide dans le ballon de sorte qu'il soit porté à l'ébullition en 15 minutes (*). Maintenir l'ébullition pendant 30 minutes, sa vitesse étant réglée de manière à ne pas surcharger le réfrigérant. Arrêter la circulation d'air, retirer le tube à absorption à amiante sodé (4.3-b) et le peser dans les mêmes conditions que précédemment.

Contrôler de temps en temps la bonne marche de l'appareil en utilisant une prise d'essai de 250 mg de $CaCO_3$ pur.

7. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Soit :

m_1 = masse d'échantillon sec à l'air, en grammes;

m_2 = augmentation de masse du tube à absorption, en grammes;

h = humidité totale de la prise d'essai telle que reçue en pourcentage;

(*) Si des mousses se produisent en quantités excessives, répéter le dosage en ajoutant quelques gouttes d'alcool dénaturé industriel au mélange contenu dans le ballon d'attaque.

La teneur en dioxyde de carbone, de l'échantillon sec est donnée, en pourcentage en masse, par l'expression :

$$\frac{100\ m_2}{m_1} \times \frac{100}{100 - h}$$

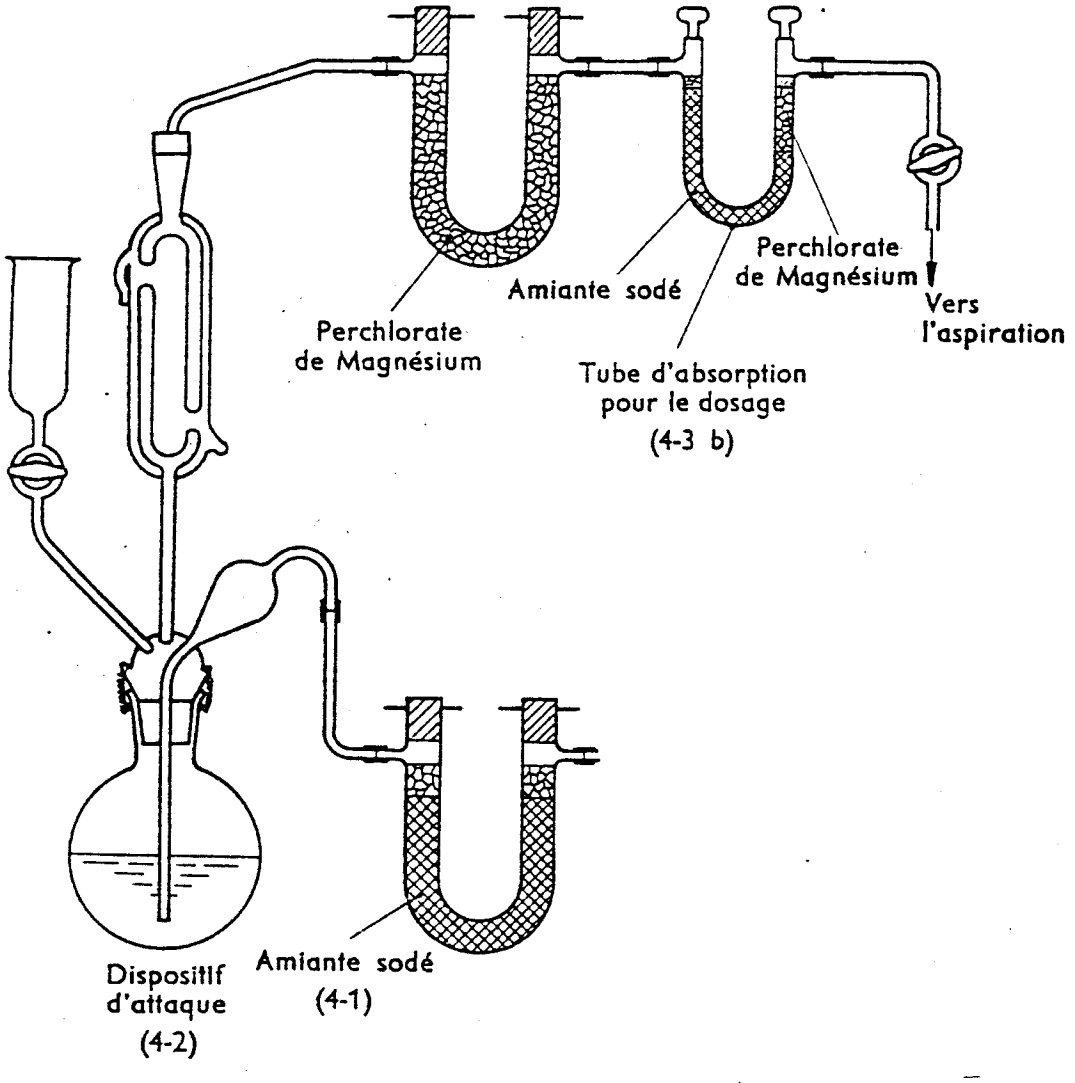
Le résultat, (de préférence la moyenne de deux déterminations), doit être exprimé avec deux décimales.

8. FIDÉLITÉ DE LA MÉTHODE

Différences maximales acceptables entre les résultats obtenus exprimés en pourcentage	
Répétabilité	Reproductibilité
0,05	0,10

9. PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit mentionner la méthode utilisée (référence à la présente norme) et indiquer, outre les résultats obtenus, les détails opératoires non prévus dans la norme ou facultatifs et susceptibles d'avoir agi sur les résultats.


Perchlorate
de Magnésium
Amiante sodé
Perchlorate
de Magnésium
Vers
l'aspiration
Tube d'absorption
pour le dosage
(4-3 b)
Dispositif
d'attaque
(4-2)
Amiante sodé
(4-1)

NORME FRANÇAISE HOMOLOGUÉE	COMBUSTIBLES MINÉRAUX SOLIDES **DÉTERMINATION DE L'HUMIDITÉ D'UNE PRISE D'ESSAI POUR L'ANALYSE GÉNÉRALE D'UN COMBUSTIBLE SOLIDE NATUREL** **(méthodes volumétrique et gravimétrique directes)**	**NF** **M 03-037** Septembre 1973

Éditée par l'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), Tour EUROPE CEDEX 7 92080 PARIS LA DÉFENSE Tél. (1) 788-11-11.

AVANT-PROPOS

Un certain nombre de méthodes relatives à la détermination de l'humidité dans les combustibles solides sont décrites dans les normes françaises. Ces méthodes n'ont pas les mêmes domaines d'application qui sont précisés ci-après.

Pour les combustibles solides naturels,

- *la détermination de l'humidité* ***en vue de connaître la teneur en eau d'une livraison*** *se fait par la méthode décrite dans la norme* NF M 03-002 *: l'échantillon pour humidité, prélevé en prenant toutes les précautions utiles pour qu'il soit représentatif de la teneur en eau du lot échantillonné est séché dans une étude à* 105-110 °C. *La composition de certains charbons se trouve de ce fait modifiée, et* ***l'échantillon ayant servi à la détermination ne doit pas être utilisé pour un autre usage.***
- *la détermination de l'humidité d'une prise d'essai de combustible* ***en vue d'exprimer les résultats des déterminations analytiques*** *se fait par l'une des méthodes décrites dans la présente norme. Le charbon étant hygroscopique, son humidité varie en fonction des modifications de l'état hygrométrique de l'atmosphère et, par conséquent, pour exprimer les résultats d'une détermination par rapport au combustible sec, on doit déterminer l'humidité de l'échantillon pour essai chaque fois que l'on pèse des prises d'essai destinées à une détermination analytique, telle que matières volatiles, pouvoir calorifique, carbone, hydrogène, etc. (Si toutes les prises d'essai sont pesées à peu près au même moment et si on procède sans délai aux différentes analyses, une seule détermination en double de l'humidité peut toutefois suffire).*

Pour le coke, la situation est très semblable.

- *la détermination de l'humidité en vue de connaître la teneur en eau d'une livraison se fait suivant la norme* NF M 03-028
- *la détermination de l'humidité d'une prise d'essai pour l'analyse générale du coke se fait suivant la norme* NF M 03-029

* * *

A la date d'homologation de la présente norme, les méthodes A *et* B *qui la constituent, présentent une large concordance technique avec les recommandations* ISO/R 348 *et* 331 *qui traitent du même sujet.*

Les divergences entre la méthode A *et la recommandation* ISO/R 348 *portent essentiellement sur le fait que dans la méthode* A, *seule l'utilisation du toluène comme agent d'entraînement de l'eau est prescrite alors que dans la recommandation, la possibilité est laissée d'utiliser le toluène ou le xylène.*

Les divergences entre la méthode B *et la recommandation* ISO/R 331 *sont uniquement d'ordre rédactionnel.*

Homologuée par arrêté du 15-9-73 J.O. du 18-9-73	La présente norme remplace les normes NF M 03-017, homologuée le 25 janvier 1967, et NF M 03-025, homologuée le 1er juillet 1965.	© AFNOR 1973 Droits de reproduction et de traduction réservés pour tous pays.

APPAREIL A RÉFRIGERANT ASCENDANT

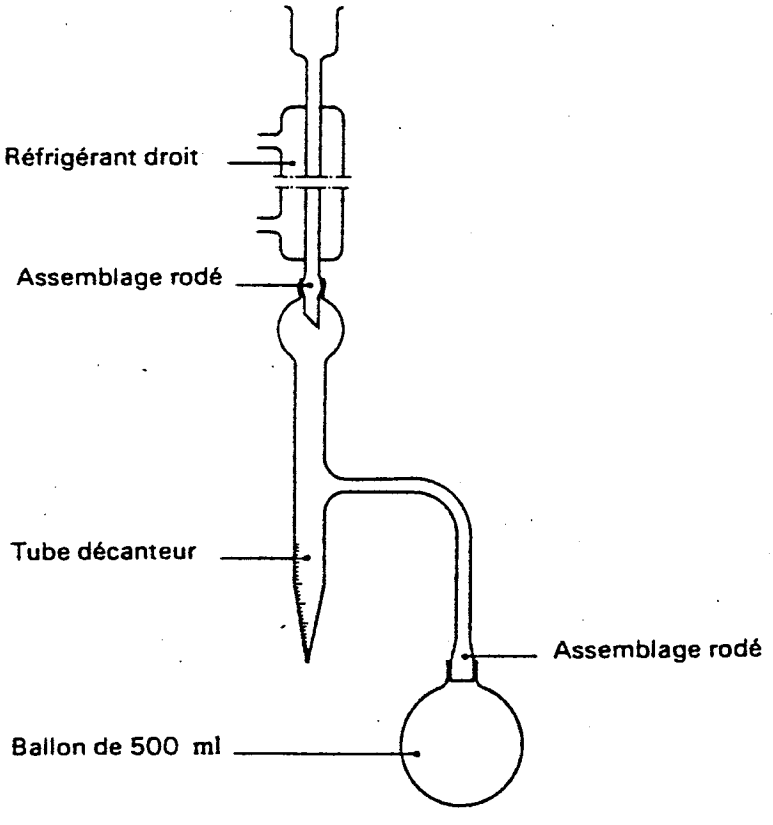


Figure 1

APPAREIL A RÉFRIGÉRANT DESCENDANT

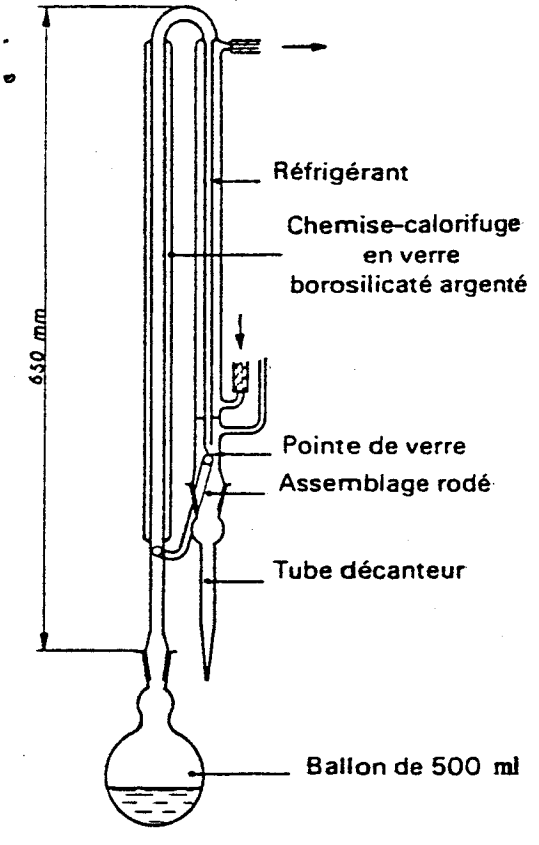


Figure 2

Lorsque le volume de l'eau dans le tube gradué est constant, poursuivre la distillation pendant encore une heure. Dans le cas de l'appareil à réfrigérant ascendant, rincer l'intérieur du réfrigérant avec du toluène pour entraîner les gouttelettes d'eau ; détacher celles qui adhèrent à la paroi supérieure du tube gradué au moyen d'une baguette de verre et faire la lecture.

Etalonner chaque appareil en mesurant plusieurs prises d'essai d'eau distillée ou déminéralisée, exactement pesées et couvrant la gamme des teneurs en eau que l'on peut vraisemblablement rencontrer dans les combustibles soit 0 à 10 %. Tracer un graphique donnant les volumes exprimés en millilitres, d'eau distillée (ou déminéralisée) récupérée en fonction des quantités ajoutées et l'utiliser pour corriger le volume d'eau obtenu avec chaque échantillon.

NOTE 2 : En variante, on peut opérer sur 50 g :

- si l'humidité est telle que la contenance du tube gradué sera vraisemblablement dépassée en utilisant 100 g de combustible,
- si la quantité totale disponible n'est pas suffisante pour permettre d'utiliser 100 g dans la détermination.

A.5 CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Soient :

m = masse de combustible prélevé, exprimée en gammes,
v = volume d'eau recueilli, exprimé en millilitres,
v_c = volume d'eau corrigé, lu sur le graphique, exprimé en millilitres,
h = humidité présente dans le combustible analysé, exprimée en pourcentage

On a : $h\,\% = \frac{v_c}{m} \times 100$ (en admettant que la masse du millilitre d'eau est égale à 1 g).

Le résultat retenu est la moyenne des résultats de deux déterminations ne différant pas de plus de 0,1 %, en valeur absolue ; il est noté avec une décimale.

A.6 FIDÉLITÉ DE LA MÉTHODE

Humidité	Différences maximales acceptables entre résultats obtenus, exprimés en pourcentage	
	Répétabilité (A.6.1)	reproductibilité (A.6.2)
	0,2 en valeur absolue	non établie

A.6.1 Répétabilité

Les résultats de deux déterminations successives effectuées dans un même laboratoire, par la même personne, utilisant le même appareillage, sur des prises d'essai représentatives prélevées sur le même échantillon après le stade final de réduction ne doivent pas différer de plus de la valeur citée ci-dessus.

A.6.2 Reproductibilité

On ne peut pas spécifier de tolérance pour les déterminations effectuées en différents laboratoires, parce que les résultats obtenus dépendront des conditions d'humidité dans les différents laboratoires, qui ne sont pas nécessairement les mêmes.

A.7 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Mentionner au procès-verbal, outre les résultats obtenus, toutes les conditions de l'essai et tous les détails opératoires, facultatifs, ou non prévus dans la norme, ainsi que tous les incidents éventuels susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

COMPROBACION DE LA FIDELIDAD OBTENIDA

COMPROBACION DE LA FIDELIDAD OBTENIDA EN EL PLAN DE DEMUESTRE PRECONIZADO PARA LOS ESTERILES DE LAVADEROS DE CARBON.-

1. GENERALIDADES

Como ya indicamos en el análisis realizado de la normativa existente referente al muestreo, preparación y análisis de carbones, existían razones fundamentales que nos aconsejaban la elección de la norma NF como base de futuros desmuestres a realizar sobre los estériles del carbón. A tal objeto se redactaron Instrucciones que aplicaban la citada Norma a los casos particulares de los lavaderos de Mieres y Modesta.

En esencia dichas Instrucciones fijan el número de tomas de que debe componerse una muestra, pego mínimo, puntos de toma, aparatos y método operatorio para la obtención, preparación, conservación y transporte, con el objeto de por una parte eliminar todo tipo de errores sistemáticos imputables a los tipos de aparatos y método operatorio y por otra conseguir una fidelidad, que para el caso mde las cenizas y la humedad se fijaba en :

Naturaleza del carbón	Fidelidad de referencia
Menos del 20% de cenizas (sobre muestra seca) o de humedad	± una décima parte del valor observado del contenido de cenizas o humedad
Mas del 20% de cenizas (sobre muestra seca) ó de humedad	± 2% de cenizas o de humedad

con la probabilidad de conseguir en un 95% de los casos dicha fidelidad en el porcentaje de cenizas observado.

Sin embargo, en nuestro caso, no es el porcentaje de cenizas

el carácter que nos interesa observar sinó el de algunos constituyentes químicos como el $Si\ O_2$, $Al_2\ O_3$ y $Fe_2\ O_3$ y resto de fundentes y que en el caso estricto de aplicar lo anterior conforme a su presencia en los estériles se obtendrían unas fidelidades de referencia:

$Si\ O_2$, $Al_2\ O_3$	$\pm$ 2%
$Fe_2\ O_3$ y fundentes	$\pm$ décima parte del valor observado

Aunque la norma NF M01-001 que trata de los fundamentos científicos, que sirven de base al **método de muestreo preconizado** nos dice que para determinar el contenido de otros caracteres tales como constituyentes químicos es de esperar una fidelidad aun mayor que la indicada, la realidad es que en principio, y a falta de un dato de partida mejor conocido, hemos elegido como base una norma que no se refiere estrictamente a estériles de carbón ni a la determinación de caracteres diferentes a las cenizas y la humedad. En definitiva

- Las normas NF, al igual que sus similares, se refieren a toma de muestras de carbón con un determinado porcentaje de cenizas o estériles y no a estériles con un determinado porcentaje de carbón.
- Las normas NF han sido comprobadas a partir de análisis realizados con carbones franceses, por tanto diferentes en principio a los de HUNOSA.
- La comprobación de que se obtenía la fidelidad de referencia se hizo utilizando aparatos automáticos para la toma y preparación de muestras.
- Aún suponiendo que se eliminan los errores sistematicos la toma de muestras conlleva errores que aumentan con el contenido en cenizas.
- De la observación de los análisis llevados a cabo por la

E.T.S.I.M.O. se saca en seguida la conclusión de que existe una fuerte dispersión en las cifras que dan los contenidos de SiO_2 y Al_2O_3 que nos induce a sospechar la existencia de una fidelidad inferior a la deseada. Si bien cabe la duda de que en el desmuestre se han introducido errores sistemáticos.

Por todo ello es razonable considerar que las reglas establecidas en las Instrucciones deben considerarse como un excelente punto de partida, a falta de otro mas consistente, a parte del cual mediante la oportuna comprobación, establecer el método definitivo que nos garantice una fidelidad preestablecida, fidelidad que en principio vamos a fijar en:

SiO_2 y Al_2O_3 $\pm$ 2%

Fe_2O_3 y resto de fundentes = 0,25%

para lo cual estableceremos un test estadístico con un riesgo de un 5% o sea de que solo cinco veces sobre 100 ocurrirá que se puede llegar a la conclusión de que la fidelidad es diferente a lo preestablecido.

Este test nos permitirá corregir las Instrucciones en lo que se refiere al nº de tomas recomendado indicándonos si éste es excesivo o por el contrario es escaso. El resto de reglas quedará inamovible al no afectar a la fidelidad y si tener como objetivo la eliminación de los errores sistemáticos.

Como test a realizar elegiremos será el que la Norma NF M-01-001 y NF 01-007 describe como muestreo continuo desdoblado.

Según estas normas durante 10 días deberán sacarse una muestra de estériles finos, menudos y granos. Cada muestra se desdoblará en 2 submuestras que serán preparadas y analizadas separadamente. Cada muestra proporcionará, de este modo,

los resultados correspondientes al contenido de un determinado constituyente químico.

Para cada par se determina en valor absoluto la diferencia de los dos resultados, lo que da lugar a 10 diferencias cuya media llamaremos $\bar{d}$.

Este valor $\bar{d}$ se compara con otro valor D segun

$$\frac{D}{\bar{d}}$$

en el que D viene dado para fidelidades $\pm 0,25$ y $\pm 2,00$ en función del número de tomas

VALOR DE D

Fidelidad	Nº de tomas										
	1	2	3	4	5	10	15	20	25	30	35
$\pm$ 0,25	0,20	0,28	0,35	0,40	0,45	0,63	0,77	0,89	1,0	1,1	1,4
$\pm$ 2,00	1,6	2,3	2,8	3,2	3,6	5,0	6,2	7,1	8,0	8,8	11,3

Si $\frac{D}{\bar{d}} > 2,0$ se admite que el nº de muestras es excesivo

Si $2 > \frac{D}{\bar{d}} > 0,67$ se admite que el nº de muestras es correcto

Si $\frac{D}{\bar{d}} < 0,67$ se admite que el nº de muestras es escaso

En los casos 1º y 3º la corrección sería

$\frac{D}{\bar{d}} > 2,0$		$\frac{D}{\bar{d}} < 0,67$	
$\frac{D}{\bar{d}}$	Disminuir el número de tomas	$\frac{D}{\bar{d}}$	Aumentar el número de tomas
2 a 2,6	33%	0,67 a 0,50	50%
> 2,6	50%	< 0,50	100%

Debiéndose repetir las comprobaciones como se ha indicado anteriormente hasta conseguir un valor comprendido entre 2 y 0,67 para $\frac{D}{\bar{d}}$. En cualquier caso tanto ahora como en el 2º caso anterior hay que hacer otra serie de 10 tomas para que en caso de que quedase comprendida entre 0,67 y 2,00 poder continuar con un desmuestre no desdoblado.

En nuestro caso, como se trata en principio de una comprobación podemos trabajar con muestras sacadas durante 10 días lo que hace un total de submuestras de

$$2x3x10x2 = 120 \text{ submuestras}$$

lo que significa

$$120x7 = 840 \text{ determinaciones } (Si\ O_2,\ Al_2\ O_3,\ Fe_2O_3,\ Na_2\ O,\ K_2\ O,\ Ca\ O \text{ y } Mg\ O)$$

que en realidad habría que repetir o bien los futuros desmuestres deben seguir bajo la forma desdoblada o sea subdividiendo cada muestra en dos.

2. PRESENTACION DE ENSAYOS

De acuerdo con el programa previsto se han tomado muestras de los diferentes tipos de estériles durante 10 días en los Lavaderos de Modesta y Mieres, en las cuales se siguieron los pasos señalados en las instrucciones elaboradas a tal efecto.

Estas muestras fueron analizadas en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Oviedo (Metalurgia) por el método de defractometría, cuyo error de ensayo en la determinación de los

componentes es el siguiente:

$\pm 1,3$	SiO_2	Na_2O	$\pm 0,07$
$\pm 1,0$	Al_2O_3	K_2O	$\pm 0,10$
$\pm 0,3$	Fe_2O_3	MgO	$\pm 0,11$
$\pm 0,7$	CaO	SO_3	$\pm 0,01$

Poder Calórifico $\pm$ 40 TH/t

Los resultados de los análisis de estos figuran en las hojas adjuntas.

Para la comprobación de la fidelidad fijada anteriormente se ha seguido el método descrito en la norma NF M OI - 007 "Combustibles minerales sólidos". Métodos de toma de muestras de hulla y lignitos duros. Complementos y justificaciones científicas.

3. CONCLUSIONES

- Teniendo en cuenta que fidelidad de referencia representa la desviación del valor verdadero correspondiente a la suma total de errores surgidos de la toma y preparación de la muestra y análisis.

- Se han fijado en valor absoluto las siguientes:

Al_2O_3) $\pm$ 2 %
SiO_2)

Fe_2O_3 .... $\pm$ 0,50 ó 0,75 %

Na_2O)
K_2O)
CaO) ... $\pm$ 0,25 %
MgO)

con la probabilidad de conseguir en un 95 % de los casos la fidelidad asignada.

NOTA.- En el Fe_2O_3 se ha aplicado el criterio de tomar como referencia la décima parte de la media de los valores observados. Para el resto de fundentes se aplica el mismo criterio mayorándolo hasta ± 0,25 %.

- A continuación se figuran las medias sobre muestra seca de los componentes determinados en los distintos tipos de estériles:

	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fundentes
Mo G	6,60	22,48	48,86	2,96	0,44	1,22	1,48	12,70
Mo M	4,89	23,83	46,07	3,12	0,43	1,16	1,36	10,96
Mo F	4,00	23,53	42,26	2,80	0,34	2,13	1,17	10,44
Mi G	7,02	20,87	49,57	3,08	0,38	1,58	1,48	13,54
Mi M	5,63	23,49	48,21	3,33	0,40	1,09	1,39	11.84
Mi F	5,24	22,83	43,89	3,04	0,34	1,81	1,23	11,66

- Otros datos de interés

	Azufre		Poder calorífico Kcal /Kg			Pérdidas por calcinación (700º C)
	Pirítico	Total	Superior	Inferior ~ (1)	Flúor	
Mo G	0,56	0,65	658	600	0,014	12,0
Mo M	1,50	1,53	829	700	0,016	15,9
Mo F	0,92	0,96	1.274	950	0,014	22,8
Mi G	1,81	1,85	728	650	0,012	13,8
Mi M	1,46	1,48	691	575	0,015	14,5
Mi F	1,38	1,41	1.147	900	0,012	19,8

(1) Datos calculados a partir de la tabla del informe de ETSIMO para las humedades siguientes:

Granos - 10 %

Menudos - 12,5 %

Finos - 25 %

TIPO : GRANOS LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: Fe_2O_3

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	6,8	6,7	6,75	0,1	
2	6,4	6,3	6,35	0,1	
3	6,9	6,7	6,8	0,2	
4	7,0	6,9	6,95	0,1	
5	6,9	6,9	6,9	0	
6	6,3	6,1	6,2	0,2	
7	6,2	5,9	6,05	0,3	
8	6,3	6,1	6,2	0,2	
9	7,0	7,0	7,0	0	
10	6,8	6,7	6,75	0,1	
Total	P= 66,6	Q= 65,3	M= 65,95	T= 1,3	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 6{,}595 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0{,}13$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \underline{20{,}9}$$

$$\frac{D}{d} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0,75

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : GRANOS LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: Al_2O_3

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	23,6	22,7	23,15	0,9	
2	22,7	22,7	22,7	0	
3	21,7	21,7	21,7	0	
4	21,7	21,7	21,7	0	
5	21,7	20,8	21,25	0,9	
6	21,7	21,7	21,7	0	
7	22,7	22,7	22,7	0	
8	24,5	24,5	24,5	0	
9	22,7	22,7	22,7	0	
10	22,7	22,7	22,7	0	
Total	P= 225,7	Q= 223,9	M= 224,8	T= 1,8	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 22.48 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0,18$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 39,4$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 2,0

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : GRANOS

LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: SiO_2

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	49,3	47,1	48,2	2,2	
2	49,3	48,2	48,75	1,1	
3	50,4	47,1	48,75	3,3	
4	48,2	48,2	48,2	0	
5	50,4	49,3	49,85	1,1	
6	50,4	50,4	50,4	0	
7	48,2	48,2	48,2	0	
8	49,3	49,3	49,3	0	
9	49,3	48,2	48,75	1,1	
10	48,2	48,2	48,2	0	
Total	P= 493,0	Q= 484,2	M= 488,6	T= 8,8	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 48.86 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0,88$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 8,1$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 2,0

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : GRANOS

LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: K_2O

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	3.5	3.4	3.45	0.1	
2	3.2	3.0	3.1	0.2	
3	2.9	2.8	2.85	0.1	
4	2.9	2.8	2.85	0.1	
5	2.8	2.6	2.7	0.2	
6	2.9	2.8	2.85	0.1	
7	2.8	2.8	2.8	0.0	
8	2.7	2.7	2.7	0.0	
9	3.0	3.0	3.0	0.0	
10	3.3	3.3	3.3	0.0	
Total	P= 30.0	Q= 29.2	M= 29.6	T= 0.8	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 2.96 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.08$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{0.89}{0.08} = 11,12$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0.25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : GRANOS

LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: Na_2O

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	0.44	0.44	0.44	0.0	
2	0.45	0.45	0.45	0.0	
3	0.45	0.44	0.445	0.01	
4	0.45	0.44	0.445	0.01	
5	0.45	0.41	0.43	0.04	
6	0.45	0.42	0.435	0.03	
7	0.42	0.42	0.42	0.0	
8	0.45	0.45	0.45	0.0	
9	0.45	0.42	0.435	0.03	
10	0.42	0.41	0.415	0.01	
Total	P= 4.43	Q= 4.3	M= 4.37	T= 0.13	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 0.437 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.013$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{0.89}{0.013} = 68.5$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0.25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : GRANOS

LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: CaO

CALCULO $\bar{d}$					
Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	1.27	1.22	1.245	0.05	
2	1.22	1.17	1.195	0.05	
3	1.25	1.22	1.235	0.03	
4	0.90	0.85	0.875	0.05	
5	1.16	1.12	1.14	0.04	
6	1.20	1.15	1.175	0.05	
7	1.40	1.36	1.38	0.04	
8	1.32	1.27	1.295	0.05	
9	1.40	1.38	1.39	0.02	
10	1.31	1.27	1.29	0.04	
Total	P= 12.43	Q= 12.01	M= 12.22	T= 0.42	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 1.222 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.042$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{0.89}{0.042} = 21,19$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0.25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO: GRANO LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: MgO

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	1.52	1.51	1.515	0.01	
2	1.52	1.46	1.49	0.06	
3	1.54	1.51	1.525	0.03	
4	1.52	1.48	1.50	0.04	
5	1.43	1.38	1.405	0.05	
6	1.46	1.44	1.45	0.02	
7	1.56	1.54	1.55	0.02	
8	1.44	1.38	1.41	0.06	
9	1.53	1.48	1.505	0.05	
10	1.52	1.46	1.49	0.06	
Total	P= 15.04	Q= 14.64	M= 14.84	T= 0.40	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 1.484 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.04$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{0.89}{0.04} = 22,25$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0.25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : MENUDOS LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: Fe_2O_3

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	5,3	5,3	5,3	0	
2	5,1	5,1	5,1	0	
3	5,0	4,9	4,95	0,1	
4	5,0	5,0	5,0	0	
5	4,7	4,7	4,7	0	
6	5,0	4,7	4,85	0,3	
7	4,1	3,9	4,0	0,2	
8	5,1	5,0	5,05	0,1	
9	5,1	4,9	5,0	0,2	
10	5,1	4,9	5,0	0,2	
Total	P= 49,5	Q= 48,4	M= 48,95	T= 1,1	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 4,895 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0,11$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 16,4$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0,50

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : MENUDOS LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: Al_2O_3

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	25.5	24.5	25.0	1.0	
2	24.5	23.6	24.05	0.9	
3	22.7	22.7	22.7	0.0	
4	22.7	22.7	22.7	0.0	
5	23.6	23.6	23.6	0.0	
6	23.6	22.7	23.15	0.9	
7	24.5	23.6	24.05	0.9	
8	24.5	23.6	24.05	0.9	
9	24.5	24.5	24.5	0.0	
10	24.5	24.5	24.5	0.0	
Total	P=240.6	Q=236.0	M=238.3	T= 4.6	P−Q=T P+Q=2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 23.83 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.46$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{7.1}{0.46} = 15,4$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ±2.0

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : MENUDOS

LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: SiO_2

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	43.9	43.9	43.9	0.0	
2	45.0	43.9	44.45	1.1	
3	48.2	46.1	47.15	2.1	
4	48.2	48.2	48.2	0.0	
5	48.2	48.2	48.2	0.0	
6	48.2	47.1	47.65	1.1	
7	46.1	45.0	45.55	1.1	
8	46.1	45.0	45.55	1.1	
9	46.1	45.0	45.55	1.1	
10	45.0	44.0	44.50	1.0	
Total	P=465.0	Q=456.4	M=460.7	T=8.6	P−Q=T P+Q=2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 46.07 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.86$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{7.1}{0.86} \simeq 8,2$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ±2

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : MENUDOS

LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: K_2O

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	3.4	3.2	3.3	0.2	
2	3.2	3.1	3.15	0.1	
3	3.0	3.0	3.0	0.0	
4	3.5	3.4	3.45	0.1	
5	2.9	2.9	2.9	0.0	
6	2.9	2.9	2.9	0.0	
7	2.9	2.9	2.9	0.0	
8	3.4	3.2	3.3	0.2	
9	3.3	3.2	3.25	0.1	
10	3.1	3.1	3.1	0.0	
Total	P= 31.6	Q= 30.9	M= 31.25	T= 0.7	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 3.125 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.07$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{0.89}{0.07} = 12.71$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0.25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : MENUDOS LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: Na_2O

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	0.44	0.42	0.43	0.02	
2	0.45	0.42	0.435	0.03	
3	0.45	0.42	0.435	0.03	
4	0.44	0.41	0.425	0.03	
5	0.42	0.42	0.42	0.0	
6	0.45	0.44	0.445	0.01	
7	0.45	0.44	0.445	0.01	
8	0.42	0.42	0.42	0.0	
9	0.45	0.42	0.435	0.03	
10	0.45	0.44	0.445	0.01	
Total	P= 4.42	Q=4.25	M= 4.34	T= 0.17	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 0.434 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.017$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3.60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{0.89}{0.017} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ±0.25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : MENUDOS

LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: CaO

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	1.2	1.16	1.18	0.04	
2	1.1	1.0	1.05	0.1	
3	1.11	1.08	1.095	0.03	
4	1.06	1.05	1.055	0.01	
5	1.05	0.97	1.01	0.08	
6	1.2	1.15	1.175	0.05	
7	1.29	1.27	1.28	0.02	
8	1.24	1.19	1.215	0.05	
9	1.25	1.19	1.22	0.06	
10	1.34	1.27	1.305	0.07	
Total	P= 11.84	Q= 11.33	M= 11.59	T= 0.51	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 1.159 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.051$$

Valor D para 80 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{0.89}{0.051} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0.25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : MENUDOS LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: MgO

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	1.4	1.34	1.37	0.06	
2	1.41	1.38	1.395	0.03	
3	1.33	1.29	1.310	0.04	
4	1.44	1.42	1.43	0.02	
5	1.24	1.24	1.24	0.0	
6	1.26	1.23	1.245	0.03	
7	1.43	1.41	1.42	0.02	
8	1.43	1.38	1.405	0.05	
9	1.48	1.46	1.47	0.02	
10	1.38	1.33	1.355	0.05	
Total	P= 13.8	Q= 13.48	M= 13.64	T= 0.32	P-Q= T P+Q= 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 1.364 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.032$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{0.89}{0.032} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0.25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : FINOS

LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: Fe_2O_3

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	4.6	4.5	4.55	0.1	
2	3.7	3.7	3.7	0.0	
3	4.0	3.9	3.95	0.1	
4	4.7	4.6	4.65	0.1	
5	4.0	4.0	4.0	0.0	
6	4.0	4.0	4.0	0.0	
7	4.0	4.0	4.0	0.0	
8	3.9	3.7	3.8	0.2	
9	3.9	3.9	3.9	0.0	
10	3.6	3.4	3.5	0.2	
Total	P= 40.4	Q= 39.7	M= 40.05	T= 0.7	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 4.005 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.07$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{1.80}{0.07} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0.5

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : FINOS

LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: Al_2O_3

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	24.5	24.5	24.5	0.0	
2	21.7	21.7	21.7	0.0	
3	23.6	23.6	23.6	0.0	
4	24.5	24.5	24.5	0.0	
5	23.6	23.6	23.6	0.0	
6	23.6	23.6	23.6	0.0	
7	24.5	23.6	24.05	0.9	
8	23.6	23.6	23.6	0.0	
9	24.5	24.5	24.5	0.0	
10	21.7	21.7	21.7	0.0	
Total	P= 235.8	Q= 234.9	M= 235.35	T= 0.9	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 23{,}535 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.09$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{7.1}{0.09} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ±2

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : MENUDOS

LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: SiO_2

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	41.9	40.7	41.25	1.1	
2	41.8	40.2	41.5	1.6	
3	40.0	38.6	39.3	1.4	
4	41.8	41.8	41.8	0.0	
5	40.7	40.7	40.7	0.0	
6	45.0	45.0	45.0	0.0	
7	43.0	41.8	42.4	1.2	
8	42.8	41.8	41.3	1.0	
9	43.9	43.9	43.9	0.0	
10	45.0	45.0	45.0	0.0	
Total	P= 425.8	Q=419.5	M=422.65	T= 6.3	P - Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 42.265 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.63$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{7.1}{0.63} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ±2

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : FINOS

LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: K_2O

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	3.1	2.9	3.0	0.2	
2	2.8	2.7	2.75	0.1	
3	2.6	2.4	2.5	0.2	
4	2.7	2.6	2.65	0.1	
5	2.9	2.7	2.8	0.2	
6	2.9	2.9	2.9	0.0	
7	2.9	2.7	2.8	0.2	
8	2.8	2.7	2.75	0.1	
9	3.0	2.8	2.9	0.2	
10	3.0	3.0	3.0	0.0	
Total	P= 28.7	Q= 27.4	M= 28.05	T= 1.3	P−Q= T P+Q= 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 2.805 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.13$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{0.89}{0.13} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0.25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : FINOS

LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: Na_2O

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	0.34	0.34	0.34	0.0	
2	0.34	0.32	0.33	0.02	
3	0.33	0.33	0.33	0.0	
4	0.34	0.33	0.335	0.01	
5	0.35	0.34	0.345	0.01	
6	0.34	0.33	0.335	0.01	
7	0.34	0.32	0.33	0.02	
8	0.31	0.3	0.305	0.01	
9	0.35	0.34	0.345	0.01	
10	0.39	0.39	0.39	0.0	
Total	P= 3.43	Q=3.34	M=3.385	T= 0.09	P-Q=T P+Q=2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 0.3385 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.009$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{0.89}{0.009} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0.25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : FINOS

LAVADERO: MODESTA

COMPONENTE: CaO

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	2.09	2.04	2.065	0.05	
2	1.9	1.8	1.85	0.1	
3	2.2	2.2	2.2	0.0	
4	2.24	2.2	2.22	0.04	
5	2.24	2.2	2.22	0.04	
6	2.16	2.09	2.125	0.07	
7	2.16	2.09	2.125	0.07	
8	2.09	2.01	2.05	0.08	
9	2.26	2.24	2.25	0.02	
10	2.24	2.22	2.23	0.02	
Total	P= 21.58	Q= 21.09	M= 21.34	T= 0.49	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 2.134 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.049$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{0.89}{0.049} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ±0.25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : FINOS LAVADERO: MODESTO

COMPONENTE: MgO

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	1.18	1.14	1.16	0.04	
2	1.18	1.13	1.155	0.05	
3	1.16	1.16	1.16	0.0	
4	1.28	1.24	1.26	0.04	
5	1.21	1.18	1.195	0.03	
6	1.19	1.18	1.185	0.01	
7	1.19	1.19	1.19	0.0	
8	1.17	1.11	1.14	0.06	
9	1.23	1.19	1.21	0.04	
10	1.11	1.06	1.085	0.05	
Total	P= 11.90	Q= 11.58	M= 11.74	T= 0.32	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 1.17 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.032$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{0.89}{0.032} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0.25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : GRANOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: Fe_2O_3

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	7,7	7,7	7,7	0	
2	7,0	6,7	6,85	0,3	
3	7,7	7,4	7,55	0,3	
4	7,1	7,1	7,1	0	
5	6,6	6,6	6,6	0	
6	7,3	7,0	7,15	0,3	
7	6,9	6,7	6,8	0,2	
8	7,4	7,3	7,35	0,1	
9	6,7	6,3	6,5	0,4	
10	6,8	6,5	6,65	0,3	
Total	P= 71,2	Q= 69,3	M= 70,25	T= 1,9	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 7{,}025 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0{,}19$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 14{,}21$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0,75

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : GRANOS LAVADERO: NIERES

COMPONENTE: Al_2O_3

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	20,8	20,8	20,8	0	
2	22,7	21,7	22,2	1,0	
3	19,8	18,9	19,35	0,9	
4	19,8	19,8	19,8	0	
5	21,7	21,7	21,7	0	
6	21,7	20,8	21,25	0,9	
7	20,8	19,8	20,3	1,0	
8	20,8	20,8	20,8	0	
9	22,7	21,7	22,2	1,0	
10	20,8	19,8	20,3	1,0	
Total	P= 211,6	Q= 205,8	M= 208,7	T= 5,8	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 20,87 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0,58$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 12,24$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 2,0

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : GRANOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: SiO_2

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	51,4	51,4	51,4	0	
2	51,4	51,4	51,4	0	
3	49,3	49,3	49,3	0	
4	50,4	50,4	50,4	0	
5	50,4	48,2	49,3	2,2	
6	51,4	49,3	50,35	2,1	
7	50,4	48,2	49,3	2,2	
8	49,3	48,2	48,75	1,1	
9	48,2	47,1	47,65	1,1	
10	49,6	46,1	47,85	3,5	
Total	P= 501,8	Q= 489,6	M= 495,7	T= 11,2	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 49{,}57 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 1{,}12$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \underline{6{,}34}$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 2,0

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : GRANOS LAVADERO: MIGRES

COMPONENTE: K_2O

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	2,9	2,9	2,9	0	
2	3,1	3,0	3,05	0,1	
3	3,1	3,0	3,05	0,1	
4	3,6	3,4	3,5	0,2	
5	3,1	3,1	3,1	0	
6	3,4	3,2	3,3	0,2	
7	2,9	2,7	2,8	0,2	
8	3,3	3,2	3,25	0,1	
9	3,4	3,2	3,3	0,2	
10	2,7	2,5	2,6	0,2	
Total	P= 31,5	Q= 30,2	M= 30,85	T= 1,3	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 3{,}085 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0{,}13$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 6{,}84$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0,25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : GRANOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: Na_2O

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	0,40	0,36	0,38	0,04	
2	0,41	0,40	0,405	0,01	
3	0,39	0,36	0,375	0,03	
4	0,41	0,41	0,41	0	
5	0,40	0,37	0,385	0,03	
6	0,38	0,37	0,375	0,01	
7	0,40	0,37	0,385	0,03	
8	0,38	0,38	0,38	0	
9	0,37	0,36	0,365	0,01	
10	0,37	0,36	0,365	0,01	
Total	P= 3,91	Q= 3,74	M= 3,825	T= 0,17	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 0,3825 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0,017$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \underline{52,4}$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0,25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : GRANOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: CaO

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	2,20	2,10	2,15	0,1	
2	1,53	1,48	1,505	0,05	
3	1,85	1,70	1,775	0,15	
4	1,52	1,50	1,51	0,02	
5	1,54	1,46	1,50	0,08	
6	1,50	1,46	1,48	0,04	
7	1,84	1,80	1,82	0,04	
8	1,59	1,57	1,58	0,02	
9	1,36	1,27	1,315	0,09	
10	1,25	1,20	1,235	0,03	
Total	P= 16,18	Q= 15,56	M= 15,87	T= 0,62	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 1,58 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0,062$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 14,3$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0,25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : GRANOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: MgO

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	1,46	1,44	1,45	0,02	
2	1,49	1,49	1,49	0	
3	1,46	1,41	1,435	0,05	
4	1,49	1,43	1,455	0,05	
5	1,46	1,41	1,435	0,05	
6	1,55	1,45	1,50	0,10	
7	1,53	1,58	1,530	0,08	
8	1,62	1,57	1,595	0,05	
9	1,49	1,43	1,46	0,06	
10	1,45	1,42	1,435	0,03	
Total	P= 14,99	Q= 14,55	M= 14,77	T= 0,49	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 1,48 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0,049$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 20,22$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0,25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : MENUDOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: Fe_2O_3

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	6.0	5.9	5.95	0.1	
2	6.0	5.7	5.85	0.3	
3	5.9	5.7	5.8	0.2	
4	5.9	5.7	5.8	0.2	
5	5.4	5.4	5.4	0.0	
6	5.8	5.5	5.65	0.3	
7	5.7	5.6	5.65	0.1	
8	5.4	5.1	5.25	0.3	
9	5.6	5.4	5.5	0.2	
10	5.6	5.3	5.45	0.3	
Total	P= 57.3	Q=55.3	M= 56.3	T= 2.0	P−Q= T P+Q= 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 5.63 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.2$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{2.70}{0.2} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ±0.75

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : MENUDOS

LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: Al_2O_3

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	23.6	22.7	23.15	0.9	
2	22.7	22.7	22.7	0.0	
3	22.7	22.7	22.7	0.0	
4	24.6	23.6	23.1	1.0	
5	24.6	24.6	24.6	0.0	
6	24.6	24.6	24.6	0.0	
7	23.6	22.7	23.15	0.9	
8	23.6	22.7	23.15	0.9	
9	23.6	22.7	23.15	0.9	
10	23.6	23.6	23.6	0.0	
Total	P=237.2	Q=232.6	M=234.9	T= 4.6	P−Q=T P+Q=2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 23.49 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.46$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{7.10}{0.46} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ±2.0

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : MENUDOS

LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: SiO_2

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	50.4	49.3	49.85	1.1	
2	52.5	51.4	51.95	1.1	
3	48.2	48.2	48.2	0.0	
4	49.3	49.3	49.3	0.0	
5	50.4	49.3	49.85	1.1	
6	48.2	47.1	47.65	1.1	
7	47.1	45.0	46.05	2.1	
8	48.2	45.0	46.6	3.2	
9	46.1	46.1	46.1	0.0	
10	47.1	46.1	46.6	1.0	
Total	P= 487.5	Q=476.8	M=482.15	T= 10.7	P-Q= T P+Q= 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 48.215 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 1.07$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{7.10}{1.07} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 2.0

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : MENUDOS

LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: K_2O

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	3.4	3.3	3.35	0.1	
2	3.6	3.3	3.45	0.3	
3	3.6	3.4	3.5	0.2	
4	3.6	3.3	3.45	0.3	
5	3.6	3.3	3.45	0.3	
6	3.6	3.6	3.6	0.0	
7	3.4	3.2	3.3	0.2	
8	3.3	3.1	3.2	0.2	
9	3.0	3.0	3.0	0.0	
10	3.1	3.0	3.05	0.1	
Total	P= 34.2	Q= 32.5	M= 33.35	T= 1.7	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 3.335 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.17$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{0.89}{0.17} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ±0.25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : MENUDOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: Na_2O

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	0.39	0.37	0.38	0.02	
2	0.42	0.41	0.415	0.01	
3	0.42	0.41	0.415	0.01	
4	0.46	0.46	0.46	0.0	
5	0.39	0.39	0.39	0.0	
6	0.4	0.38	0.39	0.02	
7	0.4	0.37	0.385	0.03	
8	0.4	0.37	0.385	0.03	
9	0.38	0.37	0.375	0.01	
10	0.37	0.37	0.37	0.0	
Total	P= 4.03	Q= 3.9	M= 3.965	T= 0.13	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 0.3965 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0.013$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = \frac{0.89}{0.013} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0.25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO: MENUDOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: CaO

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	1,16	1,14	1,12	0,02	
2	1,25	1,25	1,25	0,00	
3	1,08	1,04	1,06	0,04	
4	1,32	1,32	1,32	0,00	
5	1,04	0,97	1,005	0,07	
6	1,02	0,93	0,975	0,09	
7	1,29	1,21	1,25	0,08	
8	1,00	0,93	0,965	0,07	
9	1,10	1,03	1,065	0,07	
10	0,90	0,97	0,885	0,08	
Total	P= 11,16	Q= 10,69	M= 10.895	T= 0,45	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 1{,}09 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0{,}045$$

Valor D para 80 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 19{,}8$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0,25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO: MENUDOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: MgO

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	1,46	1,43	1,445	0,03	
2	1,56	1,51	1,535	0,05	
3	1,43	1,36	1,395	0,07	
4	1,34	1,31	1,325	0,03	
5	1,29	1,23	1,26	0,06	
6	1,48	1,37	1,405	0,05	
7	1,43	1,38	1,405	0,05	
8	1,46	1,40	1,43	0,06	
9	1,42	1,38	1,40	0,04	
10	1,36	1,31	1,335	0,05	
Total	P= 14,18	Q= 13,69	M=13,935	T= 0,49	P−Q= T P+Q= 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 1,39 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0,049$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 18,16$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0,25

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : FINOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: Fe_2O_3

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	6,3	6,1	6,2	0,2	
2	5,7	5,6	5,65	0,1	
3	4,7	4,6	4,65	0,1	
4	4,6	4,4	4,5	0,2	
5	5,3	5,1	5,2	0,2	
6	5,1	5,0	5,05	0,1	
7	4,9	4,9	4,9	0,0	
8	5,0	5,0	5,0	0,0	
9	5,6	5,6	5,6	0,0	
10	5,7	5,7	5,7	0,0	
Total	P= 52,9	Q= 52,0	M= 52,45	T= 0,9	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 5,24 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0,09$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 20$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0,50

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO: FINOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: Al_2O_3

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	22,7	22,7	22,7	0,0	
2	22,7	22,7	22,7	0,0	
3	22,7	22,7	22,7	0,0	
4	22,7	22,7	22,7	0,0	
5	22,7	22,7	22,7	0,0	
6	22,7	22,7	22,7	0,0	
7	23,6	23,6	23,6	0,0	
8	22,7	22,7	22,7	0,0	
9	23,6	22,7	23,15	0,9	
10	22,7	22,7	22,7	0,0	
Total	P= 229,8	Q= 227,9	M= 228,35	T= 0,9	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 22,83 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0,09$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 78,9$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 2 %

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO : FINOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: SiO_2

CALCULO $\bar{d}$					
Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	46,1	46,1	46,1	0,0	
2	46,1	46,1	46,1	0,0	
3	47,1	45,0	46,05	2,1	
4	39,6	38,6	39,1	1,0	
5	42,9	42,9	42,9	0,0	
6	42,9	42,9	42,9	0,0	
7	45,0	45,0	45,0	0,0	
8	45,0	43,9	44,45	1,1	
9	45,0	42,9	43,95	2,1	
10	43,9	41,8	42,85	1,1	
Total	P= 442,6	Q= 435,2	M= 438,9	T= 7,4	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 43,89 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0,74$$

Valor D para 80 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 9,6$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 2 %

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO: FINOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: K_2O

CALCULO $\bar{d}$					
Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	3,3	3,1	3,2	0,2	
2	3,3	3,1	3,2	0,2	
3	3,4	3,2	3,3	0,2	
4	3,0	3,0	3,0	0,0	
5	3,1	3,0	3,05	0,1	
6	2,9	2,9	2,9	0,0	
7	3,4	3,3	3,35	0,1	
8	2,9	2,8	2,85	0,1	
9	2,8	2,7	2,75	0,1	
10	2,9	2,8	2,85	0,1	
Total	P= 31,0	Q= 29,9	M= 30,45	T= 1,1	P−Q= T P+Q= 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 3{,}04 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0{,}11$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 8{,}1$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0,25 %

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO: FINOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: Na_2O

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	0,34	0,34	0,34	0,00	
2	0,34	0,34	0,34	0,00	
3	0,35	0,35	0,35	0,00	
4	0,33	0,32	0,325	0,01	
5	0,33	0,33	0,33	0,00	
6	0,33	0,32	0,325	0,01	
7	0,37	0,36	0,365	0,01	
8	0,35	0,34	0,345	0,01	
9	0,35	0,34	0,345	0,01	
10	0,35	0,34	0,345	0,01	
Total	P= 3,44	Q= 3,38	M= 3,41	T= 0,06	P−Q= T P+Q= 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 0,34 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0,006$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 41,7$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0,25 %

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO: FINOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: CaO

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	1,57	1,57	1,57	0,00	
2	1,86	1,84	1,85	0,02	
3	1,84	1,78	1,81	0,06	
4	1,92	1,84	1,88	0,08	
5	1,82	1,78	1,80	0,04	
6	1,84	1,76	1,80	0,08	
7	2,07	2,03	2,05	0,04	
8	1,95	1,92	1,935	0,03	
9	1,78	1,71	1,745	0,07	
10	1,74	1,67	1,705	0,07	
Total	P= 18,39	Q= 17,9	M= 18,145	T= 0,49	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 1,81 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0,049$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 18,2$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0,25 %

Número de tomas: EXCESIVO

TIPO: FINOS LAVADERO: MIERES

COMPONENTE: MgO

CALCULO $\bar{d}$

Número de muestra	Submuestras máxima	Submuestras mínima	Valor media muestra	Diferencia entre las submuestras	Observaciones
1	1,30	1,27	1,285	0,03	
2	1,23	1,23	1,23	0,00	
3	1,21	1,18	1,195	0,03	
4	1,14	1,11	1,125	0,03	
5	1,32	1,28	1,30	0,04	
6	1,18	1,18	1,18	0,00	
7	1,34	1,34	1,34	0,00	
8	1,24	1,23	1,235	0,01	
9	1,24	1,23	1,235	0,01	
10	1,24	1,21	1,225	0,03	
Total	P= 12,44	Q= 12,26	M= 12,35	T= 0,18	P − Q = T P + Q = 2M

$$\text{media} = \frac{M}{10} = 1{,}23 \qquad \bar{d} = \frac{T}{10} = 0{,}018$$

Valor D para 20 tomas	
Fidelidad F	D
± 0,25	0,89
± 0,50	1,80
± 0,75	2,70
± 1,00	3,60
± 1,50	5,40
± 2,00	7,10

$$\frac{D}{\bar{d}} = 49{,}4$$

$$\frac{D}{\bar{d}} > 2$$

FIDELIDAD COMPROBADA: ± 0,25 %

Número de tomas: EXCESIVO

5.- INFORME DE LA E.T.S.I.M.O. DE MAYO DE 1978

EMPRESA NACIONAL HULLERAS DEL NORTE

" Estudio de los estériles de lavadero "

Informe: Mayo 1978.

CATEDRA Y LABORATORIOS DE METALURGIA EXTRACTIVA - ESCUELA DE MINAS - OVIEDO

I. - Introducción. -

El presente informe corresponde al estudio de 318 muestras de estéril de lavadero procedentes de Modesta y Mieres con tres granulometrías diferentes, granos, menudos y finos, recogidas a lo largo de 4-6 meses según las condiciones del contrato entre Hunosa y la Cátedra de Metalurgia de E.T.S, I.M.O. -

Comprende la primera parte : desmuestre más intensivo de muestras realizadas a corto plazo, con el fin de conocer los estériles y su uniformidad. -

Posteriormente se estudiarán unas 182 muestras a lo largo de nueve meses con el fin fundamental de contrastar con el tiempo las conclusiones de esta primera parte. -

II. - Análisis mineralógico. -

Especies mineralógicas detectadas. -

Minerales arcillosos	:	Ilita
		Caolinita
		Clorita
		Interestratificados
		Trazas de montmorillonita
		Trazas de Atapulgita

Otros minerales : Cuarzo .
Siderita .
Calcita .
Pirita .
Feldespato.
Rutilo.

Análisis semicuantitativo. -

% *	Granos	Menudos	Finos
Caolinita	9,8	14,4	15,6
Clorita	8,4	8,0	9,4
Ilita	46,0	49,6	41,0
Interestra.	5,6	8,0	12,0
Cuarzo	20,0	10,0	5,0
Otros	10,0	10,0	15,0

* Valores medios de las muestras analizadas.

Conclusiones. -

No existen diferencias notables en la composición mineralógica de las muestras procedentes de uno y otro lavadero. -

La fracción arcillosa está formada por ilita, kaolinita, clorita ferrífera, montmorillonita (en muy pequeñas proporciones), interestratificados y trazas de atapulgita. -

Tras los estudios semicuantitativos de algunas muestras hemos visto que la ilita es el mineral más abundante de la fracción arcillosa, le siguen la caolinita, la clorita y los interestratificados.-

En las muestras de "finos", disminuye el porcentaje de ilita aumentando el de interestraficados y caolinita. -

El cuarzo está presente en las tres fracciones granulométricas siendo más abundante en los "granos". -

La materia orgánica es muy abundante en los "finos" (lo que dificulta el estudio de estas muestras mediante D. R. X.), disminuyendo su porcentaje en "menudos" y "granos" . -

Otros minerales presentes en las muestras sobre todo en los granos son calcita y siderita, habiéndose detectado también en algunas muestras la presencia de pirita, feldespatos y rutilo. -

La cristalinidad de la ilita es realmente alta, siendo mayor en las muestras de Mieres. Las ilitas procedentes de este lavadero son también más aluminosas. -

III. - Análisis Químico. -

El análisis químico de las muestras se ha hecho según el diagrama de frecuencia siguiente :

Análisis de Si, Fe, Al y K en todas las muestras.
Análisis de Ca y Na en muestras alternas.
Análisis de Ti y V en una muestra de cada cinco.
Análisis de Cr, Mn y Mg en una muestra de cada diez. -

Los resultados se expresan en las páginas anexas* (15 a 35) en las que se ordenan por procedencia, granulometría y elementos analizados.

Los valores medios y desviaciones se recogen en la páginas (11 y 12).-

Las conclusiones se han englobado en el apartado V.-

IV.- Análisis Térmico.-

Se ha realizado análisis térmico, fundamentalmente dirigido a la obtención de los poderes caloríficos. Se ha evaluado también la pérdida a la calcinación durante 1 hora, a 700ºC (páginas 38 a 46), (temperatura de tratamiento más conveniente que evita vitrificaciónes). -Los resultados se encuentran en las páginas (36 y 37).-

Los valores medios y desviaciones se recogen en la página (13). Podemos concluir que los poderes caloríficos de los finos de Modesta son considerables, con una media de 1700 Th/Tm. lo que les hace presentar interés como combustible de baja calidad, los finos de Mieres tienen un poder algo inferior 1200 Th/Tm, pero quizás son también aprovechables. Estos poderes están en relación directa con las pérdidas a la calcinación como se puede ver en la Fig. 1.-

Los poderes calorícos de los menudos son más que suficientes para su autocalcinación a 700ºC. Los granos tienen ya un contenido bajo en materia combustible pero que ayudaría sustancialmente a su posible calcinación.-

* Los valores entre paréntesis en los cuadros son los referidos a muestra calcinada.- M = media ; S = Desv. Típica.

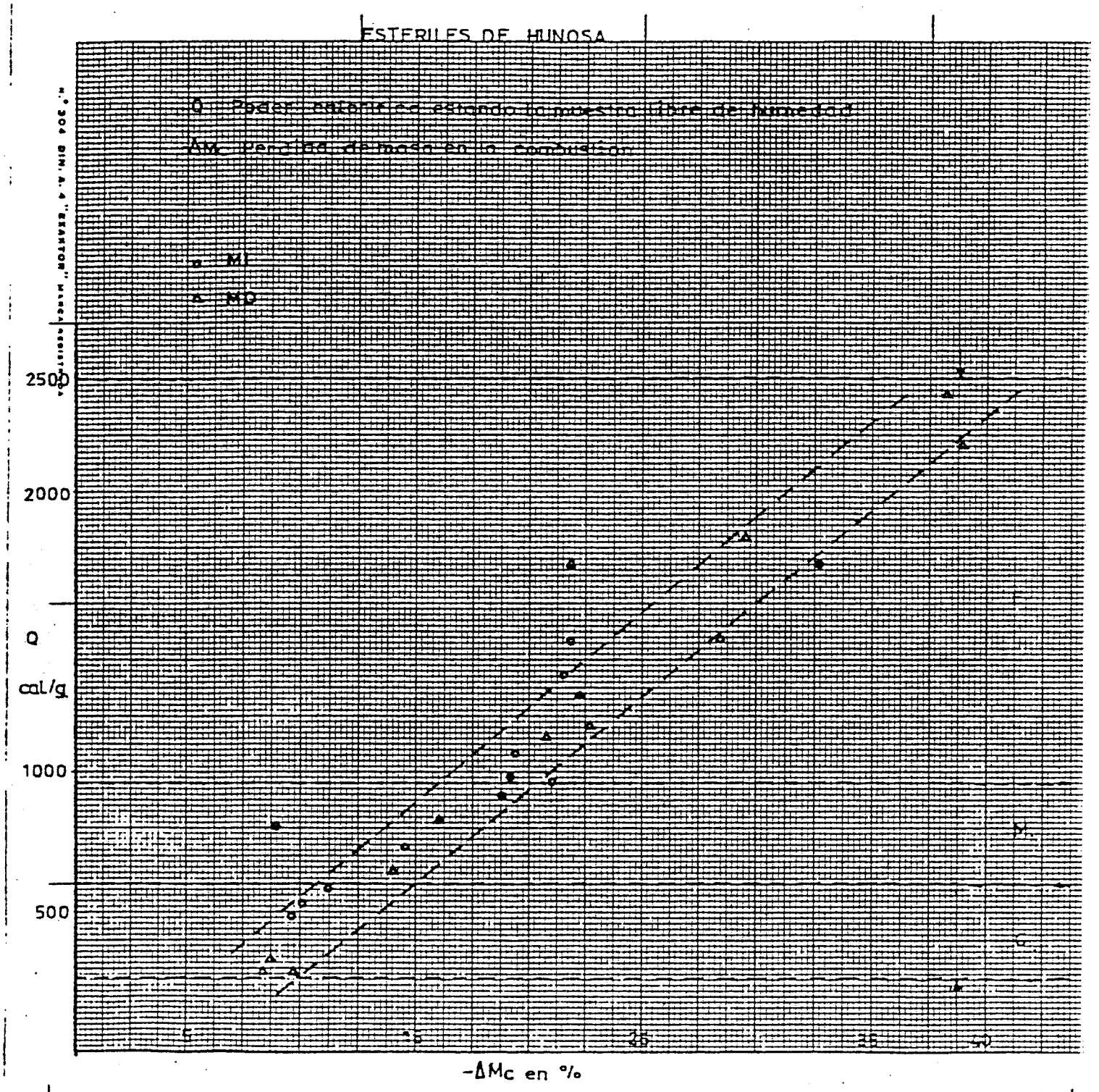

ESTERILES DE HUNOSA
Q Poder calorífico estando la muestra libre de humedad
ΔMc Pérdida de masa en la combustión
MI
MD
2500
2000
Q
cal/g
1000
500
-ΔMc en %

Fig. 1

V. - Conclusiones. -

El constituyente arcilloso principal de los estériles es la ilita, mineral arcilloso más refractario a su destrucción química que la caolinita. Este mineral incluye en su fórmula cantidades importantes de K, que pasará al ser tratado por hidrometalurgia a la solución. -

De los otros minerales arcillosos destacan la caolinita, interestratificados y clorita (Mica de Fe y magnesio). -

Los contenidos en ilita y cuarzo son mayores en los granos y los de caolinita e interestratificados en los finos. -

Los contenidos en carbonatos son variables y en principio pequeños, pero importantes en muestras aisladas, y pueden suponer consumos adicionales de reactivo. -

Los contenidos en otros minerales como pirita y rutilo son de menor entidad. -

Los contenidos en los diferentes cationes metálicos analizados son muy similares para los dos lavaderos en las tres granulometrías consideradas. -

Las desviaciones típicas son bastante pequeñas en general y particularmente para el contenido de aluminio, del orden de la unidad, poco superiores al error del propio análisis. Esto hace pensar en un producto considerablemente homogeneo con oscilaciones alrededor de la media de menos del 5% y con pocos valores erráticos. -

Las leyes en Al de los estériles sin calcinar son de un nivel normal para este tipo de productos . La mayor riqueza en alúmina correspon-

de a los "Menudos" un 23% aproximadamente y la menor a los "Granos" en Mieres 20,3 y a los "Finos" en Modesta 20,8.-

Los contenidos en Fe son también normales, siendo mayor en los granos.-

La relación $\frac{Al}{Fe}$ es mínima para los granos:3,2,y máxima para los finos:5, tanto en Modesta como en Mieres. Para los menudos es de: 4,4, también para ambos lavaderos.

La relación $\frac{Al}{Fe}$ es demasiado baja en los granos, mejorando de forma apreciable en los menudos y finos.-

Las muestras calcinadas aumentan su contenido en alúmina y se igualan aún más los contenidos de las diferentes fracciones en los dos lavaderos : los granos tienen el contenido más bajo 23-24%, los menudos 27% y los finos 29%. Sobre muestra calcinada los contenidos en alúmina de menudos y finos son los más interesantes.-

El contenido en potasio es considerable como corresponde a una fracción arcillosa ilitica preponderante. Es el catión secundario de más interés.-

El titanio tiene niveles bajos pero notables, estando repartido entre la red arcillosa y el rutilo. El Mg y el Ca siguen en importancia, así como el vanadio. El Mn y el Cr están ya en muy bajo nivel.

Los niveles de Ti y V en principio no hacen pensar en su interés económico.-

El Mg y el Ca, así como los dos anteriores pueden ser elementos perturbadores en los posibles procedimientos aplicables a estas menas.

VALORES MEDIOS

	nº de muestras		Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	K_2O
MiM	70	M	5,2 (6,2)	23,0 (27,4)	47, (56,0)	3,0 (3,6)
		S	0,36 0,47	0,89 0,97	2,2 2,5	0,34 0,42
MiG	80	M	6,3 (7,3)	20.3 (23,6)	50,8 (58,3)	2,6 (3,0)
		S	0,53 0,63	0,91 1,07	2,75 7,32	0,28 0,35
MiF	22	M	4,3 (5,9)	21,5 (29,0)	40,5 (55,0)	2,7 (3,7)
		S	0,56 0,62	1,75 0,98	2,62 2,71	0,25 0,43
MoM	68	M	5,1 (6,1)	22,6 (26,8)	47,6 (56,2)	3,0 (3,6)
		S	0,29 0,32	1,11 1,25	2,37 2,73	0,34 0,41
MoG	49	M	6,7 (7,4)	21,4 (23,9)	48,3 (53,8)	2,8 (3,1)
		S	1,03 0,46	1,03 1,13	3,76 4,28	0,19 0,21
MoF	29	M	4,1 (5,7)	20,8 (29,1)	38,3 (53,5)	2,4 (3,4)
		S	0,56 0,64	1,86 0,72	4,15 3,18	0,31 0,27

M = Media.

S = Desviación típica

Nota. - Los valores entre paréntesis corresponde a muestra calcinada. -

[illegible]		Cr_2O_3		MgO		MnO		Na_2O		CaO		V_2O_5		TiO_2	
MiM	M	0,03	(0,03)	1,45	(1,71)	0,05	(0,06)	0,35	(0,41)	0,81	(0,96)	0,21	(0,25)	1,05	(1,32)
	S	0,002	(0,004)	0,14	(0,20)	0,004	(0,004)	0,09	(0,08)	0,04	(0,05)	0,04	(0,05)	0,32	(0,29)
MiG	M	0,03	(0,03)	1,54	(1,79)	0,06	(0,07)	0,32	(0,37)	0,98	(1,14)	0,23	(0,27)	0,98	(1,32)
	S	0,03	(0,005)	0,12	(0,12)	0,007	(0,007)	0,03	(0,04)	0,13	(0,14)	0,04	(0,04)	0,37	(0,23)
MiF	M	0,03	(0,04)	1,39	(1,82)	0,04	(0,06)	0,31	(0,40)	1,00	(1,29)	0,22	(0,29)	1,12	(1,59)
	S	0,006	(0,006)	0,16	(0,20)	0,006	(0,01)	0,02	(0,03)	0,03	(0,08)	0,05	(0,06)	0,16	(0,25)
MoM	M	0,03	(0,035)	1,52	(180)	0,05	(0,06)	0,32	(0,38)	0,83	(0,98)	0,23	(0,28)	1,24	(1,48)
	S	0,003	(0,005)	0,13	(0,15)	0,005	(0,005)	0,02	(0,02)	0,10	(0,15)	0,04	(0,04)	0,32	(0,39)
MoG	M	0,03	(0,03)	1,53	(1,71)	0,07	(0,08)	0,34	(0,38)	0,98	(1,03)	0,27	(0,30)	1,17	(1,31)
	S	0,0	(0,0)	0,05	(0,08)	0,008	(0,008)	0,02	(0,03)	0,29	(0,25)	0,04	(0,05)	0,42	(0,29)
Mo F	M	0,02	(0,035)	1,38	(2,1)	0,05	(0,08)	0,31	(0,43)	1,29	(1,87)	0,23	(0,32)	1,11	(1,52)
	S	0,007	(0,005)	0,06	(0,26)	0,006	(0,02)	0,02	(0,04)	0,23	(0,43)	0,05	(0,06)	0,16	(0,24)

6.- INFORME DE LA E.T.S.I.M.O. DE DICIEMBRE 1980

ESCUELA
TECNICA SUPERIOR
DE
INGENIEROS DE MINAS
DE
OVIEDO

EMPRESA NACIONAL HULLERAS DEL NORTE

-Estudio de los estériles de lavadero-

Informe: Diciembre 1980

CATEDRA Y LABORATORIOS DE
METALURGIA EXTRACTIVA

N.º

Ref.:

EMPRESA NACIONAL HULLERAS DEL NORTE S.A.

"Estudio de los estériles de lavadero"

Informe: Diciembre 1980

CATEDRA Y LABORATORIOS DE METALURGIA EXTRACTIVA · ESCUELA DE MINAS · OVIEDO

Este trabajo ha sido realizado en la Cátedra de Metalurgia de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Oviedo, para la Empresa Nacional Hulleras del Norte S.A., segun contrato subcrito al efecto.-

Han colaborado directamente:

D. Miguel Angel Llavona Uribelarrea

D. Roberto Zapico Amez

D. Manuel Encinas Cueto

D. Luis Felipe Verdeja Gonzalez

y el resto del personal de esta Cátedra, bajo la dirección de D. Jose P. Sancho Martínez.

I N D I C E

		Pág.
I.-	Introducción.-	1
II.-	Análisis químico elemental.-	1
III.-	Análisis Térmico.-	22
IV.-	Cálculo de errores.-	26
V.-	Conclusiones.-	30

I.- Introducción.-

Se incluyen es éste informe los análisis elementales y los poderes caloríficos de 120 muestras de estériles carbonosos procedentes de los lavaderos de Modesta y de Mieres, con tres granulometrias diferentes: granos, menudos y finos.

Las muestras de estéril, a diferencia de lo que se ha venido realizando en anteriores informes, en cantidades comprendidas entre los 100 y 150 gramos, presentan la granulometría adecuada para poder realizar los ensayos pertinentes, no siendo necesarias las labores de trituración, cuarteo y molienda de las muestras analizadas.

II.- Análisis quimico elemental.-

Las muestras de estéril recibidas son previamente secadas durante toda una noche a la temperatura de 100ºC, antes de efectuar la fusión de las mismas.

Mediante técnicas instrumentales de absorción atómica se determinan las cantidades, en partes por millón (p.p.m.), de los siguientes elementos:

Aluminio (Al)

Silicio (Si)

Hierro (Fe)

Potasio (K)

Sodio (Na)

Calcio (Ca)

Magnesio (Mg)

Fluor (F)

El análisis del azufre pirítico y del azufre total de las muestras se realiza gravimétricamente a través de la cantidad de sulfato de bario obtenida al precipitar los sulfatos procedentes de atacar las muestras con diferentes mezclas ácidas(para la determinación del azufre total se utiliza mezcla de ácido nítrico y clorhídrico,y para la determinación del azufre no pirítico únicamente ácido clorhídrico).

En las páginas siguientes,se representan los porcentajes de los elementos estudiados como óxidos(%Al_2O %SiO_2,%Fe_2O_3,%K_2O,%Na_2O,%CaO,%MgO,%SO_3)(+),excepto los porcentajes de fluor que vienen tabulados bajo su forma elemental.

Igualmente,se representa para cada muestra analizada,el valor de la pérdida de masa en la calcina-

- (Continúa en la página 22).

(+) Los porcentajes encerrados entre paréntesis corresponden a los estériles calcinados a 700ºC.

MoG

Muestra	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	700ºC
6 A	6,7 (7,7)	22,7 (25,9)	47,1 (53,8)	3,4 (3,9)	12,5
6B	6,8 (7,8)	23,6 (27,0)	49,3 (56,4)	3,5 (4,0)	12,6
7 A	6,3 (7,2)	22,7 (26,0)	48,2 (55,1)	3,2 (3,7)	12,6
7 B	6,4 (7,4)	22,7 (26,1)	49,3 (56,6)	3,0 (3,4)	12,9
8 A	6,9 (7,9)	21,7 (24,9)	47,1 (53,9)	2,8 (3,2)	12,7
8 B	6,7 (7,7)	21,7 (24,8)	50,4 (57,7)	2,9 (3,3)	12,6
9 A	6,9 (7,8)	21,7 (24,7)	48,2 (54,8)	2,8 (3,2)	12,1
9 B	7,0 (8,0)	21,7 (24,7)	48,2 (54,9)	2,9 (3,3)	12,3
10 A	6,9 (7,7)	21,7 (24,4)	50,4 (56,7)	2,8 (3,1)	11,1
10 B	6,9 (7,7)	20,8 (23,4)	49,3 (55,5)	2,6 (2,9)	11,2
11 A	6,3 (7,1)	21,7 (24,5)	50,4) (56,9)	2,8 (3,2)	11,4
11 B	6,1 (6,9)	21,7 (24,4)	50,4 (56,8)	2,9 (3,3)	11,2
12 A	6,2 (7,0)	22,7 (25,7)	48,2 (54,7)	2,8 (3,1)	11,8
12 B	5,9 (6,7)	22,7 (25,8)	48,2 54,8)	2,8 (3,1)	12,0
13 A	6,1 (6,9)	24,5 (27,8)	49,3 (55,8)	2,7 (3,1)	11,6
13 B	6,3 (7,1)	24,5 (27,8)	49,3 (55,6)	2,7 (3,1)	11,4

CATEDRA Y LABORATORIOS DE METALURGIA EXTRACTIVA - ESCUELA DE MINAS - OVIEDO

MoG

Muestra	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	700ºC
14 A	7,0 (8,0)	22,7 (25,8)	49,3 (56,2)	3,0 (3,4)	12,2
14 B	7,0 (8,0)	22,7 (25,8)	48,2 (54,8)	3,0 (3,4)	12,1
15 A	6,7 (7,5)	22,7 (25,5)	48,2 (54,2)	3,3 (3,7)	11,1
15 B	6,8 (7,7)	22,7 (25,7)	48,2 (54,6)	3,3 (3,7)	11,8

MoM

Muestra	Fe_2O_3		Al_2O_3		SiO_2		K_2O		700ºC
6 A	5,3	(6,3)	24,5	(29,3)	43,9	(52,5)	3,4	(4,1)	16,4
6 B	5,3	(6,3)	25,5	(30,5)	43,9	(52,5)	3,2	(3,8)	16,4
7 A	5,1	(6,1)	24,5	(29,2)	45,0	(53,6)	3,2	(3,8)	16,1
7 B	5,1	(6,1)	23,6	(28,2)	43,9	(52,3)	3,1	(3,7)	16,1
8 A	4,9	(5,8)	22,7	(27,2)	46,1	(55,3)	3,0	(3,5)	16,7
8 B	5,0	(6,0)	22,7	(27,2)	48,2	(57,6)	3,0	(3,5)	16,4
9 A	5,0	(6,0)	22,7	(27,2)	48,2	57,9)	3,5	(4,2)	16,7
9 B	5,0	(6,0)	22,7	(27,3)	48,2	(57,9)	3,4	(4,1)	16,8
10 A	4,7	(5,6)	23,6	(27,9)	48,2	(57,1)	2,9	(3,4)	15,6
10 B	4,7	(5,6)	23,6	(27,9)	48,2	(57,0)	2,9	(3,4)	15,5
11 A	4,7	(5,6)	23,6	(28,1)	47,1	(56,1)	2,9	(3,4)	16,0
11 B	5,0	(6,0)	22,7	(27,0)	48,2	(57,4)	2,9	(3,4)	16,0
12 A	3,9	(4,6)	23,6	(27,9)	45,0	(53,2)	2,9	(3,4)	15,4
12 B	4,1	(4,9)	24,5	(29,1)	46,1	(54,6)	2,9	(3,4)	15,7
13 A	5,0	(6,0)	24,5	(29,3)	46,1	(54,9)	3,4	(4,0)	16,1
13 B	5,1	(6,1)	23,6	(28,1)	45,0	(53,6)	3,2	(3,8)	16,1

CATEDRA Y LABORATORIOS DE METALURGIA EXTRACTIVA · ESCUELA DE MINAS · OVIEDO

MoM

Muestra	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	700ºC
14 A	5,1 (6,0)	24,5 (28,9)	46,1 (54,2)	3,2 (3,8)	14,9
14 B	4,9 (5,8)	24,5 (28,9)	45,0 (53,0)	3,3 (3,9)	15,1
15 A	4,9 (5,8)	24,5 (28,9)	44,0 (51,9)	3,1 (3,7)	15,2
15 B	5,1 (6,1)	24,5 (29,0)	45,0 (53,1)	3,1 (3,7)	15,3

MoF

Muestra	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	700ºC
6 A	4,5 (5,7)	24,5 (31,3)	41,8 53,5)	2,9 (3,7)	21,8
6 B	4,6 (5,9)	24,5 (31,2)	40,7 (51,9)	3,1 (4,0)	21,6
7 A	3,7 (5,0)	21,7 (28,9)	41,8 (55,6)	2,8 (3,7)	24,9
7 B	3,7 (5,0)	21,7 (28,9)	40,2 (53,6)	2,7 (3,5)	25,0
8 A	3,9 (5,0)	23,6 (30,8)	38,6 (50,3)	2,4 (3,1)	23,4
8 B	4,0 (5,2)	23,6 (30,8)	40,0 (52,3)	2,6 (3,4)	23,3
9 A	4,7 (6,0)	24,5 (31,1)	41,8 (53,0)	2,7 (3,4)	21,1
9 B	4,6 (5,8)	24,5 (31,0)	41,8 (52,8)	2,6 (3,3)	20,9
10 A	4,0 (5,2)	23,6 (31,0)	40,7 (53,4)	2,9 (3,8)	23,8
10 B	4,0 5,2)	23,6 (31,0)	40,7 (53,3)	2,7 (3,5)	23,7
11 A	4,0 (5,1)	23,6 (30,0)	45,0 (57,1)	2,9 (3,7)	21,2
11 B	4,0 (5,1)	23,6 (30,0)	45,0 (57,1)	2,9 (3,7)	21,2
12 A	4,0 (5,2)	23,6 (30,7)	41,8 (54,3)	2,7 (3,5)	23,0
12 B	4,0 (5,2)	24,5 (31,8)	43,0 (55,6)	2,9 (3,7)	22,7
13 A	3,9 (5,1)	23,6 (31,4)	42,8 (56,8)	2,8 (3,7)	24,7
13 B	3,7 (4,9)	23,6 (31,4)	41,8 (55,7)	2,7 (3,6)	24,9

MoF

Muestra	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	700ºC
14 A	3,9 (4,8)	24,5 (30,7)	43,9 (54,9)	2,8 (3,5)	20,0
14 B	3,9 (4,8)	24,5 (30,7)	43,9 (54,9)	3,0 (3,8)	20,0
15 A	3,4 (4,5)	21,7 (28,6)	45,0 (59,2)	3,0 (3,9)	24,0
15 B	3,6 (4,7)	21,7 (28,6)	45,0 (59,2)	3,0 (3,9)	24,0

MiG

Muestra	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	700ºC
9 A	7,7 (8,9)	20,8 (24,1)	51,4 (59,7)	2,9 (3,4)	13,8
9 B	7,7 (8,9)	20,8 (24,0)	51,4 (59,4)	2,9 (3,3)	13,4
10 A	7,0 (8,0)	21,7 (24,7)	51,4 (58,4)	3,0 (3,4)	12,0
10 B	6,7 (7,6)	22,7 (25,8)	51,4 (58,4)	3,1 (3,5)	12,0
11 A	7,4 (8,7)	19,8 (23,3)	49,3 (57,8)	3,0 (3,5)	14,7
11 B	7,7 (9,1)	18,9 (22,3)	49,3 (58,1)	3,1 (3,7)	15,2
12 A	7,1 (8,3)	19,8 (23,1)	50,4 (58,6)	3,6 (4,2)	14,0
12 B	7,1 (8,3)	19,8 (23,1)	50,4 (58,7)	3,4 (4,0)	14,2
13 A	6,6 (7,7)	21,7 (25,3)	50,4 (58,8)	3,1 (3,6)	14,3
13 B	6,6 (7,7)	21,7 (25,3)	48,2 (56,1)	3,1 (3,6)	14,1
22 A	7,0 (8,1)	20,8 (24,0)	51,4 (59,4)	3,2 (3,7)	13,5
22 B	7,3 (8,5)	21,7 (25,2)	49,3 (57,2)	3,4 (3,9)	13,8
23 A	6,7 (7,7)	19,8 (22,9)	48,2 (55,7)	2,7 (3,1)	13,4
23 B	6,9 (7,9)	20,8 (23,7)	50,4 (57,5)	2,9 (3,3)	12,5
24 A	7,3 (8,5)	20,8 (24,3)	48,2 (56,5)	3,3 (3,9)	14,6
24 B	7,4 (8,7)	20,8 (24,3)	49,3 (57,7)	3,2 (3,7)	14,6

CATEDRA Y LABORATORIOS DE METALURGIA EXTRACTIVA - ESCUELA DE MINAS - OVIEDO

MiG

Muestra	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	700ºC
25 A	6,7 (7,8)	22,7 (26,4)	48,2 (56,3)	3,4 (4,0)	14,3
25 B	6,3 (7,3)	21,7 (25,3)	47,1 (54,9)	3,2 (3,7)	14,2
26,A	6,8 (7,8)	20,8 (24,0)	49,6 (56,8)	2,7 (3,1)	13,3
26 B	6,5 (7,5)	19,8 (23,0)	46,1 (53,4)	2,5 (2,9)	13,7

MiM

Muestra	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	700ºC
11 A	6,0 (7,1)	23,6 (27,9)	49,3 (58,3)	3,4 (4,0)	15,5
11 B	5,9 (6,9)	22,7 (26,7)	50,4 (59,2)	3,3 (3,9)	15,0
12 A	5,7 (6,7)	22,7 (26,4)	51,4 (59,9)	3,6 (4,2)	14,1
12 B	6,0 (7,0)	22,7 (26,3)	52,5 (61,0)	3,3 (3,8)	13,9
13 A	5,7 (6,7)	22,7 (26,5)	48,2 (56,3)	3,6 (4,2)	14,4
13 B	5,9 (6,9)	22,7 (26,5)	48,2 (56,5)	3,4 (4,0)	14,6
14 A	5,9 (6,8)	23,6 (27,5)	49,3 (57,4)	3,3 (3,8)	14,1
14 B	5,7 (6,7)	24,6 (28,7)	49,3 (57,6)	3,6 (4,2)	14,4
15 A	5,4 (6,3)	24,6 (28,6)	49,3 (57,4)	3,6 (4,2)	14,2
15 B	5,4 (6,3)	24,6 (28,5)	50,4 (58,3)	3,3 (3,8)	13,7
24 A	5,8 (6,8)	24,6 (28,7)	48,2 (56,4)	3,6 (4,2)	14,5
24 B	5,5 (6,4)	24,6 (28,6)	47,1 (54,9)	3,6 (4,2)	14,1
25 A	5,6 (6,5)	22,7 (26,3)	45,0 (52,3)	3,2 (3,7)	13,9
25 B	5,7 (6,7)	23,6 (27,5)	47,1 (54,9)	3,4 (4,0)	14,1
26 A	5,4 (6,3)	23,6 (27,5)	48,2 (56,1)	3,1 (3,6)	14,0
26 B	5,1 (6,0)	22,7 (26,5)	45,0 (52,6)	3,3 (3,8)	14,4

MiM

Muestra	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	700ºC
27 A	5,4 (6,4)	22,7 (26,7)	46,1 (54,2)	3,0 (3,5)	15,0
27 B	5,6 (6,6)	23,6 (27,8)	46,1 (54,3)	3,0 (3,6)	15,2
28 A	5,6 (6,5)	23,6 (27,7)	46,1 (54,0)	3,1 (3,7)	14,7
28 B	5,3 (6,2)	23,6 (27,7)	47,1 (55,3)	3,0 (3,5)	14,7

MiF

Muestra	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	700ºC
9 A	6,3 (7,8)	22,7 27,9)	46,1 56,8)	3,3 (4,1)	18,9
9 B	6,1 (7,5)	22,7 (27,9)	46,1 (56,7)	3,1 (3,8)	18,8
10 A	5,6 (7,1)	22,7 (28,7)	46,1 (58,2)	3,3 (4,2)	20,9
10 B	5,7 (7,2)	22,7 (28,5)	46,1 (58,0)	3,1 (3,9)	20,6
11 A	4,7 (6,1)	22,7 (29,2)	45,0 (58,0)	3,2 (4,1)	22,4
11 B	4,6 (5,9)	22,7 (29,2)	47,1 (60,7)	3,4 (4,4)	22,4
12 A	4,4 (5,7)	22,7 (29,0)	39,6 (50,7)	3,0 (3,8)	21,8
12 B	4,6 (5,8)	22,7 (28,9)	38,6 (49,3)	3,0 (3,8)	21,7
13 A	5,1 (6,5)	22,7 (28,8)	42,9 (54,4)	3,1 (4,0)	21,2
13 B	5,3 (6,7)	22,7 (28,8)	42,9 (54,4)	3,0 (3,8)	21,2
14 A	5,1 (6,5)	22,7 (28,6)	42,9 (54,1)	2,9 (3,7)	20,8
14 B	5,0 (6,4)	22,7 (28,8)	42,9 (54,4)	2,9 (3,7)	21,2
15 A	4,9 (5,9)	23,6 (28,7)	45,0 (54,7)	3,4 (4,1)	17,7
15 B	4,9 (5,9)	23,6 (28,7)	45,0 (54,7)	3,3 (4,0)	17,7
16 A	5,0 (6,1)	22,7 (27,6)	43,9 (53,5)	2,8 (3,4)	17,9
16 B	5,0 (6,1)	22,7 (27,6)	45,0 (54,8)	2,9 (3,5)	17,9
17 A	5,6 (6,9)	22,7 (27,9)	42,9 (52,7)	2,7 (3,3)	18,7

MiF

Muestra	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	700ºC
17 A	5,6 6,9)	22,7 (27,9)	42,9 (52,7)	2,7 (3,3)	18,7
17 B	5,6 (6,8)	23,6 (29,0)	45,0 (55,2)	2,8 (3,4)	18,5
18 A	5,7 (7,0)	22,7 (27,6)	42,9 (52,3)	2,8 (3,4)	18,0
18 B	5,7 (7,0)	22,7 (27,7)	41,8 (51,1)	2,9 (3,5)	18,2

MoG

Muestra	Na_2O		CaO		MgO	
6 A	0,44	(0,50)	1,27	(1,45)	1,52	(1,74)
6 B	0,44	(0,50)	1,22	(1,40)	1,51	(1,73)
7 A	0,45	(0,51)	1,22	(1,40)	1,46	(1,67)
7 B	0,45	(0,52)	1,17	(1,34)	1,52	(1,75)
8 A	0,44	(0,50)	1,22	(1,40)	1,51	(1,73)
8 B	0,45	(0,51)	1,25	(1,43)	1,54	(1,76)
9 A	0,45	(0;51)	0,90	(1,02)	1,52	(1,73)
9 B	0,44	(0,50)	0,85	(0,97)	1,48	(1,69)
10 A	0,45	(0,51)	1,16	(1,30)	1,43	(1,61)
10 B	0,41	(0,46)	1,12	(1,26)	1,38	(1,55)
11 A	0,42	(0,47)	1,15	(1,30)	1,44	(1,63)
11 B	0,45	(0,51)	1,20	(1,35)	1,46	(1,64)
12 A	0,42	(0,48)	1,36	(1,54)	1,54	(1,75)
12 B	0,42	(0,48)	1,40	(1,59)	1,56	(1,77)
13 A	0,45	(0,51)	1,32	(1,49)	1,38	(1,56)
13 B	0,45	(0,51)	1,27	(1,43)	1,44	(1,63)
14 A	0,42	(0,48)	1,38	(1,57)	1,48	(1,68)
14 B	0,45	(0,51)	1,40	1,59)	1,53	(1,74)
15 A	0,42	(0,47)	1,31	(1,47)	1,46	(1,64)
15 B	0,41	(0,46)	1,27	(1,44)	1,52	(1,72)

MoM

Muestra	Na_2O		CaO		MgO	
6 A	0,44	(0,53)	1,20	(1,44)	1,40	(1,67)
6 B	0,42	(0,50)	1,16	(1,39)	1,34	(1,60)
7 A	0,45	(0,54)	1,10	(1,31)	1,41	(1,68)
7 B	0,42	(0,50)	1,00	(1,19)	1,38	(1,64)
8 A	0,45	(0,54)	1,11	(1,33)	1,29	(1,55)
8 B	0,42	(0,50)	1,08	(1,29)	1,33	(1,59)
9 A	0,41	(0,49)	1,05	(1,26)	1,42	(1,70)
9 B	0,44	(0,53)	1,06	(1,27)	1,44	(1,73)
10 A	0,42	(0,50)	1,05	(1,24)	1,24	(1,47)
10 B	0,42	(0,50)	0,97	(1,15)	1,24	(1,47)
11 A	0,45	(0,54)	1,20	(1,43)	1,23	(1,46)
11 B	0,44	(0,52)	1,15	(1,37)	1,26	(1,50)
12 A	0,44	(0,52)	1,27	(1,50)	1,41	(1,67)
12 B	0,45	(0,53)	1,29	(1,53)	1,43	(1,69)
13 A	0,42	(0,50)	1,19	(1,42)	1,43	(1,70)
13 B	0,42	(0,50)	1,24	(1,48)	1,38	(1,64)
14 A	0,45	(0,53)	1,25	(1,47)	1,48	(1,73)
14 B	0,42	(0,49)	1,19	(1,40)	1,46	(1,72)
15 A	0,45	(0,53)	1,27	(1,50)	1,33	(1,56)
15 B	0,44	(0,52)	1,34	(1,58)	1,38	(1,62)

MoF

Muestra	Na_2O		CaO		MgO	
6 A	0,34	(0,43)	2,09	(2,67)	1,14	1,46)
6 B	0,34	(0,43)	2,04	(2,60)	1,18	(1,50)
7 A	0,34	(0,45)	1,90	(2,53)	1,18	(1,57)
7 B	0,32	(0,43)	1,80	(2,40)	1,13	(1,51)
8 A	0,33	(0,43)	2,20	(2,87)	1,16	(1,52)
8 B	0,33	(0,43)	2,20	(2,87)	1,16	(1,51)
9 A	0,34	(0,43)	2,24	(2,84)	1,24	(1,58)
9 B	0,33	(0,42)	2,20	(2,78)	1,28	(1,61)
10 A	0,34	(0,45)	2,20	(2,89)	1,21	(1,59)
10 B	0,35	(0,46)	2,24	(2,94)	1,18	(1,54)
11 A	0,34	(0,43)	2,16	(2,74)	1,18	(1,49)
11 B	0,33	(0,42)	2,09	(2,65)	1,19	(1,50)
12 A	0,34	(0,44)	2,09	(2,71)	1,19	(1,55)
12 B	0,32	(0,41)	2,16	(2,79)	1,19	(1,54)
13 A	0,30	(0,40)	2,01	(2,67)	1,17	(1,55)
13 B	0,31	(0,41)	2,09	(2,78)	1,11	(1,48)
14 A	0,34	(0,43)	2,26	(2,83)	1,19	(1,49)
14 B	0,35	(0,44)	2,24	(2,80)	1,23	(1,53)
15 A	0,39	(0,51)	2,24	(2,95)	1,06	(1,40)
15 B	0,39	(0,51)	2,22	(2,92)	1,11	(1,46)

MiG

Muestra	Na_2O		CaO		MgO	
9 A	0,40	(0,46)	2,20	(2,55)	1,44	(1,67)
9 B	0,36	(0,42)	2,10	(2,42)	1,46	(1,68)
10 A	0,40	(0,45)	1,53	(1,74)	1,49	(1,70)
10 B	0,41	(0,47)	1,48	(1,68)	1,49	(1,70)
11 A	0,36	(0,42)	1,65	(1,93)	1,41	(1,65)
11 B	0,39	(0,46)	1,70	(2,00)	1,46	(1,72)
12 A	0,41	(0,48)	1,52	(1,77)	1,43	(1,66)
12 B	0,41	(0,48)	1,50	(1,75)	1,48	(1,72)
13 A	0,37	(0,43)	1,46	(1,70)	1,41	(1,64)
13 B	0,40	(0,47)	1,54	(1,79)	1,46	(1,70)
22 A	0,37	(0,43)	1,46	(1,69)	1,45	(1,68)
22 B	0,38	(0,44)	1,50	(1,74)	1,55	(1,80)
23 A	0,37	(0,43)	1,80	(2,08)	1,53	(1,75)
23 B	0,40	(0,46)	1,84	(2,10)	1,53	(1,75)
24 A	0,38	(0,44)	1,57	(1,84)	1,62	(1,90)
24 B	0,38	(0,44)	1,59	(1,86)	1,57	(1,84)
25 A	0,37	(0,43)	1,36	(1,59)	1,49	(1,74)
25 B	0,36	(0,42)	1,27	(1,48)	1,43	(1,66)
26 A	0,37	(0,43)	1,25	(1,44)	1,45	(1,67)
26 B	0,36	(0,42)	1,22	(1,41)	1,42	(1,65)

MiM

Muestra	Na_2O		CaO		MgO	
11 A	0,39	(0,46)	1,16	(1,37)	1,46	(1,73)
11 B	0,37	(0,44)	1,14	(1,34)	1,43	(1,68)
12 A	0,41	(0,48)	1,25	(1,46)	1,51	(1,76)
12 B	0,42	(0,49)	1,25	(1,45)	1,56	(1,81)
13 A	0,41	(0,48)	1,04	(1,21)	1,43	(1,67)
13 B	0,42	(0,49)	1,08	(1,26)	1,36	(1,59)
14 A	0,46	(0,54)	1,32	(1,54)	1,34	(1,56)
14 B	0,46	(0,54)	1,32	(1,54)	1,31	(1,53)
15 A	0,39	(0,45)	1,04	(1,21)	1,29	(1,51)
15 B	0,39	(0,45)	0,97	(1,12)	1,23	(1,42)
24 A	0,40	0,47)	0,93	(1,09)	1,38	(1,61)
24 B	0,38	(0,44)	1,02	(1,19)	1,43	(1,66)
25 A	0,37	(0,43)	1,29	(1,50)	1,38	(1,60)
25 B	0,40	(0,47)	1,21	(1,41)	1,43	(1,66)
26 A	0,37	(0,43)	0,93	(1,09)	1,46	(1,70)
26 B	0,40	(0,47)	1,00	(1,16)	1,40	(1,64)
27 A	0,37	(0,44)	1,03	(1,21)	1,38	(1,62)
27 B	0,38	(0,45)	1,10	(1,30)	1,42	(1,67)
28 A	0,37	(0,43)	0,90	(1,06)	1,36	(1,59)
28 B	0,37	(0,43)	0,87	(1,02)	1,31	(1,54)

MiF

Muestra	Na_2O		CaO		MgO	
9 A	0,34	(0,42)	1,57	(1,94)	1,30	1,60)
9 B	0,34	(0,42)	1,57	(1,93)	1,27	(1,56)
10 A	0,34	(0,43)	1,86	(2,35)	1,23	(1,55)
10 B	0,34	(0,43)	1,84	(2,32)	1,23	(1,55)
11 A	0,35	(0,45)	1,84	(2,37)	1,21	(1,56)
11 B	0,35	(0,45)	1,78	(2,29)	1,18	(1,52)
12 A	0,32	(0,41)	1,84	(2,35)	1,11	(1,42)
12 B	0,33	(0,42)	1,92	(2,45)	1,14	(1,46)
13 A	0,33	(0,42)	1,78	(2,26)	1,28	(1,62)
13 B	0,33	(0,42)	1,82	(2,31)	1,32	(1,68)
14 A	0,32	(0,40)	1,84	(2,32)	1,18	(1,49)
14 B	0,33	(0,42)	1,76	(2,23)	1,18	(1,49)
15 A	0,36	(0,44)	2,03	(2,47)	1,34	(1,63)
15 B	0,37	(0,45)	2,07	(2,54)	1,34	(1,63)
16 A	0,34	(0,41)	1,95	(2,38)	1,23	(1,49)
16 B	0,35	(0,43)	1,92	(2,34)	1,24	(1,51)
17 A	0,34	(0,42)	1,71	(2,10)	1,23	(1,51)
17 B	0,35	(0,43)	1,78	(2,18)	1,24	(1,53)
18,A	0,34	(0,41)	1,67	(2,04)	1,21	(1,48)
18 B	0,35	(0,43)	1,74	(2,13)	1,24	(1,52)

Muestra	% AZUFRE TOTAL (como SO_3)	% AZUFRE PIRITICO (como SO_3)	% Fluor
MOG 7B	0,80	0,79	-
MOG 10A	0,50	0,34	0,014
MOM 9B	1,44	1,42	-
MOM 10B	-	-	0,016
MOM 14B	1,63	1,58	-
MOF 7B	1,34	1,30	-
MOF 9A	0,59	0,54	-
MOF 11A	-	-	0,014
MIG 11B	2,42	2,40	-
MIG 12A	-	-	0,012
MIG 25B	1,28	1,23	-
MIM 13A	-	-	0,015
MIM 15A	1,31	1,30	-
MIM 24A	1,66	1,63	-
MIF 11B	1,04	1,00	-
MIF 12A	-	-	0,012
MIF 18A	1,79	1,76	-

ción de las muestras en atmósfera oxidante a 700ºC, durante una hora.

III.- Análisis Térmico.-

Se ha efectuado el análisis térmico diferencial de doce muestras (cuatro de granos, cuatro de menudos y cuatro de finos) con el objeto de evaluar el poder calorífico superior.

El poder calorífico superior de una muestra es el resultado del balance térmico de los siguientes tipos de reacciones:

1.- Reacciones de tipo exotérmicas, caracteristas de la combustión de la materia orgánica, Q_c.

2.- Reacciones de tipo endotérmico, caracteristicas de los cambios estructurales producidos por la matriz inorgánica de las muestras carbonosas, Q_E.

Por lo tanto

$$Q_S = Q_c - Q_E$$

en donde:

Q_S es el poder calorífico superior en TH/t.

Tanto los valores de Q_c como los de Q_E pueden obtenerse a partir de la interpretación de las curvas del análisis térmico a partir de la siguiente expresión:

$$Q_R = K \frac{A.s}{v.M} \; 10^{-3}$$

en donde:

Q_R es el calor de la reacción exotérmica ó endotérmica expresado en Th/t. de estéril.

K es la constante caracteristica del equipo instrumental utilizado.

A es el área del pico de reacción expresada en cm^2.

v es la velocidad de calentamiento en ºC/min.

M es la cantidad de muestra analizada expresada en grs.

s es la sensibilidad del Análisis Térmico Diferencial.

En la Tabla 1, se representan los valores del poder calorífico superior, Q_S, de las doce muestras estudiadas.

En la tabla 2, se representan los valores del poder calorífico superior, Q_S, de las doce muestras estudiadas obtenidos a través de la correlación existente entre el valor de Q_S y los valores de la pérdida de masa a 700ºC (Informe realizado para H.U.N.O.S.A. en Junio de 1980, pag. 5).

El poder calorífico inferior, Q_I, de una

-(Continúa en la página 26).

TABLA 1

Muestra	Pérdida Peso (%)	Area (cm^2)	Tura. Media (ºC)	Th/t. de esteril PODER CALORIFICO SUPERIOR Calor
MOG 7B (695)	12,9	30,25	412 ºC	658 Th/t.
MOG 10A (697)	11,1	30,29	404 "	658 "
MOM 9B (696)	16,8	40,86	421 "	881 "
MOM 14B (698)	15,1	37,25	418 "	778 "
MOF 7B (700)	25,0	33,13	427 "	1392 "
MOF 9A (701)	21,1	28,03	419 "	1156 "
MIG 11B (706)	15,2	37,52	440 "	797 "
MIG 23B (704)	12,5	30,49	427 "	660 "
MIM 15A (703)	13,7	30,57	419 "	627 "
MIM 24A (705)	14,5	34,90	431 "	755 "
MIF 11B (707)	22,4	31,51	440 "	1396 "
MIF 18A (708)	18,0	24,15	431 "	898 "

TABLA 2

Muestra	Pérdida Peso (%)	Th/t. de esteril PODER CALORIFICO SUPERIOR
MOG 7B	12,9	604 Th/t.
MOG 10A	11,1	496 "
MOM 9B	16,8	838 "
MOM 14B	15,1	736 "
MOF 7B	25,0	1330 "
MOF 9A	21,1	1096 "
MIG 11B	15,2	742 "
MIG 23B	12,5	580 "
MIM 15A	13,7	652 "
MIM 24A	14,5	700 "
MIF 11B	22,4	1174 "
MIF 18A	18,0	910 "

NOTA.- Los poderes calorificos superiores de esta tabla se calcularon a partir de la recta de regresión ($Q_s = 60X - 170$, donde X, es la perdida de peso) obtenida a partir de los valores correspondientes a estudios anteriores. La recta se representa en la figura 1, del informe de Junio de 1980.

muestra es función del grado de humedad de la muestra analizada.

$$Q_I = Q_S - A \frac{X}{100 - X}$$

siendo:

A una constante de valor 780 Th/t. de H_2O.

X el % de humedad de la muestra.

Q_I es el poder calorífico inferior expresado en Th/t. de muestra seca.

En la figura 1, se representa de forma nomográfica los valores del poder calorífico inferior, Q_I, en función del grado de humedad de la muestra, X, y del poder calorífico superior, Q_S.

IV.- Cálculo de errores.-

En la teoría de errores, el error absoluto de cualquier magnitud físico-química determinada experimentalmente viene expresado por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \varepsilon_E + \varepsilon_M$$

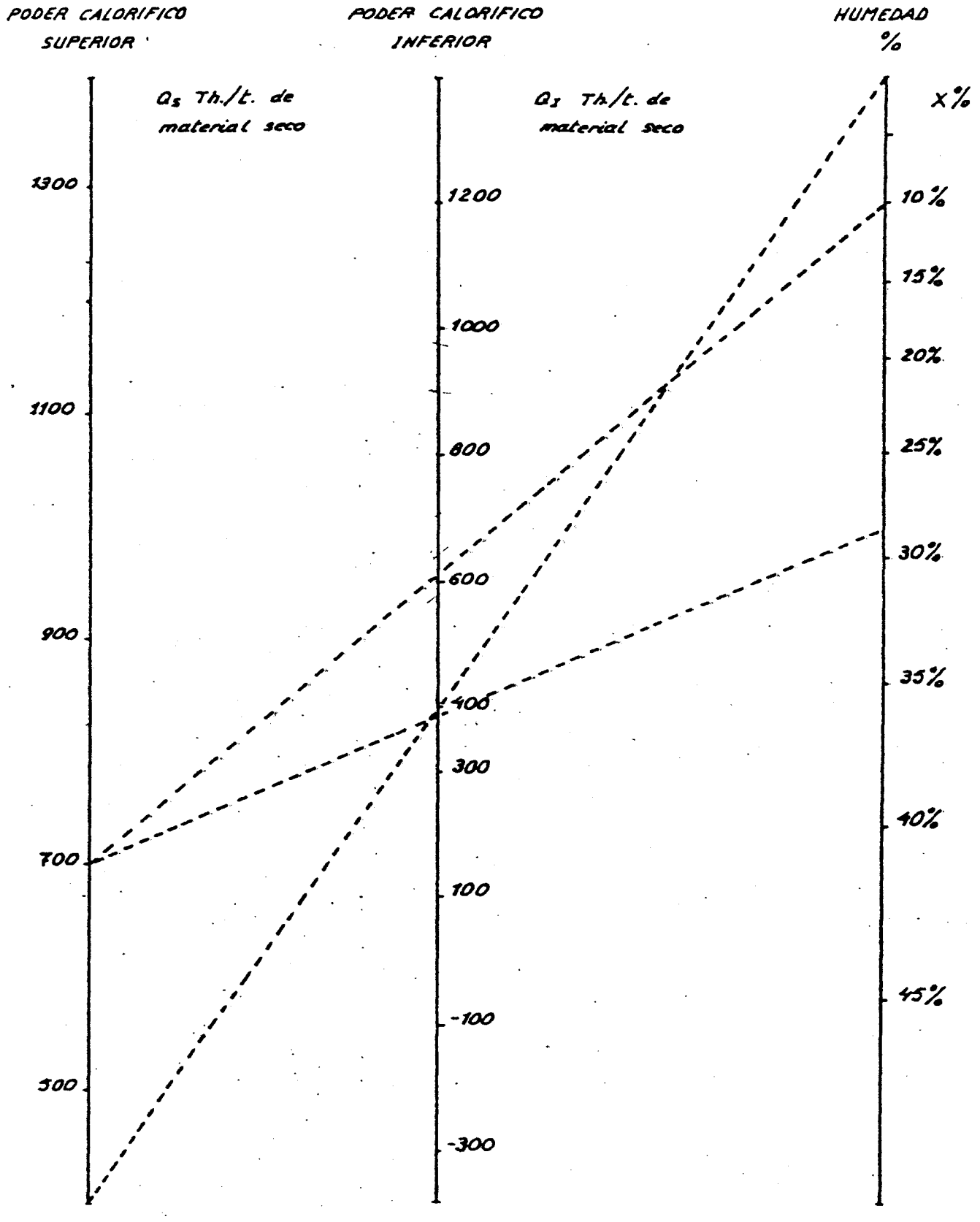


Fig.-1 Poderes Caloríficos Superior, Q_S, e Inferior, Q_I, de las muestras procesadas.

donde:

ε es el error absoluto de la medida.

ε_E es el error experimental.

ε_M es el error peopio del método utilizado.

En las técnicas utilizadas en el estudio de las muestras de estériles carbonosos puede asegurarse que el error propio del método , ε_M es mucho mayor que el error experimental, ε_E .

En la tabla 3, se exponen los errores absolutos calculados para los distintos ensayos realizados sobre las muestras analizadas.

Tabla 3

% Fe_2O_3	$\pm$ 0.3
% Al_2O_3	$\pm$ 1.0
% SiO_2	$\pm$ 1.3
% K_2O	$\pm$ 0.1
% Na_2O	$\pm$ 0.07
% CaO	$\pm$ 0.07
% MgO	$\pm$ 0.11
% SO_3	$\pm$ 0.01
Poder calorífico	$\pm$ 40 Th/t.

V.- Conclusiones.-

Las consideraciones realizadas en los informes precedentes (+) acerca de la evolución de la composición mineralógica y elemental de los estériles carbonosos procedentes de los lavaderos de Modesta y Mieres son perfectamente válidas para su aplicación al estudio realizado de las 120 muestras contratadas.

Se puede, por lo tanto deducir, que no ha habido cambios sustanciales en la composición química con respecto a las muestras analizadas en informes precedentes.

Unicamente cabe registrar, el ligero aumento hallado en el porcentaje de calcio, característica que puede ser debida, a la adición de reactivos calcareos durante el proceso de lavado del carbón. Igualmente, se analizan por vez primera los contenidos en fluor presentes en seis muestras carbonosas. El nivel de contaminación de fluor es bajo y oscila entre el 0.012 y el 0.016 %

El análisis gravimétrico del azufre, dentro de las muestras analizadas, revela que la mayor parte del mismo es azufre pirítico. Por otra parte, los niveles de contaminación alcanzados por el azufre dentro de las muestras analizadas oscila entre 0.00 - 1.79 % de SO_3.

CATEDRA Y LABORATORIOS DE METALURGIA EXTRACTIVA
ESCUELA T. S. DE INGENIEROS DE MINAS OVIEDO

Fdo. J. Sancho.

(+) Informes de Junio de 1978 y Junio de 1980

7.- ANALISIS REALIZADOS POR:

- F.L. Smidth
- Fuller Company
- Krupp Ibérica, S.A. (Polysius)
- Instituto de Cerámica y Vidrio
- Laboratorio Trabanquin (HUNOSA)

F.L. SMIDTH & CO. A/S
COPENHAGEN

DATE: 8/ 5-1981
NO. 73

LABORATORY-REPORT
ANALYSES

EBa ~~A-129~~ G 3
EF L 7

PLANT: EN HULLERAS DEL NORTE SA
SAMPLES RECEIVED: 15.1.1981
REFERENCES: PROGRAM FRA EF/CI 26.1.81, MODTAGET I DL 19.3.81

	SAMPLE	WATER AS RECEIVED %
M 1	H-2A	0.3
M 2	H-2B	0.3
M 3	H-3	5.0
M 4	H-7	8.2
M 5	H-8	11.0
M 6	MI-6-16	1.4

ANALYSES		M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6
CALC.	%						
TITR.	%	100.0	100.3	101.2	2.14	.32	3.18
CACO3	%	97.1	97.2	50.6			.49
MGCO3	%	2.48	2.56	42.7			2.27
SIO2	%	.18	.21	3.04	51.7	63.3	49.4
AL2O3	%	.04	.06	1.13	22.5	18.1	21.2
FE2O3	%	.12	.12	.90	7.15	6.49	6.53
CAO	%	54.3	54.2	29.3	1.27	.36	1.15
MGO	%	.88	.88	19.6	1.44	.86	1.46
MNO	%	.01	.01	.00	.08	.06	.07
TIO2	%	.01	.01	.00	.92	.78	.84
P2O5	%	.03	.03	.00	.22	.18	.17
K2O	%	.02	.02	.00	4.12	4.03	3.36
NA2O	%	.00	.00	.00	.27	.60	.44
SRO	%	.20	.20	.00	.02	.02	.02
SO3	%						
LOSS ON IGN.	%	43.7	43.6	44.9	9.38	4.70	1.41
TOTAL	%	99.49	99.34	98.87	99.07	99.48	86.05
FREE LIME	%						
INSO. RESIDUE	%						
CL-	%						
STOT	%	.02	.03	.03	1.87	.02	.35
F-	%						
CR2O3	PPM						
	%						
C	%	.08	.06	.16	.76	.12	5.10
	%						
QUARTS	%						
C	%						
HYDRATE WATER	%						
MS		1.1	1.2	1.5	1.7	2.6	1.8
MA		.3	.5	1.3	3.2	2.8	3.3
LSF	%						
C3S	%						
C2S	%						
C3A	%						
C4AF	%						
C2F	%						
CASO4	%						
FREE LIME	%						

Alup

F.L. SMIDTH & CO. A/S
COPENHAGEN

DATE: 8/ 5-1981
NO. 73

LABORATORY-REPORT
ANALYSES

PLANT: EN HULLERAS DEL NORTE SA
SAMPLES RECEIVED: 15.1.1981
REFERENCES: PROGRAM FRA EF/CI 26.1.81, MODTAGET I DL 19.3.81

	SAMPLE	%WATER AS RECEIVED
M 7	MI-M-18	7.1
M 8	MO-6-19	2.5
M 9	MO-M-19	7.2

ANALYSES		M 7	M 8	M 9
CALC.	%			
TITR.	%	2.78	3.41	3.07
CACO3	%	.22	.83	.74
MGCO3	%	2.16	2.18	1.97
SIO2	%	47.7	52.2	47.4
AL2O3	%	23.2	21.3	23.1
FE2O3	%	5.57	6.17	4.78
CAO	%	1.14	1.32	1.29
MGO	%	1.44	1.46	1.40
MNO	%	.05	.08	.05
TIO2	%	.84	.89	.86
P2O5	%	.15	.19	.15
K2O	%	3.65	3.48	3.68
NA2O	%	.42	.48	.49
SRO	%	.02	.02	.02
SO3	%			
LOSS ON IGN.	%	14.8	11.7	15.9
TOTAL	%	98.98	99.29	99.12
FREE LIME	%			
INSO. RESIDUE	%			
CL-	%			
STOT	%	.60	.29	.61
F-	%			
CR2O3	PPM			
	%			
C	%	6.01	3.53	6.58
	%			
QUARTS	%			
C	%			
HYDRATE WATER	%			
HS		1.7	1.9	1.7
MA		4.2	3.5	4.8
LSF	%			
C3S	%			
C2S	%			
C3A	%			
C4AF	%			
C2F	%			
CASO4	%			
FREE LIME	%			

PGA

F. L. SMIDTH & CO. A/S
77, Vigerslev Allé, DK-2500 Valby, Copenhagen, Denmark
Telephone: (01) 30 11 66, Telegrams: folasmidth, Telex: 27040 flsco dk
Reg. No. 7700

F. L. SMIDTH

Your ref.	Your letter of	Our ref.	Date	Page
		OGa/BMo	May 21, 1981.	1

Programme for testing of samples from HUNOSA

Purpose

1. To produce samples of lightweight aggregate in lab. size equipment on the basis of the samples received. Two types are aimed at, viz.

   Type A. Bulk density 350-400 kg/m^3
   Type B. Bulk density 500-700 kg/m^3

   Based upon test results a programme for producing samples in pilot size equipment will be performed.

2. To produce samples of fired bricks in order to test the properties obtainable.

Materials

Lab. testing		Pilot testing
Mi-M-18		Mi-G-28
Mi-G-16		Mo-G-26
Mo-M-19		Mo-M-26
Mo-G-19		
	H2	
	H7	
	H8	

Tests to be performed

"Normal" bloating (lab. size test)

The ability of the clay to promote bloating will be tested on a mixture of H8 with Mo-G-19. A mix of 100 parts H8 and 31 parts Mo-G-19 will be bloated under standard conditions at a temperature of 1150-1200°C after nodulizing of the thoroughly mixed components.

Bloating after removal of carbon

Due to the rather high content of carbon in the shale reasonable bloating can normally only be obtained after removal of the major part of the carbon at a temperature below the bloating temperature range. The carbon removal is enhanced by adding limestone and is carried out at 950°C with a residence time of 30 and 60 minutes followed by bloating at 1150°C and 1200°C in an atmosphere containing appr. 3% oxygen.

F. L. SMIDTH & CO. A/S
77, Vigerslev Allé, DK-2500 Valby, Copenhagen, Denmark
Telephone: (01) 30 11 66, Telegrams: folasmidth, Telex: 27040 flsco dk
Reg. No. 7700

For this testing samples

Mo-G-19
Mi-G-16
Mi-M-18

are mixed with H2 in proportion 100 parts shale to 16 parts limestone. The mix is milled to a fineness of 20% + 90 micron and handmade nodules are dried and fired as described.

Ocasit method - pressed nodules

A mix of 100 parts Mo-G-19 and 16 parts limestone is milled to 5% + 90 micron and nodules formed in a press with varied force to obtain nodules with varying porosity. The density is measured and compared to the density obtained after bloating the nodules at 1150°C for 15 minutes. The tensile strength of the fired nodules will be reported.

Ocasit method - nodules formed in kiln

The wet mix of shale and limestone may form nodules during rotating in the kiln and this may be utilized in the pilot kiln. In order to test the stability of such nodules the strength of dried nodules formed from a mix of 100 parts Mo-M-19 and 17.3 parts limestone will be tested after grinding the mix to 5% + 90 micron.

Part of the mix will be formed to nodules on a disc, the wear resistance will be measured and the nodules fired at 1150°C after preheating to 950°C for 30 and 60 minutes.

Test production of bricks

For brick production shale Mi-M-18 with a clay-limestone binder will be used. The binder will consist of clay H-7 and limestone H-2 in proportion 100 : 23.6, i.e. more limestone than used in Ocasit. The binder will be milled to 1% + 90 micron and mixed with Mi-M-18 in proportion 22 : 78. The grain size distribution is then:

35 mm	:	15%
1 - 3 mm	:	31%
0.1 - 1 mm	:	32%
- 0.1 mm	:	22% (binder)

The mix containing appr. 4% water is tamped in a form for producing a total of 4 bricks 4 x 4 x 4 cm.

F. L. SMIDTH & CO. A/S
77, Vigerslev Allé, DK-2500 Valby, Copenhagen, Denmark
Telephone: (01) 30 11 66, Telegrams: folasmidth, Telex: 27040 flsco dk
Reg. No. 7700

F. L. SMIDTH

Your ref.	Your letter of	Our ref.	Date	Page
		OGa/BMo	May 21, 1981	1

ENADIMSA
Empresa Nacional Adaro de
Investigaciones Mineras S.A.
Serrano 116
Madrid-6
SPAIN

Attention: Mr Julio Gallego

Re. Testing of raw materials for lightweight aggregate and bricks

Dear Sirs,

For your information we send you enclosed analysis of the samples received for testing purposes and our programme for laboratory testing.

We expect to finalize the lab. testing appr. June 1, 1981, and the pilot test programme will be started immediately afterwards.

Due to very heavy work load in our lab. caused by unusually high activity in our pilot plants there has been some delay in obtaining analysis results. We hope the delay in our progress will not cause you too much inconvenience.

A full report will be sent as soon as we have all the results and the feasibility study will be initiated when we have received the information from you regarding local conditions as well as sufficient data from the present testing programme.

In order to secure agreement on the basic figures for the feasibility study we propose to visit you when we have obtained an overall view of the possibilities.

Yours faithfully,

F.L. Smidth & Co. A/S

Encls.

Industrial Equipment Division
Telex: 19025 flsie dk

F. L. SMIDTH & CO. A/S
77, Vigerslev Allé, DK-2500 Valby, Copenhagen, Denmark
Telephone: (01) 30 11 66, Telegrams: folasmidth, Telex: 27040 flsco dk
Reg. No. 7700

F. L. SMIDTH

Your ref.	Your letter of	Our ref.	Date	Page
		OGa/BMo	May 21, 1981	3

Two of the green bricks are heated to 950°C in the course of 3 hours and kept at 950°C for one hour. Thereafter the bricks are heated to 1150°C in the course of one hour and kept at 1150°C for one hour.

The shrinkage, density and tensile strength will be reported.

If the firing procedure does not give a reasonable quality brick we shall ask for advice regarding a modified firing sequence.

FULLER COMPANY

December 2, 1980

16 DIC. 1980

CUSTOMER: Hunosa, Spain

SUBJECT: EVALUATION OF RAW MATERIAL FOR USE IN THE MANUFACTURE OF LIGHTWEIGHT AGGREGATE

We received six (6) samples for evaluation from the above firm. These samples were identified as follows:

Sample	Fuller Co. Lab No.	As Received Moisture
F-3	800837	11.93
F-3A	800838	1.19
G-3	800839	2.52
G-4	800840	1.97
M-4	800841	3.35
M-4A	800842	2.68

The screen analysis of each as received material is given in Tables 1 to 6. Table 7 gives the Chemical Analyses of each sample as determined by the Fuller Company laboratory.

The chemical analysis obtained was plotted on our composition diagram. This diagram gives an indication as to the material's ability to bloat providing enough bloating gas is liberated at a proper temperature. All the material with the exception of G-3 fell outside our desired area.

A series of electrical muffle furnace tests were conducted on the dried as received material and on ground pelletized G-3 material. The results obtained are given in Table 8.

Based on the information supplied to us, the customer would like a 22 lb/cu.ft. product, sized 5/16" - 5/8" (0.350 gr/cm^3 and 8-16 mm). Our test work to

date showed a potential product at 30.7 lbs/cu.ft. (0.49 gr/cm^3 at 6.3 mm) using either samples G-3 or G-4.

The heat value found in all materials will be a problem in that the levels present are indicated as twice as high as needed to produce lightweight aggregate.

RECOMMENDATIONS & CONCLUSIONS:

1. Materials G-3 and G-4 are best suited for making lightweight aggregate.
2. It will be difficult to produce the desired product of 0.350 gr/cm^3 at 8-16 mm sizing. Best product made in small laboratory tests was 0.49 gr/cm^3 at 6.3 mm. This is expected to become somewhat lighter in the size range specified by customer.
3. The heat value of all the materials tested is greater than we would expect to be needed to produce lightweight aggregate. 1166 Kcal/kg (average) was found in the materials sent in with a maximum of 833 Kcal/kg required to make L.W.A.
4. In order to get the most efficient use of fuel value in material, either a sintering method or fluid-bed reactor system is recommended to produce the product. In both cases we would recommend grinding and pelletization of the feed materials.
5. Sintering grate method will produce a cake which will have to be crushed and sized to produce desired block mix.
6. Fluid-bed reactor method if temperature can be controlled will produce round particles in the size range desired with good size control of feed particles. This method should produce the lightest possible product from the material tested.
7. Material G-3 and G-4 was found to pelletize very well. Pellets with controlled size range can be produced from a disc type pelletizer.

Complete testing should be undertaken to determine the thermal shock properties of the pellets produced both wet and dry.

8. Pilot plant testing should be conducted on any arrangement considered. We are in a position to conduct tests in either a rotary kiln or fluid-bed reactor. Sintering equipment is not supplied by Fuller Company.

9. All additional work by Fuller Company will have to be paid for by customer. Pilot plant testing is expensive and can be quoted based on final test description.

S. M. Cohen

TABLE 2

FC 1034-2

FULLER COMPANY - RESEARCH DEPARTMENT

LABORATORY SCREEN ANALYSIS

mple From: Hunosa — Date Rec'd.: 9/2/80

Spain — Sample No.: 800838

terial: Sample F-3A

Was Screening Sample Dried? YES ☐ NO ☒

oject No.: 0-42095-728-46-21 — Wt. of Sample Tested: 103.2 grams.

isture As Rec'd.: 1.19 — Bulk Density: 73.8 lbs. per cu. ft. (wet)

thod of Screening: Hand Screened & Brushed — Bulk Density: — lbs. per cu. ft. (dry)

LER SCREEN	GRAMS RETAINED	% RETAINED		CUMUL. % RETAINED	CUMUL. % PASSING	REMARKS
nch			2 Inch			
- 1¾ Inch			1¾ Inch			
— 1½ Inch			1½ Inch			
—1¼ Inch			1¼ Inch			
—1 Inch			1 Inch			
—¾ Inch			¾ Inch		100.0	
—½ Inch	3.6	3.5	½ Inch	3.5	96.5	
—⅜ Inch	0.7	0.7	⅜ Inch	4.2	95.8	
—¼ Inch	2.7	2.6	¼ Inch	6.8	93.2	
—4 Mesh	1.8	1.7	4 Mesh	8.5	91.5	
—6 Mesh	1.0	1.0	6 Mesh	9.5	90.5	
—8 Mesh	0.3	0.3	8 Mesh	9.8	90.2	
—10 Mesh	0.5	0.5	10 Mesh	10.3	89.7	
—14 Mesh	0.7	0.7	14 Mesh	11.0	89.0	
—20 Mesh	5.2	5.0	20 Mesh	16.0	84.0	
—28 Mesh	17.1	16.6	28 Mesh	32.6	67.4	--
—35 Mesh	17.4	16.9	35 Mesh	49.5	50.5	
—48 Mesh	20.9	20.3	48 Mesh	69.8	30.2	
—65 Mesh	11.4	11.0	65 Mesh	80.8	19.2	
—100 Mesh	11.9	11.5	100 Mesh	92.3	7.7	
—150 Mesh	1.4	1.4	150 Mesh	93.7	6.3	
—200 Mesh	1.9	1.8	200 Mesh	95.5	4.5	
—325 Mesh	2.0	1.9	325 Mesh	97.4	2.6	
5Mesh	2.7	2.6		—	—	
al	103.2	100.0				

Signed: R. E. Scheirer

Date: 9/29/80

TABLE 3

FC-1024-2

FULLER COMPANY - RESEARCH DEPARTMENT

LABORATORY SCREEN ANALYSIS

nple From: Hunosa — Date Rec'd.: 9/2/80

Spain — Sample No.: 800839

terial: Sample G-3

Was Screening Sample Dried? YES ☒ NO ☐

ject No.: 0-42095-728-46-21 — Wt. of Sample Tested: 217.4 grams.

isture As Rec'd.: 2.52 — Bulk Density: 88.5 lbs. per cu. ft. (wet)

thod of Screening: Hand Screened & Brushed — Bulk Density: – lbs. per cu. ft. (dry)

LER SCREEN	GRAMS RETAINED	% RETAINED		CUMUL. % RETAINED	CUMUL. % PASSING	REMARKS
ch			2 Inch			Large pieces – 6-1/2 X 4" X 1-1/2
1¾ Inch			1¾ Inch			
+ 1½ Inch			1½ Inch			
+1¼ Inch			1¼ Inch			
+1 Inch			1 Inch		100.0	
¾ Inch	97.2	44.8	¾ Inch	44.8	55.2	
+½ Inch	55.6	25.6	½ Inch	70.4	29.6	
+⅜ Inch	26.7	12.3	⅜ Inch	82.7	17.3	
+¼ Inch	25.9	11.9	¼ Inch	94.6	5.4	
.4 Mesh	3.4	1.6	4 Mesh	96.2	3.8	
6 Mesh	2.8	1.3	6 Mesh	97.5	2.5	
8 Mesh	1.8	0.8	8 Mesh	98.3	1.7	
10 Mesh	0.5	0.2	10 Mesh	98.5	1.5	
+14 Mesh	0.5	0.2	14 Mesh	98.7	1.3	
+20 Mesh	0.4	0.2	20 Mesh	98.9	1.1	
+28 Mesh	0.4	0.2	28 Mesh	99.1	0.9	
+35 Mesh	0.4	0.2	35 Mesh	99.3	0.7	
+48 Mesh	0.5	0.2	48 Mesh	99.5	0.5	
+65 Mesh	0.3	0.1	65 Mesh	99.6	0.4	
+100 Mesh	0.3	0.1	100 Mesh	99.7	0.3	
+150 Mesh	Trace	–	150 Mesh	–	–	
+200 Mesh	0.2	0.1	200 Mesh	99.8	0.2	
+325 Mesh	0.2	0.1	325 Mesh	99.9	0.1	
Mesh	0.3	0.1		———	———	
	217.4	100.0				

Signed: R. E. Scheirer

Date: 9/29/80

TABLE 4

FC-1024-2

FULLER COMPANY - RESEARCH DEPARTMENT

LABORATORY SCREEN ANALYSIS

nple From: Humosa

Spain

Date Rec'd.: 9/2/80

Sample No.: 800840

terial: Sample G-4

Was Screening Sample Dried? YES ☒ NO ☐

ject No.: 0-42095-728-46-21

Wt. of Sample Tested: 243.0 grams.

isture As Rec'd.: 1.97

Bulk Density: 91.5 lbs. per cu. ft. (wet)

thod of Screening: Hand Screened & Brushed

Bulk Density: – lbs. per cu. ft. (dry)

LER SCREEN	GRAMS RETAINED	% RETAINED		CUMUL. % RETAINED	CUMUL. % PASSING	REMARKS
ich			2 Inch			Large pieces - range up to
. 1¾ Inch			1¾ Inch			5-1/2" X 4" X 1-3/4"
+ 1½ Inch			1½ Inch			
+1¼ Inch			1¼ Inch		100.0	
+1 Inch	38.5	15.9	1 Inch	15.9	84.1	
-¾ Inch	71.0	29.3	¾ Inch	45.2	54.8	
+½ Inch	56.2	23.2	½ Inch	68.4	31.6	
+⅜ Inch	21.8	9.0	⅜ Inch	77.4	22.6	
+¼ Inch	22.2	9.1	¼ Inch	86.5	13.5	
+4 Mesh	5.2	2.1	4 Mesh	88.6	11.4	
-6 Mesh	5.2	2.1	6 Mesh	90.7	9.3	
-8 Mesh	3.3	1.4	8 Mesh	92.1	7.9	
-10 Mesh	2.0	0.8	10 Mesh	92.9	7.1	
+14 Mesh	1.8	0.7	14 Mesh	93.6	6.4	
+20 Mesh	1.8	0.7	20 Mesh	94.3	5.7	
+28 Mesh	1.9	0.8	28 Mesh	95.1	4.9	
+35 Mesh	1.4	0.6	35 Mesh	95.7	4.3	
+48 Mesh	1.8	0.7	48 Mesh	96.4	3.6	
+65 Mesh	1.5	0.6	65 Mesh	97.0	3.0	
+100 Mesh	1.7	0.7	100 Mesh	97.7	2.3	
+150 Mesh	0.7	0.3	150 Mesh	98.0	2.0	
+200 Mesh	1.0	0.4	200 Mesh	98.4	1.6	
+325 Mesh	1.0	0.4	325 Mesh	98.8	1.2	
Mesh	3.0	1.2		———	———	
l	243.0	100.0				

Signed: R. E. Scheirer

Date: 9/29/80

TABLE 5

FC-1024-2

FULLER COMPANY - RESEARCH DEPARTMENT

LABORATORY SCREEN ANALYSIS

nple From:	Hunosa	Date Rec'd.:	9/2/80
	Spain	Sample No.:	800841
terial:	Sample M-4		
		Was Screening Sample Dried?	YES ☒ NO ☐
oject No.:	0-42095-728-46-21	Wt. of Sample Tested:	145.1 grams.
isture As Rec'd.:	3.35	Bulk Density:	79.7 lbs. per cu. ft. (wet)
thod of Screening:	Hand Screened & Brushed	Bulk Density:	– lbs. per cu. ft. (dry)

'LER SCREEN	GRAMS RETAINED	% RETAINED		CUMUL. % RETAINED	CUMUL. % PASSING	REMARKS
nch			2 Inch			
- 1¾ Inch			1¾ Inch			
+ 1½ Inch			1½ Inch			
+1¼ Inch			1¼ Inch			
+1 Inch			1 Inch			
-¾ Inch			¾ Inch			
+½ Inch			½ Inch		100.0	
+⅜ Inch	3.6	2.5	⅜ Inch	2.5	97.5	
+¼ Inch	29.6	20.5	¼ Inch	23.0	77.0	
+4 Mesh	26.4	18.2	4 Mesh	41.2	58.8	
+6 Mesh	26.0	17.9	6 Mesh	59.1	40.9	
+8 Mesh	21.0	14.4	8 Mesh	73.5	26.5	
+10 Mesh	15.4	10.6	10 Mesh	84.1	15.9	
+14 Mesh	11.4	7.9	14 Mesh	92.0	8.0	
+20 Mesh	7.6	5.2	20 Mesh	97.2	2.8	
+28 Mesh	2.9	2.0	28 Mesh	99.2	0.8	
+35 Mesh	0.6	0.4	35 Mesh	99.6	0.4	
+48 Mesh	0.3	0.2	48 Mesh	99.8	0.2	
+65 Mesh	Trace	–	65 Mesh	–	–	
+100 Mesh	0.2	0.1	100 Mesh	99.9	0.1	
0 +150 Mesh	Trace	–	150 Mesh	–	–	
0 +200 Mesh	Trace	–	200 Mesh	–	–	
0 +325 Mesh	0.1	0.1	325 Mesh	–	–	
5Mesh	Trace	–		———	———	
al	145.1					

Signed: R. E. Scheirer

Date: 9/29/80

TABLE 6

FC-1024-2

FULLER COMPANY - RESEARCH DEPARTMENT

LABORATORY SCREEN ANALYSIS

ple From: HUNOSA

Spain

erial: Sample M-4A

ject No.: 0-42095-728-46-21

sture As Rec'd.: 2.68

hod of Screening: Hand Screened & Brushed

Date Rec'd.: 9/2/80

Sample No.: 800842

Was Screening Sample Dried? YES ☒ NO ☐

Wt. of Sample Tested: 120.4 grams.

Bulk Density: 86.3 lbs. per cu. ft. (wet)

Bulk Density: – lbs. per cu. ft. (dry)

LER SCREEN	GRAMS RETAINED	% RETAINED		CUMUL. % RETAINED	CUMUL. % PASSING	REMARKS
ch			2 Inch			
1¾ Inch			1¾ Inch			
+1½ Inch			1½ Inch			
+1¼ Inch			1¼ Inch			
+1 Inch			1 Inch			
¾ Inch			¾ Inch			
-½ Inch			½ Inch		100.0	
-⅜ Inch	20.3	16.9	⅜ Inch	16.9	83.1	
-¼ Inch	24.8	20.5	¼ Inch	37.4	62.6	
.4 Mesh	12.2	10.1	4 Mesh	47.5	52.5	
6 Mesh	14.2	11.8	6 Mesh	59.3	40.7	
8 Mesh	14.0	11.6	8 Mesh	70.9	29.1	
10 Mesh	11.0	9.1	10 Mesh	80.0	20.0	
-14 Mesh	10.1	8.4	14 Mesh	88.4	11.6	
+20 Mesh	7.1	5.9	20 Mesh	94.3	5.7	
+28 Mesh	4.0	3.3	28 Mesh	97.6	2.4	
+35 Mesh	1.4	1.2	35 Mesh	98.8	1.2	
.48 Mesh	0.7	0.6	48 Mesh	99.4	0.6	
+65 Mesh	0.2	0.2	65 Mesh	99.6	0.4	
-100 Mesh	0.2	0.2	100 Mesh	99.8	0.2	
+150 Mesh	Trace	–	150 Mesh	–	–	
+200 Mesh	0.1	0.1	200 Mesh	99.9	0.1	
+325 Mesh	0.1	0.1	325 Mesh	–	–	
Mesh	Trace	–		———	———	
	120.4	100.0				

Signed: R. E. Scheirer

Date: 9/29/80

TABLE 7

FULLER COMPANY

CHEMICAL ANALYSES (WT. %)

DATE	9/25/80					
	mi	mo	mi	mo	mi	mo
MATERIAL	No. F-3	No. F-3A	No. G-3	No. G-4	No. M-4	No. M-4A
LAB. NO.	800837	800838	800839	800840	800841	800842
ANAL. NO.	26047	26048	26049	26050	26051	26052
SiO_2	44.05	40.88	50.07	51.04	48.75	48.82
Al_2O_3	23.61	22.50	21.41	22.72	24.63	23.70
Fe_2O_3	5.54	4.18	9.13	5.27	5.33	4.94
CaO	1.54	1.81	1.47	1.12	0.81	1.38
MgO	1.34	1.18	1.62	1.53	1.37	1.47
K_2O	3.55	3.33	3.34	3.50	3.72	3.64
Na_2O	0.64	0.50	0.65	0.60	0.63	0.66
SO_3	1.82	2.10	1.21	0.67	1.95	1.21
P_2O_5	(0.07)	(0.07)	(0.10)	(0.07)	(0.08)	(0.08)
TiO_2	(0.079)	(0.73)	(0.86)	(0.96)	(0.91)	(0.89)
Mn_2O_3	(0.03)	(0.01)	(0.11)	(0.06)	(0.02)	(0.06)
LOI	19.02	25.26	13.63	13.76	14.84	15.04
TOTAL	99.88	100.41	101.31	100.80	100.46	100.51
Cl	0.007	0.024	0.005	0.011	0.005	0.011
C	9.23	13.51	4.67	5.13	5.87	5.34
Free SiO_2						
$CaCO_3$						
Loss @ 105°C	11.93	1.19	2.52	1.97	3.35	2.68
BTU/#	2,172	2,355	1,876	2,031	2,321	2,693

Fig. 1

11/3/80

FULLER COMPANY

Research Department

Composition diagram of major oxides showing area in which substances fire to a mass viscous enough to insure good bloating

Client: HUMOS, SPAIN

Sample:

1# - No. F3

2# - No. F3A

3# - No. G-3

4# - No. G-4

5# - No. M-4

6# - No. M-4A

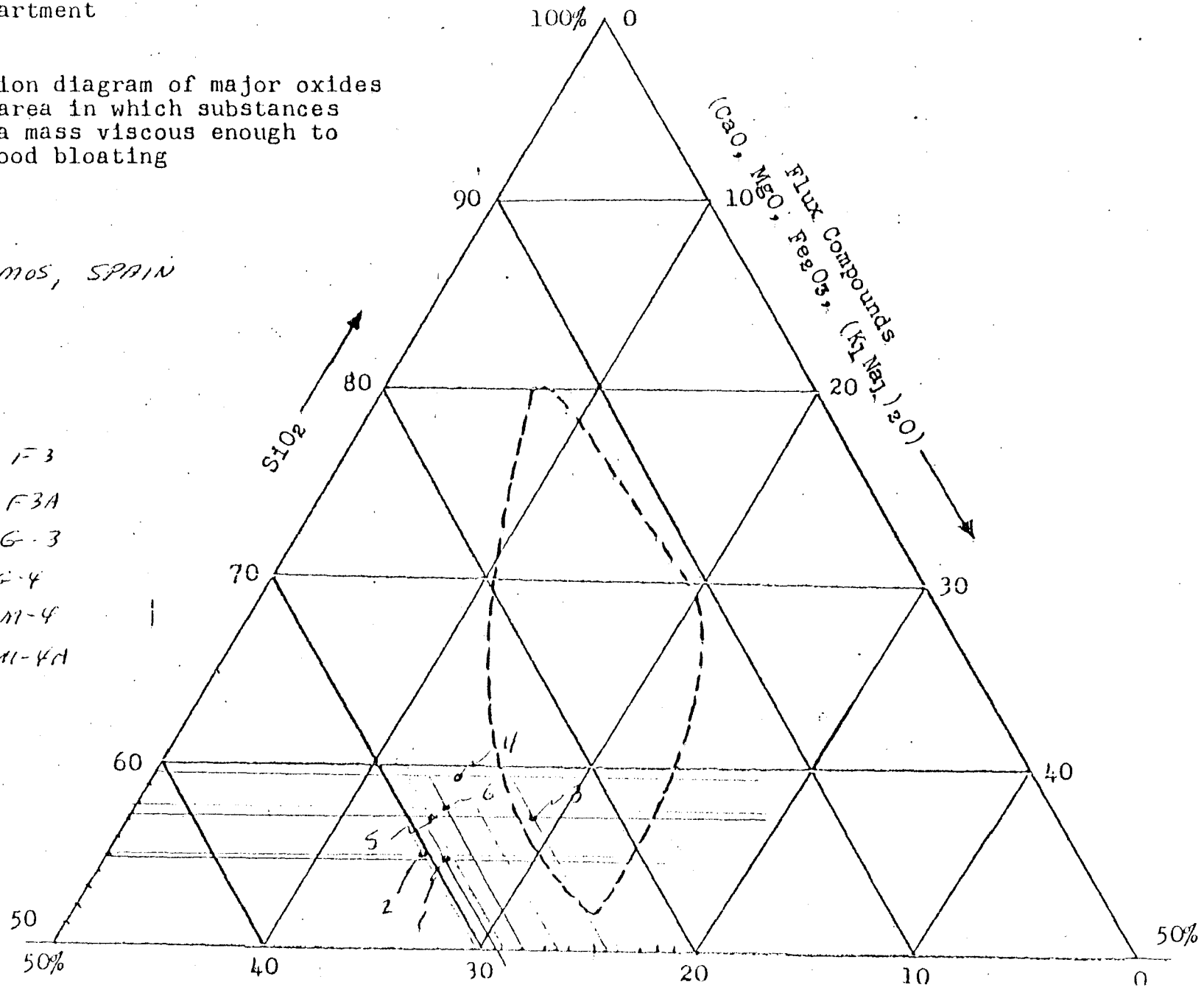


TABLE 8

MUFFLE FURNACE TEST RESULTS

Test No.	Sample	Raw Bulk Density Lbs/CuFt	Test Conditions Preheat Temp °F	Preheat Time-Min	Fire Temp °F	Fire Time-Min	Product Bulk Density Lbs/CuFt	Product Volume Expansion	Comments
1	F-3 As Received	79.5 (1.27)	1000 538°C	15	2170 1188°C	15	51.6 (0.82)	1.3 to 1	Furnace temperature increased to 2190°F and then dropped off to 2170°F at end of 15 min. Burn
2	F-3A As Received	70.5 (1.13)	1000	15	2170	15	54.7 (0.88)	1.05 to 1	Same as above.
3	G-3 As Received	86.4 (1.38)	1000	15	2170	15	37.7 (0.60)	2.0 to 1	Material stuck to dish and to each other.
4	G-4 As Received	82.4 (1.32)	1000	15	2170	15	38.1 (0.61)	1.9 to 1	
5	M-4 As Received	87.3 (1.40)	1000	15	2170	15	43.6 (0.70)	1.75 to 1	
6	M-4A As Received	89.5 (1.43)	1000	15	2170	15	45.2 (0.72)	1.7 to 1	
7	G-4 Ground and Pelletized	64.4 (1.03)	1000	15	2200 1204°C	15	30.8 (0.49)	1.8 to 1	
8	G-4 Ground and Pelletized	65.7 (1.05)	1000	15	2140 1171°C	15	33.5 (0.54)	1.75 to 1	Well expanded material.

( ) = Gr/cm^3

KRUPP IBERICA, S. A.

EMPRESA NACIONAL "ADARO" Investigaciones Mineras, S. A.
ENTRADA n.º 3121
Fecha 11 5 81

A D A R O
Serrano, 116

M a d r i d - 6

A la atención de D. Julio Gállego
de Torres

Su referencia | Su escrito | Nuestra referencia NA/MT | MADRID 7.5.81

Pruebas de expansión con estériles de lavaderos de carbón procedente de Modesta y de Mieres

Muy Sres. nuestros:

A la espera del informe definitivo que nos deberá llegar próximamente desde Alemania, les damos a continuación, según deseo del Sr. Julio Gállego,un resumen de las informaciones que ya hemos recibido antes que se hayan repetido las pruebas con material con la denominación de "M" (Menudos)

Los análisis químicos solo se han realizado con los aditivos previstos pues los análisis con los distintos estériles solo se han juzgado necesarios en caso extremo ya que Hunosa envió una relación de un análisis hecho con materiales del mismo origen.

Los resultados de los análisis químicos de las arcillas aditivas son:

Denominación del material	h 5	h 6	h7	h8	
SiO_2	89,5	60,2	53,2	62,7	%
Al_2O_3	1,5	3,0	22,8	18,9	%
FeO	0,6	1,2	3,6	0,3	%
Fe_2O_3	5,7	33,0	1,9	4,9	
CaO	0,1	0,2	1,2	0,1	%
NaKO	0,5	0,5	4,1	5,0	%
pérdida por calcinación	0,7	1,8	9,8	5,4	%
resto	1,4	0,1	3,3	2,7	%

Form. 4/81

Domicilio social: Plaza de Manuel Gómez Moreno, s/n. - EDIFICIO BRONCE - Madrid-20 - Teléfono 456 12 58 - Telex 44305 KIBM E
BANCO EXTERIOR DE ESPAÑA, BANCO COMERCIAL TRANSATLANTICO, BANCO HISPANO AMERICANO, BANCO DE VIZCAYA, BANCA CATALANA, BANCO EXTERIOR DE ESPAÑA, BANCO COMERCIAL TRANSATLANTICO, BANCO DE ANDALUCIA
Registro Mercantil de Madrid, tomo 2495, 1843 sección 3.ª libro Sociedades, folio 12, hoja 16217, 31-10-75-CI-A-28/227577

Análisis racional
por afinidades

	-h5	h6	h7	h8	
SiO_2	90,1	61,3	59,0	66,3	%
Al_2O_3	1,5	3,1	25,3	20,0	%
Fundante	8,4	35,6	15,7	13,7	%

En lo que se refiere a los ensayos con estos materiales ya sabemos:

1. Los estériles con la denominación MiG y MoG es decir: los gruesos,pueden ser tratados sin previa descarbonización.

   Ha sido comprobado que el contenido de carbón corresponde exactamente a las necesidades en esta clase de materia prima. En el caso de que la abundancia de este material permita seleccionarlo sin problemas ni restricciones, Krupp recomendaría utilizar solo esta clase de material grueso. De este modo se puede simplificar el proceso y reducir considerablemente las inversiones.

2. Sin aditivos no se puede expandir este material que carece de fundante y de un soporte de oxígeno. Han sido utilizados como aditivos una pólvora LD así como las arcillas H5, H6 y H8.

   H7 no se utilizaba por ser demasiado parecido en su composición a la materia de base con un alto contenido de carbón y poco Fe.

   La pólvora LD es polvo detenido en un filtro en el proceso siderúrgico de producción de acero; contiene aprox. 50 % Fe_2O_3 y aprox. 25 % CaO y sirve tanto como enriquecedor de carbono C que como fundante.

   Con 20 % de aditivos de arcilla se lograban pelets con una densidad gravimétrica de 450 a 550 gr/litro. Añadiendo polvo LD se puede reducir todavía la densidad gravimétrica. El mejor resultado ha sido logrado con una mezcla gruesa del lavadero con 5 % de polvo LD sin emplear otros aditivos de arcilla. Se alcanza una densidad gravimétrica de 405 g/li.

KRUPP IBERICA, S. A.

Dentro de poco esperamos poderles enviar un informe completo sobre los ensayos,incluyendo según sus deseos las pruebas con el granulado.

Entretanto aprovechamos la oportunidad para saludarles muy atentamente.

KRUPP IBERICA, S.A.

L. Provencio

P. O.
G. Naef

CARRETERA DE VALENCIA, KM. 24,300
APARTADO DE CORREOS 20
TELS. 871 18 00 - 871 18 04

INSTITUTO DE CERAMICA Y VIDRIO
PATRONATO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y TECNICA
"JUAN DE LA CIERVA"

informe n.° B-467

peticionario

empresa Empresa Nacional Adaro de Investigaciones Mineras S.A.

estudios solicitados
- Plasticidad
- Curva de Bigot
- Análisis térmico diferencial
- Análisis térmico ponderal
- Microscopia de calefacción

tipo y n.° de muestras presentadas cinco muestras de esteriles de lavadero de carbón.

n.° de hojas 4

9-3-81
47

I N F O R M E

que emite el Instituto de Cerámica y Vidrio acerca de cinco muestras de estériles de lavadero de carbón remitidas para su estudio por Empresa Nacional Adaro de Investigaciones Mineras, S.A., C. Serrano, 116. Madrid-6.

Denominación de las muestras.-

Las cinco muestras recibidas se identifican con las siguientes denominaciones: Mo-F-21; Mo-M-21; Mo-G-21; Mi-M-22; Mi-G-20.

Ensayos realizados.-

- Plasticidad
- Curva de Bigot
- Análisis térmico diferencial
- Análisis térmico ponderal
- Microscopía de calefacción

Determinación de plasticidad.-

En la fig. 1 se presentan los datos para la determinación del límite líquido, medido con la cuchara de Casagrande. La naturaleza de las muestras no ha permitido la determinación del límite plástico.

Los límites líquidos hallados son los siguientes:

Mo-G-21	29,4 % H_2O
Mo-F-21	25,1 % "
Mo-M-21	24,1 % "
Mi-G-20	21,4 % "
Mi-M-22	18,6 % "

Curvas de Bigot.-

En las figuras 2 a 6 se presentan las gráficas de Bigot correspondientes a las cinco muestras.

Análisis térmico.-

En las figs. 7 a 11 se representan las curvas de análisis térmico diferencial (ATD), de análisis térmico ponderal (TG) y las diferenciales del análisis térmico ponderal (DTG).

Microscopía de calefacción.-

En las figuras 12 a 16 se presentan las fotografías de las probetas durante su calefacción junto con la indicación de la temperatura en cada caso.

Resultados.-

El análisis térmico de las tres muestras (Mo-F-21; Mo-M-21 y Mo-G-21) pone de manifiesto que todas ellas poseen rasgos análogos. Cabe destacar un amplio efecto endotérmico que comienza a muy baja temperatura (100ºC. para Mo-F-21 y Mo-G-21 y 200ºC. para Mo-M-21). Poco antes de los 500ºC se inicia un acuusado efecto exotérmico, que alcanza su máximo a unos 550ºC. Este efecto va acompañado por una clara pérdida de peso. El comportamiento a partir de esta temperatura difiere notablemente de una muestra a otra. Así, en la Mo--F-21, no vuelve a presentarse ningún accidente hasta que a unos 830ºC se produce una brusca pérdida de peso acompañada de un nítido efecto exotérmico. En la Mo-M-21, después de la recuperación del pico de 550ºC, continúa el comportamiento exotérmico difuso, acompañado de una gradual pérdida de peso, que termina de un modo brusco a unos 870ºC. En la Mo-G-21, a continuación del pico exotérmico de 550ºC, continúa la tendencia exotérmica, de modo difuso, hasta los 650ºC en que termina. Este comportamiento exotérmico va acom

Para el uso de estos datos vease nota en la contraportada de este expediente.

pañado de una gradual pérdida de peso. Después de esta temperatura, hasta los 1000ºC, que constituye el límite del ensayo, ya no se producen ni variaciones sensibles de peso, ni efectos térmicos apreciables.

En resumen, se puede decir que el comportamiento, generalmente endotérmico, de los minerales de la arcilla y de otros constituyentes hidratados que constituyen el sustrato mineral de las muestras, se ve enmascarado por la combustión, en distintas etapas, de la fracción carbonosa. Esta combustión, que a bajas temperaturas tiende a enmascarar y confundir los efectos característicos de los minerales constituyentes, aparece después con nitidez, exhibiendo sus propios efectos, tal como se ha dicho anteriormente.

El análisis térmico de las muestras Mi-G-20 y Mi-M-22, tiene rasgos generales análogos a los de las tres muestras anteriores, y su interpretación puede hacerse con igual criterio.

Las fotografías de microscopía de calefacción tienen un valor ilustrativo por sí mismas y muestran las alteraciones que sufre la geometría de las piezas al ser calentadas. En forma general, cabe destacar dos hechos: a) Las sucesivas expansiones y contracciones que sufren las piezas en el complicado proceso de su cocción, especialmente en la zona de bajas y medias temperaturas, como ilustran, por ejemplo, las fotografías de la muestra Mo-F-21, y b) La ausencia de procesos súbitos de deformación por fusión. El primer aspecto debe ser ajustamente considerado en la aplicación cerámica de estos materiales. La combustión del carbón en el interior de la masa crea situaciones no habituales en la cocción cerámica, que han de ser resueltas adecuadamente. El segundo aspecto nos parece muy positivo porque permite un avance gradual de la sinterización para llegar a productos de baja porosidad abierta.

Para el uso de estos datos vease nota en la contraportada de este expediente.

Y para que conste, firmo el presente Informe en Arganda del Rey el veintiseis de Febrero de mil novecientos ochenta y uno.

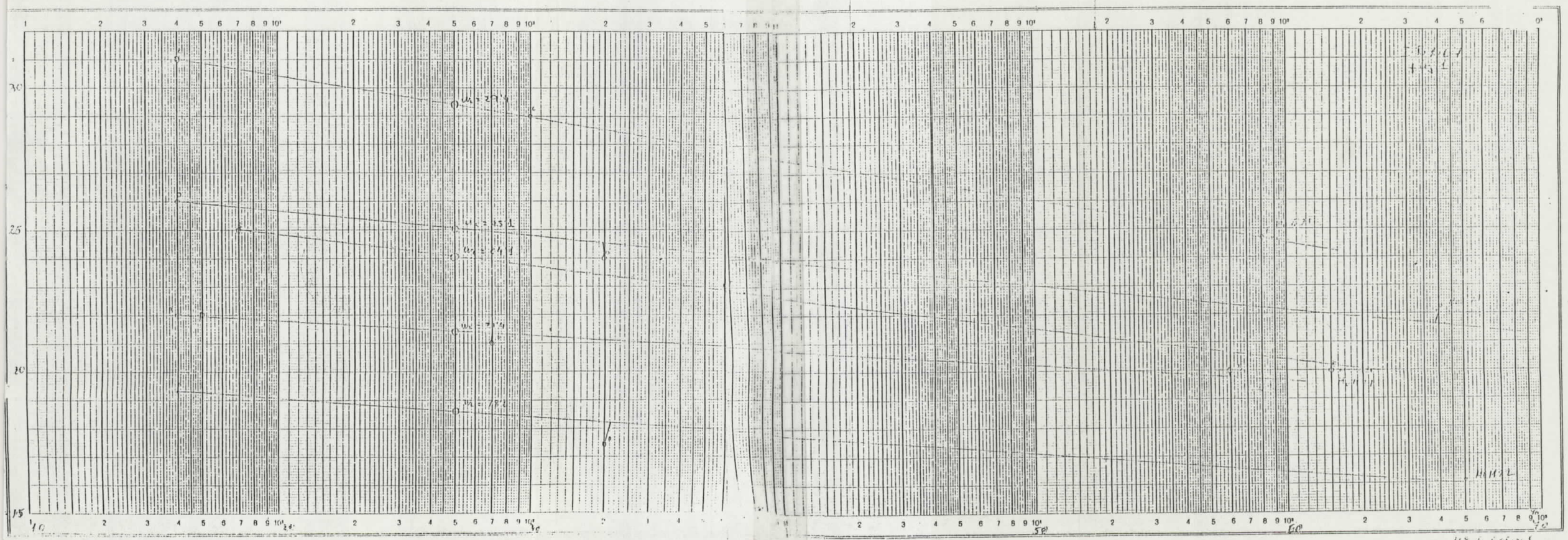
Antonio García Verduch
Profesor de Investigación

VQ BQ
EL DIRECTOR,

Dr. D. Alvarez-Estrada

Francisco Morales Poyato
Ingeniero Técnico
Coordinador

Para el uso de estos datos vease nota en la contraportada de este expediente.


Teilung
Division
1 - 1000
Einheit
Unidad
90 mm
GRESSONE

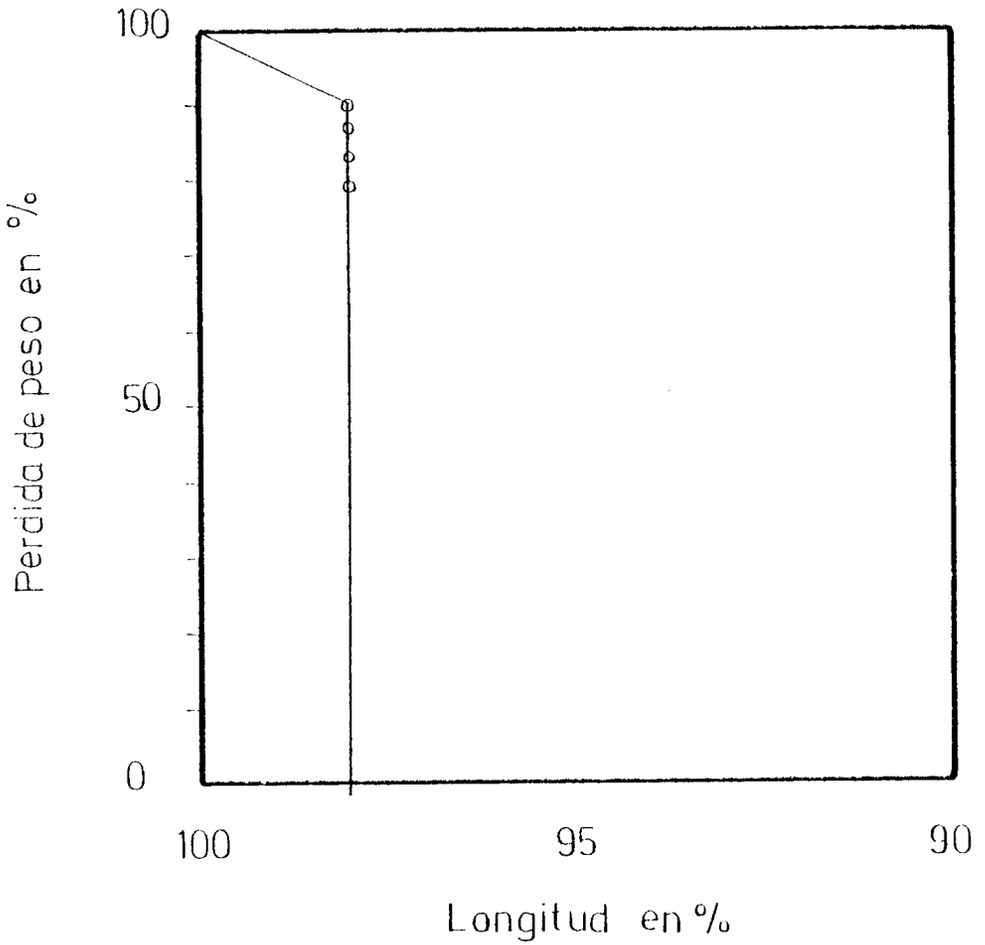


Fig. 2

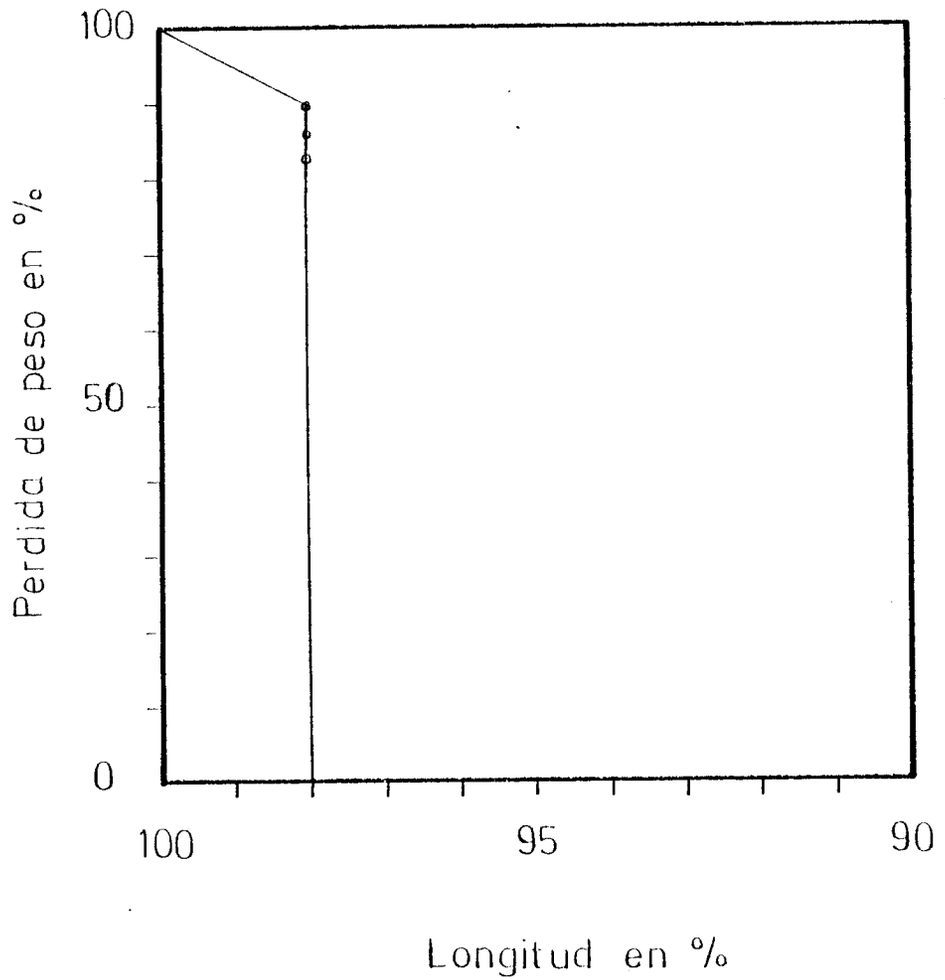


Fig. 3

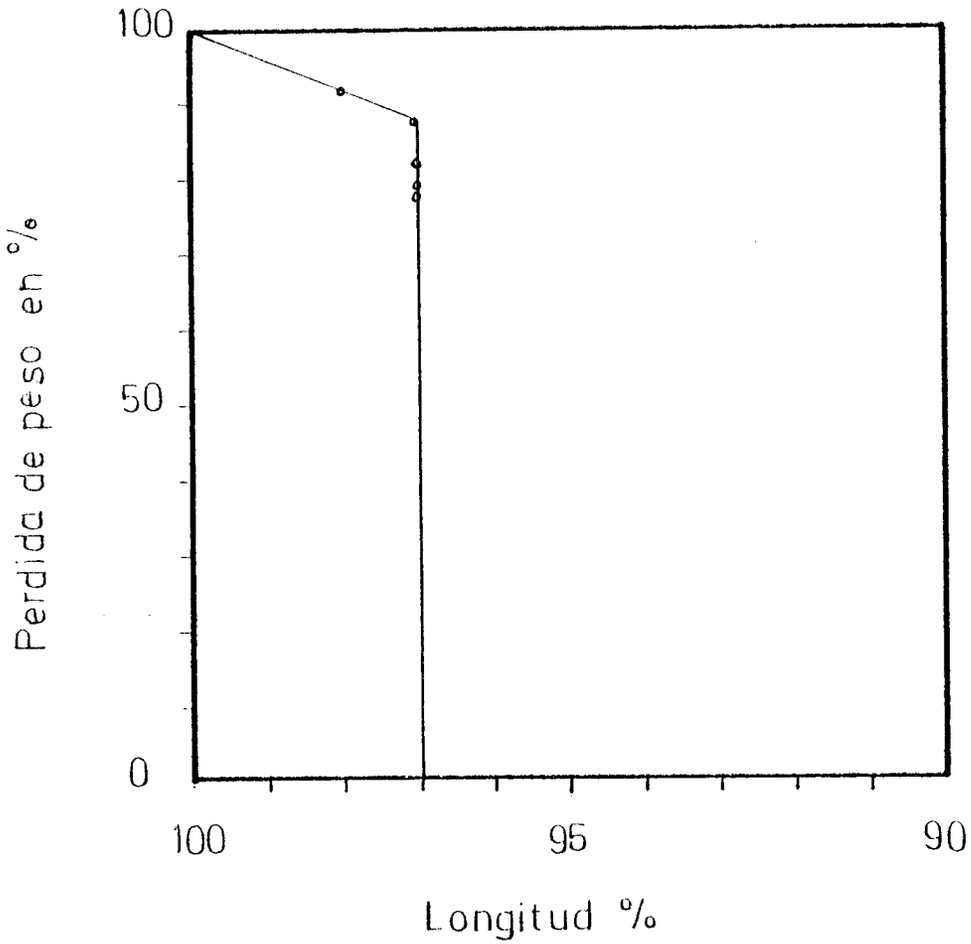


Fig. 4

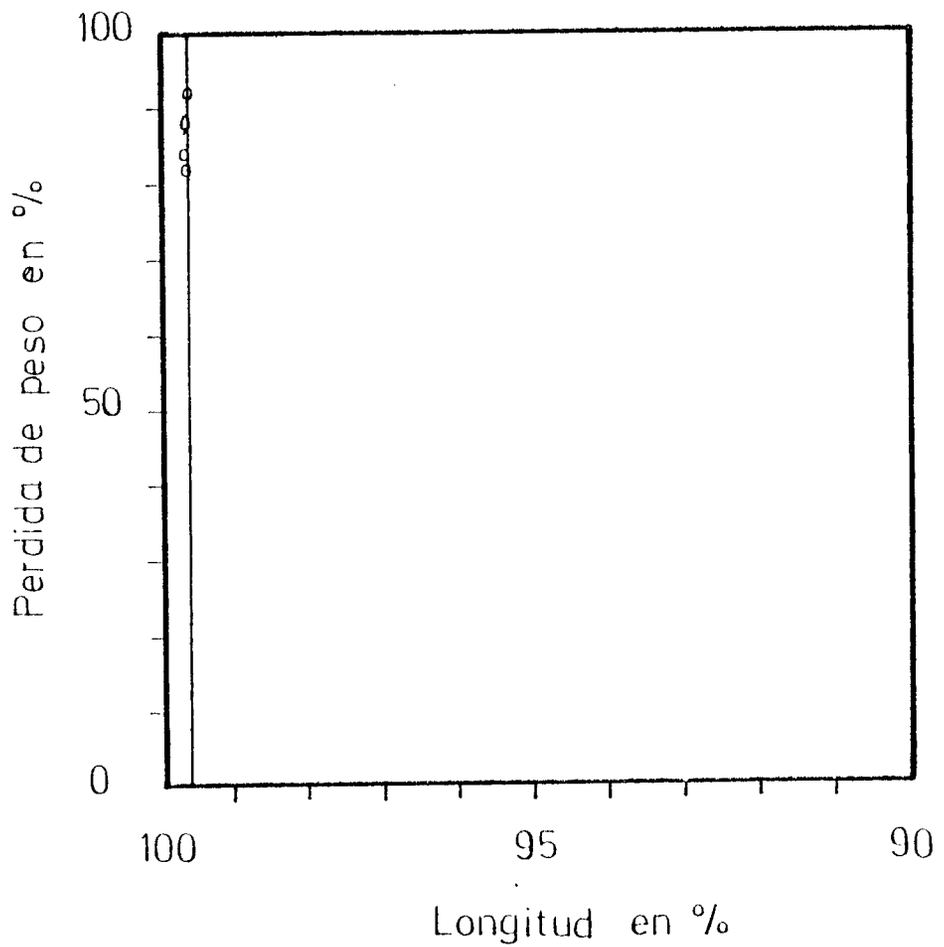


Fig. 5

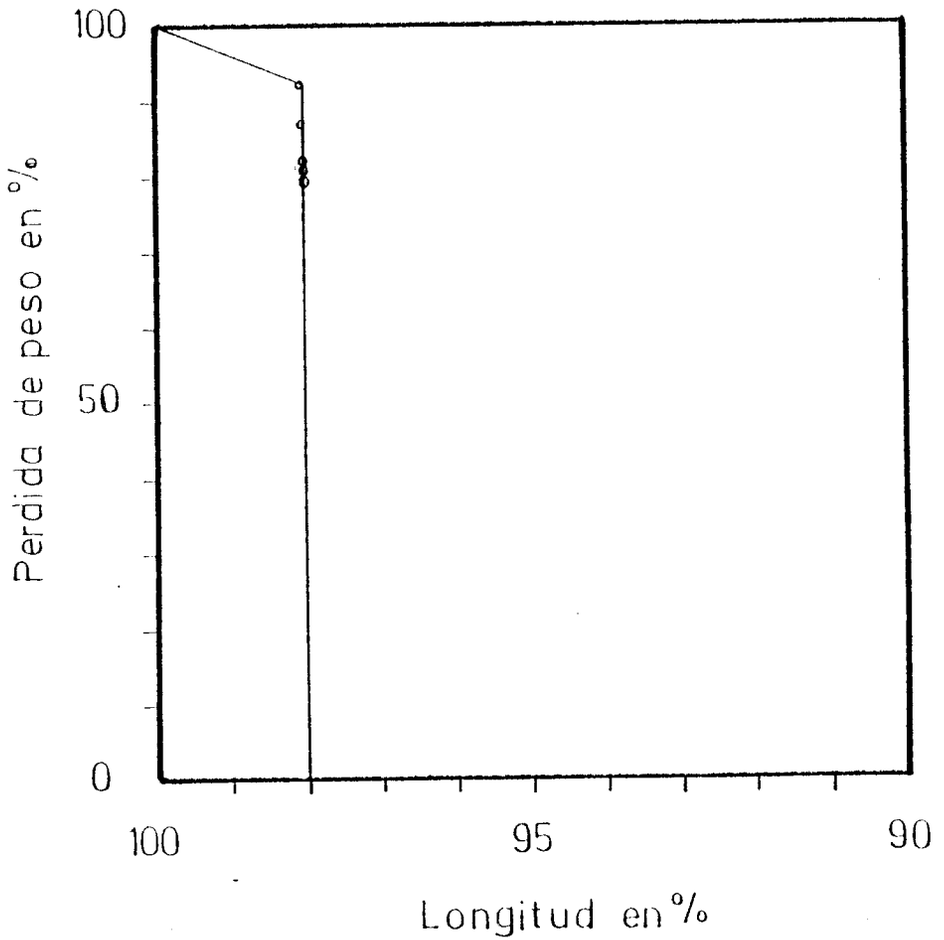


Fig. 6

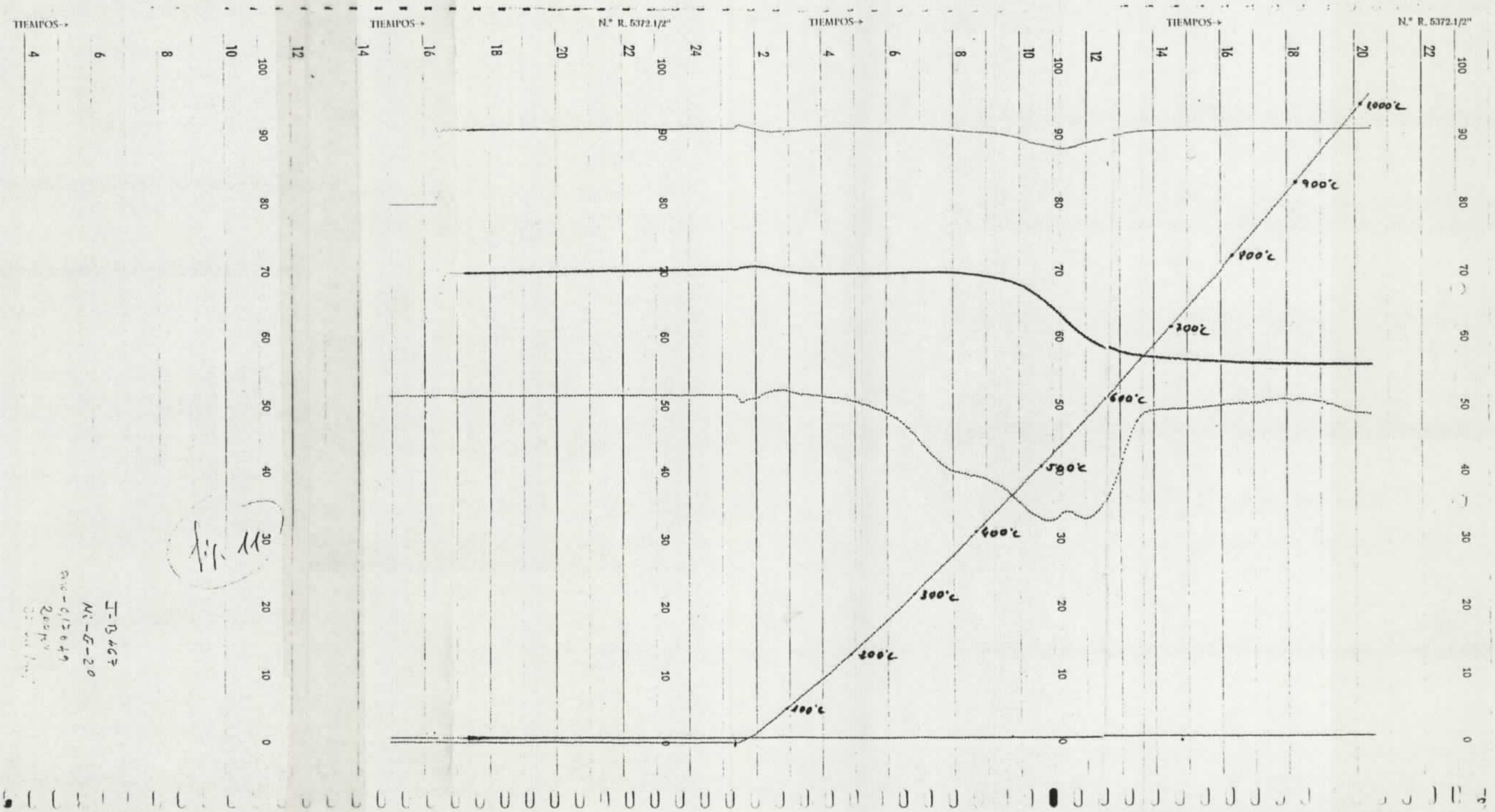
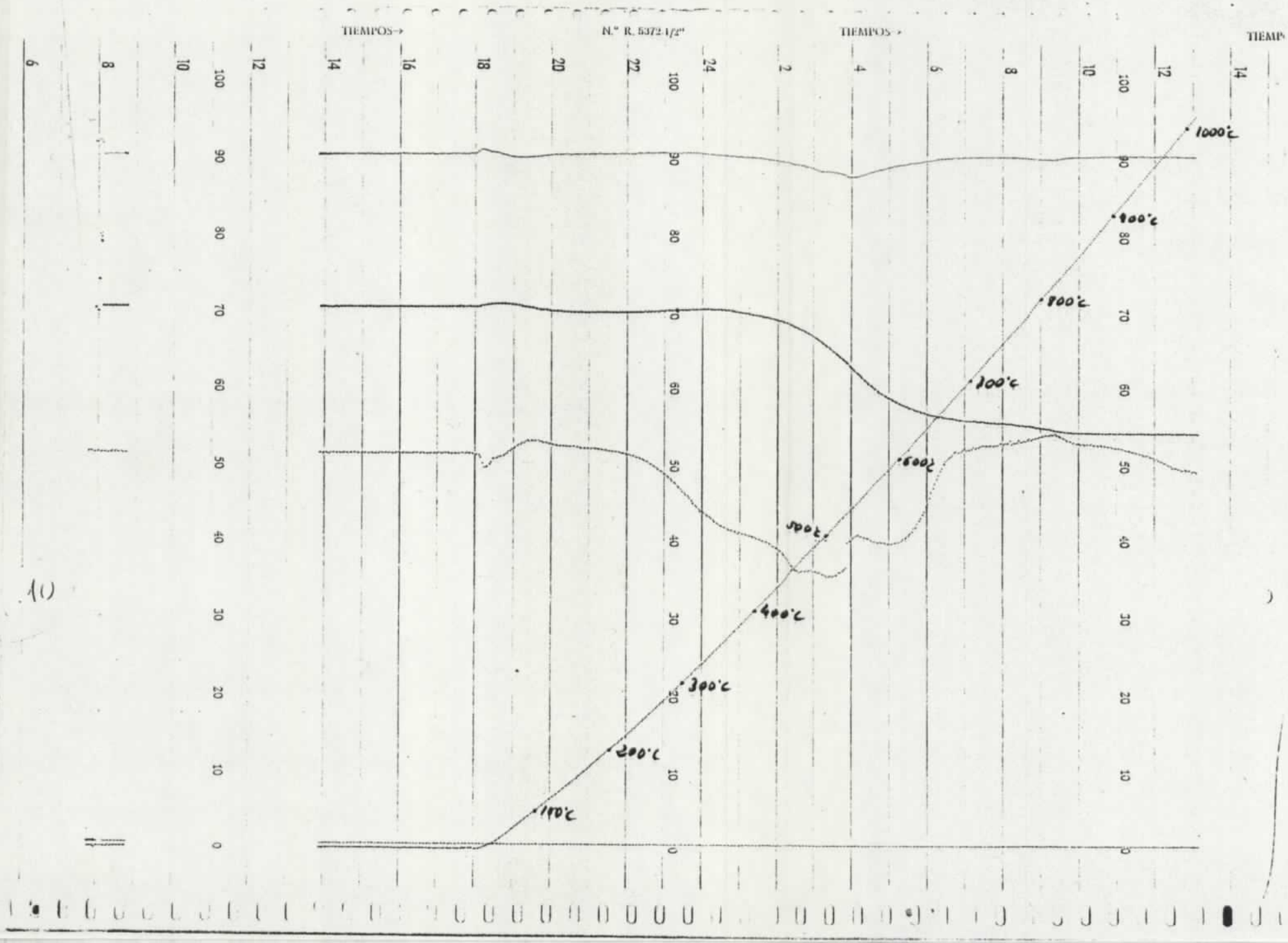


Fig. 11

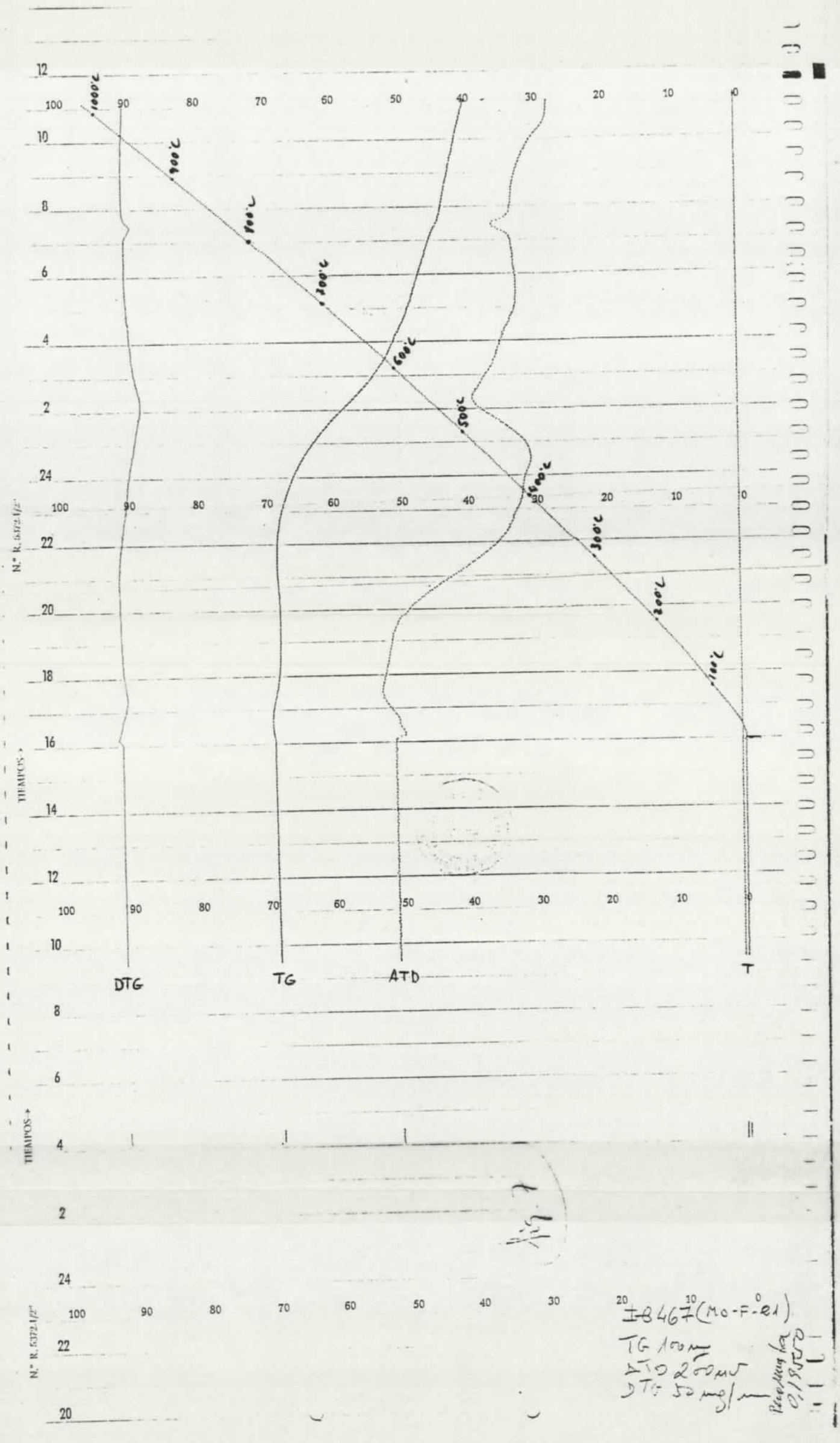
J-13.467
Ni-5-20


TIEMPOS→
N.º R. 5372-1/2"
TIEMPOS →
TIEMPS
1000°C
900°C
800°C
700°C
600°C
500°C
400°C
300°C
200°C
110°C

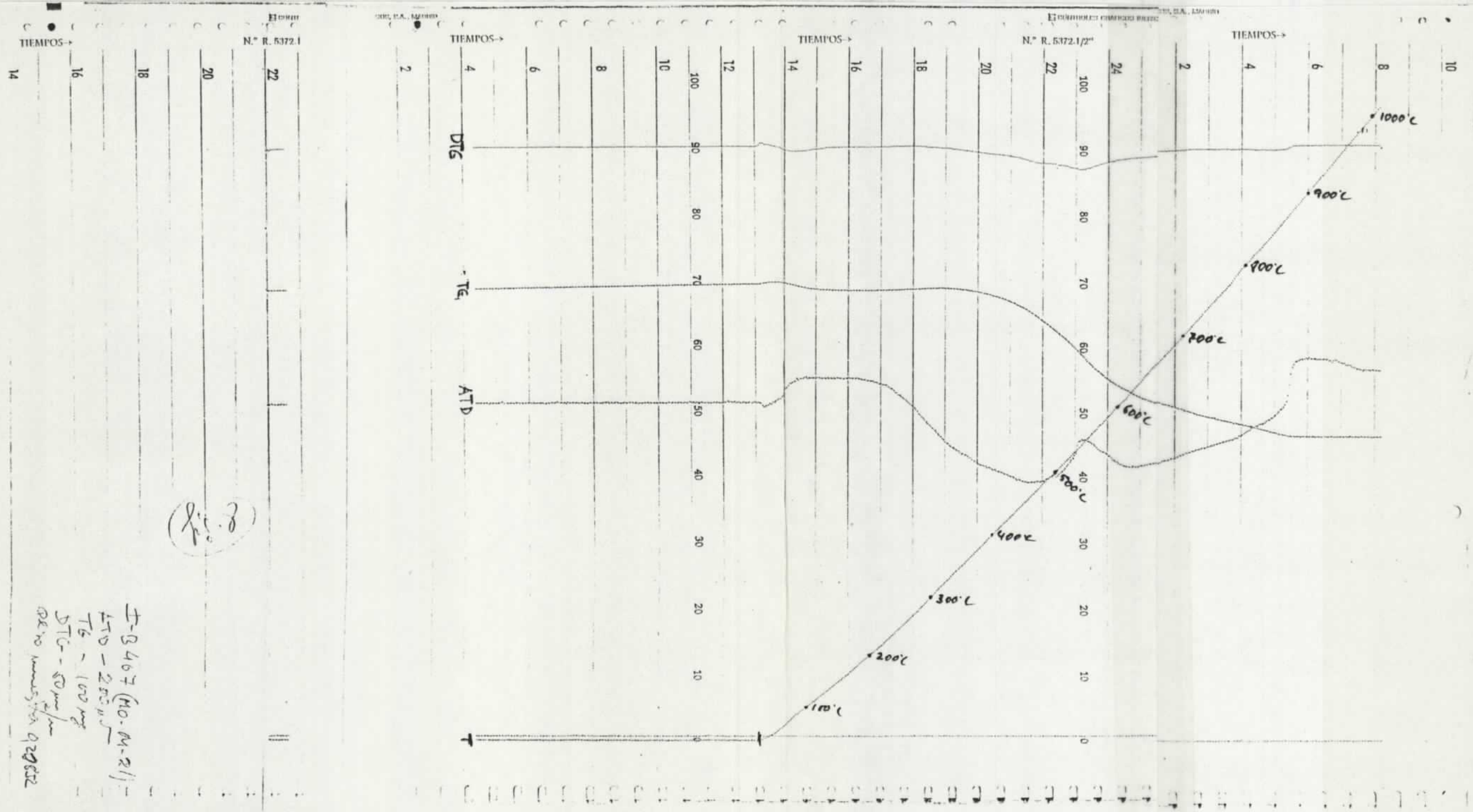
TIEMPOS→
N° K.5372.1/2"
0.0001
0.0006
0.008
0.006
0.004
0.002
0.001
0.005
0.003
0.007

TIEMPOS→
N° K.5372.1/2"

I-3467 (40-6-21)



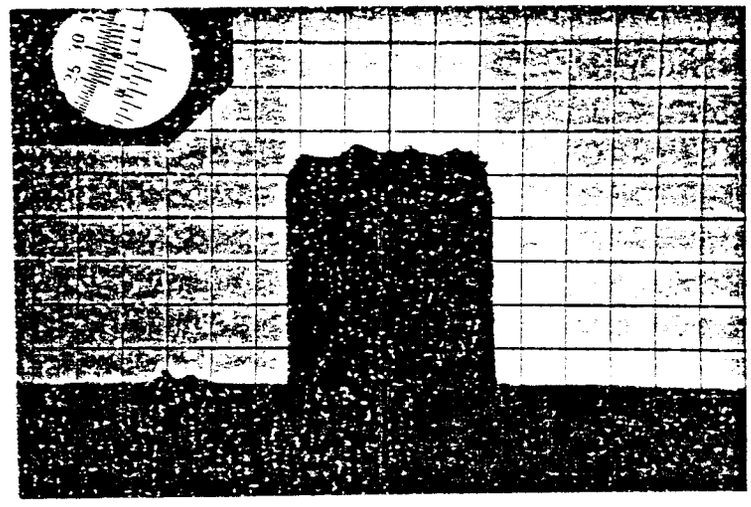
IB467 (MO-F-21)
TG 100 mg
ΔTD 200 μV
DTG 50 μg/mm
Pirolysis
01/05/00



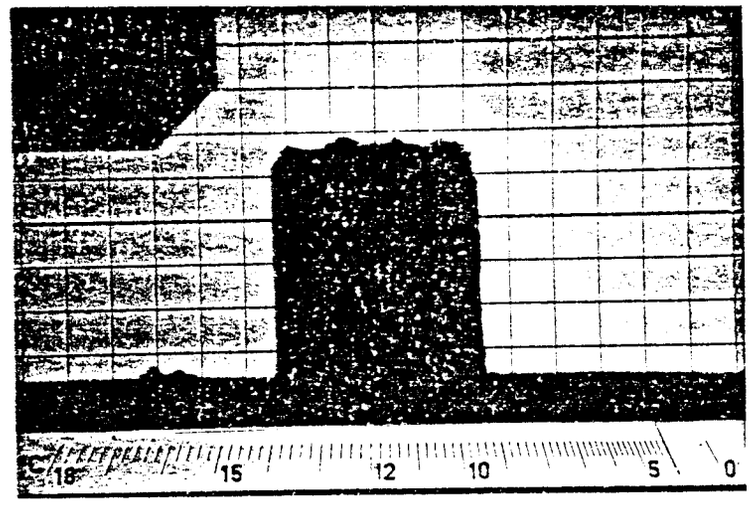
(fig. 8)

T-B 407 (MO-M1-21)
ATD - 250 µV
TG - 100 mg
DTG - 50 mV/m
Ref. no measurement

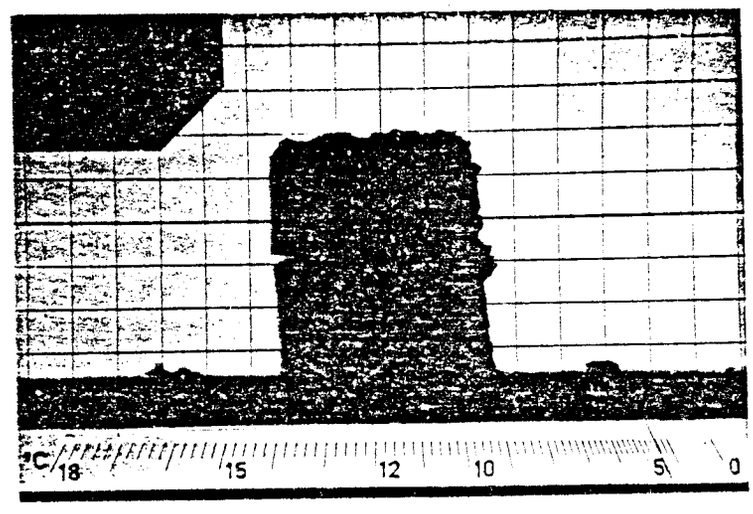
Fig. 12



20ºC



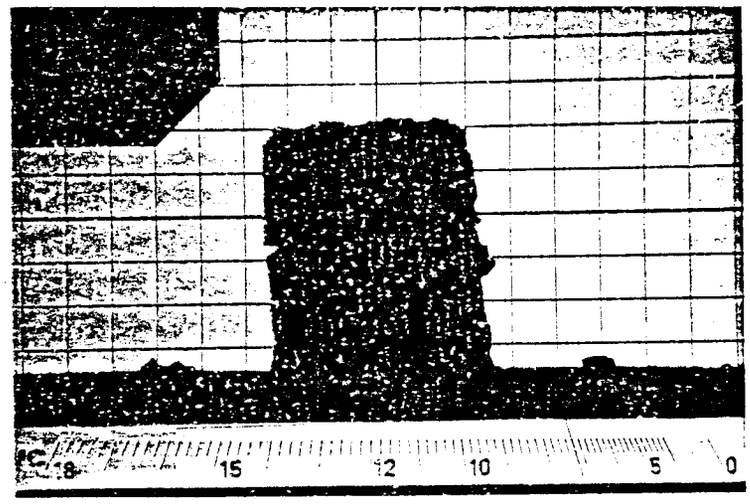
400ºC



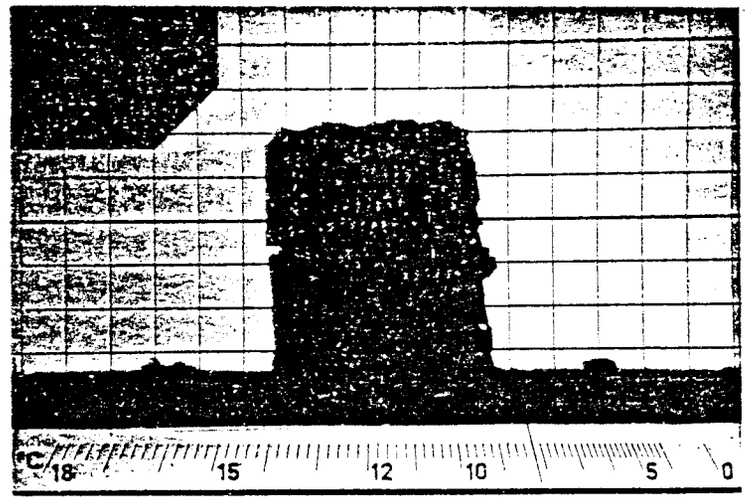
450ºC

Muestra Mo-F-21

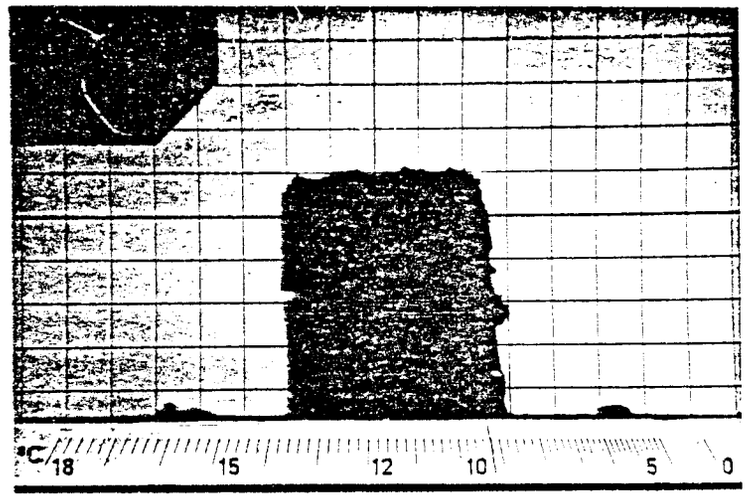
Fig. 12



720ºC



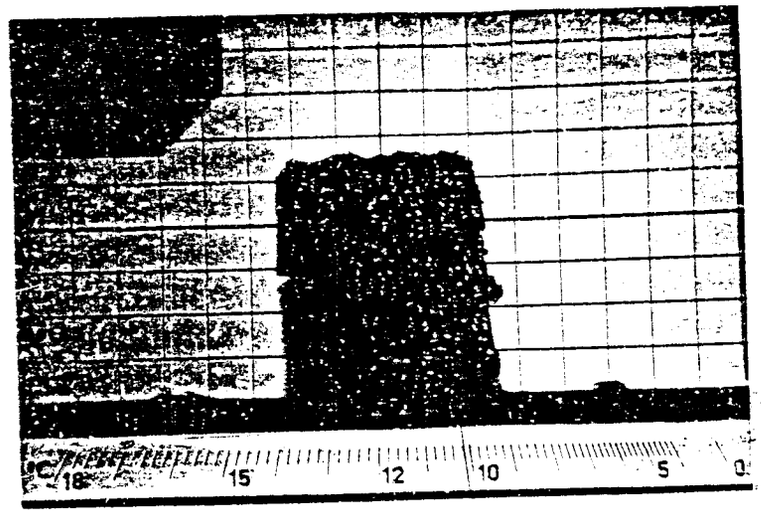
820ºC



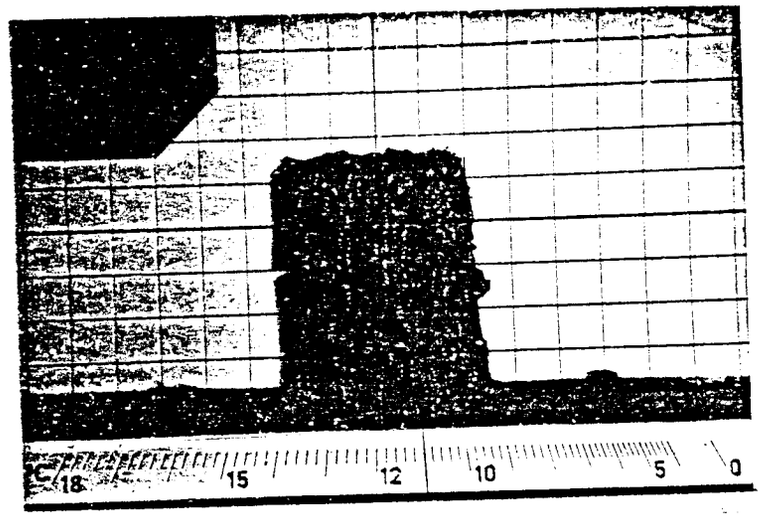
920ºC

Muestra Mo-F-21

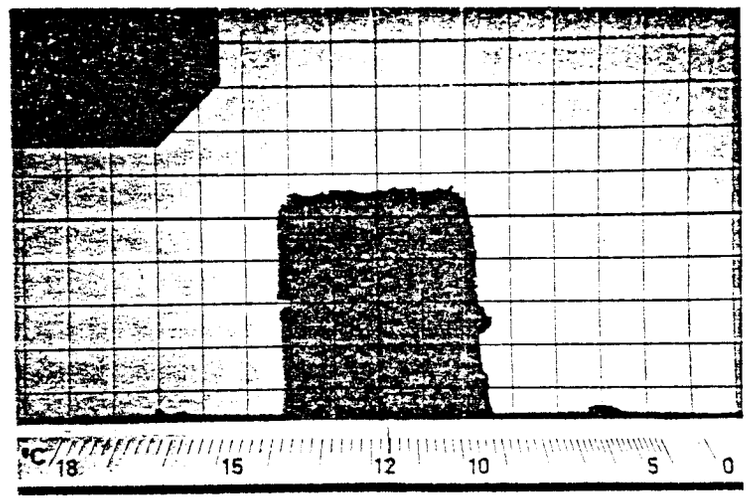
Fig. 12



1020ºC

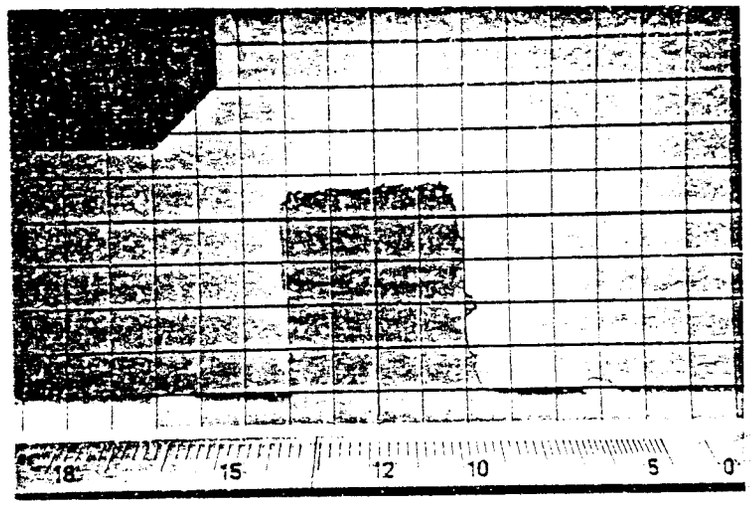


1100ºC

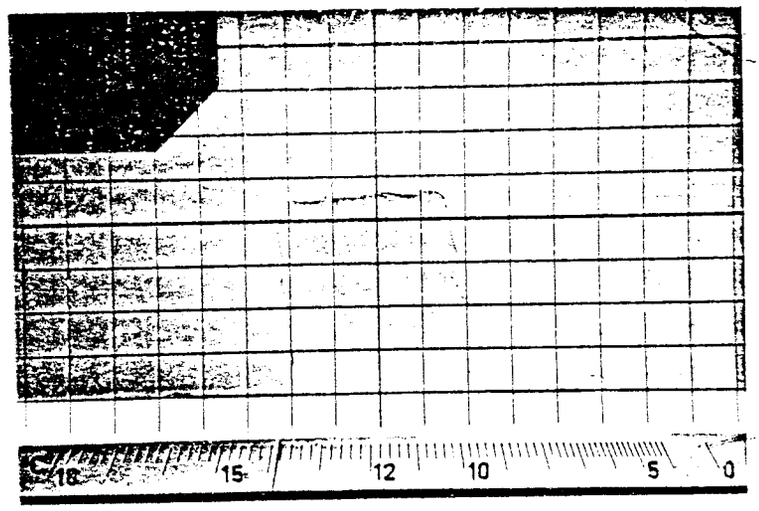


1170ºC

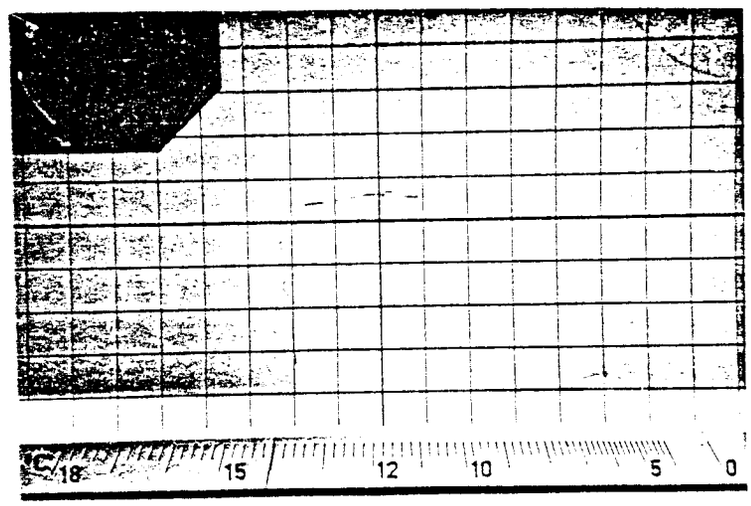
Fig. 12



1310ºC



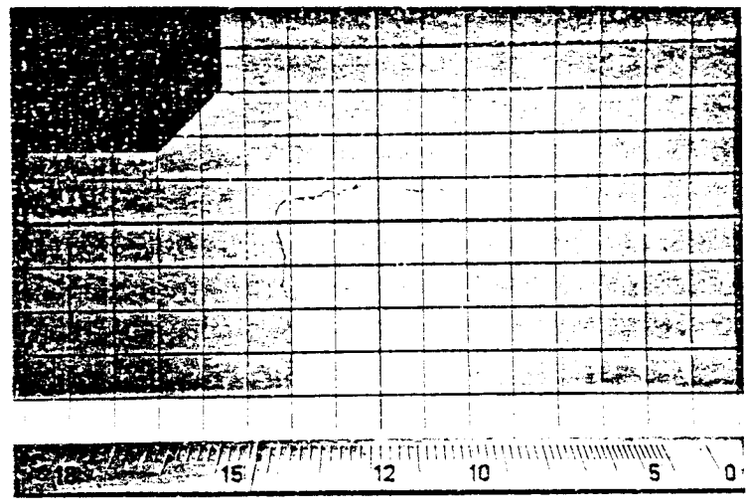
1390ºC



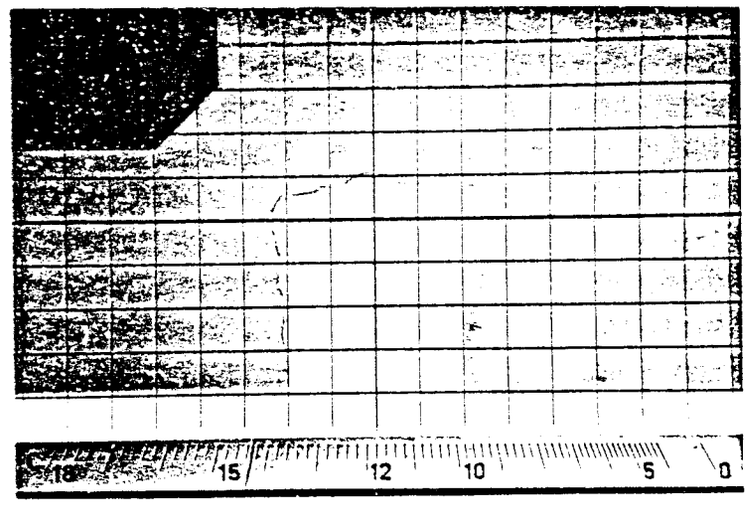
1400ºC

Muestra Mo-F-21 I-B-467

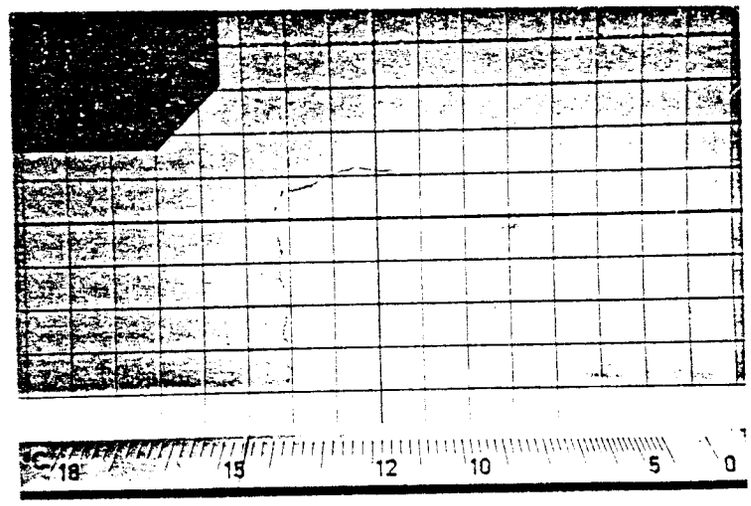
Fig. 12



1425ºC



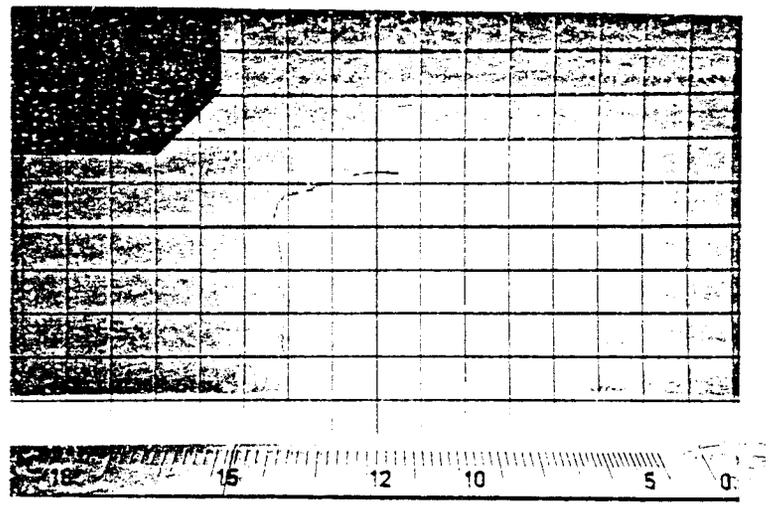
1430ºC



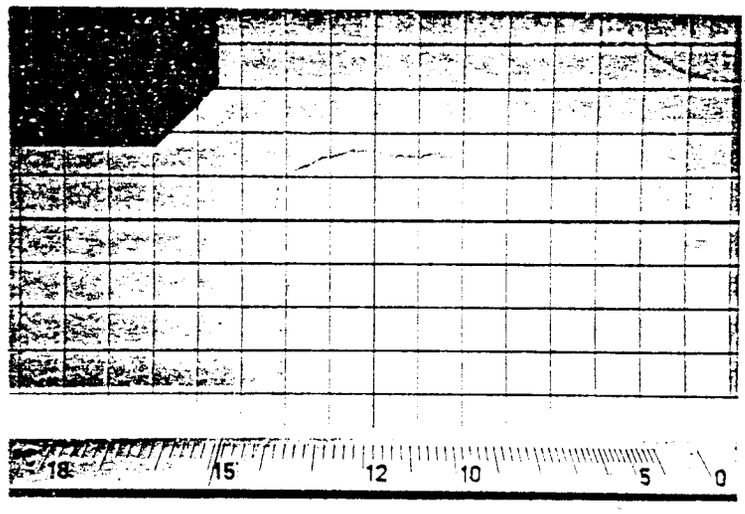
1450ºC

Muestra Mo-F-21 I-B-467

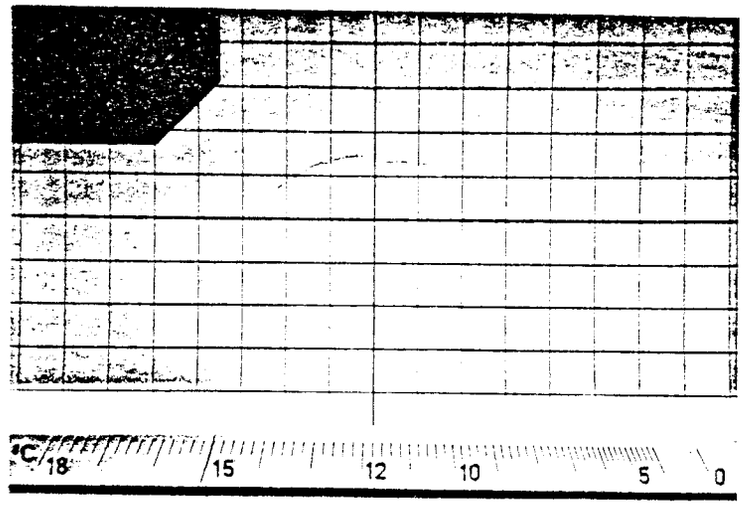
Fig. 12



1470ºC



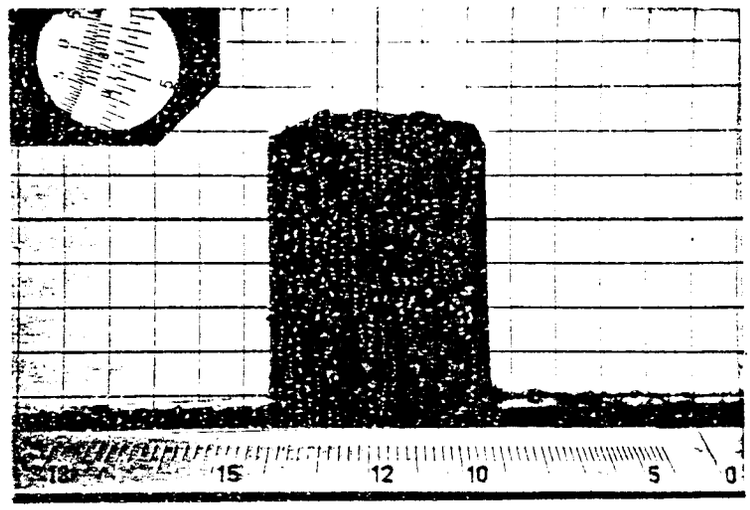
1490ºC



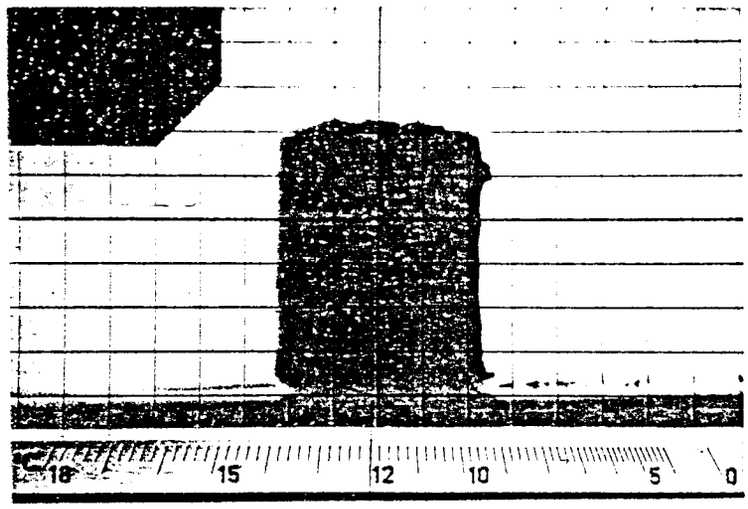
1500ºC

Muestra Mo-M-21

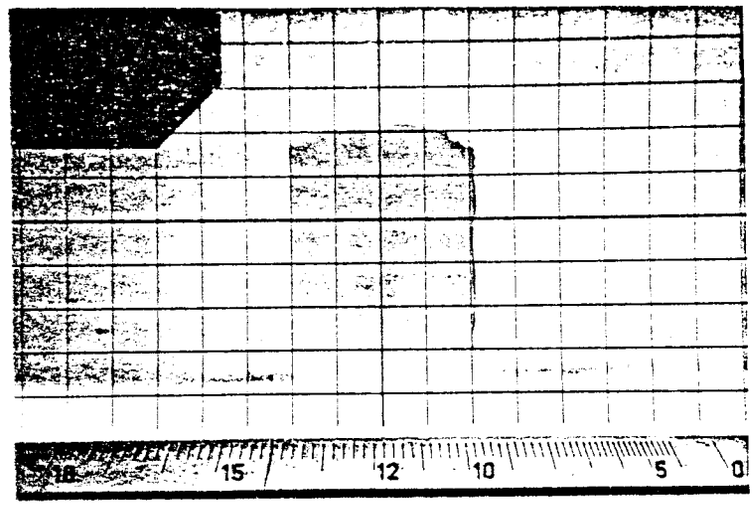
Fig. 13



, 20ºC



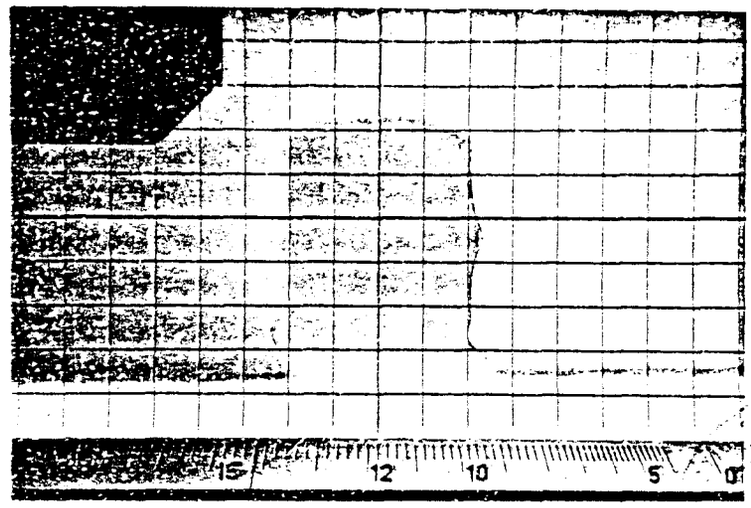
, 1200ºC



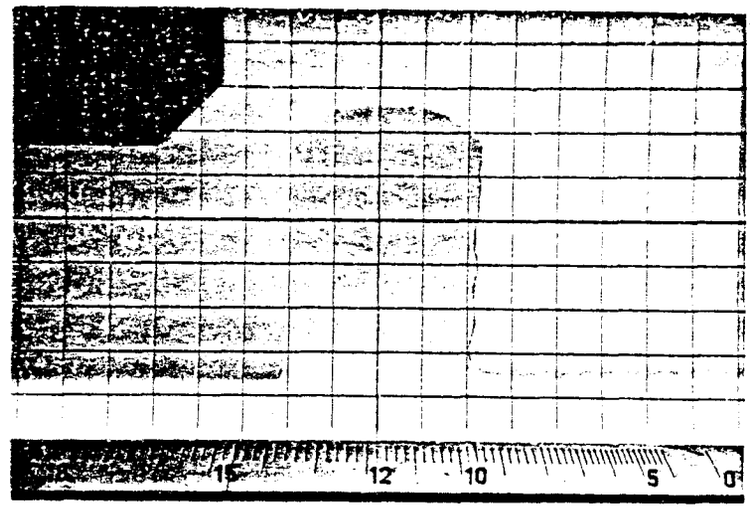
, 1400ºC

Muestra Mo-M-21

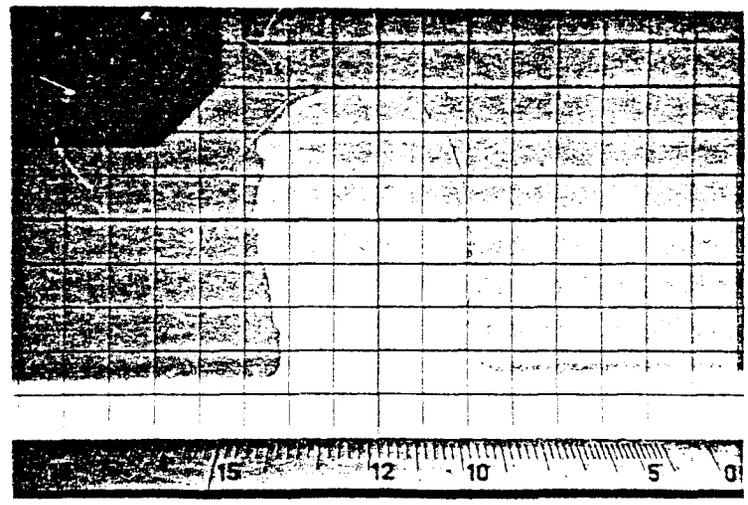
Fig. 13



1420ºC

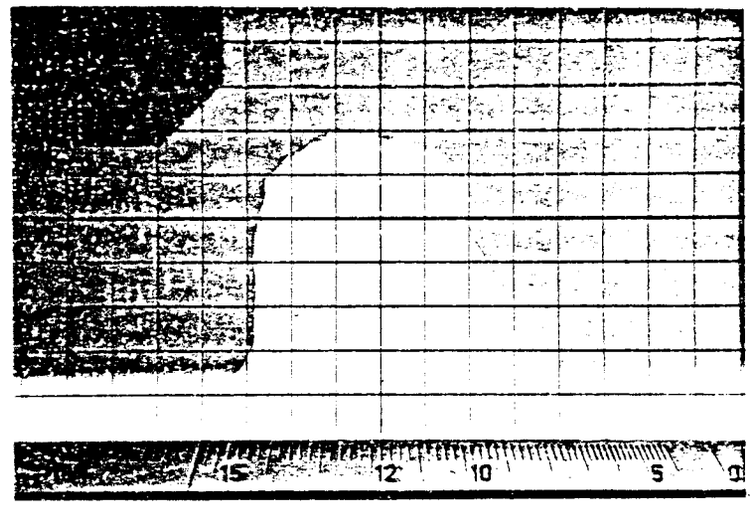


1460ºC

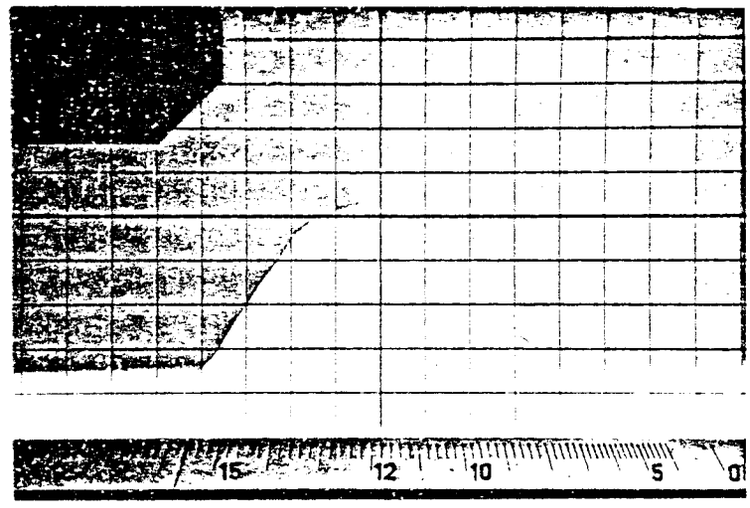


1500ºC

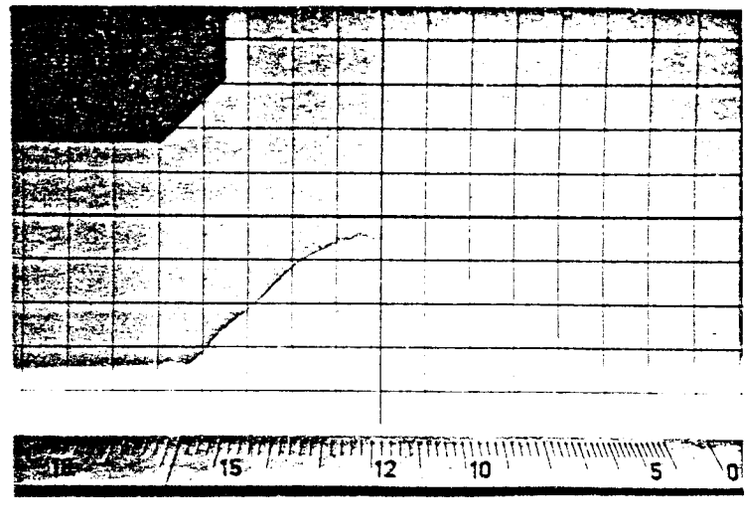
Fig. 13



1540



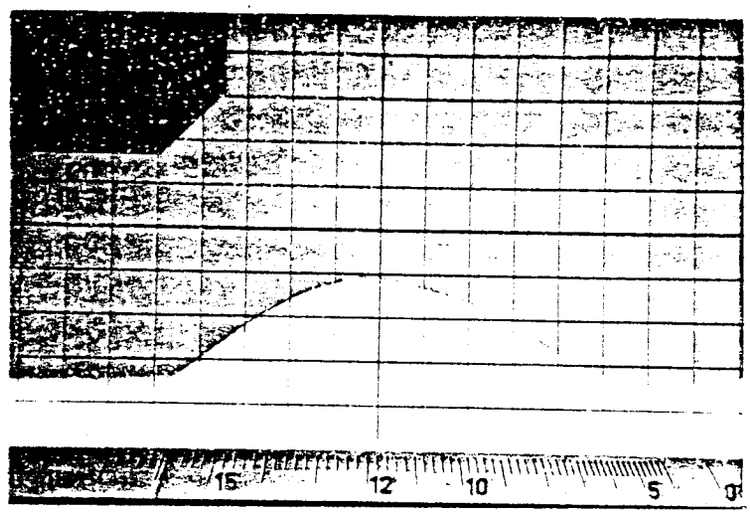
1560



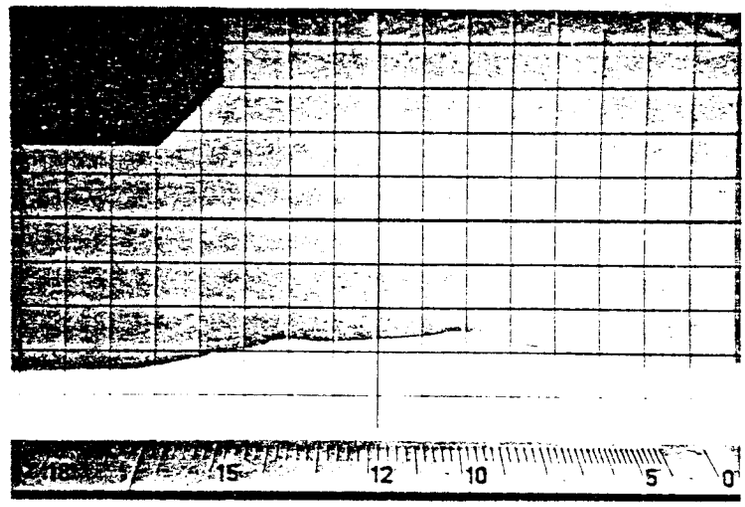
1580

Muestra Mo-M-21 I-B-467

Fig. 13



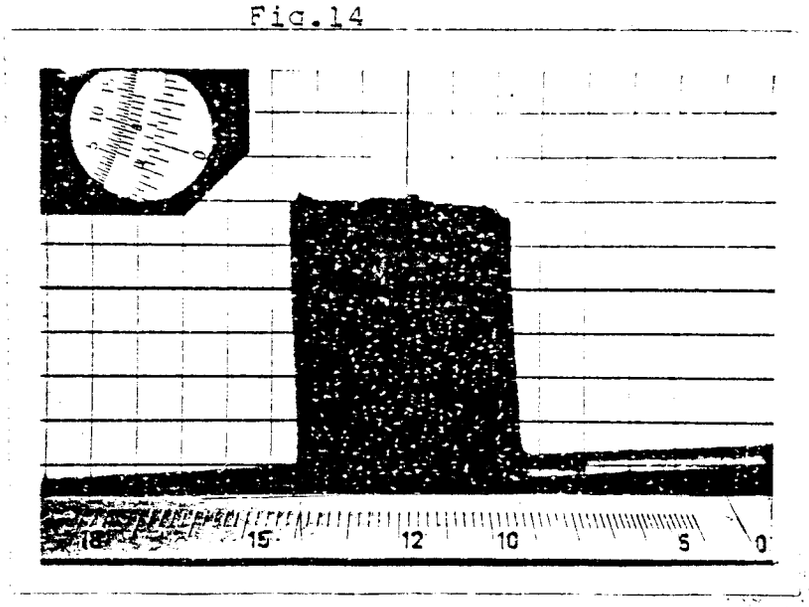
1590



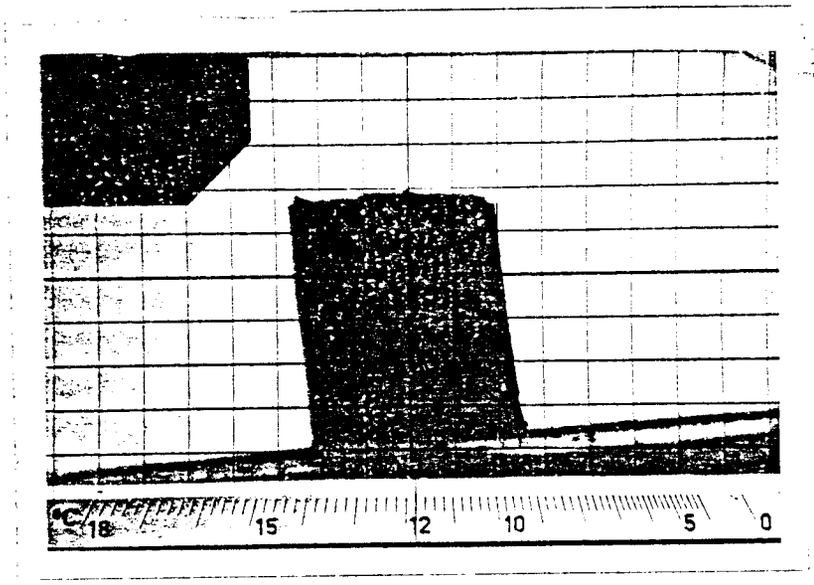
1640

Muestra Mo-G-21

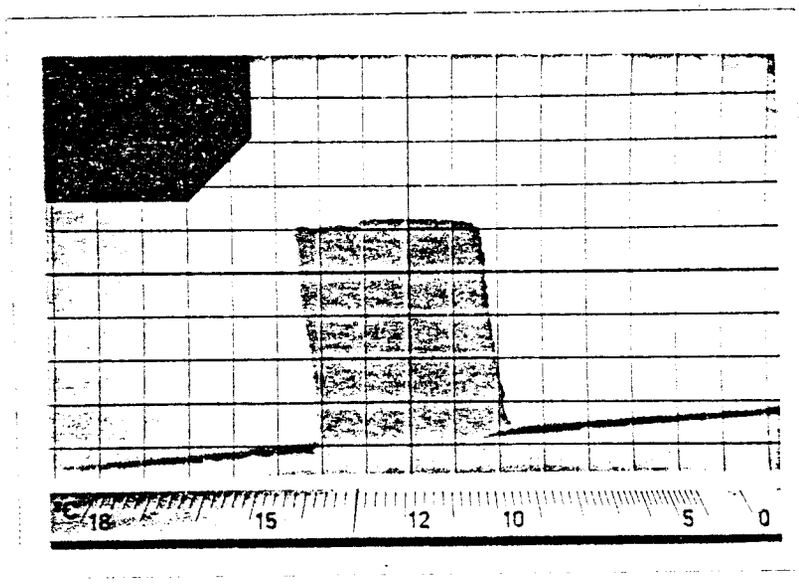
Fig.14



20ºC



1180ºC

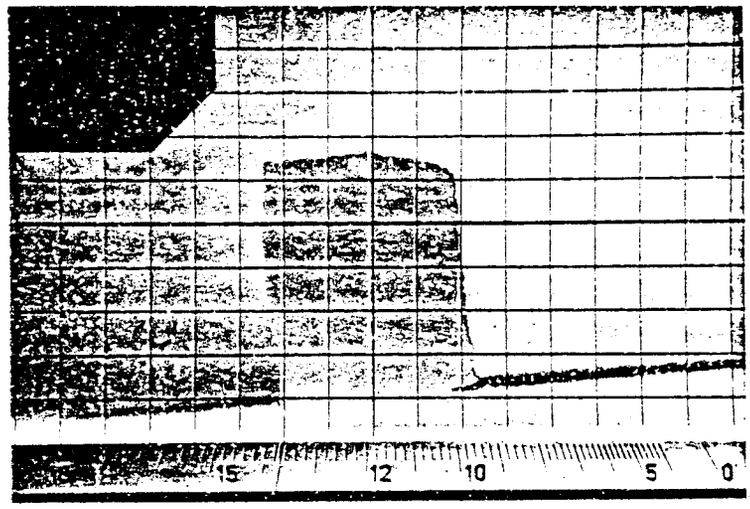


1300ºC

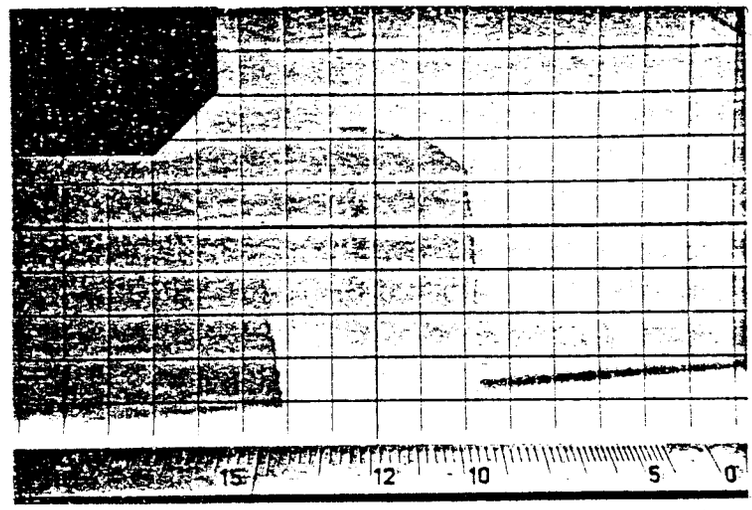
Muestra Mo-G-21

I-B-467

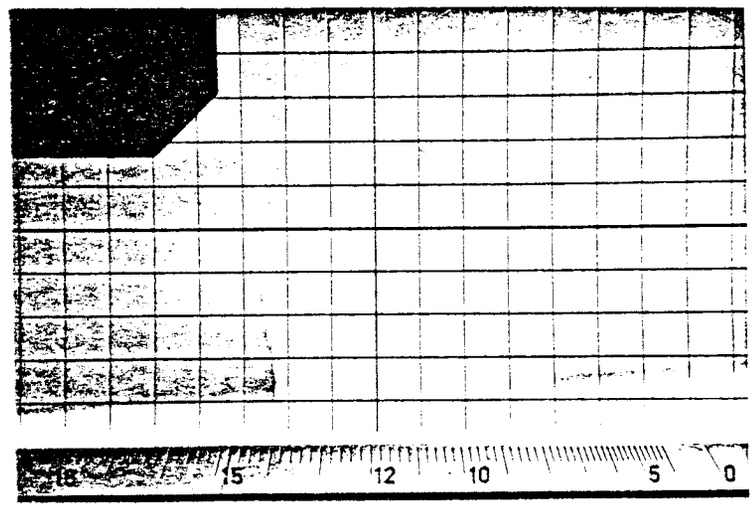
Fig. 14



1370ºC



1420ºC

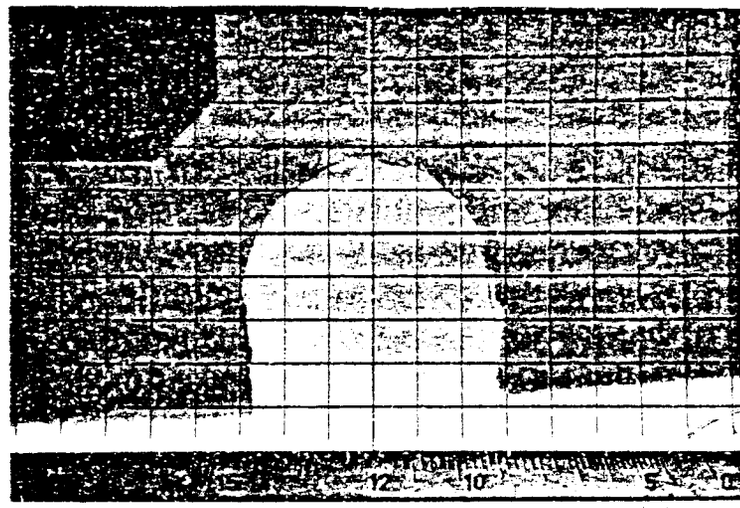


1480ºC

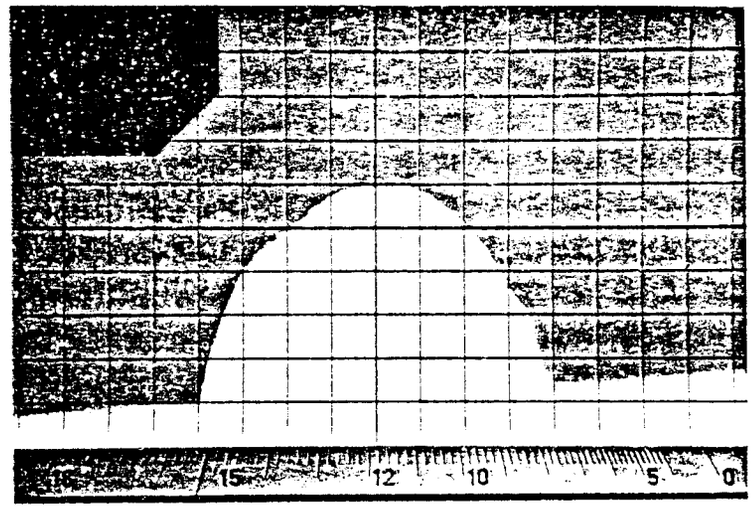
Muestra Mo-G-21

Fig. 14

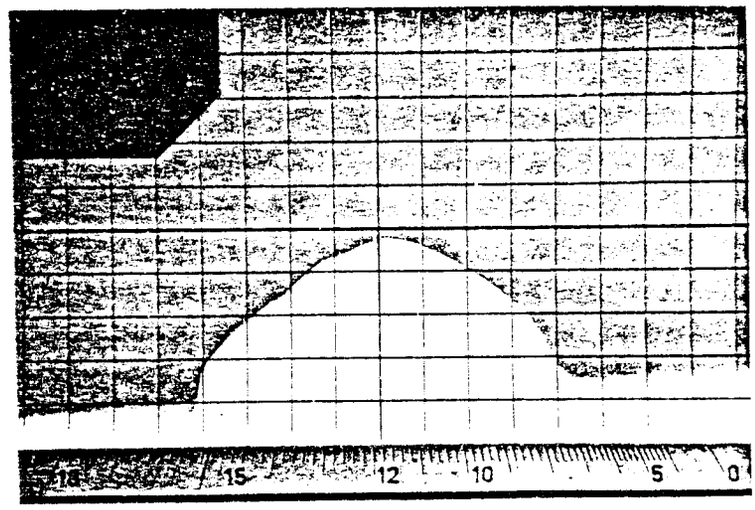
I-B-467



1500ºC



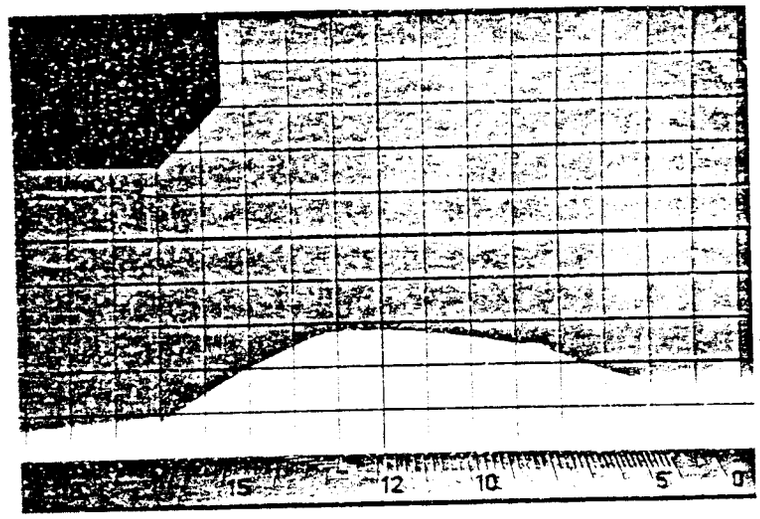
1520ºC



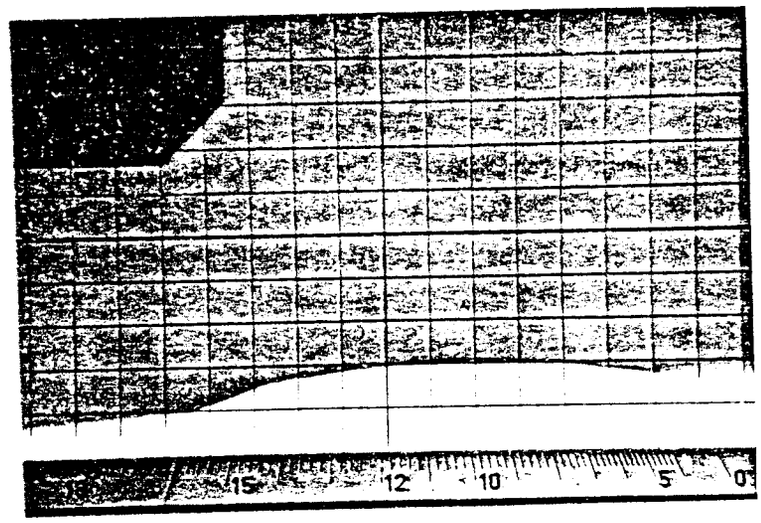
1530ºC

Muestra Mo-G-21

Fig. 14



1570ºC

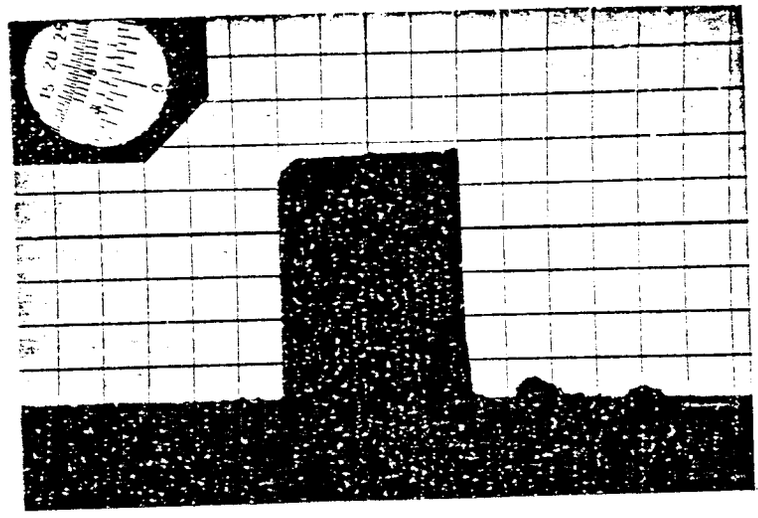


1600ºC

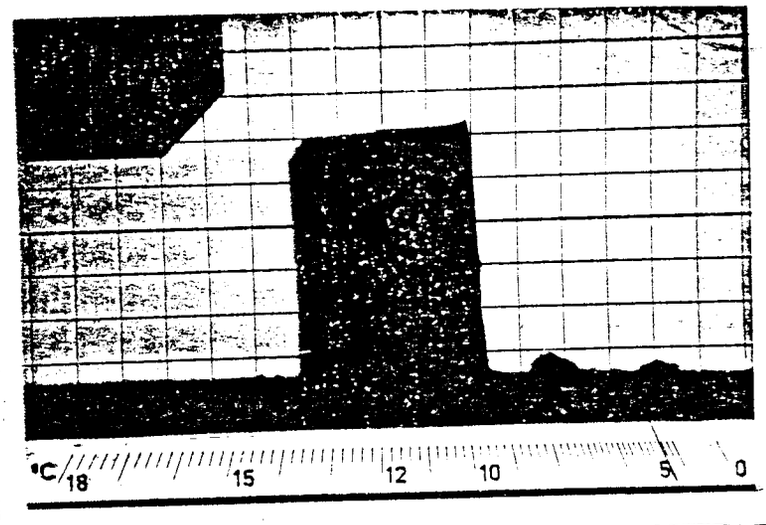
Muestra Mi-M-22

I-B-467

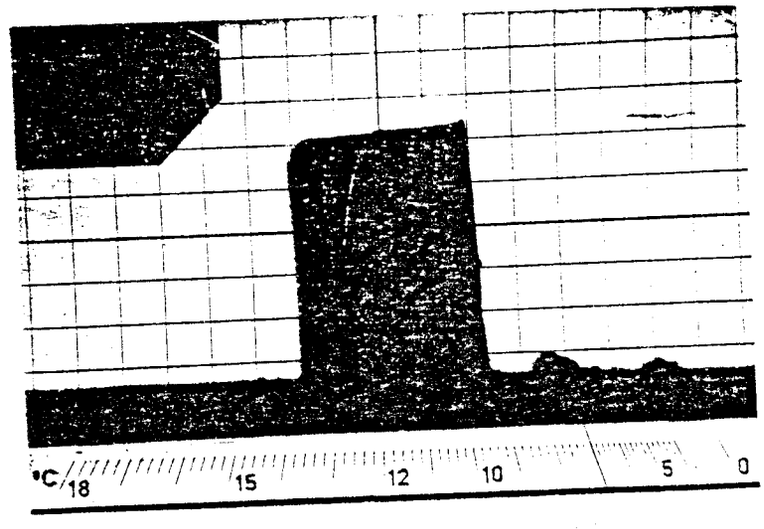
Fig. 15



20ºC



460ºC

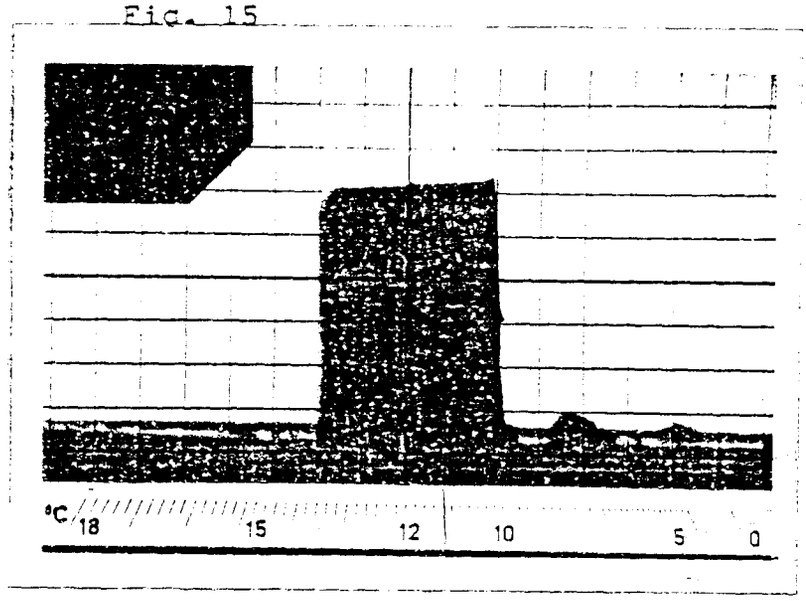


700ºCC

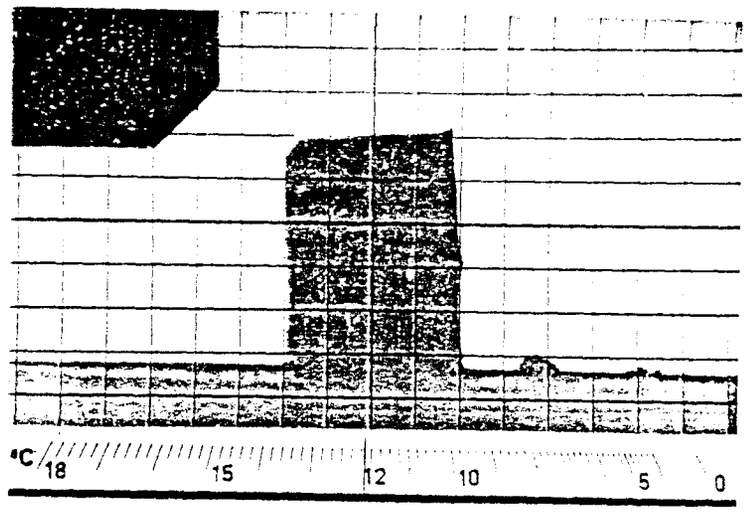
Muestra Mi-M-22

I-B-467

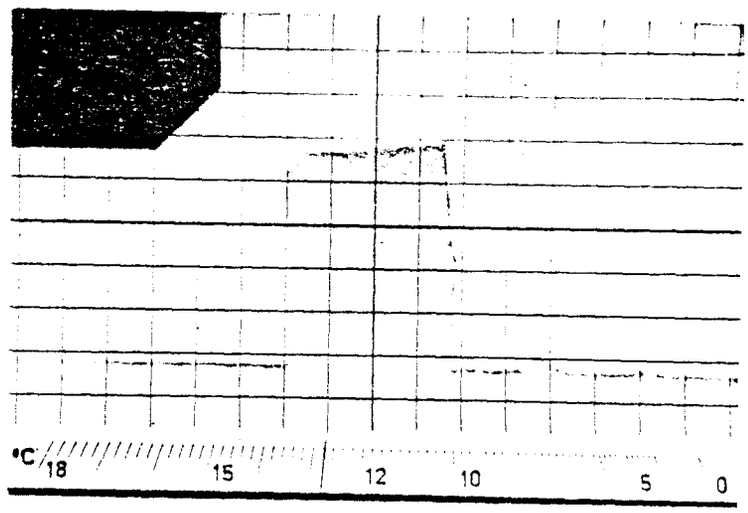
Fig. 15



1100ºC



1200ºC

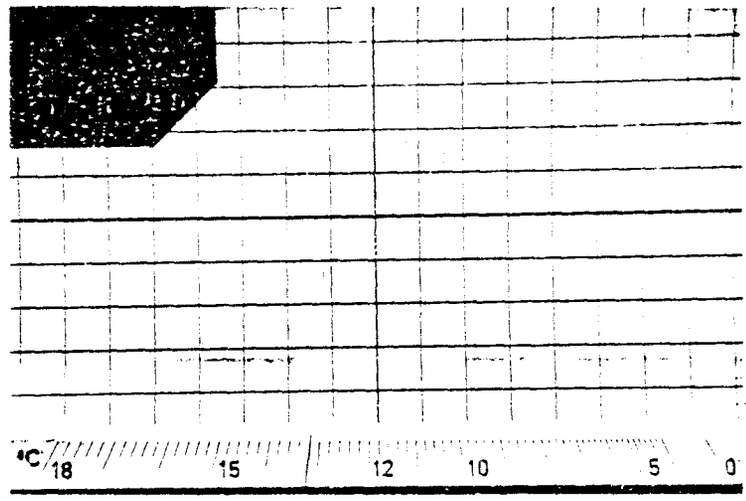


1280ºC

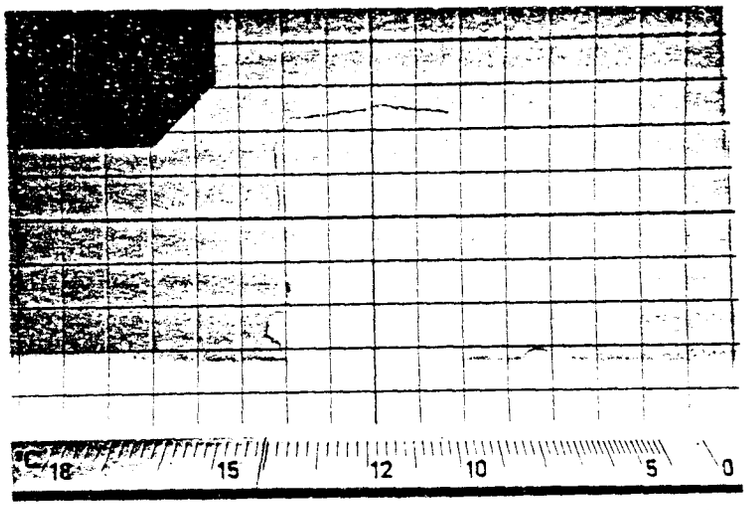
Muestra Mi-M-22

I-B-467

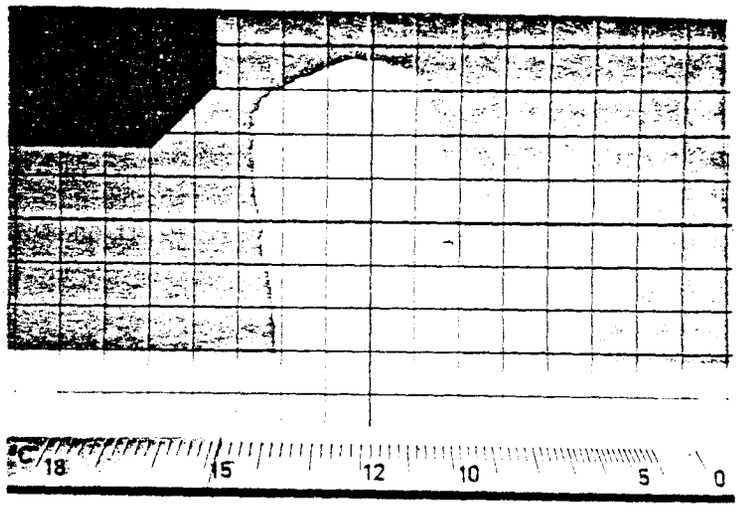
Fig. 15



1340ºC



1410ºC

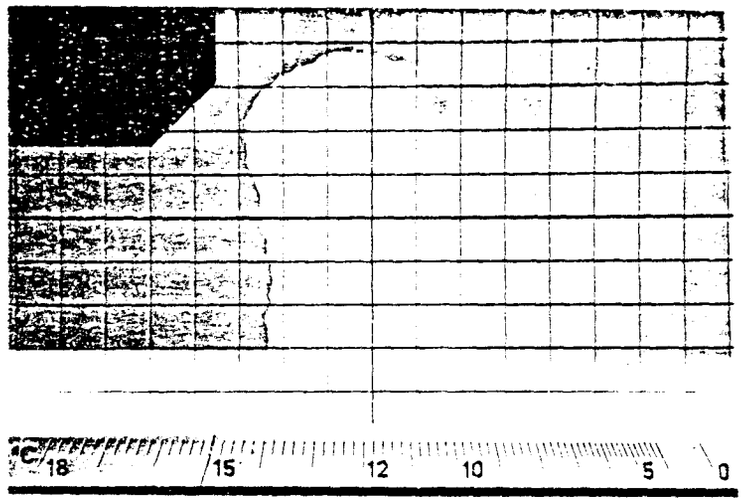


1480ºC

Muestra Mi-M-22

I-B-467

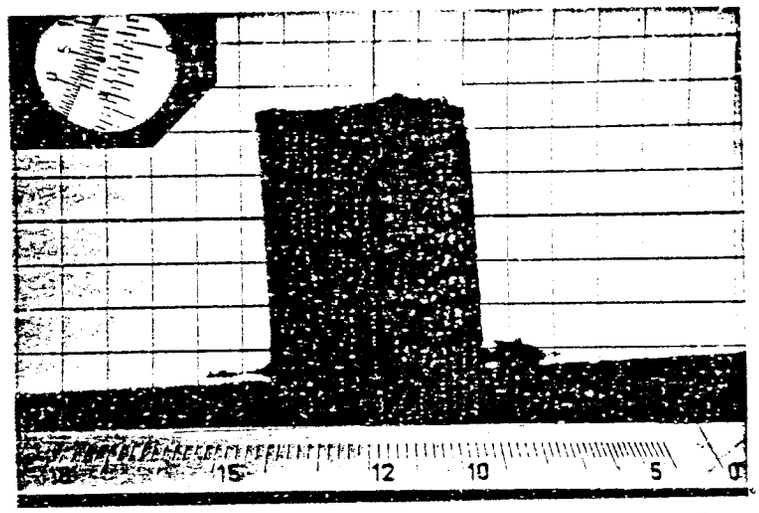
Fig.15



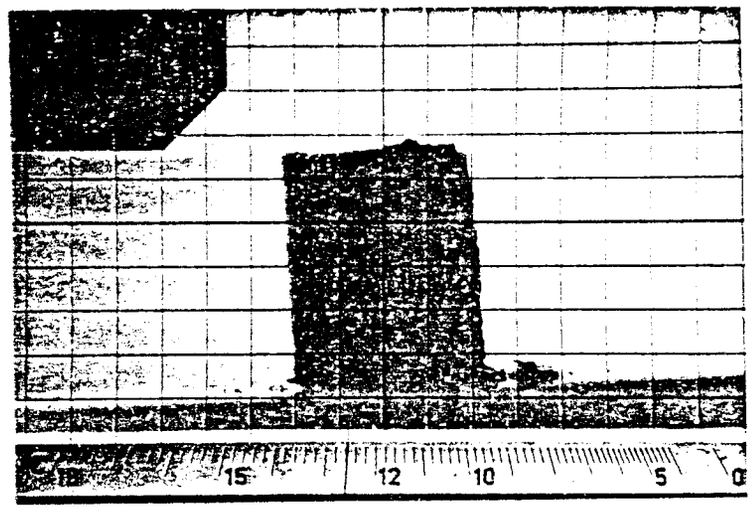
1500ºC

Muestra Mi-G-20

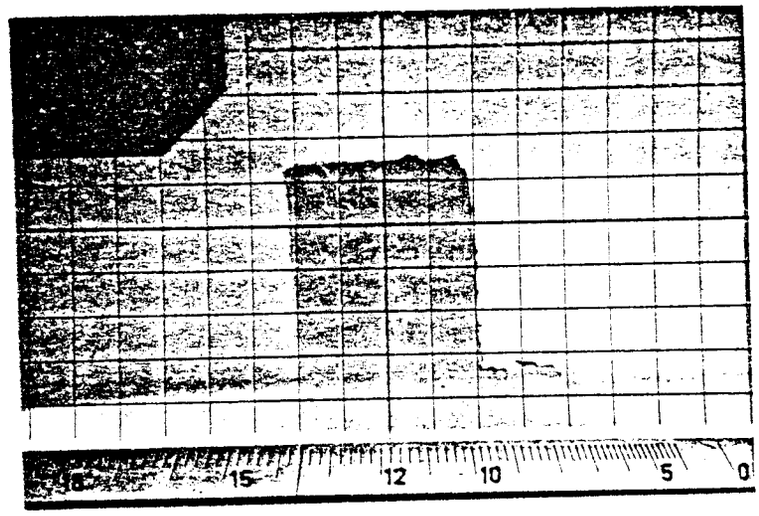
Fig. 16



20ºC



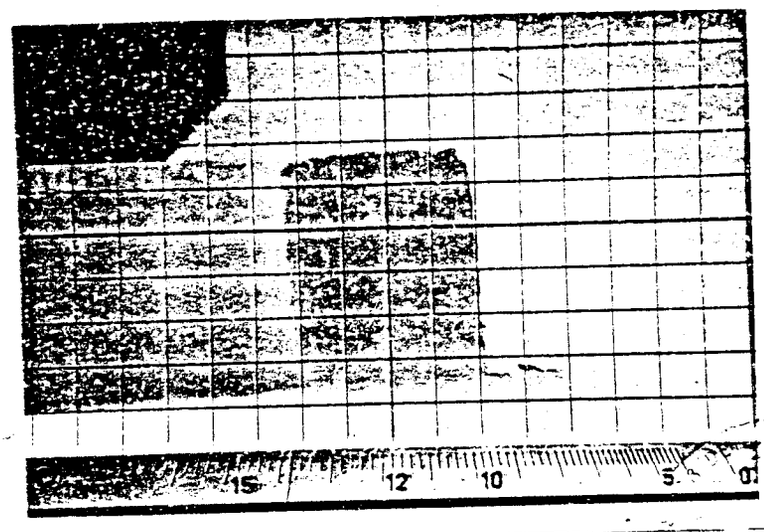
1260ºC



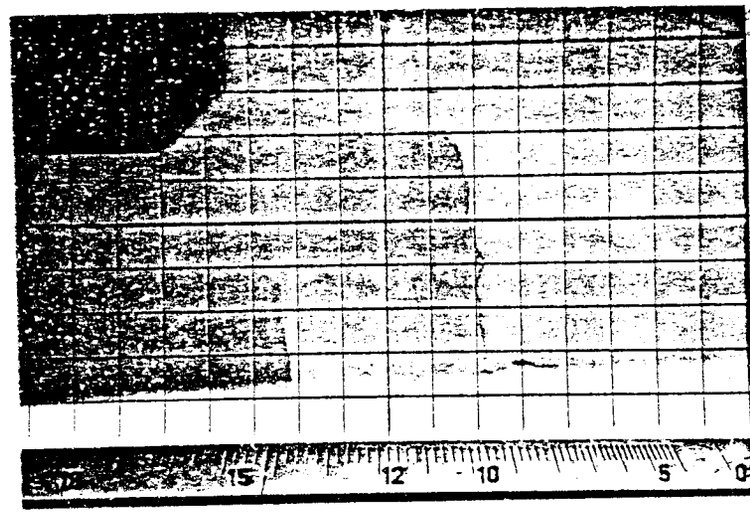
1360ºC

Muestra Mi-G-20

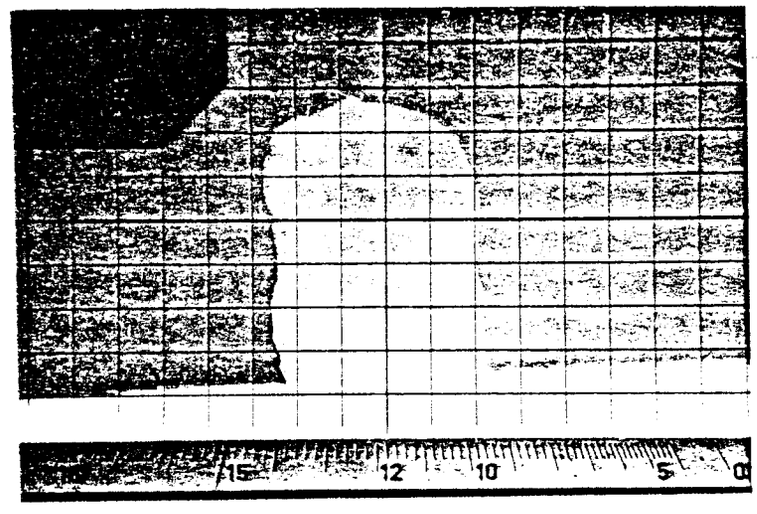
Fig. 16



1380ºC



1420ºC

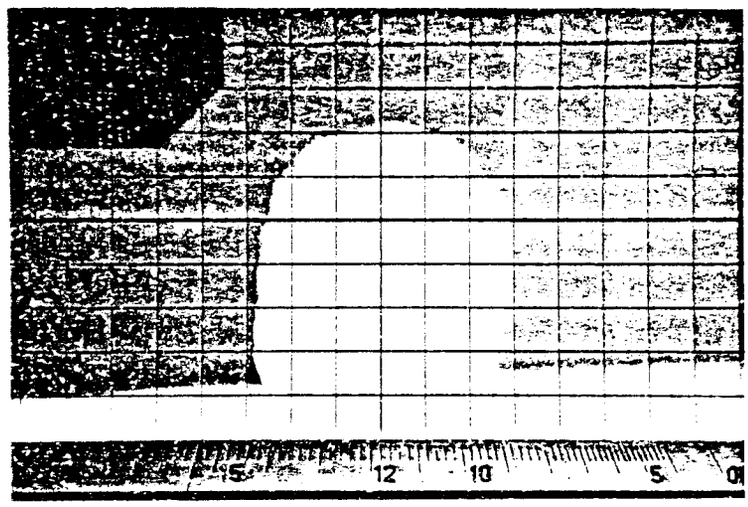


1500ºC

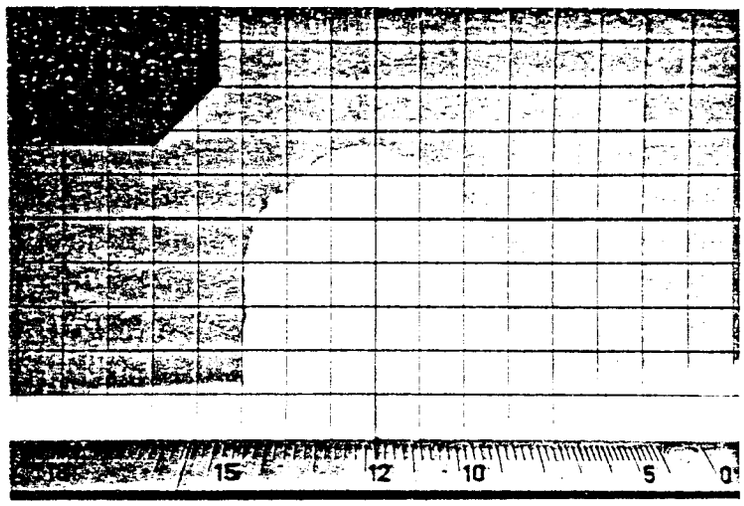
Muestra Mi-G-20

I-B-467

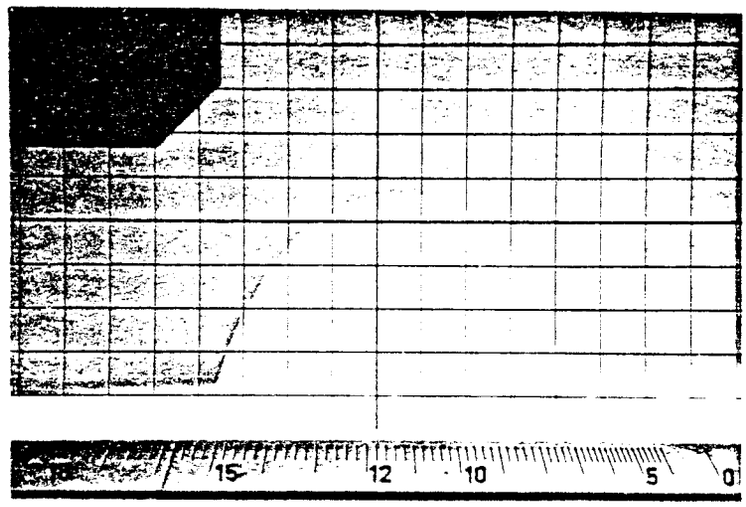
Fig. 16



1540ºC



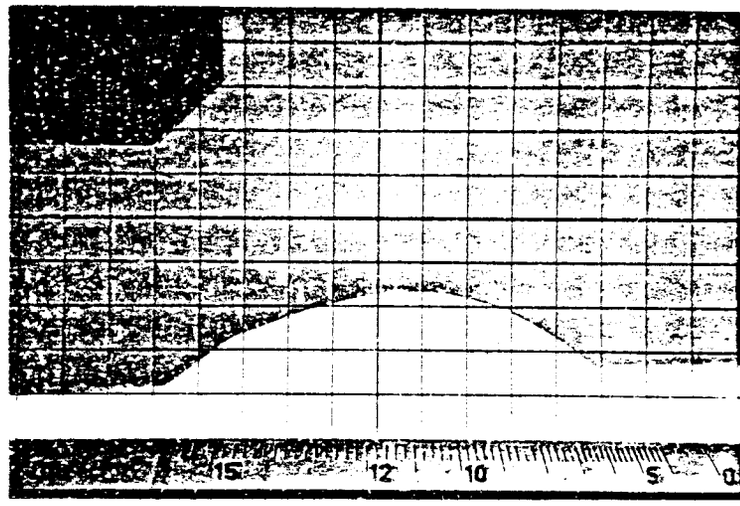
1550ºC



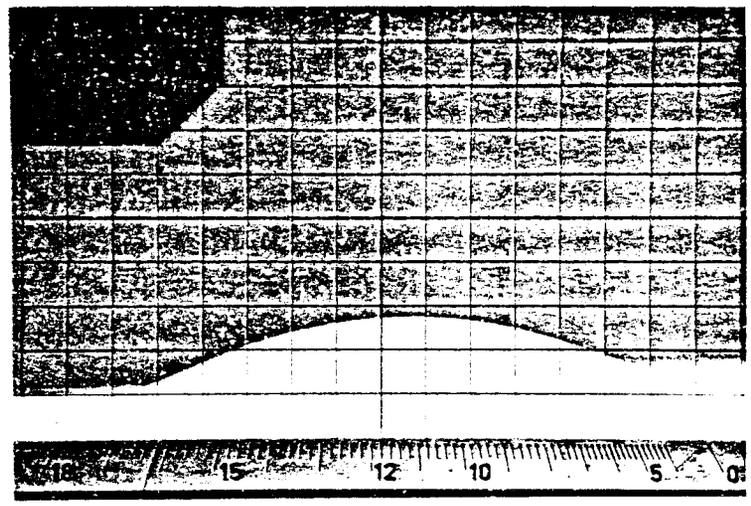
1580ºC

Muestra Mi-G-20 I-B-467

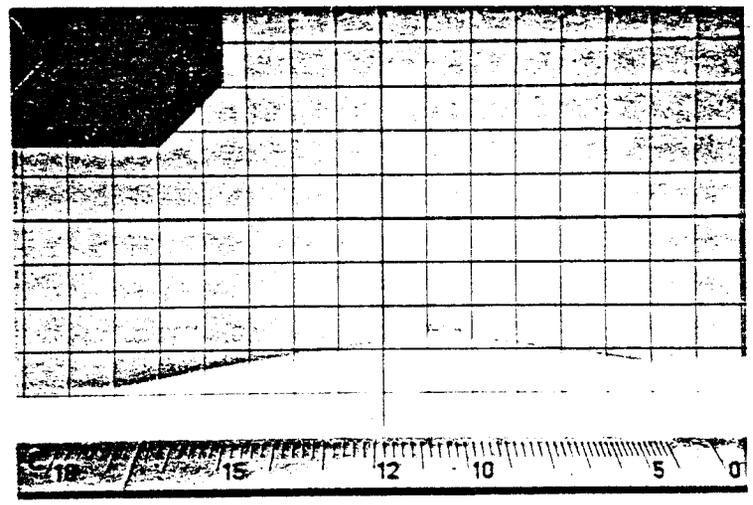
Fig. 16



1.595ºC



1620ºC



1660ºC

H U N O S A

ANALISIS DE MUESTRAS DE ESTERILES

LABORATORIO TRABANQUIN

Mi-G-2

4/8/80

TAMAÑO mm	% PESO
> 80	38,64
80-50	8,81
50-30	10,23
30-12	33,12
< 12	9,20
	100,00

Mi-M-3

> 12	0,83
12- 8	9,04
8- 4	24,02
4 -2	33,65
2-0,5	24,26
< 0,5	8,20
	100,00

Mi-F-2

> 0,5	32,13	
0,5-0,2	49,19	
0,2-0,1	13,79	(hecha con agua)
0,1-0,080	1,70	
< 0,080	3,19	
	100,00	

Mo-G-2

> 80	17,12
80-50	36,35
50-30	10,99
30-12	26,91
< 12	8,63
	100,00

Mo-M-2

> 12	3,21
12 - 8	10,57
8 - 4	21,22
4 - 2	25,84
2-0,5	23,56
< 0,5	15,60
	100,00

Mo-F-1

> 0,5	24,60	
0,5-0,2	37,28	
0,2-0,1	16,16	(hecha con agua)
0,1-0,080	4,24	
< 0,080	17,72	
	100,00	