

中華民國國家標準

CNS

固體燃料之總熱值測定法 (彈卡計法)

及淨熱值之計算

總號 10835

類號 M3154

Method of Test for Gross Calorific Value of Solid Mineral Fuels by The Calorimeter Bomb Method, and Calculation of Net Calorific Value

1. 適用範圍：本標準規定絕熱式、真空絕熱式、定溫式與靜態式等彈卡計於恒定容積（以下簡稱恒容）下測定固體燃料總熱值之方法。

註：由本法所得結果，表示試樣在恒容下燃燒，產物中之水分在卡計之溫度下冷凝成液體時測得之總熱值。實際上燃料係在恒壓（大氣壓）下燃燒，水分並不冷凝，而以蒸氣隨煙道氣逸出，此種狀況下產生之燃燒熱為燃料在恒壓下之淨熱值。恒容下之淨熱值，亦可採用；恒壓下淨熱值及恒容下淨熱值計算公式亦列於本標準中。

2. 單位：

2.1 熱量單位：焦耳 (J)

$$\begin{aligned} 1 \text{ 焦耳 (J)} &= 1 \text{ 牛頓米 (N}\cdot\text{m)} \\ &= 1 \times 10^7 \text{ 爾格 (ergs)} \\ &= 0.238846 \text{ 國際熱量單位 (cal}_{IT}) \end{aligned}$$

$$1 \text{ 國際熱量單位 (cal}_{IT}) = 4.1868 \text{ 焦耳 (J)}$$

$$1 \text{ B. T. U} = 1055.06 \text{ 焦耳 (J)}$$

$$1 \text{ B. T. U}/\text{lb} = 2.326 \text{ 焦耳/克 (J/g)}$$

$$1.8 \text{ B. T. U}/\text{lb} = 1.0 \text{ 卡/克 (cal/g)}$$

2.2 溫度單位：凱氏 (Kelvin) 溫度 (K)

1 凱氏 (K) 溫度間隔相當於 1 攝氏 ($^{\circ}\text{C}$) 溫度間隔。

採用熱化學 25°C 的國際參考溫度作為熱值的參考溫度，因用此溫度對煤炭或焦炭之熱值關聯較小（約 1 焦耳/克·K）

註：本標準中 { } 內之單位係採國際單位 SI 制，供作參考用。

3. 定義：為符合國際性標準要旨，應用下列定義：

3.1 恒容總熱值：當單位質量之固體燃料在氧彈筒中和氧氣燃燒於標準狀況下測得釋放能量單位數。

燃燒後之物質包含氧、二氧化碳、二氧化硫及氮等氣體，及二氧化碳飽和之液態水（與本身蒸氣平衡）和固體灰分等。

3.2 恒容淨熱值：單位質量之燃料在恒容條件下和氧氣燃燒之釋放能量單位數稱之。其殘留物質在 25°C 時包含氧、二氧化碳、氮、水蒸氣和灰分。3.3 恒壓淨熱值：單位質量之燃料在恒壓條件下和氧氣燃燒之釋放能量單位數稱之。其殘留物質在 25°C 時包含氧、二氧化碳、二氧化硫、氮、水蒸氣和灰分。

3.4 系統之有效熱容（或稱水當量）：卡計系統在測定熱量條件下使昇高單位溫度所需之熱量。

4. 方法概要：

4.1 總熱值：已知重量的固體燃料試樣，在標準狀態下置於有氧氣之彈卡計中燃燒。其總熱值由卡計槽內水之上昇溫度和系統之平均有效熱容（水當量）計算而得。並扣除點火線之釋放能量、熱化學之校正熱量及從卡計到外槽水套間之熱量損失。

4.2 淨熱值：燃料之恒容淨熱值和恒壓淨熱值係由分析試樣在恒容條件下測得之總熱值計算而得。恒容淨熱值之計算需要知道分析試樣之水分和氫含量。恒壓淨熱值之計算尚需增加分析試樣之氧含量。

5. 試藥：

5.1 氧氣：具能充分填氧彈筒達 $30.6 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ { 3 MPa } 之壓力，不含可燃性物質之氧氣。（由電解法所製造之氧氣可能含有 4 % 之氫氣故不適用。）

5.2 點火線：直徑在 0.16 至 0.20mm 之鎳鉻線，或直徑 0.06~0.10mm 之白金線及白纖維棉線。

5.3 糊劑：通過 $63 \mu\text{m}$ 試驗篩之熔融矽酸鋁膠泥。適用到 1400°C 且可與水混合。

5.4 氧化鋁：經熔融過之試藥級，通過 $180 \mu\text{m}$ 試驗篩而留在 $106 \mu\text{m}$ 試驗篩上者。

5.5 標準容量分析溶液：

5.5.1 氫氧化鋇：0.1N 溶液。

5.5.2 碳酸鈉：0.1N 溶液。

(共11頁)

公布日期
73年3月14日

經濟部標準檢驗局印行

修訂日期
年 月 日

印行日期94年10月

本標準非經本局同意不得翻印

甲4 (210×297)

5.5.3 氫氧化鈉：0.1N溶液。

5.5.4 鹽酸：0.1N溶液。

5.6 顏色指示劑：

5.6.1 甲基橙—萘胺 FF 混合指示劑：1g/l 溶液。

溶解 0.25g 甲基橙和 0.15g 萘胺 FF (Xylene Cyanol FF) 於 50ml 之 95v/v %乙醇，加水稀釋到 250ml。

5.6.2 酚酞：10g/l 溶液。

溶解 2.5g 酚酞於 250ml 之 95v/v %乙醇中。

5.7 熱化學標準用苯甲酸：經國家試驗機構確認者。

苯甲酸應在相同於確認條件下使用，除作粒劑外不可作乾燥及其他任何處理。

在確認條件下，檢定書（或證明書）上所示之苯甲酸燃燒熱可用以計算卡計有效熱容（水當量）。

6. 裝置：

6.1 氧彈筒：能安全抵抗由燃燒產生之壓力。設計上必須能使所有液狀產物完全回收，結構材料必須對燃燒煤炭或焦炭產生之酸具有抗腐蝕性者。

備註：氧彈筒之配件必須定期檢查其腐蝕和磨損，需特別注意主關閉螺紋之情況。

6.2 卡計：金屬製具高度磨光之外殼，真空絕熱式以玻璃真空瓶能保持足夠之水，於水被攪拌時，可完全覆蓋彈體之上平面。

6.3 攪拌器：能恒速轉動，其攪拌器軸須有一段非導熱性者置於外槽水套之蓋子下以減少熱傳導或由系統中傳導出。

備註：對等溫或靜態彈卡計，其攪拌速率必須確實，在以苯甲酸測定水當量時其主週期的時間長度最好不超過 10 分鐘。

6.4 外槽水套：分別有絕熱、等溫或靜態型式，而卡計槽與水套間約有 10mm 之空隙。或以真空瓶分離。絕熱式之外槽水套，須裝有電極或浸入式加熱器，於卡計點火後能夠供應足夠速率之能量，來維持水套與卡計槽之水溫相差在 0.1K 溫度以內，並且以 25°C 平衡時，卡計槽之溫度變動不得超過 0.0005K/分。

等溫式外槽水套須設有保持溫度恒定在 $\pm 0.1K$ 之裝置。

靜態式外槽水套其熱容量必須夠大，使裏面的水溫度變化限定在下列範圍內。從點火到後期終點或 15 分鐘週期，不論那一方較大，其冷卻常數為 0.0020 時（見第 9.2 節）外槽水套內之上昇溫度必須小於 0.16K。如冷卻常數為 0.0030 時，外槽水套內之上昇溫度必須小於 0.11K。

備註：對設有絕緣之金屬外槽水套，至少須有 12.5 l 容量的圍繞空間即可符合上述條件。

6.5 溫度測量儀：能夠指示其校正過之溫度達到 0.002K 之精確度，因此在 2 至 3 K 溫度間隔測定時，精確度可至 0.004K。必須以國家檢驗機構認可之標準來作校正；在使用之溫度範圍內，或水銀溫度計上所有刻度，其溫度間隔不可大於 0.5K。下列型式溫度計可以適用：

(a) 電阻式溫度計：包括白金電阻、電阻橋及檢流器。

(b) 水銀玻璃溫度計。

為求精確讀取溫度需用五倍的放大鏡來觀察。

溫度計頂端設置機械振動器，於讀取溫度前振動 10 秒鐘，以避免水銀黏住水銀柱。若有不便可用人工代替，例如用鉛筆輕敲。

6.6 燃燒皿：使用石英、鎳鉻或白金燃燒皿。

6.6.1 測定煤炭時，燃燒皿直徑約 25mm，平度，深度不超過 20mm。石英燃燒皿厚度約 1.5mm，金屬燃燒皿之厚度約 0.5mm。厚度約 0.25mm 之鎳鉻製淺薄燃燒皿可用在高灰分煤之測定，以減少不完全燃燒之任何誤差。

6.6.2 測定焦炭時，使用上述之鎳鉻燃燒皿。須用融熔過矽酸鋁膠泥糊裏襯（見第 5.3 節），經 50 到 60°C 乾燥處理，過量膠泥則刮棄，留置 1.5mm 厚度之平滑裏襯，然後於 1000°C 煨燒 2 小時。使用前以 0.3g 之氧化鋁（見第 5.4 節）舖在燃燒皿底，並用金屬棒平坦的一端壓緊。

6.6.3 測定苯甲酸時，使用在煤炭之任何種燃燒皿均可適用。如發現有未燃燒之煤煙灰斑點，則改用小型鎳鉻燃燒皿，例如厚度 0.25mm，直徑 15mm，深度 7mm 之燃燒皿。

6.7 點火電路：電源自可變變壓器供應 6 到 12 伏特之交流電，或自電池供應之直流電。並附裝一組電流計或電路指示燈，以指示電流之流通。

點火開關為附有彈簧裝置之常態斷路型者。

注意：點火電路不可裝置在卡計上。

6.8 補助壓力設備：

6.8.1 壓力調節器：控制充填氧彈筒之氧氣。

- 6.8.2 壓力表 (0 至 51kgf/cm²) {0 至 5 MPa} : 指示氧彈筒之壓力。
- 6.8.3 安全閥: 裝設在充填線上, 作 35.7kgf/cm²{3.5MPa} 之操作, 以避免氧彈筒過度充填。
注意: 高壓氧氣設備須遠離油或油脂, 不可以含碳氫氣流來試驗或校正壓力表。
- 6.9 計時器 (馬表): 固定在最方便地點並且能指示分、秒者。且有效的連接有聲信號裝置於每分鐘間隔之前即發出 10 秒聲音。
7. 試 樣: 測定熱值用煤炭及焦炭試樣, 必須研磨至通過 200 μ m 孔徑之試驗篩, 且須鋪成薄層曝露於試驗室內之大氣中, 使其於最短時間內水分含量幾乎達到平衡為止。而試樣於測定前宜以機械等方法充分混合。重複測定用之試樣須同時稱取, 試樣之水分也須在測定熱值時同時測得, 以作適當之校正。
8. 步 驟:
- 8.1 絕熱式卡計之操作:
- 8.1.1 稱燃燒皿 (第 6.6 節者), 準確至 0.1mg, 並裝入足夠使水溫升高 2 至 3 K 溫度範圍之試樣 (見第 8.3 節後註 1), 精稱燃燒皿及試樣重量, 置於氧彈筒蓋下之燃燒皿座上。氧彈筒點火用電極之兩端間, 連接一條點火線, 並將線接觸試樣。
- 8.1.2 注入 5 ml 蒸餾水至氧彈筒中, 依序組合後, 慢慢充填氧氣至 30.6kgf/cm² {3 MPa} 之壓力, 勿須置換原來空氣。若氧彈筒不小心充填氧氣壓力超過 33.7kgf/cm²{3.3MPa} 時應放棄本次試驗, 而重試一次。
- 8.1.3 在卡計槽中注入足夠水量, 使能蓋住氧氣彈筒頂端水平面, 其水量應與測定苯甲酸之平均有效熱容之水量相同, 精確度至 1 g。(見附錄 A)。將卡計槽移入外槽水套內, 再將氧彈筒置入卡計槽中, 檢視氧彈筒是否氣密。如氧彈筒有漏氣現象, 應停止試驗, 找出原因至不漏氣後, 再重新開始。
- 8.1.4 將卡計之攪拌器、點火導線及卡計蓋等裝妥後開啓電源, 以恆速攪拌, 此預測間隔不超過 10 分鐘 (見附錄 A-4 項)。選擇電橋電流之調節, 使測定槽最後溫度變動降到最小。
- 8.1.5 經 10 分鐘後, 輕敲溫度計, 並讀取溫度至 0.001K (點火溫度 t_0)。開始點火, 開關時間僅須使點火線點燃即可。
注意: 點火時及其後 20 秒內, 不可將身體任何部位靠近卡計。
- 8.1.6 預測間隔後, 由測定系統熱容之情況決定。(見附錄 A)。再輕敲溫度計, 並讀取溫度至 0.001K (終點溫度 t_n)。試驗者當使用放大鏡讀取水銀溫度計時應小心避免視差。
- 8.1.7 從卡計槽取出氧彈筒, 釋放壓力後予以鬆開, 檢視彈體內部, 如有任何未燃之試樣或煤煙灰斑點即須放棄此次試驗。當測定某些不反應之焦炭時, 彈體內殘留物經常含有可查出之未燃試樣。可由計算未燃碳量來校正此持久不完全燃燒之試樣。其估計方法在 8.3 節之註 3 中加以敘述。
- 8.1.8 將彈體內之各種成分, 以蒸餾水洗入燒杯中。並以蒸餾水洗滌氧彈筒蓋及燃燒皿, 將洗液併入燒杯中。稀釋至約 100ml, 煮沸逐出二氧化碳後, 於保持熱的狀態下, 用氫氧化鋇溶液 (第 5.5.1 節) 滴定, 以酚酞溶液 (第 5.6.2 節) 作指示劑。加碳酸鈉溶液 (第 5.5.2 節) 20ml, 過濾此溫熱溶液, 其沉澱物以溫水清洗, 濾液冷卻後, 以甲基橙-萘苯胺 FF (第 5.6.1 節) 作指示劑, 以鹽酸溶液 (第 5.5.4 節) 滴定之, 可忽視酚酞顏色變化。(如煤之硫分及硝酸之校正量已知時 [見 8.3 節後註 4], 可省略本滴定操作。)
- 8.2 真空絕熱式卡計之操作:
- 8.2.1 稱燃燒皿 (第 6.6 節者), 準確至 0.1mg, 並裝入足夠升高 2 至 3 K 溫度範圍之試樣 (見第 8.3 節後註 1), 精稱燃燒皿及試樣重量, 置於氧彈筒蓋下之燃燒皿座上。氧彈筒點火用電極之兩端間, 連接一條點火線, 並將線接觸試樣。
- 8.2.2 注入 5 ml 蒸餾水至氧彈筒中, 依序組合後, 慢慢充填氧氣至 40kgf/cm² {3.92MPa} 之壓力, 勿須置換原來空氣。若氧彈筒不小心充填氧氣壓力超過 44.9kgf/cm²{4.4MPa} 時應放棄本次試驗, 而重試一次。
- 8.2.3 在卡計槽中注入足夠水量, 使能蓋住氧彈筒頂端水平面, 其水量應與測定苯甲酸之平均有效熱容之水量相同, 至 1 g 精度。(見附錄 A) 再將氧彈筒置入卡計槽中, 檢視氧彈筒是否氣密。如氧彈筒有漏氣現象, 應停止試驗, 消除原因後, 再重新開始。
- 8.2.4 將卡計之攪拌器、點火導線及卡計蓋等裝妥後開啓電源, 以恆速攪拌, 此預測間隔不超過 10 分鐘 (見附錄 A-4 項)。選擇卡計槽內溫度, 至最後溫度變化最小時, 放置電橋電路。
- 8.2.5 經 10 分鐘後, 輕敲溫度計, 並讀取溫度至 0.001K (點火溫度 t_0)。開始點火, 開關時間僅須使點火線點燃即可。
注意: 點火時, 不可將身體任何部分靠近卡計, 即使是 20 秒之後。
- 8.2.6 預測後間隔, 由測定系統熱容之情況決定 (見附錄 A)。再輕敲溫度計, 並讀取溫度計至 0.001K (終點溫度 t_n)。試驗者當使用放大鏡讀取水銀溫度計時應小心避免視差。
- 8.2.7 從卡計槽取出氧彈筒, 釋放壓力後予以鬆開, 檢視彈體內部, 如有任何未燃之試樣或煤煙灰斑點即