



中华人民共和国国家标准

GB/T 213—2008
代替 GB/T 213—2003, GB/T 18856.6—2002

煤的发热量测定方法

Determination of calorific value of coal

(ISO 1928:1995, Solid mineral fuels—Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value, MOD)

2008-07-29 发布

2009-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	2
5 试验室条件	2
6 试剂和材料	2
7 仪器设备	3
8 测定步骤	5
9 测定结果的计算	7
10 热容量和仪器常数标定	10
11 结果的表述	12
12 方法的精密度	12
13 低位发热量的计算	12
14 各种不同基的煤的发热量换算	13
15 试验报告	14
附录 A (资料性附录) 本标准章条编号与 ISO 1928:1995 章条编号对照	15
附录 B (资料性附录) 本标准与 ISO 1928:1995 的技术性差异及其原因	16
附录 C (资料性附录) 氢氧化钡滴定法测定弹筒硫	17
附录 D (资料性附录) 计算举例	18
附录 E (规范性附录) 一元线性回归和标准差计算方法	21

前 言

本标准修改采用 ISO 1928:1995《固体矿物燃料——氧弹量热法高位发热量的测定和低位发热量的计算》(英文版)。

本标准根据 ISO 1928:1995(英文版)重新起草。在附录 A 中列出了本标准章条编号与 ISO 1928:1995 章条编号的对照一览表。

考虑到我国国情,在采用 ISO 1928:1995 时,本标准做了一些修改。有关技术性差异已编入正文中并在它们所涉及的条款的页边空白处用垂直单线标识。在附录 B 中给出了这些技术性差异及其原因的一览表以供参考。

本标准代替 GB/T 213—2003《煤的发热量测定方法》,并将 GB/T 18856.6—2002《水煤浆质量试验方法 第 6 部分:水煤浆发热量测定方法》的内容纳入本标准。

本标准与 GB/T 213—2003 相比,主要变化如下:

- 增加了引言;
- 增加了适用于水煤浆(本版的第 1 章);
- 增加了称取水煤浆试样的内容(本版的 8.2.2);
- 增加了无法观测主期内筒温度下降时的终点判断方法(本版的 8.2.8);
- 增加了称取水煤浆试样时恒容和恒压低位发热量计算公式(本版的 13.1 和 13.2);
- 增加了对恒容和恒压低位发热量计算公式中常数项的解释(本版的公式 13 和公式 15);
- 增加了两个附录(本版的附录 A 和附录 B);
- 进行了适当的文字修改。

本标准的附录 E 为规范性附录,附录 A、附录 B、附录 C 和附录 D 为资料性附录。

本标准由中国煤炭工业协会提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:煤炭科学研究总院煤炭分析实验室。

本标准主要起草人:李英华、皮中原。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB 213—1963、GB 213—1974、GB 213—1979、GB 213—1987、GB/T 213—1996、GB/T 213—2003;
- GB/T 18856.6—2002。

引 言

本标准规定了在用标准苯甲酸标定过的氧弹热量计中进行固体矿物燃料和水煤浆试样的恒容高位发热量的测定方法。

用本方法得到的结果是分析试样的恒容高位发热量,燃烧产物中所有的水均为液态水。实际应用中,燃料是在恒压(大气压)状态下燃烧,水未冷凝而是作为水蒸气随烟道气排放。在这些条件下,有效燃烧热是恒压低位发热量。有时也用恒容低位发热量。本标准给出了两种低位发热量的计算公式。

煤的发热量测定方法

1 范围

本标准规定了用氧弹量热法测定煤的高位发热量的原理、试验条件、试剂和材料、仪器设备、测定步骤、测定结果的计算、热容量、仪器常数标定和方法精密度等,以及低位发热量的计算方法。

本标准适用于泥炭、褐煤、烟煤、无烟煤、焦炭、碳质页岩等固体矿物燃料及水煤浆。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 211 煤中全水分的测定方法(GB/T 211—2007, ISO 589: 2003, NEQ)

GB/T 212 煤的工业分析方法(GB/T 212—2008, ISO 11722:1999, ISO 1171:1997, ISO 562:1998, NEQ)

GB/T 214 煤中全硫的测定方法(GB/T 214—2007, ISO 334:1992, ISO 351: 1996, NEQ)

GB/T 476 煤中碳和氢的测定方法(GB/T 476—2008, ISO 625:1996, Solid mineral fuels—Determination of carbon and hydrogen—Liebig method, MOD)

GB/T 483 煤炭分析试验方法一般规定(GB/T 483—2007, ISO 1213-2:1992 Solid mineral fuels—Vocabulary—Part 2: Terms relating to sampling, testing and analysis, NEQ)

GB/T 19227 煤中氮的测定方法(GB/T 19227—2008, ISO 333: 1996, Coal—Determination of nitrogen—Semi-micro Kjeldahl method, ISO/TS 11725: 2002, Solid mineral fuels—Determination of nitrogen—Semi-micro gasification, MOD)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

热量单位 heat unit

热量的单位为焦耳(J)。

焦耳(J)是1牛顿(N)的力使其作用点在力的方向上移动1 m所作的功。

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$$

发热量测定结果以兆焦每千克(MJ/kg)或焦耳每克(J/g)表示。

3.2

弹筒发热量 bomb calorific value

单位质量的试样在充有过量氧气的氧弹内燃烧,其燃烧后的物质组成为氧气、氮气、二氧化碳、硝酸和硫酸、液态水以及固态灰时放出的热量。

注:任何物质(包括煤)的燃烧热,随燃烧产物的最终温度而改变,温度越高,燃烧热越低。因此,一个严密的发热量定义,应对燃烧产物的最终温度(参比温度)有所规定(ISO 1928规定的参比温度为25℃)。但在实际发热量测定时,由于具体条件的限制,把燃烧产物的最终温度限定在一个特定的温度或一个很窄的范围内都是不现实的。温度每升高1 K,煤和苯甲酸的燃烧热约降低(0.4~1.3)J/g。当按规定在相近的温度下标定热容量和测定发热量时,温度对燃烧热的影响可近于完全抵消,而无需加以考虑。

3.3

恒容高位发热量 gross calorific value at constant volume

单位质量的试样在充有过量氧气的氧弹内燃烧,其燃烧后的物质组成为氧气、氮气、二氧化碳、二氧化硫、液态水以及固态灰时放出的热量。

恒容高位发热量即由弹筒发热量减去硝酸形成热和硫酸校正热后得到的发热量。

3.4

恒容低位发热量 net calorific value at constant volume

单位质量的试样在恒容条件下,在过量氧气中燃烧,其燃烧后的物质组成为氧气、氮气、二氧化碳、二氧化硫、气态水(假定压力为 0.1 MPa)以及固态灰时放出的热量。

恒容低位发热量即由恒容高位发热量减去水(煤中原有的水和煤中氢燃烧生成的水)的气化热后得到的发热量。

3.5

恒压低位发热量 net calorific value at constant pressure

单位质量的试样在恒压条件下,在过量氧气中燃烧,其燃烧后的物质组成为氧气、氮气、二氧化碳、二氧化硫、气态水(假定压力为 0.1 MPa)以及固态灰时放出的热量。

3.6

热量计的有效热容量 effective heat capacity of the calorimeter

量热系统产生单位温升所需的热量(简称热容量)。通常以焦耳每开尔文(J/K)表示。

4 原理

4.1 高位发热量

煤的发热量在氧弹热量计中进行测定。一定量的分析试样在氧弹热量计中,在充有过量氧气的氧弹内燃烧,热量计的热容量通过在相近条件下燃烧一定量的基准量热物苯甲酸来确定,根据试样燃烧前后量热系统产生的温升,并对点火热等附加热进行校正后即可求得试样的弹筒发热量。

从弹筒发热量中扣除硝酸形成热和硫酸校正热(氧弹反应中形成的水合硫酸与气态二氧化硫的形成热之差)即得高位发热量。

4.2 低位发热量

煤的恒容低位发热量和恒压低位发热量可以通过分析试样的高位发热量计算。计算恒容低位发热量需要知道煤样中水分和氢的含量。原则上计算恒压低位发热量还需知道煤样中氧和氮的含量。

5 试验室条件

进行发热量测定的试验室应满足以下条件:

- 进行发热量测定的试验室,应为单独房间,不应在同一房间内同时进行其他试验项目;
- 室温应保持相对稳定,每次测定室温变化不应超过 1℃,室温以在(15~30)℃范围为宜;
- 室内应无强烈的空气对流,因此不应有强烈的热源、冷源和风扇等,试验过程中应避免开启门窗;
- 试验室最好朝北,以避免阳光照射,否则热量计应放在不受阳光直射的地方。

6 试剂和材料

6.1 氧气:至少 99.5%纯度,不含可燃成分,不允许使用电解氧;压力足以使氧弹充氧至 3.0 MPa。

6.2 氢氧化钠标准溶液: $c(\text{NaOH})\approx 0.1\text{ mol/L}$ 。

称取优级纯氢氧化钠 4 g,溶解于 1 000 mL 经煮沸冷却后的水中,混合均匀,装入塑料瓶或塑料筒内,拧紧盖子。然后用优级纯苯二甲酸氢钾(GB/T 1257)进行标定。

6.3 甲基红指示剂:2 g/L。

称取 0.2 g 甲基红,溶解在 100 mL 水中。

6.4 苯甲酸:基准量热物质,二等或二等以上,其标准热值经权威计量机构确定或可以明确溯源到权威计量机构。

6.5 点火丝:直径 0.1 mm 左右的铂、铜、镍丝或其他已知热值的金属丝或棉线,如使用棉线,则应选用粗细均匀,不涂蜡的白棉线。各种点火丝点火时放出的热量如下:

铁 丝:6 700 J/g;

镍铬丝:6 000 J/g;

铜 丝:2 500 J/g;

棉 线:17 500 J/g。

6.6 点火导线:直径 0.3 mm 左右的镍铬丝。

6.7 酸洗石棉绒:使用前在 800 °C 下灼烧 30 min。

6.8 擦镜纸:使用前先测出燃烧热:抽取(3~4)张纸,团紧,称准质量,放入燃烧皿中,然后按常规方法测定发热量。取三次结果的平均值作为擦镜纸热值。

7 仪器设备

7.1 热量计

7.1.1 总则

热量计是由燃烧氧弹、内筒、外筒、搅拌器、水、温度传感器、试样点火装置、温度测量和控制系统构成。

通常热量计有两种,恒温式和绝热式,它们的量热系统被包围在充满水的双层夹套(外筒)中,它们的差别只在于外筒的控温方式不同,其余部分无明显区别。

无水热量计的内筒、搅拌器和水被一个金属块代替。氧弹为双层金属构成,其中嵌有温度传感器,氧弹本身组成了量热系统。

自动氧弹热量计原则上应按照本标准第 7 章和第 8 章中的原理和规定设计和构造,并按照第 9 章的规定计算分析试样的弹筒发热量和恒容高位发热量。发热量的结果应以焦耳每克(J/g)或兆焦每千克(MJ/kg)单位报出。

自动氧弹热量计在每次试验中应以打印或其他方式记录并给出详细的信息,如观测温升,冷却校正(恒温式)、有效热容量、样品质量和样品编号、点火热和其他附加热等;以使操作人员可以对由此进行的所有计算都能进行人工验证,所用的计算公式应在仪器操作说明书中给出。计算中用到的附加热应清楚地确定,所用的点火热,副反应热的校正应该明确说明。

本标准也允许使用其他非经典原理的氧弹热量计,只要它们的标定条件,标定试验和发热量测定时条件的相似性,试样质量与氧弹的容积之比、充氧压力、氧弹中加水量、以及测定的精密度和准确度等都符合本标准的基本要求。

热量计的精密度和准确度要求为,测试精密度:5 次苯甲酸重复测定结果的相对标准差不大于 0.20%;准确度:标准煤样测试结果与标准值之差都在不确定度范围内;或者用苯甲酸作为样品进行 5 次发热量测定,其平均值与标准热值之差不超过 50 J/g。计算中除燃烧不完全的结果外,所有的测试结果不应随意舍弃。

7.1.2 氧弹

由耐热、耐腐蚀的镍铬或镍铬钼合金钢制成,需要具备三个主要性能:

- a) 不受燃烧过程中出现的高温和腐蚀性产物的影响而产生热效应;
- b) 能承受充氧压力和燃烧过程中产生的瞬时高压;
- c) 试验过程中能保持完全气密。

弹筒容积为(250~350)mL,弹头上应装有供充氧和排气的阀门以及点火电源的接线电极。

新氧弹和新换部件(弹筒、弹头、连接环)的氧弹应经 20.0 MPa 的水压试验,证明无问题后方可使用。此外,应经常注意观察与氧弹强度有关的结构,如弹筒和连接环的螺纹、进气阀、出气阀和电极与弹头的连接处等,如发现显著磨损或松动,应进行修理,并经水压试验合格后再用。

氧弹还应定期进行水压试验,每次水压试验后,氧弹的使用时间一般不应超过 2 年。

当使用多个设计制作相同的氧弹时,每一个氧弹都应作为一个完整的单元使用。氧弹部件的交换使用可能导致发生严重的事故。

7.1.3 内筒

用紫铜、黄铜或不锈钢制成,断面可为椭圆形、菱形或其他适当形状。筒内装水通常为 2 000 mL~3 000 mL,以能浸没氧弹(进、出气阀和电极除外)为准。

内筒外面应高度抛光,以减少与外筒间的辐射作用。

7.1.4 外筒

为金属制成的双壁容器,并有上盖。外壁为圆形,内壁形状则依内筒的形状而定;外筒应完全包围内筒,内外筒间应有(10~12)mm 的间距,外筒底部有绝缘支架,以便放置内筒。

恒温式外筒和绝热式外筒的控温方式不同,应分别满足以下要求:

- a) 恒温式外筒:恒温式热量计配置恒温式外筒。自动控温的外筒在整个试验过程中,外筒水温变化应控制在 ± 0.1 K 之内;非自动控温式外筒—静态式外筒,盛满水后其热容量应不小于热量计热容量的 5 倍(通常 12.5 L 的水量可以满足外筒恒温的要求),以便试验过程中保持外筒温度基本恒定。外筒的热容量应该是:当冷却常数约为 0.0020 min^{-1} 时,从试样点火到末期结束时的外筒温度变化小于 0.16 K;当冷却常数约为 0.0030 min^{-1} 时,此温度变化应小于 0.11 K。外筒外面可加绝热保护层,以减少室温波动的影响。用于外筒的温度计应有 0.1 K 的最小分度值。
- b) 绝热式外筒:绝热式热量计配置绝热式外筒。外筒中水量应较少,最好装有浸没式加热装置,当样品点燃后能迅速提供足够的热量以维持外筒水温与内筒水温相差在 0.1 K 之内。通过自动控温装置,外筒水温能紧密跟踪内筒的温度。外筒的水还应在特制的双层盖中循环。

自动控温装置的灵敏度应能达到使点火前和终点后内筒温度保持稳定(5 min 内温度变化平均不超过 0.0005 K/min);在一次试验的升温过程中,内外筒间热交换量应不超过 20 J。

7.1.5 搅拌器

螺旋桨式或其他形式。转速(400~600)r/min 为宜,并应保持恒定。搅拌器轴杆应有较低的热传导或与外界采用有效的隔热措施,以尽量减少量热系统与外界的热交换。搅拌器的搅拌效率应能使热容量标定中由点火到终点的时间不超过 10 min,同时又要避免产生过多的搅拌热(当内、外筒温度和室温一致时,连续搅拌 10 min 所产生的热量不应超过 120 J)。

7.1.6 量热温度计

用于内筒温度测量的量热温度计至少应有 0.001 K 的分辨率,以便能以 0.002 K 或更好的分辨率测定 2 K 到 3 K 的温升;它代表的绝对温度应能达到近 0.1 K。量热温度计在它测量的每个温度变化范围内应是线性的或线性化的。它们均应经过计量部门的检定,证明已达到上述要求。

有以下两种类型的温度计可用于此目的:

a) 玻璃水银温度计

常用的玻璃水银温度计有两种:一种是固定测温范围的精密温度计;一种是可变测温范围的贝克曼温度计。两者的最小分度值应为 0.01 K。使用时应根据计量机关检定证书中的修正值做必要的校正。两种温度计都应进行温度校正(贝克曼温度计称为孔径校正),贝克曼温度计除这个修正值外还有一个称为“平均分度值”的修正值。

为了满足所需要的分辨率,需要使用 5 倍的放大镜来读取温度,为防止水银柱在玻璃上的粘滞,通

常需要一个机械振荡器来敲击温度计。如果没有机械振荡器,在读取温度前应人工敲击温度计。

b) 数字显示温度计

数字显示温度计可代替传统的玻璃水银温度计,这些温度计是由诸如铂电阻、热敏电阻以及石英晶体共振器等配备合适的电桥,零点控制器、频率计数器或其他电子设备构成,它们应能提供符合要求的分辨率,这些温度计的短期重复性不应超过 0.001 K,6 个月内的长期漂移不应超过 0.05 K,线性温度传感器在发热量测定中引起的偏倚比非线性温度传感器的小。

7.2 附属设备

7.2.1 燃烧皿

铂制品最理想,一般可用镍铬钢制品。规格可采用高(17~18)mm、底部直径(19~20)mm、上部直径(25~26)mm,厚 0.5 mm。其他合金钢或石英制的燃烧皿也可使用,但以能保证试样燃烧完全而本身又不受腐蚀和产生热效应为原则。

7.2.2 压力表和氧气导管

压力表由两个表头组成:一个指示氧气瓶中的压力,一个指示充氧时氧弹内的压力。表头上应装有减压阀和保险阀。压力表每 2 年应经计量部门检定一次,以保证指示正确和操作安全。

压力表通过内径(1~2)mm 的无缝铜管与氧弹连接,或通过高强度尼龙管与充氧装置连接,以便导入氧气。

压力表和各连接部分禁止与油脂接触或使用润滑油。如不慎沾污,应依次用苯和酒精清洗,并待风干后再用。

7.2.3 点火装置

点火采用(12~24)V 的电源,可由 220 V 交流电源经变压器供给。线路中应串接一个调节电压的变阻器和一个指示点火情况的指示灯或电流计。

点火电压应预先试验确定。方法:接好点火丝,在空气中通电试验。在熔断式点火的情况下,调节电压使点火丝在(1~2)s 内达到亮红;在非熔断式点火的情况下,调节电压使点火线在(4~5)s 内达到暗红。

在非熔断式点火的情况下如采用棉线点火,则在遮火罩以上的两电极柱间连接一段直径约 0.3 mm 的镍铬丝(6.6),丝的中部预先绕成螺旋数圈,以便发热集中。通电,准确测出电压、电流和通电时间,以便计算电能产生的热量。

7.2.4 压饼机

螺旋式、杠杆式或其他形式压饼机。能压制直径 10 mm 的煤饼或苯甲酸饼。模具及压杆应用硬质钢制成,表面光洁,易于擦拭。

7.2.5 秒表或其他指示 10 s 的计时器。

7.3 天平

7.3.1 分析天平:感量 0.1 mg。

7.3.2 工业天平:载量(4~5)kg,感量 0.5 g。

8 测定步骤

8.1 概述

发热量的测定由两个独立的试验组成,即在规定的条件下基准量热物质的燃烧试验(热容量标定)和试样的燃烧试验。为了消除未受控制的热交换引起的系统误差,要求两种试验的条件尽量相近。

试验包括定量进行燃烧反应到定义的产物和测量整个燃烧过程引起的温度变化。

试验过程分为初期、主期(燃烧反应期)和末期。对于绝热式热量计,初期和末期是为了确定开始点火的温度和终点温度;对于恒温式热量计,初期和末期的作用是确定热量计的热交换特性,以便在燃烧反应主期内对热量计内筒与外筒间的热交换进行正确的校正。初期和末期的时间应足够长。

8.2 恒温式热量计法

8.2.1 按使用说明书安装调节热量计。

8.2.2 在燃烧皿中称取粒度小于 0.2 mm 的空气干燥煤样或水煤浆干燥试样(0.9~1.1)g,称准到 0.000 2 g。

燃烧时易于飞溅的试样,可用已知质量的擦镜纸(6.8)包紧后再进行测试,或先在压饼机中压饼并切成粒度约为(2~4)mm 的小块使用。不易燃烧完全的试样,可用石棉绒(6.7)做衬垫(先在皿底铺上一层石棉绒,然后以手压实)。石英燃烧皿不需任何衬垫。如加衬垫仍燃烧不完全,可提高充氧压力至 3.2 MPa,或用已知质量和热值的擦镜纸包裹称好的试样并用手压紧,然后放入燃烧皿中。

需快速测定水煤浆的发热量时,也可称取水煤浆试样。称样前搅拌水煤浆试样,使其无软硬沉淀成均一状态。将已知质量的擦镜纸(6.8)双层折叠垫于燃烧皿中,快速称取水煤浆试样(1.5~1.8)g,称准至 0.000 4 g,迅速将试样包裹好后,将燃烧皿放在坩锅架上。立即进行试验。

8.2.3 在熔断式点火的情况下,取一段已知质量的点火丝,把两端分别接在氧弹的两个电极柱上,弯曲点火丝接近试样,注意与试样保持良好接触或保持微小的距离(对易飞溅和易燃的煤);并注意勿使点火丝接触燃烧皿,以免形成短路而导致点火失败,甚至烧毁燃烧皿。同时还应注意防止两电极间以及燃烧皿与另一电极之间的短路。

在非熔断式点火的情况下,当用棉线点火时,把已知质量的棉线的一端固定在已连接到两电极柱上的点火导线上(最好夹紧在点火导线的螺旋中),另一端搭接在试样上,根据试样点火的难易,调节搭接的程度。对于易飞溅的煤样,应保持微小的距离。

往氧弹中加入 10 mL 蒸馏水。小心拧紧氧弹盖,注意避免燃烧皿和点火丝的位置因受震动而改变,往氧弹中缓缓充入氧气,直至压力到(2.8~3.0)MPa,达到压力后的持续充氧时间不得少于 15 s;如果不小心充氧压力超过 3.2 MPa,停止试验,放掉氧气后,重新充氧至 3.2 MPa 以下。当钢瓶中氧气压力降到 5.0 MPa 以下时,充氧时间应酌量延长,压力降到 4.0 MPa 以下时,应更换新的钢瓶氧气。

8.2.4 往内筒中加入足够的蒸馏水,使氧弹盖的顶面(不包括突出的进、出气阀和电极)淹没在水面下(10~20)mm。内筒水量应在所有试验中保持相同,相差不超过 0.5 g。

水量最好用称量法测定。如用容量法,则需对温度变化进行补正。注意恰当调节内筒水温,使终点时内筒比外筒温度高 1 K 左右,以使终点时内筒温度出现明显下降。外筒温度应尽量接近室温,相差不超过 1.5 K。

8.2.5 把氧弹放入装好水的内筒中,如氧弹中无气泡漏出,则表明气密性良好,即可把内筒放在热量计中的绝缘架上;如有气泡出现,则表明漏气,应找出原因,加以纠正,重新充氧。然后接上点火电极插头,装上搅拌器和量热温度计,并盖上热量计的盖子。温度计的水银球(或温度传感器)对准氧弹主体(进、出气阀和电极除外)的中部,温度计和搅拌器均不得接触氧弹和内筒。靠近量热温度计的露出水银柱的部位(使用玻璃水银温度计时),应另悬一支普通温度计,用以测定露出柱的温度。

8.2.6 开动搅拌器,5 min 后开始计时,读取内筒温度(t_0)后立即通电点火。随后记下外筒温度(t_1)和露出柱温度(t_2)。外筒温度至少读到 0.05 K,内筒温度借助放大镜读到 0.001 K。读取温度时,视线、放大镜中线和露出柱顶端应位于同一水平上,以避免视差对读数的影响。每次读数前,应开动振荡器振动(3~5)s。

8.2.7 观察内筒温度(注意:点火后 20 s 内不要把身体的任何部位伸到热量计上方)。如在 30 s 内温度急剧上升,则表明点火成功。当用式(4)计算冷却校正时,点火后 1'40"时读取一次内筒温度($t_{1'40"}$),接近终点时,开始按 1 min 间隔读取内筒温度;当用式(5)计算冷却校正时,点火后按 1 min 间隔读取内筒温度直至终点。点火后最初几分钟内,温度急剧上升,读温精确到 0.01 K 即可,但只要有可能,读温应精确到 0.001 K。

8.2.8 以第一个下降温度作为终点温度(t_n),试验主期阶段至此结束。一般热量计由点火到终点的时间为(8~10)min。对一台具体热量计,可根据经验恰当掌握。

若终点时不能观察到温度下降(内筒温度低于或略高于外筒温度时),可以随后连续 5 min 内温度读数增量(以 1 min 间隔)的平均变化不超过 0.001 K/min 时的温度为终点温度 t_n 。

8.2.9 停止搅拌,取出内筒和氧弹,开启放气阀,放出燃烧废气,打开氧弹,仔细观察弹筒和燃烧皿内部,如果有试样燃烧不完全的迹象或有炭黑存在,试验应作废。

量出未烧完的点火丝长度,以便计算实际消耗量。

需要时,用蒸馏水充分冲洗氧弹内各部分、放气阀,燃烧皿内外和燃烧残渣;把全部洗液(共约 100 mL)收集在一个烧杯中供测硫使用(见本标准 9.3.2)。

8.3 绝热式热量计法

8.3.1 按使用说明书安装和调节热量计。

8.3.2 按本标准 8.2.2 步骤称取试样。

8.3.3 按本标准 8.2.3 步骤准备氧弹。

8.3.4 按本标准 8.2.4 步骤称出内筒中所需的水。调节水温使其尽量接近室温,相差不要超过 5 K,以稍低于室温为最理想。内筒温度过低,易引起水蒸气凝结在内筒外壁;温度过高,易造成内筒水的过多蒸发。这都对获得准确的测定结果不利。

8.3.5 按本标准 8.2.5 步骤安放内筒、氧弹、搅拌器和温度计。

8.3.6 开动搅拌器和外筒循环水泵,开通外筒冷却水和加热器。当内筒温度趋于稳定后,调节冷却水流速,使外筒加热器每分钟自动接通(3~5)次(由电流计或指示灯观察)。如自动控温线路采用可控硅代替继电器,则冷却水的调节应以加热器中有微弱电流为准。

调好冷却水后,开始读取内筒温度,借助放大镜读到 0.001 K,每次读数前,开动振荡器(3~5)s。当以 1 min 为间隔连续 3 次温度读数极差不超过 0.001 K 时,即可通电点火,此时的温度即为点火温度 t_0 。否则,调节电桥平衡钮,直到内筒温度达到稳定,再行点火。

点火后(6~7)min,再以 1 min 间隔读取内筒温度,直到连续三次读数极差不超过 0.001 K 为止。取最高的一次读数作为终点温度 t_n 。

注:用铂电阻为内、外筒测温元件的自动控温系统中,在内筒初始温度下调定电桥的平衡位置后,到达终点温度(一般比初始温度高 2 K~3 K)后,内筒温度也能自动保持稳定。但在用半导体热敏元件的仪器中,可能出现初始温度下调定的平衡位置,不能保持终点温度的稳定。凡遇此种情况时,平衡钮的调定位置应服从终点温度的需要。具体做法是:先按常规步骤安放氧弹和内筒,但不必装试样和充氧。把内筒水温调节到可能出现的最高终点温度。然后开动仪器,搅拌(5~10)min。精确观察内筒温度。根据温度变化方向(上升或下降)调节平衡钮位置,以达到内筒温度最稳定为止,至少应能达到以每分钟为间隔连续 5 次的温度读数极差不超过 0.002 K。平衡钮的位置一经调定后,就不要再动,只有在又出现终点温度不稳定的情况下,才需重新调定。按照上述方式调定的仪器,在使用步骤上应做如下修正:

装好内筒和氧弹后,开动搅拌器、加热器、循环水泵和冷却水,搅拌 5 min 后(此时内筒温度可能缓慢持续上升),准确读取内筒温度并立即通电点火,而无需等内筒温度稳定。

8.3.7 关闭搅拌器和加热器(循环水泵继续开动),然后按本标准 8.2.9 步骤结束试验。

8.4 自动氧弹热量计法

8.4.1 按照仪器说明书安装和调节热量计。

8.4.2 按本标准的 8.2.2 步骤称取试样。

8.4.3 按本标准的 8.2.3 步骤准备氧弹。

8.4.4 按仪器操作说明书进行其余步骤的试验,然后按本标准 8.2.9 步骤结束试验。

8.4.5 试验结果被打印或显示后,校对输入的参数,确定无误后报出结果。

9 测定结果的计算

9.1 温度校正

9.1.1 温度计校正

使用玻璃温度计时,应根据检定证书对点火温度和终点温度进行校正。

a) 温度计刻度校正

根据检定证书中所给的孔径修正值校正点火温度 t_0 和终点温度 t_n ,再由校正后的温度($t_0 + h_0$)和($t_n + h_n$)求出温升,其中 h_0 和 h_n 分别代表 t_0 和 t_n 的孔径修正值。

b) 若使用贝克曼温度计,需进行平均分度值的校正。

试验过程中,当试验时的露出柱温度 t_s 与标准露出柱温度相差 3 °C 以上时,按式(1)计算平均分度值 H :

$$H = H^0 + 0.000\ 16(t_s - t_e) \quad \dots\dots\dots(1)$$

调定基点温度后,应根据检定证书中所给的平均分度值计算该基点温度下的对应于标准露出柱温度(根据检定证书所给的露出柱温度计算而得)的平均分度值 H^0 。

式中:

- H^0 ——该基点温度下对应于标准露出柱温度时的平均分度值;
- t_s ——该基点温度所对应的标准露出柱温度,单位为摄氏度(°C);
- t_e ——试验中的实际露出柱温度,单位为摄氏度(°C);

0.000 16——水银对玻璃的相对膨胀系数。

9.1.2 冷却校正(热交换校正)

绝热式热量计的热量损失可以忽略不计,因而无需冷却校正。恒温式热量计在试验过程中内筒与外筒间始终发生热交换,对此散失的热量应予校正,办法是在温升中加上一个校正值 C ,这个校正值称为冷却校正值,计算方法如下:

首先根据点火时和终点时的内外筒温差($t_0 - t_j$)和($t_n - t_j$)从 $v \sim (t - t_j)$ 关系曲线(按本标准 10.1~10.4 标定)中查出相应的 v_0 和 v_n ,或根据预先标定出的式(2)、式(3)计算出 v_0 和 v_n :

$$v_0 = k(t_0 - t_j) + A \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$v_n = k(t_n - t_j) + A \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- v_0 ——对应于点火时内外筒温差的内筒降温速度,单位为开尔文每分(K/min);
- v_n ——对应于终点时内外筒温差的内筒降温速度,单位为开尔文每分(K/min);
- k ——热量计的冷却常数(按本标准 10.3~10.4 标定),单位为每分(min^{-1});
- A ——热量计的综合常数(按本标准 10.3~10.4 标定),单位为开尔文每分(K/min);
- $t_0 - t_j$ ——点火时的内、外筒温差,单位为开尔文(K);
- $t_n - t_j$ ——终点时的内、外筒温差,单位为开尔文(K)。

注:当内筒使用贝克曼温度计,外筒使用普通温度计,应从实测的外筒温度(见本标准 8.2.6)中减掉贝克曼温度计的基点温度后再当做外筒温度 t_j ,用来计算内、外筒温差($t_0 - t_j$)和($t_n - t_j$)。如内、外筒都使用贝克曼温度计,则应对实测的外筒温度校正内、外筒温度计基点温度之差,以便求得内、外筒的真正温差。

然后按式(4)计算冷却校正值:

$$C = (n - \alpha)v_n + \alpha v_0 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- C ——冷却校正值,单位为开尔文(K);
- n ——由点火到终点的时间,单位为分(min);
- α ——当 $\Delta/\Delta_{1'40''} \leq 1.20$ 时, $\alpha = \Delta/\Delta_{1'40''} - 0.10$;
- 当 $\Delta/\Delta_{1'40''} > 1.20$ 时, $\alpha = \Delta/\Delta_{1'40''}$;

其中 Δ 为主期内总温升($\Delta = t_n - t_0$), $\Delta_{1'40''}$ 为点火后 1'40'' 时的温升($\Delta_{1'40''} = t_{1'40''} - t_0$)。

在自动氧弹热量计中,或在特殊需要的情况下,可使用瑞-方(Regnault-Pfandler)公式,见式(5):

$$C = \pi v_0 + \frac{v_n - v_0}{t_n - t_0} \left[\frac{t_0 + t_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} t_i - n t_0 \right] \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

t_i ——主期内第 i 分钟时的内筒温度;

其余符号意义同前。

9.2 点火热校正

在熔断式点火法中,应由点火丝的实际消耗量(原用量减掉残余量)和点火丝的燃烧热计算试验中点火丝放出的热量。

在非熔断式点火法中,用棉线点燃样品时,首先算出所用一根棉线的燃烧热(剪下一定数量适当长度的棉线,称出它们的质量,然后算出一根棉线的质量,再乘以棉线的单位热值),然后按下式确定每次消耗的电能热:

电能产生的热量(J)=电压(V)×电流(A)×时间(s)。

二者放出的总热量即为点火热。

9.3 弹筒发热量和高位发热量的计算

9.3.1 按式(6)或式(7)计算空气干燥煤样或水煤浆试样的弹筒发热量 $Q_{b,ad}$

使用恒温式热量计时:

$$Q_{b,ad} = \frac{EH[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0) + C] - (q_1 + q_2)}{m} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

$Q_{b,ad}$ ——空气干燥煤样(或水煤浆干燥试样)的弹筒发热量,单位为焦耳每克(J/g);

E ——热量计的热容量,单位为焦耳每开尔文(J/K);

q_1 ——点火热,单位为焦耳(J);

q_2 ——添加物如包纸等产生的总热量,单位为焦耳(J);

m ——试样质量,单位为克(g);

H ——贝克曼温度计的平均分度值;使用数字显示温度计时, $H=1$;

h_0 —— t_0 的毛细孔径修正值,使用数字显示温度计时, $h_0=0$;

h_n —— t_n 的毛细孔径修正值,使用数字显示温度计时, $h_n=0$ 。

使用绝热式热量计时:

$$Q_{b,ad} = \frac{EH[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0)] - (q_1 + q_2)}{m} \dots\dots\dots(7)$$

如果称取的是水煤浆试样,计算的弹筒发热量为水煤浆试样的弹筒发热量 $Q_{b,cwm}$ 。

9.3.2 按式(8)计算空气干燥煤样或水煤浆试样的恒容高位发热量 $Q_{gr,ad}$

$$Q_{gr,ad} = Q_{b,ad} - (94.1S_{b,ad} + \alpha Q_{b,ad}) \dots\dots\dots(8)$$

式中:

$Q_{gr,ad}$ ——空气干燥煤样(或水煤浆干燥试样)的恒容高位发热量,单位为焦耳每克(J/g);

$S_{b,ad}$ ——由弹筒洗液测得的含硫量,以质量分数表示,%;当全硫低于 4.00%时,或发热量大于 14.60 MJ/kg时,可用全硫(按 GB/T 214 测定)代替 $S_{b,ad}$;

94.1——空气干燥煤样(或水煤浆干燥试样)中每 1.00% 硫的校正系数,单位为焦耳每克(J/g);

α ——硝酸形成热校正系数:

当 $Q_b \leq 16.70$ MJ/kg, $\alpha = 0.0010$;

当 $16.70 < Q_b \leq 25.10$ MJ/kg, $\alpha = 0.0012$;

当 $Q_b > 25.10$ MJ/kg, $\alpha = 0.0016$ 。

加助燃剂后,应按总释热量考虑。

如果称取的是水煤浆试样,计算的高位发热量为水煤浆试样的高位发热量 $Q_{gr,cwm}$ [分别用 $Q_{b,cwm}$ 和 $S_{b,cwm}$ 代替式(8)中的 $Q_{b,ad}$ 和 $S_{b,ad}$]。

在需要测定弹筒洗液(8.2.9)中硫 $S_{b,ad}$ 的情况下,把洗液煮沸(2~3)min,取下稍冷后,以甲基红(6.3)(或相应的混合指示剂)为指示剂,用氢氧化钠标准溶液(6.2)滴定,以求出洗液中的总酸量,然后按式(9)计算出弹筒洗液硫 $S_{b,ad}$ (%):

$$S_{b,ad} = (c \times V/m - \alpha Q_{b,ad}/60) \times 1.6 \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

- c ——氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度(6.2),单位为摩尔每升(mol/L);
- V ——滴定用去的氢氧化钠溶液体积,单位为毫升(mL);
- 60——相当 1 mmol 硝酸的形成热,单位为焦耳每毫摩尔(J/mmol);
- m ——试样质量,单位为克(g);
- 1.6——将每毫摩尔硫酸($\frac{1}{2}H_2SO_4$)转换为硫的质量分数的转换因子。

$S_{b,ad}$ 也可按附录 C 进行测定。

注:这里规定的对硫的校正方法中,略去了对煤样中硫酸盐硫的考虑。这对绝大多数煤来说影响不大,因煤的硫酸盐硫含量一般很低。但有些特殊煤样,含量可达 0.5%以上。根据实际经验,煤样燃烧后,由于灰的飞溅,一部分硫酸盐硫也随之落入弹筒,因此无法利用弹筒洗液来分别测定硫酸盐硫和其他硫。遇此情况,为求高位发热量的准确,只有另行测定煤中的硫酸盐硫或可燃硫,然后做相应的校正。关于发热量大于 14.60 MJ/kg 的规定,在用包纸或掺苯甲酸的情况下,应按包纸或掺添加物后放出的总热量来掌握。

各种校正、弹筒发热量和高位发热量的计算举例在附录 D 中给出。

10 热容量和仪器常数标定

10.1 计算发热量所需热容量 E 和恒温式热量计法中计算冷却校正值所需的 $v \sim (t-t_j)$ 关系曲线或仪器常数 k 和 A 通过同一试验进行标定。

10.2 在不加衬垫的燃烧皿中称取经过干燥和压片的苯甲酸(6.4),苯甲酸片的质量以 0.9 g~1.1 g 为宜。苯甲酸应预先研细并在盛有浓硫酸的干燥器中干燥 3 天或在(60~70)°C 烘箱中干燥(3~4)h,冷却后压片。

苯甲酸也可以在燃烧皿中熔融后使用。熔融可在(121~126)°C 的烘箱中放置 1 h,或在酒精灯的小火焰上进行,放入干燥器中冷却后使用。熔体表面出现的针状结晶,应用小刷刷掉,以防燃烧不完全。

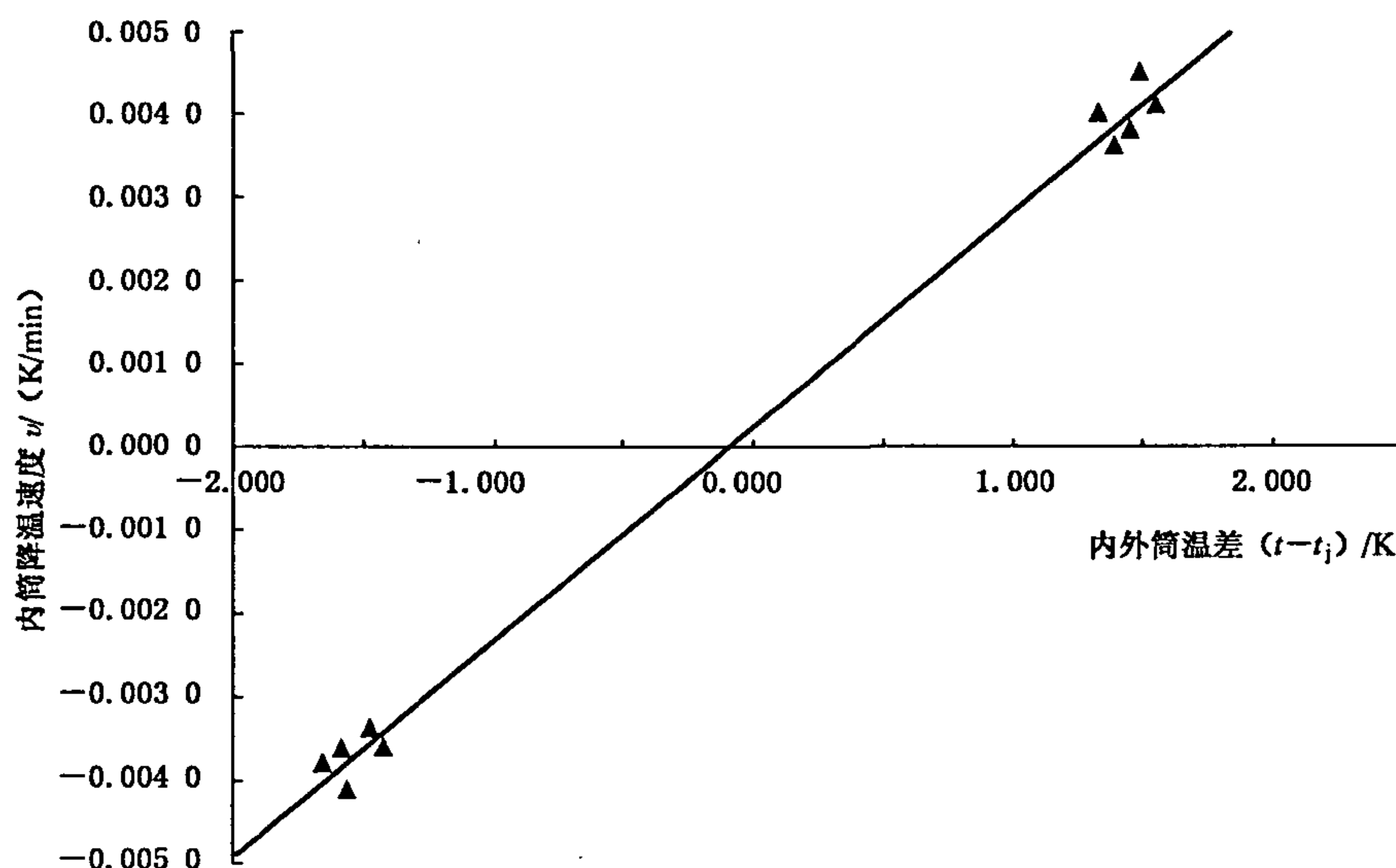
10.3 根据所用热量计的类型(恒温式或绝热式),按照发热量测定的相应步骤准备氧弹和内、外筒,然后点火和测量温升。在恒温式热量计情况,开始搅拌 5 min 后准确读取一次内筒温度(T_0),经 10 min 后再读取一次内筒温度(t_0)。随后即按发热量测定步骤点火,记下外筒温度(t_j)和露出柱温度(t_c),并继续进行到得出终点温度(t_n)(见本标准 8.2.6~8.2.8)。然后再继续搅拌 10 min 并记下内筒温度(T_n),试验即告结束。在绝热式热量计情况,步骤同 8.3。打开氧弹,注意检查内部,如发现有炭黑存在,试验应作废。

10.4 根据观测数据,计算出 v_0 、 v_n 和对应的内、外筒温差($t-t_j$)。上述的 t_j 为对实测的外筒温度按本标准 9.1 注的方法校正贝克曼温度计基点所得的数值。热容量标定试验结束之后,列出 v_0 、 v_n 及对应的内、外筒温差(见表 1)。

表 1 v_0 、 v_n 和对应的内、外筒温差 ($t-t_j$)

v	$(t-t_j)$
$v_0 = \frac{T_0 - t_0}{10}$	$\frac{T_0 + t_0}{2} - t_j$
$v_n = \frac{t_n - T_n}{10}$	$\frac{t_n + T_n}{2} - t_j$

以 v 为纵坐标,以 $t-t_j$ 为横坐标作出 $v \sim (t-t_j)$ 关系曲线(如图 1)或用一元线性回归的方法计算出 k 和 A (计算方法见附录 E.1)。

图 1 $v \sim (t - t_j)$ 关系曲线

10.5 热容量标定中硝酸形成热可按式(10)求得:

$$q_n = Q \times m \times 0.0015 \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

q_n ——硝酸形成热,单位为焦耳(J);

Q ——苯甲酸的标准热值,单位焦耳每克(J/g);

m ——苯甲酸的用量,单位为克(g);

0.0015——苯甲酸燃烧时的硝酸形成热校正系数。

10.6 按照本标准 9.1 和 9.2 的方法进行各项必要的校正。

10.7 热容量 E 按式(11)计算:

$$E = \frac{Q \times m + q_1 + q_2}{H[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0) + C]} \quad \dots\dots\dots(11)$$

这里 C 的计算中所用的 v_0 和 v_n 应是根据每次试验中实测的内外筒温差 $(t_0 - t_j)$ 、 $(t_n - t_j)$ 从 $v \sim (t - t_j)$ 关系曲线中查得的值,或是由式(2)和式(3)计算的值,然后代入冷却校正公式以求出 C 值。

当例常测定中采用瑞-方公式计算冷却校正值时,热容量计算中也应采用同一公式。

10.8 热容量标定一般应进行 5 次重复试验。计算 5 次重复试验结果的平均值和相对标准差(计算方法见附录 E.3),其相对标准差不应超过 0.20%;若超过 0.20%,再补做一次试验,取符合要求的 5 次结果的平均值,修约至 1 J/K,作为该仪器的热容量。若任何 5 次结果的相对标准差都超过 0.20%,则应对试验条件和操作技术仔细检查并纠正存在问题后,重新进行标定,舍弃已有的全部结果。

10.9 在使用新型热量计前,需确定其热容量的有效工作范围。方法是:用苯甲酸至少进行 8 次热容量标定试验,苯甲酸片的质量一般从 0.7 g~1.3 g,或根据被测样品可能涉及的热值范围(温升)确定苯甲酸片的质量。在两个端点处,至少分别做 2 次重复测定。然后,以温升 $\Delta t(t_n - t_0)$ 为横坐标,以热容量 E 为纵坐标,绘制温升与热容量值的关系图。如果从图中观察到的热容量值在整个范围内没有明显的系统性变化,该热量计的热容量可视为常数;如果观察到的热容量值与温升有明显的相关性,用一元线性回归的方法求得 E 和 Δt 的关系式,见式(12):

$$E = a + b\Delta t \quad \dots\dots\dots(12)$$

并计算线性回归方程的估计方差和相对标准差(计算方法见附录 E.1 和 E.2),其相对标准差不应超过 0.20%。除了燃烧不完全的试验结果必须舍弃,所有的结果都应包括在计算中。如果精密度满足要求,在测定试样的发热量时,就可根据实际的温升 Δt 用式(12)确定所用的热容量值(查图或用公式计算)。

如果精密度不能满足要求,应查找原因,解决问题后,进行一组新的标定。

10.10 热容量标定值的有效期为3个月,超过此期限时应重新标定。但有下列情况时,应立即重测:

- a) 更换量热温度计;
- b) 更换热量计大部件如氧弹头、连接环(由厂家供给的或自制的相同规格的小部件如氧弹的密封圈、电极柱、螺母等不在此列);
- c) 标定热容量和测定发热量时的内筒温度相差超过5 K;
- d) 热量计经过较大的搬动之后。

如果热量计量热系统没有显著改变,重新标定的热容量值与前一次的热容量值相差不应大于0.25%,否则,应检查试验程序,解决问题后再重新进行标定。

缺乏确切的物理定义或偏离经典方法的高度自动化的热量计(指自动化程度很高、但未按照本标准第7章和第8章中的原理和规定设计并构造,或未按照第9章的规定进行结果计算的热量计),应增加标定频率,必要时每天进行标定。

11 结果的表述

弹筒发热量和高位发热量的结果计算到1 J/g,取高位发热量的两次重复测定的平均值,按GB/T 483 数字修约规则修约到最接近的10 J/g的倍数,按J/g或MJ/kg的形式报出。

12 方法的精密度

发热量测定的重复性限和再现性临界差如表2规定。

表2 发热量测定的重复性限和再现性临界差

高位发热量/(J/g)	重复性限 $Q_{gr,ad}$	再现性临界差 $Q_{gr,d}$
		120

13 低位发热量的计算

13.1 恒容低位发热量

煤或水煤浆(称取水煤浆干燥试样时)的收到基恒容低位发热量按式(13)计算:

$$Q_{net,v,ar} = (Q_{gr,v,ad} - 206H_{ad}) \times \frac{100 - M_t}{100 - M_{ad}} - 23M_t \dots\dots\dots(13)$$

式中:

- $Q_{net,v,ar}$ ——煤或水煤浆的收到基恒容低位发热量,单位为焦耳每克(J/g);
- $Q_{gr,v,ad}$ ——煤(或水煤浆干燥试样)的空气干燥基恒容高位发热量,单位为焦耳每克(J/g);
- M_t ——煤的收到基全水分或水煤浆的水分(M_{cwm})(按GB/T 211测定)的质量分数,%;
- M_{ad} ——煤(或水煤浆干燥试样)的空气干燥基水分(按GB/T 212测定)的质量分数,%;
- H_{ad} ——煤(或水煤浆干燥试样)的空气干燥基氢的质量分数(按GB/T 476测定), %;
- 206——对应于空气干燥煤样(或水煤浆干燥试样)中每1%氢的气化热校正值(恒容),单位为焦耳每克(J/g);
- 23——对应于收到基煤或水煤浆中每1%水分的气化热校正值(恒容),单位为焦耳每克(J/g)。

如果称取的是水煤浆试样,其恒容低位发热量按式(14)计算:

$$Q_{net,v,cwm} = Q_{gr,v,cwm} - 206H_{cwm} - 23M_{cwm} \dots\dots\dots(14)$$

式中:

- $Q_{net,v,cwm}$ ——水煤浆的恒容低位发热量,单位为焦耳每克(J/g);
- $Q_{gr,v,cwm}$ ——水煤浆的恒容高位发热量,单位为焦耳每克(J/g);

H_{cwm} ——水煤浆氢的质量分数, %;
 M_{cwm} ——水煤浆水分的质量分数, %。

其余符号意义同前。

13.2 恒压低位发热量

由弹筒发热量算出的高位发热量和低位发热量都属恒容状态,在实际工业燃烧中则是恒压状态,严格地讲,工业计算中应使用恒压低位发热量。如有必要,煤或水煤浆(称取水煤浆干燥试样时)的恒压低位发热量可按式(15)计算:

$$Q_{net,p,ar} = [Q_{gr,v,ad} - 212H_{ad} - 0.8(O_{ad} + N_{ad})] \times \frac{100 - M_t}{100 - M_{ad}} - 24.4M_t \quad \dots\dots(15)$$

式中:

$Q_{net,p,ar}$ ——煤或水煤浆的收到基恒压低位发热量,单位为焦耳每克(J/g);

O_{ad} ——空气干燥煤样(或水煤浆干燥试样)中氧的质量分数, %;

N_{ad} ——空气干燥煤样(或水煤浆干燥试样)中氮的质量分数(按 GB/T 19227 测定), %;

212——对应于空气干燥煤样(或水煤浆干燥试样)中每 1% 氢的气化热校正值(恒压),单位为焦耳每克(J/g);

0.8——对应于空气干燥煤样(或水煤浆干燥试样)中每 1% 氧和氮的气化热校正值(恒压),单位为焦耳每克(J/g);

24.4——对应于收到基煤或水煤浆中每 1% 水分的气化热校正值(恒压),单位为焦耳每克(J/g)。

其余符号意义同前。

注: $(O_{ad} + N_{ad})$ 可按式(16)计算:

$$(O_{ad} + N_{ad}) = 100 - M_{ad} - A_{ad} - C_{ad} - H_{ad} - S_{t,ad} \quad \dots\dots(16)$$

如果称取的是水煤浆试样,水煤浆的恒压低位发热量按式(17)计算:

$$Q_{net,p,cwm} = Q_{gr,v,cwm} - 212H_{cwm} - 0.8(O_{cwm} + N_{cwm}) - 24.4M_{cwm} \quad \dots\dots(17)$$

式中:

$Q_{net,p,cwm}$ ——水煤浆的恒压低位发热量,单位为焦耳每克(J/g);

O_{cwm} ——水煤浆中氧的质量分数, %;

N_{cwm} ——水煤浆中氮的质量分数, %。

其余符号意义同前。

恒容低位发热量和恒压低位发热量的计算举例在附录 D.5 和 D.6 中给出。

14 各种不同基的煤的发热量换算

14.1 高位发热量基的换算

煤的各种不同基的高位发热量按式(18)、(19)、(20)换算:

$$Q_{gr,ar} = Q_{gr,ad} \times \frac{100 - M_t}{100 - M_{ad}} \quad \dots\dots(18)$$

$$Q_{gr,d} = Q_{gr,ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad \dots\dots(19)$$

$$Q_{gr,daf} = Q_{gr,ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad} - A_{ad}} \quad \dots\dots(20)$$

式中:

Q_{gr} ——高位发热量,单位为焦耳每克(J/g);

A_{ad} ——空气干燥基煤样灰分的质量分数, %;

ar, ad, d, daf——分别代表收到基、空气干燥基、干燥基和干燥无灰基。

其余符号意义同前。

14.2 低位发热量基的换算

煤的各种不同水分基的恒容低位发热量按式(21)换算:

$$Q_{\text{net,v},M} = (Q_{\text{gr,v,ad}} - 206H_{\text{ad}}) \times \frac{100 - M}{100 - M_{\text{ad}}} - 23M \quad \dots\dots\dots(21)$$

式中:

$Q_{\text{net,v},M}$ ——水分为 M 的煤的恒容低位发热量,单位为焦耳每克(J/g);

M ——煤样的水分,以质量分数表示,%;

干燥基时 $M=0$;空气干燥基时 $M=M_{\text{ad}}$;收到基时, $M=M_{\text{t}}$ 。

其余符号意义同前。

15 试验报告

试验结果报告应包括以下信息:

- a) 试样编号;
- b) 依据标准;
- c) 使用的方法;
- d) 试验结果;
- e) 与标准的任何偏离;
- f) 试验中出现的异常现象;
- g) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)

本标准章条编号与 ISO 1928:1995 章条编号对照

本标准章条编号与 ISO 1928:1995 章条编号对照见表 A.1。

表 A.1 本标准章条编号与 ISO 1928:1995 章条编号对照

本标准章条编号	对应国际标准章条编号
引言	—
1	1
2	2
3	3
3.1	—
3.2	—
3.3	3.1
3.4	3.2
3.5	3.3
3.6	3.5
4	4
4.1	4.1
4.2	4.2
5	—
6	5
7	6
7.1	6.1,6.2
7.2	6.3~6.5
7.3	6.6
8	8
8.1	8.1
8.2	8.2~8.5 和附录 B
8.3	8.2~8.5 和附录 A
8.4	8.2~8.5 和附录 C
9	8.6,9.4 和 10.4
9.1	8.6
9.2	9.4
9.3	10.4
10	9
11	10.5
12	11
13	12
14	10.5
15	13
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	8.5
附录 D	附录 E
附录 E	—

附录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 1928:1995 的技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 1928:1995 的技术性差异及其原因一览表。

表 B.1 本标准与 ISO 1928:1995 的技术性差异及其原因

本标准 章条编号	技术性差异	原因
1	增加了适用于水煤浆	标准整合需要
2	引用了与国际标准相应的中国标准,而非国际标准	适合中国国情
3	增加 3.1 热量单位、3.2 弹筒发热量定义;删去“参比温度”定义	为适合中国国情增加 2 个定义;删除“参比温度”定义的原因详见本标准中 3.2 中的注
5	将分散在其他条款中的对实验室环境的要求汇总在一起	方便标准的实施
8	将 ISO 1928:1995 中的 8 和附录 A、附录 B 和附录 C 中的所有实质性内容合并,删去许多重复的内容,并按中国习惯重新编写	强化试验步骤的可理解性和可操作性,简化文字和使标准主线更清晰
9.1.2	冷却校正公式中的经验公式以中国公式代替美国公式(Dickinson 外推法);在恒温式量热法冷却校正值的计算中,用推算法代替实测法计算内筒降温速度 v_0 和 v_n	基于中国研究成果的冷却校正公式的准确度优于美国的 Dickinson 公式;推算法代替实测法计算内筒降温速度 v_0 和 v_n 可在不影响准确度的情况下缩短测定时间(约)10 min
9.3	将 ISO 1928:1995 中的 10.4 中的恒容高位发热量计算公式分解为弹筒发热量和高位发热量两个计算公式; 将温度计的分度值校正(h_0 、 h_n 和 H)也列入其中; 硝酸校正热按中国的经验系数计算	使发热量的概念更清晰,有利于对煤的各种定义的发热量的理解;适合中国国情和保持标准和数据有更好的延续性; 国际标准允许使用经验系数校正硝酸形成热。本标准给出的经验系数基于大量的试验研究,有很好的准确度,简化了操作步骤和计算过程
10	增加仪器常数标定内容; 重新标定的热容量值与前一次的热容量值的差异由 ISO 1928:1995 中的 0.15%改为 0.25%	为推算法计算 v_0 和 v_n 所需; ISO 中规定的 0.15%太小,绝大多数仪器达不到,根据我国大部分仪器试验数据统计分析,0.25%比较合适
13	增加称取水煤浆试样时恒容和恒压低位发热量的两个计算公式	称取水煤浆试样时恒容和恒压低位发热量的计算公式与称取煤样或水煤浆干燥试样时所用的公式不同
附录 D	以中国实验室的发热量测定数据举例代替 ISO 1928 中的举例	适合中国国情,方便标准的实施
附录 E	给出一元线性回归方程及其相关系数、估计方差、相对标准差和重复测定相对标准差的计算方法,ISO 1928 中无此内容	加强标准的可操作性

附 录 C
(资料性附录)
氢氧化钡滴定法测定弹筒硫

C.1 试剂

C.1.1 氢氧化钡标准溶液： $c[\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2]=0.1\text{ mol/L}$ 。C.1.2 碳酸钠标准溶液： $c[\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.1\text{ mol/L}$ 。C.1.3 盐酸标准溶液： $c(\text{HCl})=0.1\text{ mol/L}$ 。

C.1.4 酚酞溶液：10 g/L。

溶解 2.5 g 酚酞在 250 mL 体积分数为 95% 的乙醇溶液中。

C.1.5 甲基橙-溴甲酚绿混合指示剂

溶解 0.25 g 甲基橙和 0.15 g 溴甲酚绿于 50 mL 体积分数为 95% 的乙醇溶液中，用蒸馏水稀释至 250 mL。

C.2 测定步骤

C.2.1 煮沸收集到的洗液(8.2.9)(3~4)min,以驱除溶液中的二氧化碳。

C.2.2 稍冷,以酚酞(C.1.4)为指示剂,趁热用氢氧化钡标准溶液(C.1.1)滴定洗液至红色,记下所用的氢氧化钡溶液的体积 V_1 。

C.2.3 准确加入 20 mL 碳酸钠标准溶液(C.1.2),摇匀后放置片刻。过滤,洗涤三角瓶和沉淀。

C.2.4 以甲基橙-溴甲酚绿(C.1.5)为指示剂,用盐酸标准溶液(C.1.3)滴定滤液由绿色变为浅紫红色(忽略酚酞颜色的变化),记下所用的盐酸溶液的体积 V_2 。

C.3 结果计算

按下式计算弹筒洗液中硫含量:

$$S_{b,ad} = \frac{V_1 \times c_1 + V_2 \times c_2 - 20.0 \times c_3}{m} \times 1.6 \quad \dots\dots\dots(C.1)$$

式中:

 $S_{b,ad}$ ——试样中弹筒硫的质量分数, %; V_1 ——滴定所用的氢氧化钡标准溶液体积,单位为毫升(mL); c_1 ——滴定所用的氢氧化钡标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L); V_2 ——滴定所用的盐酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL); c_2 ——滴定所用的盐酸标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L); c_3 ——碳酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L); m ——试样质量,单位为克(g);1.6——将每摩尔硫酸 $\frac{1}{2}$ (H_2SO_4)转换为硫的质量分数的转换因子。

附 录 D
(资料性附录)
计算举例

D.1 引言

下面用一个实例说明用恒温式热量计进行的一次发热量测定的记录方式和结果计算,绝热式热量计测定结果的计算可仿此进行,只是免除冷却校正。

D.2 试验记录

试样质量 m : 1.005 1 g;
热容量 E : 10 053 J/K;
点火热: 79 J;
贝克曼温度计的基点温度: 22.22 °C;
露出柱温度 t_c : 24.20 °C;
试样的全硫含量 $S_{t,ad}$: 1.20%。
读温记录见表 D.1。

表 D.1 发热量试验读温记录

时间/min	内筒温度读数 $t/^\circ\text{C}$	外筒温度 t_j
0(点火)	0.254(t_0)	24.05 °C
1'40"	2.820($t_{1'40"}$)	
⋮		
⋮		
6		
7	3.281	
8	3.279(t_n)	
$n=8$		

D.3 弹筒发热量计算

D.3.1 冷却校正

校正后的外筒温度: $t_j = 24.05 - 22.22 = 1.83$
 $v_0 = -0.004\ 2$ (根据 $t_0 - t_j = 0.254 - 1.83 = -1.58$ 查得)
 $v_n = 0.003\ 0$ (根据 $t_n - t_j = 3.279 - 1.83 = 1.45$ 查得)
 $t_n - t_0 = 3.279 - 0.254 = 3.025$
 $\Delta_{1'40"} = 2.82 - 0.254 = 2.566$
 $\Delta/\Delta_{1'40"} = 1.18 < 1.20$
 $\alpha = 1.18 - 0.10 = 1.08$
 $C = (8 - 1.08) \times 0.003\ 0 - 1.08 \times 0.004\ 2 = 0.016\ 2$

D.3.2 温度计读数校正

温度计检定证书中给出的孔径修正值(见表 D.2)和平均分度值表(见表 D.3)。

表 D.2 孔径修正值

分度线	0	1	2	3	4	5
孔径修正值 h	0.000	-0.003	-0.001	-0.004	-0.001	0.000

表 D.3 平均分度值表

测温范围/℃	露出柱温度/℃	平均分度值
0~5	16	0.990
10~15	18	0.995
20~25	20	0.999
30~35	22	1.003
⋮	⋮	⋮

根据表 D.2 作出孔径修正值与分度值关系曲线(图 D.1):

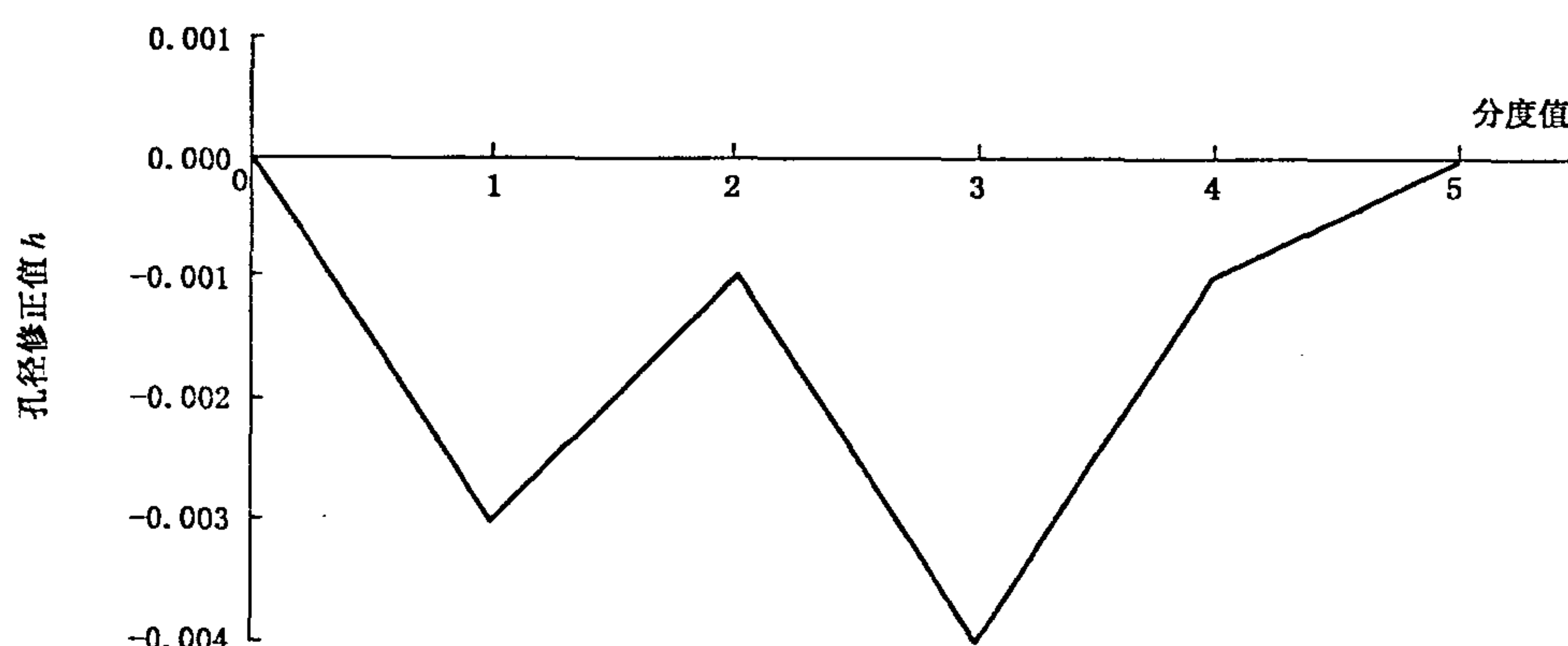


图 D.1 温度计孔径修正值与分度值关系

由图 D.1 中查得:

$$h_0 = -0.0008;$$

$$h_n = -0.0032.$$

然后根据表 D.3 计算:

$$H^0 = 0.999 + (22.22 - 20) \times \frac{1.003 - 0.999}{10} = 0.9999$$

$$t_s = 20 + \frac{22 - 20}{10} \times (22.22 - 20) = 20.44$$

$$H = 0.9999 + 0.00016 \times (20.44 - 24.20) = 0.9993$$

D.3.3 弹筒发热量计算

将各已知数值代入弹筒发热量计算式(8)得到:

$$Q_{b,ad} = \frac{10\,053 \times 0.9993 \times \{[3.279 + (-0.0032)] - [0.254 + (-0.0008)] + 0.00162\} - 79}{1.0051} \text{ J/g}$$

$$= 30\,294 \text{ J/g}$$

D.4 恒容高位发热量计算

因 $S_{t,ad} < 4\%$, 用 $S_{t,ad}$; 又因 $Q_{b,ad} > 25.10 \text{ MJ/kg}$, α 取 0.0016。

$$Q_{gr,v,ad} = [30\,294 - (94.1 \times 1.20 + 30\,294 \times 0.0016)] \text{ J/g}$$

$$= 30\,133 \text{ J/g}$$

$$= 30.13 \text{ MJ/kg}$$

D.5 恒容低位发热量计算

煤样的空气干燥基水分： $M_{ad}=2.56\%$

煤样的全水分： $M_t=10.8\%$

煤样的空气干燥基氢： $H_{ad}=4.56\%$

将计算所得的恒容高位发热量 $Q_{gr,v,ad}$ 和这些参数代入式(13),得到:

$$\begin{aligned} Q_{net,v,ar} &= [(30\,133 - 206 \times 4.56) \times \frac{100 - 10.8}{100 - 2.56} - 23 \times 10.8] \text{ J/g} \\ &= 26\,476 \text{ J/g} \\ &= 26.48 \text{ MJ/kg} \end{aligned}$$

D.6 恒压低位发热量计算

煤样的空气干燥基水分： $M_{ad}=2.56\%$

煤样的全水分： $M_t=10.8\%$

煤样的空气干燥基灰分： $A_{ad}=13.88\%$

煤样的空气干燥基碳： $C_{ad}=74.10\%$

煤样的空气干燥基氢： $H_{ad}=4.56\%$

煤样的空气干燥基硫： $S_{t,ad}=1.20\%$

将这些参数代入式(16)(见本标准 13.2 中的注),得到:

$$\begin{aligned} (O_{ad} + N_{ad}) &= (100 - 2.56 - 13.88 - 74.10 - 4.56 - 1.20)\% \\ &= 3.70\% \end{aligned}$$

将有关参数代入式(15),得到:

$$\begin{aligned} Q_{net,p,ar} &= [(30\,133 - 212 \times 4.56 - 0.8 \times 3.70) \times \frac{100 - 10.8}{100 - 2.56} - 24.4 \times 10.8] \text{ J/g} \\ &= 26\,434 \text{ J/g} \\ &= 26.43 \text{ MJ/kg} \end{aligned}$$

附录 E

(规范性附录)

一元线性回归和标准差计算方法

E.1 一元线性回归法求 k 和 A

按照以下步骤求 $v=k(t-t_j)+A$ 公式中的 k 和 A 。

试验数据[以 v 为 Y , 以 $(t-t_j)$ 为 X]:

$$\begin{array}{ll} Y_i & X_i \\ v_1 & (t-t_j)_1 \\ v_2 & (t-t_j)_2 \\ \vdots & \vdots \\ v_n & (t-t_j)_n \end{array}$$

$$l_{xx} = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 = \sum_{i=1}^n X_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2 \quad \dots\dots\dots (E.1)$$

$$l_{xy} = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y}) \quad \dots\dots\dots (E.2)$$

$$= \sum_{i=1}^n X_i Y_i - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n X_i \right) \times \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n Y_i \right)$$

$$l_{yy} = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum_{i=1}^n Y_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n Y_i \right)^2 \quad \dots\dots\dots (E.3)$$

$$k = \frac{l_{xy}}{l_{xx}} \quad \dots\dots\dots (E.4)$$

$$A = \bar{Y} - k\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i - k \times \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad \dots\dots\dots (E.5)$$

E.2 一元线性回归法求热容量 E 与温升 Δt 的关系

E.2.1 以试验数据中的热容量 E 值为 Y , 以温升值 Δt 为 X , 按 A.1 的步骤求出 $E=a+b \times \Delta t$ 公式中的 a 和 b 。

E.2.2 按式(E.6)计算相关系数 r :

$$r = \frac{l_{xy}}{\sqrt{l_{xx} l_{yy}}} \quad \dots\dots\dots (E.6)$$

E.2.3 按式(E.7)计算一元线性回归方程 $E=a+b \times \Delta t$ 的估计方差(剩余方差) $S_{\text{余}}^2$:

$$S_{\text{余}}^2 = \frac{l_{yy} - b l_{xy}}{n-2} \quad \dots\dots\dots (E.7)$$

E.2.4 回归方程的相对标准偏差(%)见式(E.8):

$$\text{相对标准偏差} = (S_{\text{余}} / \bar{E}) \times 100 \quad \dots\dots\dots (E.8)$$

式中:

$S_{\text{余}}$ ——剩余标准差, $S_{\text{余}} = \sqrt{S_{\text{余}}^2}$;

\bar{E} —— n 个热容量标定值的平均值。

E.2.5 举例

用 0.7 g~1.3 g 苯甲酸标定某台热量计有效热容量的试验数据如表 E.1 所示, 据此推断热容量与温升的相关性并计算其相对标准差。

$$l_{xx} = \sum (\Delta t - \bar{\Delta t})^2 = \sum \Delta t^2 - \frac{1}{n} (\sum \Delta t)^2 = 3.579 4$$

$$\begin{aligned} l_{xy} &= \sum (\Delta t - \bar{\Delta t}) \times (E - \bar{E}) = \sum \Delta t \times E - \frac{1}{n} (\sum \Delta t) \times \sum E \\ &= 211 932.55 - \frac{1}{8} \times (23.733 4) \times (71 468) \\ &= -89.778 9 \end{aligned}$$

$$l_{yy} = \sum (E - \bar{E})^2 = \sum E^2 - \frac{1}{n} (\sum E)^2 = 2 746$$

$$\bar{\Delta t} = \frac{1}{8} \times 23.733 4 = 2.966 7$$

$$\bar{E} = \frac{1}{8} \times 71 468 = 8 933.5 \approx 8 934$$

$$b = \frac{l_{xy}}{l_{xx}} = \frac{-89.778 9}{3.579 4} = -25.08$$

$$a = \bar{E} - b \times \bar{\Delta t} = 8 934 - (-25.08 \times 2.966 7) = 9 008$$

相关系数 r :

$$r = \frac{l_{xy}}{\sqrt{l_{xx} l_{yy}}} = \frac{-89.778 9}{\sqrt{3.579 4 \times 2 746}} = -0.905 6$$

查表得相关系数临界值 $r_{0.05,6} = 0.707$ 。

$|r| > r_{0.05,6}$, 热容量 E 与温升 Δt 线性相关显著。

它们的相关性方程为:

$$E = 9 008 - 25.08 \times \Delta t$$

估计方差(剩余方差):

$$\begin{aligned} S_{\text{余}}^2 &= \frac{l_{yy} - b l_{xy}}{n - 2} \\ &= \frac{2 746 - (-25.08) \times (-89.778 9)}{8 - 2} \\ &= 82.39 \end{aligned}$$

相对标准差:

$$\frac{S_{\text{余}}}{\bar{E}} \times 100 = \frac{\sqrt{82.39}}{8 934} \times 100 = 0.1\%$$

表 E.1 某热量计有效热容量标定试验数据

序号	苯甲酸片质量/g	温升 Δt /K	测得的热容量值 E /(J/K)
1	0.700 3	2.084 0	8 965
2	0.702 2	2.092 3	8 953
3	0.816 2	2.432 7	8 943
4	0.955 0	2.850 1	8 924
5	1.066 9	3.176 8	8 940
6	1.170 7	3.495 3	8 912
7	1.240 3	3.698 9	8 920
8	1.307 7	3.903 3	8 911

E.3 重复测定值相对标准差的计算

$$S = \sqrt{\frac{\sum X_i^2 - \frac{1}{n}(\sum X_i)^2}{n-1}}$$

相对标准差 = $(S/\bar{X}) \times 100$

式中：

X_i ——苯甲酸燃烧试验中热容量值或发热量测定值；

\bar{X} ——苯甲酸燃烧试验结果的平均值。
