

煤炭總熱值檢測方法－燃燒彈熱卡計法（草案）

NIEA M206.00C

一、方法概要

在純氧條件下燃燒一定重量的苯甲酸測得熱卡計的水當量，再稱取相當重量及在相同條件下燃燒煤炭 (Coal) 樣品，樣品之總熱值由水當量乘上溫度上昇之修正值（已調整過無關之熱效應），再除以樣品重量計算而得。

二、適用範圍

本方法適用於煤炭樣品之總熱值檢測。

三、干擾

略

四、設備與材料

- (一) 設備擺放位置及測試區域須避免陽光直射及其他熱源影響，且理想狀況下，需控制恆溫及相對濕度。
- (二) 熱卡計 (Bomb calorimeter)：測定熱值的設備，含燃燒彈筒、盛裝彈筒之卡計槽、溫度測定裝置、點火線、點火電路、水、攪拌裝置及能維持特定溫度之外槽水套。
 1. 燃燒彈筒：不受燃燒過程或形成產物引入或最終產物影響之材料。彈筒的設計應使所有液體燃燒可以將內部表面清洗完全回收、無氣體洩漏。在室溫下，彈筒應該能夠承受 20 Mpa 的流體靜壓試驗（2109 噸/平方米），而不會造成任何部份應力超出其規定的彈性極限。
 2. 天平：可精稱至 0.1mg。
 3. 熱卡計容器：可為分離式或與燃燒彈筒整合式，由具有防銹塗層之金屬製成，所有外表面經高度拋光，其尺寸應可使燃燒筒於測定過程中完全沒入水中。具攪拌器，攪拌器速度應保持不變，盡可能減少因攪拌引起之溫度變化，當啟動熱卡計測試區域及外槽水套於特定溫度下開始連續攪拌 10 分鐘，攪拌器不得使熱卡計溫度上升超過 0.01°C。
 4. 外槽水套：測試過程中，容器內部周圍保持恆溫 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ （恆

溫式) 或與熱卡計容器保持相同溫度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ (絕熱式)。為使對流最小化，熱卡計容器側面、頂部及底部與外槽水套內緣距離不應超過 10 mm，熱卡計容器機械支撐應具低導熱性。

5. 溫度計: 鉑電阻或熱敏電阻溫度計，最小刻度為 0.0001°C ，在熱卡計測量的溫度下，絕對溫度可達到 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。
6. 樣品坩堝: 白金、石英或基底金屬合金製之開口式坩堝。基底金屬坩堝使用前需於 500°C 下灼燒 4 小時以上灼燒 3 次，使坩堝表面完全氧化，重量改變不超過 0.0001 g 時，才可使用。
7. 點火線: 校正與測定時使用相同類型和長度 (或重量) 的點火線。可提供固定燃燒熱值的材質有鎳鉻合金、棉線、鐵線、鉑線或鈮線。
8. 坩堝襯裡: 石英纖維或氧化鋁用於坩堝內襯，可以促進樣品完全燃燒。
9. 自動熱卡計控制器: 能讓彈筒充電、填充熱卡計容器、點燃點火電路。在測試前、測試中和測試後可記錄熱卡計溫度、樣品重量及進行所有必要的修正和計算。

五、試劑

- (一) 試劑水: 比電阻 $\geq 10 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 之純水。
- (二) 苯甲酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 標準品: 粒狀，儀器校準熱值用，由美國化學學會分析試劑委員會 (NIST) 提供或可追溯至 NIST。
- (三) 滴定指示劑: 甲基橙、甲基紅或甲基紫，試藥級。
- (四) 0.0699 N 碳酸鈉 (Na_2CO_3) 標準溶液: 試藥級，取 3.706 g 碳酸鈉經 105°C 下乾燥 24 小時，以試劑水溶解，稀釋至 1 L。
- (五) 助燃劑: 苯甲酸、乙二醇、礦物油、明膠膠囊等，試藥級。
- (六) 氧氣: 純度需大於 99.5%，不含可燃物質。

六、採樣與保存

採集具代表性之樣品，經縮分後之樣品量如以人工縮分法進行時應至少 2 公斤以上，如以機械縮分法進行時應至少 4 公斤以上 (參考「煤炭中水分檢測方法」(NIEA M208) 表一)。採集後以不透氣的密封袋或罐密封保存，並盡量避免樣品暴露於雨、雪、風和陽光下或接觸吸水材料，以避免樣品中水分變化。

七、步驟

(一) 熱卡計水當量測定

1. 稱取苯甲酸標準品 0.8 g 至 1.2 g 於樣品槽中，記錄樣品重量至 0.0001 g。
2. 燃燒彈筒準備
 - (1) 以試劑水潤濕彈筒內部之密封墊圈及表面或依各設備之操作手冊事先對熱卡計進行預處理，組裝前，彈筒加入 1 mL 試劑水。
 - (2) 依據操作手冊連接量測點火線。
 - (3) 組裝彈筒，在彈筒內灌入一定壓力的氧氣，此壓力在 20 atm 至 30 atm 間，每次熱值測試灌入氧氣的壓力應相同，控制進入燃燒筒的氧氣流量使其不會將樣品槽內之樣品吹出。若壓力超過規定壓力，解開充氣連接裝置並排出彈筒壓力，廢棄此樣品，重新稱重及組裝彈筒。
3. 熱卡計的準備：
 - (1) 在熱卡計容器中加入低於室溫 2°C 內之試劑水，再放入組裝好之彈筒。確認彈筒無氧氣氣泡產出之漏氣情況，若有漏氣情況，取出彈筒排除壓力，並廢棄此樣品。
 - (2) 每次測試時所使用試劑水之重量應為 $M \pm 0.5$ g，此處之 M 為試劑水之固定重量。若供水設備是以固定體積為基礎，則當水的密度因溫度變化而改變時，此設備須能調整體積以補償重量之變化。
 - (3) 熱卡計容器在外槽水套裝置妥當後啟動攪拌器。
4. 自動熱卡計溫度觀測：
 - (1) 穩定：熱卡計容器溫度在點火前應保持穩定 30 秒，穩定之定義為絕熱式熱卡計 $\pm 0.001^\circ\text{C}$ ，恆溫式熱卡計為 $\pm 0.001^\circ\text{C}/\text{sec}$ 或更低。
 - (2) 推斷法：點火後，記錄上昇之溫度，當觀測之溫度曲線能符合設定溫度曲線，且此曲線終點溫度最大不確定度小於 $\pm 0.002^\circ\text{C}$ ，即可終止測試。
 - (3) 完全發展法：點火後記錄上昇溫度，至溫度能穩定 30 秒（符合第(1)項）以上為止。
5. 手動熱卡計溫度觀測：

- (1) 當使用 ASTM 溫度計 S56C 時，估計全部讀數到接近 0.002°C 。當使用 ASTM 溫度計 S116C 或 S117C，估計讀數精確到 0.001°C 和 $25\ \Omega$ 電阻溫度計讀數到接近 $0.0001\ \Omega$ 。在讀取溫度前輕拍或振動液體玻璃溫度計，避免液體粘在毛細管壁上造成的誤差。
- (2) 讓熱卡計容器的溫度穩定 5 分鐘以上。調整水套溫度以匹配熱卡計容器溫度，使兩者溫度差在 0.01°C 以內並保持 3 分鐘。
- (3) 點火，記錄時間為 a，溫度為 t_a 。
- (4) 絕熱式熱卡計在升溫期間調整水套溫度使其與熱卡計容器溫度相匹配。在快速上升期間儘可能保持兩者溫度相等，接近最終穩定溫度時之差異須在 0.01°C 以內。以不大於 1 分鐘的間隔記錄後續讀數，直到三個連續的讀數相差不超過 $\pm 0.001^{\circ}\text{C}$ 。記錄穩定後的第一個讀數為最終溫度 t_c 和時間 c。
- (5) 恆溫式熱卡計在接近最終時穩定溫度，記錄讀數直到三個連續讀數相差不超過每分鐘 0.001°C 。記錄穩定後第一個讀數為最終溫度 t_c 和時間 c。
- (6) 彈筒釋壓：當要以滴定法做熱化學修正時，釋壓和清洗收集應以確保酸性燃燒產物的回收率不少於 80% 的方式進行。如果使用計算的硝酸程序，彈筒釋壓就沒有特殊的需求。
- (7) 釋壓後，打開彈筒並仔細檢查彈筒內部，查看是否有未燃燒物質或煤煙沉積物的跡象，如果上述情形，則捨棄本次測試結果。

6. 熱化學修正：

(1) 酸修正(e1)：

A. 滴定法：以含有滴定指示劑的試劑水清洗彈筒內部，直至洗滌液不含酸，收集洗滌液並用碳酸鈉(Na_2CO_3)標準溶液滴定至當量點。

滴定法酸修正 e1 (cal)

= 碳酸鈉標準溶液當量濃度 (N) × 滴定體積 (mL) × 14.3

B. 計算硝酸法：燃燒過程中形成的硝酸，係來自彈筒中空氣中的氮氣，參考儀器使用手冊設定酸修正的值，應用

於煤炭樣品分析時，如含有高達 2% 的氮尚不會對燃燒熱值造成顯著的誤差。

- (2) 點火線修正 (e2)：下列方式擇一，各材質點火線之單位長度熱值 K_l 值或單位重量熱值 K_m 值可由儀器使用手冊查詢，從原始點火線長度（或重量）減去測量未燃燒點火線的長度（或重量），以確定點火線燃燒中的消耗。

A. $e2 = \text{燃燒過程點火線之消耗長度 (mm)} \times K_l \text{ 值}$

B. $e2 = \text{燃燒過程點火線之重量 (mg)} \times K_m \text{ 值}$

7. 溫升修正 (t)：

溫升修正 $t (^{\circ}\text{C}) = t_c - t_a + C_e + C_r$

t_c ：最終溫度讀數

t_a ：點火時的初始溫度讀數

C_e ：溫度計主幹修正

C_r ：輻射熱修正（恆溫式熱卡計須參考儀器使用手冊做輻射熱修正）

8. 計算熱量計水當量

熱量計之水當量 $E (\text{cal}/^{\circ}\text{C}) = \left(\frac{(H_c \times m) + e_1 + e_2}{t} \right)$

H_c ：苯甲酸標準品燃燒熱 (cal/g)

m ：苯甲酸重量 (g)

e_1 ：酸修正 (cal)

e_2 ：點火線修正 (cal)

t ：溫升修正 ($^{\circ}\text{C}$)

(二) 煤炭樣品分析

1. 煤炭樣品前處理參考「煤炭中水分檢測方法 NIEA M208」，已通過 0.250 mm (60 mesh) 標準篩。
2. 煤炭總熱值測定
 - (1) 煤炭樣品依「煤炭中水分檢測方法 NIEA M208」進行前處理，通過 0.250 mm (60 mesh) 標準篩的樣品，在同一天或不超過 24 小時內進行總熱值及水分測定，稱取 0.8 g 至

1.2 g 於樣品坩堝，記錄樣品重量至 0.0001 g。

(2) 依七、步驟（一）2~5 進行樣品測試。

(3) 依「煤炭中含硫量檢測方法 - 高溫管爐燃燒法 NIEA M209」檢測結果煤炭含硫量(風乾基)%，計算硫修正(風乾基) e3

A. 當使用滴定方法時，硫修正(風乾基) e3 表示如下

$$e3 : 13.3 \text{ cal/g} \times S \times m$$

B. 當使用計算硝酸方法時，硫修正（風乾基）e3 表示如下

$$e3 : 22.1 \text{ cal/g} \times S \times m$$

S：樣品含硫量（風乾基）%

m：樣品重（風乾基）g

(4) 當樣品無法完全燃燒時，可加入助燃劑如苯甲酸、乙二醇、礦物油、明膠膠囊等輔助燃燒，助燃劑稱取量必須大於 0.4 g，記錄助燃劑重量至 0.0001 g，助燃劑修正 e4 表示如下

$$e4 : H_a \times m_a$$

H_a：助燃劑燃燒熱 (cal/g)

m_a：助燃劑重量 (g)

八、結果處理

$$\text{煤炭總熱值 (乾基) cal/g} = \left(\frac{(tE) - e1 - e2 - e3 - e4}{m} \right) \times \left(\frac{100}{100 - R} \right)$$

t：溫升修正 (°C)

E：熱量計之水當量 (cal/°C)

m：樣品重 (g) 風乾基

e1：酸修正 (cal)

e2：點火線修正 (cal)

e3：硫修正 (cal) 風乾基

e4：助燃劑修正 (cal)

R：樣品水分含量%（水分含量以風乾基為基準）

九、品質管制

- (一) 新購儀器以苯甲酸執行 10 次在相同條件下之水當量分析，移動到不同的位置或經重大維修時，重新執行 10 次在相同條件下之水當量分析，當發生未完全燃燒之情況時，該次檢測必須作廢，取 10 次測值平均。其相對標準偏差 (RSD) 必須小於 0.17%，並使用新的水當量。
- (二) 為校正熱卡計的有效工作範圍之準確性，完成 10 次水當量分析後，將苯甲酸標準品取 0.7 g 及 1.3 g 當成未知樣品重複測試，測值平均值可接受範圍應在 $6318 \text{ cal/g} \pm 13.38 \text{ cal/g}$ 內。
- (三) 每次開機之查核，以苯甲酸標準品 3 重複，測值間最大差異 27.5 cal/g 、平均值與標準值差值不得大於 10.9 cal/g 。
- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次與水當量不同來源或批號之苯甲酸，查核樣品與標準值差值不得大於 19 cal/g 。
- (五) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品應至少執行 1 個重複樣品分析，兩次測值差異應小於 46.1 cal/g 。

十、精密度與準確度

- (一) 自動熱卡計 0.250 mm (60 mesh) 煤炭樣品總熱值重複性管制限值

煤	熱值範圍 (cal /g)	重複性差值 (cal /g)
煙煤	6276 ~ 8165	35.6
亞煙煤(褐煤)	5220 ~ 6610	46.1

- (二) 自動熱卡計 0.250 mm (60 mesh) 煤炭樣品總熱值再現性管制限值

煤	熱值範圍 (cal /g)	再現性差值 (cal /g)
煙煤	6276 ~ 8165	61.1
亞煙煤(褐煤)	5220 ~ 6610	91.0

十一、參考資料

- (一) Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke, ASTM D5865, 2013.
- (二) Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis, ASTM

D2013/D2013M,2012.

- (三) Standard Test Method for Total Moisture in Coal,ASTM D3302/D3302M,2017.
- (四) Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke,D3173/D3173M-17a,2017.
- (五) Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High temperature Tube Furnace Combustion,D4239-17.
- (六) 行政院環境保護署，煤炭中含硫量檢測方法－高溫管爐燃燒法 NIEA M209.00C，中華民國 108 年。
- (七) 行政院環境保護署，煤炭中水分檢測方法 NIEA M208.00C，中華民國 108 年。
- (八) 行政院環境保護署，硫、氯元素含量檢測方法－燃燒管法 NIEA M402.00C，中華民國 102 年。
- (九) 行政院環境保護署，事業廢棄物水分測定方法－間接測定法 NIEA R203.02C，中華民國 98 年。