

石油焦發熱量檢測方法—彈卡計法

中華民國 109 年 4 月 1 日環署授檢字第 1091001735 號公告
自發布日生效
NIEA M210.00C

一、方法概要

在純氧條件下燃燒一定重量苯甲酸測得彈卡計 (Bomb calorimeter) 之水當量(熱容量, Heat capacity), 再稱取相當重量石油焦 (Petroleum coke) 樣品, 並在相同條件下燃燒。樣品之高位發熱量由水當量乘上溫升修正 (已調整過無關之熱效應), 再除以樣品重量計算而得, 高位發熱量扣除燃燒時水分生成蒸氣狀態時熱量之熱值即為低位發熱量。

二、適用範圍

本方法適用於石油焦高位發熱量及低位發熱量之檢測。

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) 彈卡計: 測定發熱量之設備, 含燃燒彈筒 (Combustion bomb)、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。彈筒之設計應使所有液體燃燒產物可以通過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 之流體靜壓試驗 (2109 噸/平方米), 而不會造成任何部分應力超出其規定之彈性極限。
 2. 分析天平: 可精稱至 0.1 mg。
 3. 彈卡計容器: 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, 當啟動彈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, 攪拌器不得使彈卡計溫度上升超過 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) 或與彈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，彈卡計容器側面、頂部及底部與外槽水套內緣距離不應超過 10 mm，彈卡計容器機械支撐應具低導熱性。

5. 溫度計

(1) 鉑電阻或熱敏電阻溫度計，最小刻度為 0.0001°C ，在彈卡計測量之溫度下，絕對溫度可達到 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 玻璃管液體溫度計 (Liquid-in-glass thermometer)：符合 ASTM E2251 規範之 S56C，S166C 或 S117C 溫度計。

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）之點火線。可提供固定燃燒發熱量之材質有鎳鉻合金、棉線、鐵線、鉑線或鈹線。

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. 自動彈卡計控制器：能讓彈筒充電、填充彈卡計容器、點燃點火電路。在測試前、測試中和測試後可記錄彈卡計溫度、樣品重量及進行所有必要之修正和計算。

五、試劑

(一) 試劑水：電阻率 $\geq 10\text{ M}\Omega\text{-cm}$ 之純水。

(二) 苯甲酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 標準品：粒狀，儀器校準發熱量用，由美國國家標準與技術局 (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) 碳酸鈉 (Na_2CO_3) 標準溶液， 0.0699 N ：試藥級，取 3.706 g 碳酸鈉在 105°C 下乾燥 24 小時，以試劑水溶解，定容至 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

(一) 於進入燃燒設施前適當位置採集足夠石油焦樣品(依「石油焦中水分檢測方法 (NIEA M211)」中表一)，如有混合石油焦以外之其他燃料，則在石油焦堆置場採集樣品（靜態堆置石油焦若有粒度偏析現象，取樣位置數可酌予增加，且採樣點儘可能平均分布於料堆）。如有不同來源石油焦，則分別採不同來源石油焦樣品。

- (二) 採集之樣品，以密封袋（或罐）保存，避免樣品中水分變化，攜回檢驗室進行後續破碎、過篩與縮分。

七、步驟

(一) 彈卡計水當量測定

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彈卡計進行預處理，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之氧氣，此壓力在 20 atm 至 30 atm 間，每次發熱量測試灌入氧氣之壓力應相同，控制進入燃燒筒之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. 彈卡計準備
 - (1) 在彈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重量應為 $M \pm 0.5$ g，此處 M 為試劑水之固定重量。若供水設備是以固定體積為基礎，則當水之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變化。
 - (3) 彈卡計容器於外槽水套裝置妥當後啟動攪拌器。
4. 自動彈卡計溫度觀測
 - (1) 穩定：彈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彈卡計 $\pm 0.001^\circ\text{C}$ ，恆溫式彈卡計為 $\pm 0.001^\circ\text{C/s}$ 或更低。
 - (2) 外插法 (Extrapolation method)：點火後，記錄上升之溫度，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 (Full development method)：點火後記錄上升溫度，至溫度能穩定 30 秒（符合步驟（一）4.（1））以上

為止。

5. 手動彈卡計溫度觀測

- (1) 當使用 ASTM 溫度計 S56C 時，估計全部讀數精確至接近 0.002°C 。當使用 ASTM 溫度計 S116C 或 S117C，估計讀數精確至 0.001°C 和 $25\ \Omega$ 電阻溫度計讀數精確至接近 $0.0001\ \Omega$ 。在讀取溫度前輕拍或振動液體玻璃溫度計，避免液體附著在毛細管壁上造成誤差。
- (2) 讓彈卡計容器溫度穩定 5 分鐘以上。調整水套溫度以匹配彈卡計容器溫度，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) 絕熱式彈卡計在升溫期間調整水套溫度使其與彈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 內。以不大於 1 分鐘的間隔記錄後續讀數，直到 3 個連續讀數相差不超過 $\pm 0.001^{\circ}\text{C}$ 。記錄穩定後之第 1 個讀數為最終溫度 t_c 和時間 c 。
- (5) 恆溫式彈卡計在接近最終時穩定溫度，記錄讀數直到 3 個連續讀數相差不超過每分鐘 0.001°C 。記錄穩定後第 1 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之回收率不少於 80% 之方式進行。如果使用計算硝酸法，彈筒釋壓就無特殊之需求。
- (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石油焦沉積物之跡象，如有上述情形，則捨棄本次測試結果。

6. 熱化學修正

(1) 酸修正 (e1)

A. 滴定法：以含有滴定指示劑之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) \times 滴定體積 (mL) \times 14.3

B. 計算硝酸法：燃燒過程中形成之硝酸，係來自彈筒中空氣中之氮氣，參考儀器使用手冊設定酸修正值，應用於

煤炭樣品分析時，如含有高達 2% 的氮尚不會對燃燒發熱量造成顯著誤差。

(2) 點火線修正 (e2)：下列方式擇一，各材質點火線之單位長度發熱量 K_l 值或單位重量發熱量 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. $e2 = \text{燃燒過程點火線之消耗長度 (mm)} \times K_l \text{ 值 (cal/mm)}$

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

7. 溫升修正 (t)

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

t_c ：最終溫度讀數 ($^{\circ}\text{C}$)

t_a ：點火時初始溫度讀數 ($^{\circ}\text{C}$)

C_c ：溫度計主幹修正 ($^{\circ}\text{C}$)

C_r ：輻射熱修正 ($^{\circ}\text{C}$)（恆溫式彈卡計須參考儀器使用手冊做輻射熱修正）

8. 計算彈卡計水當量

彈卡計水當量 $E (\text{cal}/^{\circ}\text{C}) = \frac{(H_c \times m) + e1 + e2}{t}$

H_c ：苯甲酸標準品燃燒熱 (cal/g)

m ：苯甲酸重量 (g)

$e1$ ：酸修正 (cal)

$e2$ ：點火線修正 (cal)

t ：溫升修正 ($^{\circ}\text{C}$)

(二) 石油焦樣品分析

1. 石油焦樣品前處理：依「石油焦中水分檢測方法 (NIEA M211)」七、(一) 進行樣品風乾、研磨及過篩等前處理，使成 0.250 mm (60 mesh) 風乾之細石油焦樣品。
2. 稱取 0.8 g 至 1.2 g 於樣品坩堝，記錄樣品重量至 0.0001 g。
3. 依步驟 (一) 2 至 5 進行樣品測試。
4. 依「石油焦中含硫量檢測方法—高溫管爐燃燒法 (NIEA M212)」檢測石油焦含硫量（風乾基）(%)（註 1），計算硫修正（風乾基） $e3$ ：

(1) 當使用滴定法時，硫修正（風乾基）e3 表示如下：

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

S：樣品含硫量（風乾基）(%)

m：樣品重（風乾基）(g)

(2) 當使用計算硝酸法時，硫修正（風乾基）e3 表示如下：

$$e3 = 22.1 \text{ cal/g} \times S \times m \dots\dots\dots(4)$$

S：樣品含硫量（風乾基）(%)

m：樣品重（風乾基）(g)

5. 當樣品中可燃物無法完全燃燒時，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：

$$e4 = Ha \times ma \dots\dots\dots(5)$$

Ha：助燃劑燃燒熱 (cal/g)

ma：助燃劑重量 (g)

6. 若要測定低位發熱量，依「碳、氫、硫、氧、氮元素含量檢測方法—元素分析儀法 (NIEA M403)」檢測樣品氫、氮及氧（註 2）元素含量（風乾基）(%)。另依「石油焦中水分檢測方法 (NIEA M211)」檢測樣品水分含量 (%)，水分含量與發熱量檢測之時間間隔不得超過 24 小時。

八、結果處理

$$(一) \text{ 高位發熱量 (風乾基) (kcal/kg)} = \frac{(t \times E) - e1 - e2 - e3 - e4}{m}$$

t：溫升修正 (°C)

E：彈卡計之水當量 (cal/°C)

m：樣品重（風乾基）(g)

e1：酸修正 (cal)

e2：點火線修正 (cal)

e3：硫修正（風乾基）(cal)

e4：助燃劑修正 (cal)

$$(二) \text{ 低位發熱量 (風乾基) (kcal/kg)}$$

$$= \text{高位發熱量 (風乾基) (kcal/kg)} + Q_{vp} - Q_h - Q_{mad}$$

其中

Q_{vp} ：燃燒反應之氣相體積變化相關熱量 (kcal/kg)

$$= 5.92473 \times \left(\frac{H_{ad}}{4.032} - \frac{O_{ad}}{31.9988} - \frac{N_{ad}}{28.0134} \right)$$

Q_h ：來自樣品氫元素之水分，生成蒸氣狀態時熱量 (kcal/kg)

$$= 105.127 \times \left(\frac{H_{ad}}{2.016} \right)$$

Q_{mad} ：樣品含水分生成蒸氣狀態時熱量 (kcal/kg)

$$= 105.127 \times \left(\frac{R}{18.0154} \right)$$

H_{ad} ：樣品氫元素含量（風乾基）（%）

O_{ad} ：樣品氧元素含量（風乾基）（%）

N_{ad} ：樣品氮元素含量（風乾基）（%）

R：樣品水分含量（%）

九、品質管制

- (一) 新購儀器以苯甲酸測定 10 次在相同條件下之水當量，移動到不同位置或經重大維修後，重新測定 10 次在相同條件下之水當量，若發生未完全燃燒情況時，該次檢測必須作廢，取 10 次測值平均，10 次測值相對標準偏差 (RSD) 須小於 0.17%，並使用新的水當量。
- (二) 為校正彈卡計有效工作範圍之準確性，完成 10 次水當量測定後，取苯甲酸標準品 0.7 g 及 1.3 g 當成未知樣品重複測試，測值平均值應在標準值 ± 14 kcal/kg 範圍內。
- (三) 每次開機之查核，以苯甲酸標準品執行 3 重複分析，測值間最大絕對差值不得大於 28 kcal/kg，測值平均值與標準值之絕對差值不得大於 11 kcal/kg。
- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次與測定水當量不同來源或批號之苯甲酸分析，測值與標準值之絕對差值不得大於 19 kcal/kg。
- (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，兩次測值之絕對差值應小於 47 kcal/kg。

十、精密度與準確度

略

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，煤炭發熱量檢測方法－彈卡計法 NIEA M206.01C，中華民國 109 年。
- (二) Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke, ASTM D5865/D5865M – 19, 2019.

註 1：以七、步驟（二）1 之風乾樣品為基準，其分析之結果即為風乾基。

註 2：氧元素含量除可依「碳、氫、硫、氧、氮元素含量檢測方法－元素分析儀法 (NIEA M403)」檢測外，亦可以下列公式計算：

$$\text{樣品氧元素含量(\%)} = 100 - C_{ad} - H_{ad} - N_{ad} - S_{ad} - A_{ad} - R$$

C_{ad} ：樣品碳元素含量（風乾基）（%）

H_{ad} ：樣品氫元素含量（風乾基）（%）

N_{ad} ：樣品氮元素含量（風乾基）（%）

S_{ad} ：樣品含硫量（風乾基）（%）（參考煤炭中含硫量檢測方法－高溫管爐燃燒法 (NIEA M209)）

A_{ad} ：樣品灰分（風乾基）（%）（參考煤炭中灰分檢測方法 (NIEA M207)）

R：樣品水分含量（%）