

实验一 煤的发热量测定

内容提要

煤的发热量是煤的重要的特征之一，在锅炉设计和改造工作中，发热量是组织锅炉热平衡、计算燃烧物料平衡等各种参数和设备选择的重要依据。本实验采用氧弹式量热计测定煤的发热量。

一、目的要求

- 1、了解氧弹量热计的原理、构造和使用方法，学会用其测定固定试样的燃烧热。
- 2、学习有关锅炉实验的一般知识。

二、实验关键

- 1、用天平称量要准确，尽量做到既不引进杂质，又不丢失样品。
- 2、充氧时注意旋紧氧弹盖，以免漏气而燃烧不完全。

三、实验原理

煤的发热量测定是将可燃物质煤、氧化剂及其容器与周围环境隔离，测定燃烧前后系统温度的升高值 ΔT ，再根据系统的热容 C ，可燃物质的质量 m ，计算每克物质的燃烧热 Q 。即系统的热容，一般是利用已知燃烧热的标准物质在相同条件下完全燃烧，根据其燃烧前后系统温度的变化 Δt ，质量，每克煤的的燃烧热 Q_{dt}^f 。

本实验恒温式热量计测得的。

目的

用氧弹量热计测定煤的燃烧热，确定不同的热量计的热容量 K 。

原理

在适当的条件下，几乎所有的有机物、都能迅速而完全地进行氧化反应，这就为准确测定它们的燃烧热创造了有利条件。

为了使被测物质能迅速而完全燃烧，就需要有强有力的氧化剂。在实验中经常使用压力为25~30大气压（2533~3039 kPa ）的氧气作为氧化剂。用GR-3500型氧弹量热计进行实验时，氧弹放置在装有一定量水的铜水桶中，水桶外是空气隔热层，再外面是温度恒定的水夹套。

标准燃烧热指的是：在标准状态下，1mol物质完全燃烧成同一温度的指定产物（C和H的燃烧产物为 CO_2 ， H_2O ）的焓变化。用 $\Delta_c H_m^0$ 表示。

在氧弹量热计中，可测得物质的定容摩尔燃烧热 $\Delta_c U_m$ ；若气体为理想气体，忽略压力影响，则

$$\Delta_c H_m^0 = \Delta_c U_m + \Delta n \cdot R \cdot T$$

Δn —燃烧前后气体的物质的量的变化。

样品在体积固定的氧弹中燃烧放出的热；引火丝燃烧放出的热和由氧气中微量的氮气氧化成硝酸的生成热，大部分被水桶中的水吸收；另一部分则被氧弹、水桶、搅拌器及温度计等所吸收，在量热计与环境没有热交换的情况下，可写出如下的热量平衡式：

$$Q_v \cdot a + qb + q_n = w \cdot h \cdot \Delta t + K \cdot \Delta t$$

式中： Q_v —被测物质的定容燃烧热（卡/克）； a —被测物质的重量（克）； q —引火丝的燃烧热（卡/克）（铁丝为6699J/g，镍丝为2512J/g）， b —烧掉了的引火丝重量（克）； q_n —硝酸生成热为 q_n —硝酸生成热（ $q_n = 0.0015 \times Q_v \times G$ ）； w —水桶中的水重（克）， h —水的比热（J/克·度）； K —氧弹、水桶的总热容（J/度）；

Δt —与环境无热交换时的真实温差（度）。

如在实验时保持水桶中水量一定，把上式右端常数合并得到下式：

$$Q_v \cdot a + qb + q_n = K \cdot \Delta t \quad (*)$$

式中： K J/度，称为量热计的水当量。

实际上，氧弹式量热计不是严格的绝热系统，加之由于传热速度的限制，燃烧后由最低温度达最高温度需一定的时间，在这段时间里系统与环境难免发生热交换，因而从温度计上读得的温差就不是真实的温差 Δt 。为此，必须对读得的温差进行校正，下面是瑞芳公式：

$$C = nV_o + \frac{Vn - V_o}{tpn - tpo} \left[\frac{to + tn}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} ti - nto \right] \quad (**)$$

n —由点火到终点的时间，单位分钟（min）；

V_o —在点火时内外筒温差影响下造成的内筒降温速度（初期温降），单位为开尔文每分钟（K/min）；

V_n —在终点时内外筒温差影响下造成的内筒降温速度（末期温降），单位为开尔文每分钟（K/min）；

tpo —点火前（初期平均）内筒温度，单位为开尔文（K）；

tpn —终点后（末期平均）内筒温度，单位为开尔文（K）；

t_0 —点火时内筒温度，单位为开尔文（K）；

t_n —终点时内筒温度，单位为开尔文（K）；

t_i —主期内第*i*分钟时内筒温度，单位（K）。

初期：搅拌一般2-4min，取2-4个点；

主期：一般9min，取9个点

末期：从开始点火成功的第10min，算末期温度，1min取一次，直到实验结束。

在考虑了温差校正后，其实温差 Δt 应该是：

$$\Delta t = t_n - t_0 + C$$

式中： t_0 —点火时内筒温度；

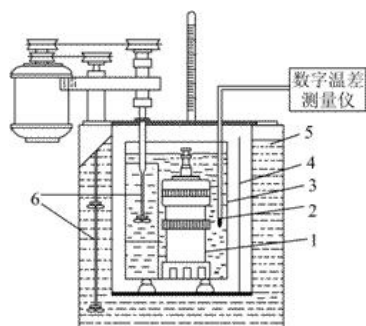
t_n —终点时内筒温度。

从(*)式可知，要测得样品的 Q_v 必须知道仪器常数（仪器的水当量） K 。测定的方法是以一定量的已知燃烧的标准物质（常用苯甲酸，其 $Q_v = 26470\text{J/克}$ ）在相同的条件下进行实验，测得 t_0 、 t_n ，并用(**)式算出 $\Delta t_{\text{校正}}$ 后，就可按(*)式算出 K 值。

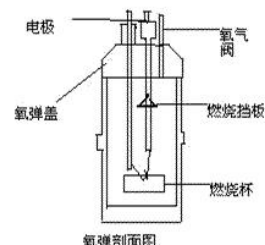
若实验所采用的仪器是HDC6000微电脑量热计，其特点是铅电阻探头测温，计算机读数计算、人工调制温差、人工称水、装水。氧弹和内筒是仪器的主体，即实验所研究的系统。系统与外筒隔以空气绝热层，下方有绝热垫片架起，上方有绝热盖板覆盖，以减少对流和蒸发。为了减少辐射及控制环境温度恒定，外筒中灌满与系统温度相近的水。为使系统温度很快达到均匀，还装有内筒搅拌装置。铅电阻测温探头测得温度信号，通过测温卡放大，模拟转换传递给计算机，计算机将测温卡传递过来的温度信号进行数据处理，运算、显示结果，并且通过温度控制器控制搅拌、点火，测试完毕后自动打印有关数据、图形及结果。

仪器与试剂:

- (1) 氧弹量热计(附压片机)1台; 移液管; 分析天平1台;
(2) 标准苯甲酸其 $Q_v = 26470\text{J/克}$; 引火丝; 纯氧气; 棉纱



氧弹量热计原理



氧弹结构示意图

实验步骤:

一、量热计常数热容量K的测定

1. 在分析天平上准确称量苯甲酸片(成品); 或在台秤上称取约0.9~1.1克标准级苯甲酸, 用布擦净压片机, 然后把压片模装在压片机上, 从上口装入台秤粗称过的苯甲酸, 进行压片。压片若被沾污, 可用小刀刮净, 然后在干净的玻璃板上轻轻敲击2~3次, 再在分析天平上准确称量。
2. 用手拧开氧弹盖, 将其放在专用架上, 装好专用的石英杯或不锈钢杯, 用移液管取10毫升蒸馏水放入氧弹中。
3. 取定长度(准确)的引火丝穿过药片, 然后将两端固定在引火电极上, 盖好并用手拧紧盖。给氧弹加氧气, 将导气管的一端连在氧弹进气管, 另一端与氧气钢瓶上的氧气减压阀连接。打开钢瓶上的阀门缓缓进气, 达25~30大气压后, 关好钢瓶阀门及减压阀, 拧下氧弹上导气管。
4. 在两极上接上点火导线, 盖好盖子。在量热计夹套中装自来水, 铜水桶中装入3L自来水。然后把氧弹放入铜水桶中, 若水尚未淹至弹盖上缘, 还应加入一定量的水(如250或500毫升等)用手扳动搅拌器, 检查浆叶是否与器壁相碰; 开动搅拌器。
5. 待温度变化基本稳定后, 开始读点火前最初阶段的温度, 每隔半分钟读一次, 共10个间隔, 该数完毕, 立即按电钮点火。指示灯熄灭表示着火, 继续每半分钟读一次温度, 直至温度开始下降后。再读取最后阶段的10次读数, 便可停止实验。温度上升很快阶段的温度读数可较粗略, 最初阶段和最后阶段则需精密到0.002℃。
6. 停止实验后关闭搅拌器, 再打开量热计盖, 取出氧弹并将其拭干, 打开放气阀门缓缓放气, 放完气后, 拧开盖子, 检查燃烧是否完全, 若弹内有炭黑或未燃烧的试样时, 则应认为实验失败。若燃烧完全, 则量取燃烧后剩下的引火丝长度。

二、煤发热量的测定

1. 在台秤上称取1~1.2克（精确至0.0002克），对发热量高的煤，采用低值，发热量低或水当量大的热量计，可采用高值。对发热量低的煤用两张镜纸包裹。
2. 以下步骤同上。

数据处理：根据实验数据计算：

- (1) 量热计的水当量（热容量K）。
- (2) 分析试样的弹筒发热量 Q_{dt}^f ，测定结果按下式计算：

$$Q_{dt}^f = (K * T - \sum qb) / G \quad (**)$$

Q_{dt}^f -分析试样的弹筒发热量，J/g

G-分析试样的重量，g

T- Δt (与环境无热交换时的真实温差)， $^{\circ}C$

其他同上

- (3) 高位发热量的计算：

高位发热量可从弹筒发热量求得：

$$Q_{gr, v, ad} = Q_{b, ad} - (95St_{, ad} + \alpha Q_{b, ad}) \quad J/g$$

$Q_{gr, ad}$ ——空气干燥基煤的高位发热量，J/g；

$Q_{b, ad}$ ——空气干燥基煤的弹筒发热量，J/g；

$St_{, ad}$ ——空气干燥基煤的全硫含量；

95——煤中每1%硫的校正系数，J；

α ——硝酸校正系数。也可对于贫烟和无烟煤为0.001，其他煤取0.0015

硝酸校正系数表

| | | | |
|--------------------|--------|------------|--------|
| $Q_{b, ad}$, KJ/g | <16.70 | 16.70~25.1 | >25.10 |
| α | 0.001 | 0.0012 | 0.0016 |

- ① 低位发热量的计算和换算：

低位发热量是指煤在工业窑炉中燃烧时所产生的热量。

煤在工业窑炉中燃烧时，煤中水分和氢生成的水蒸汽随烟道气进入大气中（假设燃烧产物中的水成20℃水蒸气状态），此时燃料燃烧放出的热量一部分被水气化所吸收，故热值降低。

高位发热量必须减去这部分气化热或叫蒸发热后，即为低位发热量。

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

J/g

式中：

$Q_{net, ad}$ ——分析煤样的低位发热量，J/g；

$Q_{gr, ad}$ ——分析煤样的高位发热量，J/g；

H_{ad} ——分析煤样氢含量，%；

M_t ——分析煤样全水分含量%；

M_{ad} ——分析煤样空干基水分含量，%

计算举例见附页

思考题

- 1、在使用氧气钢瓶及氧气减压阀时应注意哪些规则？
- 2、氧弹发热量与高低位发热量有何区别燃料在锅炉膛中所能释放出来的热量是哪一种？
- 3、常用的热量计有哪几种类型？它们的差别是什么
- 4、做煤的发热量实验为什么要先做热量计的热容量实验？

实验用煤种为褐煤，其原始数据为：

- (1) 苯甲酸 标准热值26470J/g；
- (2) 空干基水分 $M_{ad}=1.00$ %
- (3) 全水 $M_t=6.00$ %
- (4) 氢 $H_{ad}=3.50$ %
- (5) 硫 $S=0.8$ %

添加物热值（镜纸）：15500J/g