ICS
Q
备案号：17601—2006

JC

中华人民共和国建材行业标准

JC/T 1005—2006

水泥黑生料发热量测定方法

Determination of calorific value of cement black raw meal

2006-05-06 发布　　2006-10-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会　发布

前　言

本标准是根据我国立窑水泥生产的需要、合理利用煤炭资源和保护环境质量的基础上提出的。

本标准由中国建筑材料工业协会提出。

本标准由全国水泥标准化技术委员会（SAC/TC 184）归口。

本标准负责起草单位：中国建筑材料科学研究院。

本标准参加起草单位：长沙开元仪器有限公司。

本标准主要起草人：张玉昌、倪竹君、崔基书、郑朝华、罗华东。

本标准为首次发布。

水泥熟生料发热量测定方法

1 范围

本标准规定了水泥熟生料发热量的两种测定方法。

本标准方法A（酸处理法）和方法B（包熔法）适用于水泥熟生料发热量的测定。其中，方法B仅限于水泥熟生料中的原材料和配料方案比较稳定的生产企业使用。

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 483 煤炭分析试验方法一般规定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

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，其燃烧产物组成为氧气、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称为弹筒发热量。测定结果以兆焦每千克（MJ/kg）或焦耳每克（J/g）表示。

3.2

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，其燃烧产物组成为氧气、氮气、二氧化碳、二氧化硫、液态水以及固态灰时放出的热量。测定结果以兆焦每千克（MJ/kg）或焦耳每克（J/g）表示。

恒容高位发热量即由弹筒发热量减去硝酸生成热和硫酸校正热后得到的发热量。

4 仪器

发热量测定仪是由氧弹、内筒、外筒、搅拌器、温度传感器、试样点火装置、温度测量和控制系统以及水构成。发热量测定仪恒温筒结构示意图见图1：

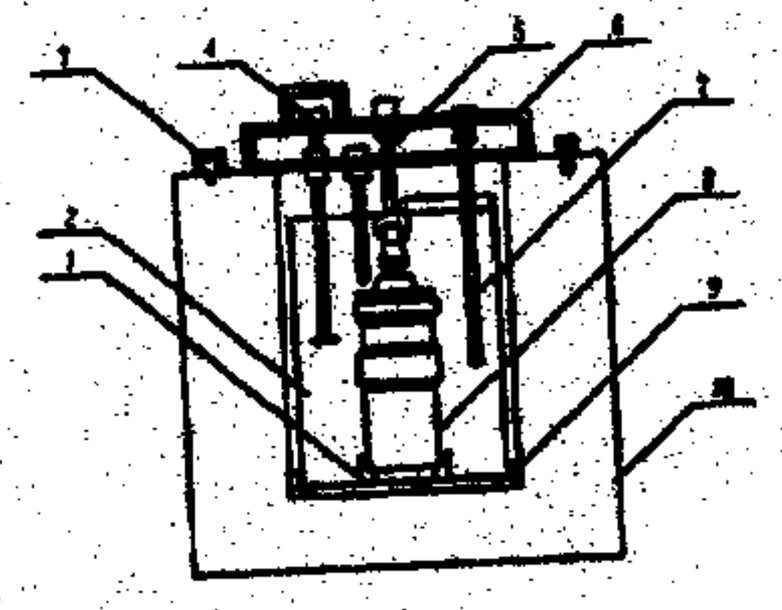

图1

1—氧弹支架；2—内筒；3—进出水孔；4—搅拌电机；5—点火电极；
6—隔热；7—探头；8—氧弹；9—内筒支架；10—外筒。

5 试剂和材料

5.1 氧气99.5%纯度，不含可燃成分，不应使用电解氧。

5.2 苯甲酸 基准量热物质，经计量机关检定，并标明标准热值。

5.3 盐酸（1+4）。

5.4 氢氧化钠标准滴定溶液 c (NaOH)≈0.1mol/L。

称取氢氧化钠4g，溶解于1000mL经煮沸冷却后的水中，混合均匀，装入塑料瓶中。用苯二甲酸氢钾基准试剂进行标定。

5.5 甲基红指示剂 2g/L。

称取0.2g甲基红，溶解于100mL乙醇中。

5.6 抽滤瓶 500mL。

5.7 点火丝 直径0.1mm左右的镍铬丝或其他已知热值的金属丝或棉线，如使用棉线，应使用粗细均匀，不涂腊的白棉线。

5.8 慢速定量滤纸 使用前先测出燃烧热，准确称取滤纸约1g，精确至0.1mg，团紧，放入燃烧皿中，按常规方法测定发热量，取3次结果的平均值作为滤纸热值。

5.9 所用试剂不低于分析纯，所用水符合GB/T 6682中规定的三级水要求。

6 方法A(酸处理法)

6.1 方法提要

用稀酸将煤生料处理后，经过滤、烘干，进行发热量测定。

6.2 测定步骤

准确称取试样1.4g~1.6g，精确至0.1mg，置于300mL烧杯中，加水润湿试样。加入25mL盐酸（见5.3），盖上表面皿，加热微沸1 min~2min。取下稍冷后，用一张慢速定量滤纸（见5.8）以抽气法过滤，用热水洗涤至无氯离子为止。将沉淀及滤纸取出，放入烘箱中烘干，取出后放入燃烧皿中。然后可按恒温式或绝热式发热量测定仪法要求分别进行。

6.3 恒温式发热量测定仪法

6.3.1 取一段已知质量的点火丝，把两端分别接在两个电极柱上，弯曲点火丝接近试样，注意与试样保持良好接触。

往氧弹中加入10mL蒸馏水，小心拧紧氧弹盖，往氧弹中缓慢充入氧气，直到压力到2.8MPa~3.0MPa。

充氧时间不得少于 15s，当钢瓶中氧气压力降到 5.0MPa 以下时，充氧时间应酌量延长，压力降到 4.0MPa 以下时，应更换新的钢瓶氧气。

6.3.2 水量用称量法测定。如用容量法，则需对温度变化进行补正。

6.3.3 把氧弹放入装好水的内筒中，然后接上点火电极插头，装上搅拌器和量热温度计，并盖上外筒的盖子。靠近量热温度计的露出水银柱的部位，应另悬一支普通温度计，用以测定露出柱的温度。

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

6.3.5 观察内筒温度，如在 30s 内温度急剧上升，则表明点火成功。点火后 1′40″ 读取一次内筒温度（t_1，$40'$），读到 0.01K 即可。

6.3.6 接近终点时，开始按 1min 间隔读取内筒温度。读温前开动振荡器，读准到 0.001K。以第一个下降温度作为终点温度（t_n）。试验主阶段至此结束。

6.3.7 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，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。把全部洗液收集在一个烧杯中供测碳使用。

6.4 绝热式发热量测定仪法

6.4.1 按本标准 6.3.1 步骤准备氧弹。

6.4.2 按本标准 6.3.2 步骤称出内筒中所需的水。

6.4.3 按本标准 6.3.3 步骤安放内筒、氧弹、搅拌器和温度计。

6.4.4 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 次~5 次。

调好冷却水后，开始读取内筒温度，借助放大镜读到 0.001K，每次读数前，开动振荡器振动 3 s~5s。当以 1min 为间隔连续 3 次读数极差不超过 0.001K，即可通电点火，此时温度即为点火温度 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 min~7min，再以 1 min 间隔读取内筒温度，直到续 3 次读数极差不超过 0.001K 为止。取最高的一次读数为终点温度 t_n。

6.4.5 关闭搅拌器和加热器，然后按本标准 6.3.7 步骤结束试验。

6.5 自动发热量测定仪法

6.5.1 按本标准 6.3.1 步骤准备氧弹。

6.5.2 按仪器操作说明书进行其余步骤的试验，然后按本标准 6.3.7 步骤结束试验。

6.5.3 试验结果弹筒发热量 $Q_{b,ad}$ 可直接打印或显示。

6.6 测定结果的计算

6.6.1 空气干燥试样的弹筒发热量 $Q_{b,ad}$ 按式（1）式计算：

$$Q_{b,ad}=\frac{EH\left((t_n+h_n)-(t_0+h_0)+C\right)-(q_1+q_2)}{m} \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

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

E —— 发热量测定仪的热容量，单位为焦耳每开尔文（J/K）；

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_n—— t_n 的毛细孔径修正值，使用数字显示温度计时，h_n=0。

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；

C —— 冷却校正值，单位为开尔文（K）；（注：绝热式发热量测定仪：C=0）；

q_1 —— 点火热，单位为焦耳（J）；

q_2 —— 加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）；

注：绝热式发热量测定仪：C=0

6.6.2 空气干燥试样的恒容高位发热量 $Q_{gr,ad}$ 按式（2）计算：

$$Q_{gr,ad} = Q_{b,ad} - (94.1S_{b,ad} + \alpha Q_{b,ad}) \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

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

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

$S_{b,ad}$ —— 由弹筒洗液测得的试样的含硫量，单位为百分数（%）；

94.1 —— 空气干燥试样中每1.00%硫的校正值，单位为焦耳（J）；

α —— 硝酸生成热校正系数，$\alpha = 0.0010$。

在需要测定弹筒洗液（见6.3.7）中硫$S_{b,ad}$的情况下，把洗液煮沸2 min～3min，取下稍冷后，以甲基红（见5.5）为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液（见5.4）滴定，以求出洗液中的总酸量，然后按式（3）计算出弹筒洗液硫$S_{b,ad}$（%）：

$$S_{b,ad} = (c \times V/m - \alpha Q_{b,ad}/60) \times 1.6 \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：

c—— 氢氧化钠标准滴定溶液的物质的量的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V—— 滴定用去的氢氧化钠标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

60—— 相当1mmol硝酸的生成热，单位为焦耳（J）；

m —— 称取的试样质量，单位为克（g）；

1.6——$(1/2\ H_2SO_4)$对硫的换算系数。

6.7 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。

6.8 方法的精密度

发热量测定的重复性和再现性见表1。

表 1

	重复性	再现性
高位发热量$Q_{gr,ad}$(折算到同一水分基)（J/g）	100	130

6.9 基准的换算

干燥基试样的恒容高位发热量按式（4）换算：

$$Q_{gr,d} = Q_{gr,ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：

$Q_{gr,d}$ ——干燥基试样的恒容高位发热量，单位为焦耳每克（J/g）；

M_{ad} ——空气干燥基试样的水分，单位为百分数（%）。

7 方法B（包纸法）

7.1 方法提要

用已知热量的滤纸将服生料包住，直接测定发热量。

7.2 测定步骤

准确称取试样1.9g~2.1g，精确至0.1mg。置于一张慢速定量滤纸（见5.8）上，用纸将试样团紧，将包着试样的纸团放入燃烧皿中。下面操作步骤按本标准6.3、6.4、6.5要求进行。

7.3 测定结果的计算

7.3.1 空气干燥试样的弹筒发热量 $Q_{b,ad}$ 按本标准 6.6.1 中式（1）计算：

7.3.2 弹筒发热量的修正

空气干燥试样的弹筒发热量$Q_{b,ad}$（修正）按式（5）计算：

$$Q_{b,ad}（修正）=K\times Q_{b,ad} \quad \cdots\cdots (5)$$

修正系数按式（6）计算：

$$K=Q_{b,ad}(A)/Q_{b,ad}(B) \quad \cdots\cdots (6)$$

式中：

$Q_{b,ad}$（修正）——用方法B所得空气干燥试样弹筒发热量的修正值，单位为焦耳每克（J/g）；

K—— 修正系数；

$Q_{b,ad}$（A）——同一试样用方法A所得空气干燥试样的弹筒发热量，单位为焦耳每克（J/g）；

$Q_{b,ad}$（B）——同一试样用方法B所得空气干燥试样的弹筒发热量，单位为焦耳每克（J/g）。

7.3.3 空气干燥试样的恒容高位发热量 $Q_{gr,ad}$ 按本标准 6.6.2 中式（2）计算：

7.3.4 高位发热量的修正

空气干燥试样的恒容高位发热量 $Q_{gr,ad}$（修正）按式（7）计算：

$$Q_{gr,ad}（修正）=K\times Q_{gr,ad} \quad \cdots\cdots (7)$$

式中；

$Q_{gr,ad}$（修正）——用方法B所得空气干燥试样的恒容高位发热量的修正值，单位为焦耳每克（J/g）。

7.4 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。

7.5 方法的精密度

发热量测定的重复性和再现性见表2。

表 2

	重复性	再现性
高位发热量$Q_{gr,a}$（折算到同一水分基）（J/g）	120	150