

绝热式水浴量热计装置参数和性能标定

张 奕¹, 李奇贺¹, 季 侃², 胡 洪¹, 翁 雯¹

(1 南京师范大学 动力工程学院, 江苏 南京, 210042 2 南京自动化研究院, 江苏 南京, 210003)

[摘要] 设计了一种单水浴法量热实验装置, 提出了对量热装置参数及待测材料的定压比热容、固 液相变焓进行标定及测量的计算方程和实验方法. 通过实验对量热装置的热容、搅拌功和散热量进行了标定, 对铜和水在不同温度下的定压比热容, 以及冰的固 液相变焓进行了测量. 结果表明, 所设计的量热计及测试方法可在常温范围内精确测量材料的热物理性质. 此研究可以为新型相变储能材料的定压比热容、固 液相变焓提供快速而精确的测量方法.

[关键词] 水浴, 量热计, 热物理性质, 性能, 标定

[中图分类号] O434.12 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2008)01-0047-04

Calibration of Parameters and Accuracy of an Adiabatic Water Bath Calorimeter

Zhang Yi¹, Li Qihong¹, Ji Kan², Hu Hong¹, Weng Wen¹

(1 School of Power Engineering Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

2 Nanjing Automation Research Institute, Nanjing 210003, China)

Abstract An adiabatic water bath calorimeter was designed to measure the specific capacity and fusion heat of a material. Models and experimental method were provided to calibrate parameters and accuracy of the device. The heat capacity, stirring power and heat loss of the calorimeter were calibrated by experiments. The specific capacities of copper and water at three temperatures and the fusion heat of ice were detected by the calorimeter. It was confirmed that the results had satisfying accuracy. The calorimeter can provide accurate experimental results for the measuring of the thermal properties of thermal storage materials.

Key words water bath, calorimeter, thermal properties, accuracy, calibration

随着近年来对能量储存研究的深入, 越来越多的材料进入储能材料研究的范围. 定压比热容和固 液相变焓是进行储能材料筛选, 以及评价材料储能性能的两个主要参数. 对这两个热物理性质进行准确测量是新型储能材料研究的重要前期工作.

测量材料定压比热容或固 液相变焓的方法有混合法、绝热法、比较法、脉冲法和 DSC 法等, 这些方法适用于不同的材料及温度范围. 其中绝热式水浴量热法具有测量系统简单、费用低、精度较高的优点, 适合于对 0~100 °C 内材料和水没有物理结合和化学反应现象时的定压比热容和固 液相变焓的测量.

由于水浴法测量材料热物理性质时需要考虑实验装置的热容、搅拌功、散热等因素, 因此水浴法又分为单水浴法、双水浴法、温度曲线法等. 李晓燕等^[1]使用单水浴法对一种二元有机酸的比热、固 液相变焓进行了测量, 实验中将量热计热容和热损失结合在一起进行测量, 并且装置中没有搅拌设备, 因此水浴中温度场的均匀性似乎存在很大的问题. H. . PAKSOY 等^[2,3]使用双水浴法对石蜡、高密度聚乙烯、四水硝酸锌等相变储能材料的定压比热容、固 液相变焓进行了测量. 当两个水浴的温升速率、装置热容、加热时间、搅拌等实验条件完全相同时, 两个水浴的热容、散热、搅拌等参数无需测量, 待测物质的热物理性质可通过装有待测物质水浴和热物理性质已知的参照物质水浴的加热量之差获得. Zhang Y^[4]等、H. K. Hog 等^[5,6]研究了使用温度曲线法测量储能材料热物理性质的方法. 在这种方法中, 使用两个完全相同的试管分别盛装待测材料和参照物质, 将这两个试管保持为同一均匀温度后, 置于水浴或空气浴中加热或冷却.

收稿日期: 2007-09-02

基金项目: 江苏省普通高校自然科学基金计划 (06KJD480097) 资助项目.

作者简介: 张 奕 (1968-), 副教授, 博士研究生, 研究方向: 能量储存和有效利用等. E-mail: zhy_68@163.com

测量试管中待测材料和参照物质的温度变化曲线, 经过对这两条温度变化曲线的分析可计算出待测材料的定压比热容和固 液相变焓. 在双水浴法及温度曲线法中, 认为两个水浴或试管在实验中的任一时刻和外界的传热情况都相等, 在实验中满足这一条件存在较大的难度.

本文对单水浴法实验装置的热容、搅拌功、散热等装置参数进行测量, 并使用该装置对纯铜的定压比热容、纯水的定压比热容及固 液相变焓进行测量, 以检验实验装置和实验方法的精确性和可靠性.

1 计算方程

待测储能材料和水浴保持相等且均匀的初始温度 t_1 , 被浸没于水浴中的加热器加热至另一温度 t_2 , 则加热过程有如下的能量平衡:

$$C_b(t_2 - t_1) + mc_p(t_2 - t_1) + mL = P_{e1} + P_{s2} - Q_3, \quad (1)$$

式中, C_b 为水浴装置热容 $/(J/K)$; m 为待测材料质量 $/kg$; c_p 为待测材料的定压比热容 $/(J/(kg \cdot K))$; L 为待测材料的固 液相变焓 $/(J/kg)$; P_e , P_s 和 Q_3 分别为电加热功率、搅拌器对水浴的搅拌功率和水浴在平均温度 $t = (t_1 + t_2)/2$ 时的平均散热量 W ; t_1 , t_2 和 t_3 分别为电加热时间、搅拌时间和散热时间 $/s$.

如果加热过程中储能材料没有出现固 液相变, 则式 (1) 中 $mL = 0$.

水浴量热装置的 C_b , P_s 和 Q_3 无法直接测量, 必须通过实验预先标定.

首先标定水浴热容. 测量水浴热容时, 水浴中不加待测材料, 并使水的初温和环境温度相等. 加热水浴, 使水浴仅获得较小的温升, 加热后对水浴进行短时间搅拌. 在这种实验条件下忽略加热过程中水浴的散热和搅拌功, 由式 (1), 水浴热容可按下式计算:

$$C_b = P_{e1} / (t_2 - t_1). \quad (2)$$

测量搅拌器的搅拌功率时, 实验条件基本同水浴热容测量的实验条件, 但仅用搅拌器对水浴进行长时间搅拌加热, 由于水浴温升较小, 可不计水浴散热. 由式 (1), 搅拌功率的计算公式为:

$$P_s = C_b(t_2 - t_1) / t_3. \quad (3)$$

由式 (2) 和式 (3) 获得水浴热容和搅拌功率的近似值后, 在式 (2) 中考虑搅拌对水浴的加热, 再和式 (3) 联立进行 2 ~ 3 次迭代计算, 以获得水浴热容和搅拌功的精确值. 实验发现, 水浴在室温附近小温升的实验条件下, 散热量是很小的, 因此散热对这两个参数测量结果的影响可忽略不计.

水浴温度偏离室温后的热容可由水浴中水的质量和水的定压比热容 温度关系进行修正. 实验中保持搅拌器转速不变, 认为它的搅拌功也不变.

最后测量水浴散热量. 对初始温度为室温的水浴进行多次、小温升的加热和搅拌, 则可得到每次平均温度为 $(t_1 + t_2)/2$ 时的水浴散热量为:

$$Q_3 = [P_{e1} + P_{s2} - C_b(t_2 - t_1)] / t_3. \quad (4)$$

由式 (4) 得到水浴在各平均温度 t 的散热量后, 将散热量拟合成 $Q_3 = f(t)$ 的函数.

量热计参数标定后, 即可对储能材料的热物理性质进行测量. 为了强化和水浴的传热, 将待测材料加工成颗粒状或薄片状, 放入水浴中加热和搅拌. 如果待测材料在温度 $t_1 \sim t_2$ 间没有发生相变, 则材料定压比热容 c_p 的计算公式为:

$$c_p = [(P_{e1} + P_{s2} - Q_3) / (t_2 - t_1) - C_b] / m. \quad (5)$$

如果材料固 液相变温度为 t_f , 为了测量固 液相变焓, 使水浴加热前后温度满足 $t_1 < t_f < t_2$, 则材料的固 液相变焓 L 为:

$$L = [(P_{e1} + P_{s2} - Q_3) / m - c_{ps}(t_f - t_1) - c_{pl}(t_2 - t_f)]. \quad (6)$$

2 实验装置

图 1 是本文所设计的绝热式量热计实验装置图. 广口保温瓶内径 108mm, 高 220mm 和 50mm 厚的保温盖组成绝热系统. WYJ-50E 型直流稳压电源为水浴电加热器提供恒定电压, D26/1-W 型功率表测量电加热器的加热功率, 精度为 0.5%. 实验中保持直流电源电压不变, 功率表读数也保持恒定. 使用 JJ-1 型精密电动搅拌器对水浴进行搅拌, 以保证水浴温度的均匀, 增强水和待测材料间的传热. 对水浴加热过程中的温升进行精确测量是保证测试精度的重要因素之一, 本实验采用主标尺范围为 0~5℃, 最小分度值

为 0.01 的贝克曼温度计,同时采用 20 倍读数放大镜对水浴温升进行测量,测温精度为 0.001。由于贝克曼温度计不能测量水浴的真实温度,因此用精度为 0.1 的精密水银温度计测量水浴真实温度。实验中用电子秒表对加热时间、搅拌时间和散热时间进行计时,计时精度 0.01 s。水浴中水的质量和待测材料的质量由托盘天平测量,精度 0.1 g。

3 实验结果及讨论

实验时水浴中每次加入水的质量都为 1 000.0 g,电加热功率为 48.75 W,并保持不变。标定水浴热容、搅拌功率和散热量时,水浴每次的加热温升控制在 1 左右。水浴热容标定实验共进行 3 组,每组分 5 次进行加热测量,结果见表 1。

用表 1 中 3 组水浴热容平均值计算的水浴热容的数学期望为 5.545 33 J/K,均值对数学期望的标准误差为 2.32 J/K。对表 1 中的数据进行比较可知,每一次实验误差存在不确定性,在本实验系统的等精度测量条件下,每一组实验的标准误差基本不变。使用水浴热容平均值的数学期望作为水浴热容真值,标准误差变小,精度提高。

搅拌功率标定实验共进行 3 次,每次对水浴进行 1 h 搅拌,水浴温升约为 0.16。用式 (3) 计算得到的搅拌功率如表 2 所示。

表 1 水浴热容实验结果

Table 1 Experimental results of thermal capacity of water bath

实验次数	第一组		第二组		第三组	
	$C_b/(J/(kg\cdot K))$	$l/(J/(kg\cdot K))$	$C_b/(J/(kg\cdot K))$	$l/(J/(kg\cdot K))$	$C_b/(J/(kg\cdot K))$	$l/(J/(kg\cdot K))$
1	5 563.82	18.50	5 540.13	5.20	5 533.84	11.48
2	5 534.40	10.93	5 548.43	3.10	5 535.86	9.47
3	5 555.50	10.18	5 523.71	21.62	5 548.85	3.52
4	5 548.43	3.10	5 557.72	12.39	5 557.72	12.39
5	5 543.45	1.88	5 547.18	1.86	5 540.88	4.45
	$C_b = 5 549.12 \quad S = 6.01$		$C_b = 5 543.43 \quad S = 6.43$		$C_b = 5 543.43 \quad S = 5.05$	

表中: C_b 为每组实验水浴热容的均值; l 为水浴热容实验值相对于本组均值的绝对误差; S 为每组水浴热容实验值的标准误差。

$$S = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^5 (C_{bi} - C_b)^2} / 4.$$

表 2 搅拌功率实验结果

Table 2 Experimental results of stirring power

	第一次	第二次	第三次	P_s	S
P_s/W	0.241	0.243	0.241	0.242	0.001

最后进行水浴散热实验,实验进行一次,水浴温度从 5.3 被加热到 94.7,实验中室温为 10 左右。用这些实验数据经式 (2) 和式 (3) 迭代计算后,得到的本水浴量热计装置参数如表 3 所示。

表 3 水浴量热计装置参数标定结果

Table 3 Calibration results of calorimetric parameters of water bath

0 时 C_b (J/K)	$P_s \backslash W$				
5 594 67	0 249	2 125	$10^{-5} t^3 - 8 228$	$10^{-4} t^2 + 3 028$	$10^{-2} t - 0 280$

为了检验本量热计的可靠性及装置参数的精度,分别测量了纯铜、蒸馏水的定压比热容,以及冰的固-液相变焓。测量铜的定压比热容时,将铜片加工成 10 mm × 10 mm × 1 mm 的小铜片,浸没于水浴中和水浴一起升温,小铜片总质量为 476.7 g。测量水的定压比热容时,在水浴中再加入 200 g 蒸馏水。分别在 3 个平均温度下测量了纯铜和蒸馏水的定压比热,每个平均温度的测量结果由 5 次测量平均得到,测量结果如表 4 所示。

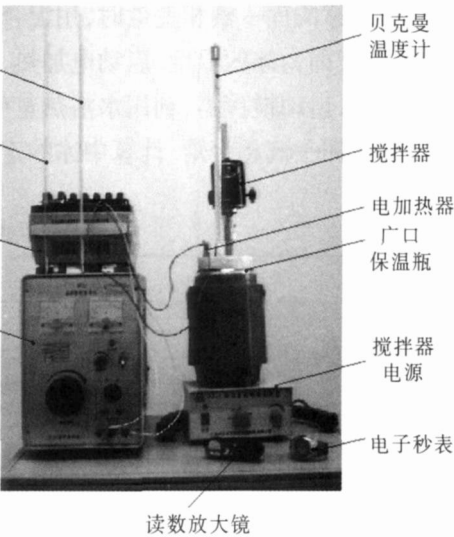


图 1 单水绝热式量热实验系统图

Fig.1 Constitution of the adiabatic water bath calorimeter

测量冰的固 液相变焓时,用混合法进行测量.在冰箱冷冻室中将冰预先制成小冰块,测量冷冻室温度,该温度即为冰的温度.启动电加热,调节水浴温度至某一恰当温度.冰箱中取出冰块后,称出其质量,投入水浴中,启动搅拌器,利用水浴热量使冰升温 and 融化.根据冰融化过程的热量平衡关系,以及测量数据可计算冰的固 液相变焓.计算中冰的定压比热容取为 $2\,093.4\text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$,测量结果如表 5 所示.

表 4 铜和水的定压比热容
Table 4 Specific heats of copper and water

第一组		第二组		第三组	
$t=12.1$		$t=40.7$		$t=69.5$	
铜 $c_p/(J/(kg\cdot K))$	测量值	文献值 ^[7]	测量值	文献值 ^[7]	测量值
	374.35	378.80	382.27	385.24	394.47
$t=12.8$		$t=40.1$		$t=70.2$	
水 $c_p/(J/(kg\cdot K))$	测量值	文献值 ^[8]	测量值	文献值 ^[8]	测量值
	4 184.38	4 188.76	4 180.22	4 174.00	4 179.77
					文献值 ^[8]
					4 187.16

表 5 冰的固 液相变焓
Table 5 Phase change enthalpy of ice

	第一次	第二次	第三次	均值	文献值 ^[7]
冰 $L/(J/kg)$	333 291.88	333 330.51	333 346.42	333 322.93	333 269.28

从表 4 铜和水的定压比热容测量结果和参考值的比较可以发现,采用多次测量平均方法,本绝热量热计可以对 0~ 100 间物质的定压比热容进行准确测量,最大相对误差小于 0.5%.对冰的固 液相变焓的测量结果表明,用本量热计测量固 液相变焓时绝对误差有所增加,这可能是由于冰的温度测量误差引起的.

4 结论

设计了一套绝热式水浴量热实验装置,提出了对量热装置参数以及对物质的定压比热容、固 液相变焓进行标定及测量的计算方程和实验方法.给出了实验装置的热容、搅拌功和散热量的标定结果,对铜和水在不同温度下的定压比热容,以及冰的固 液相变焓进行了测量.测量结果表明,采用多次测量结果平均的方法,无论是对定压比热容或固 液相变焓,本实验装置都可以给出很好的测量结果.本文所提出的水浴量热实验方法可为许多新型储能材料的定压比热容、固 液相变焓提供快速而精确的测量结果.

[参考文献] (References)

[1] 李晓燕,周维,周辉. 适用与蓄冷空调的二元相变蓄冷材料的测试与研究 [J]. 哈尔滨商业大学学报:自然科学版, 2001, 17(4): 108- 110
Li Xiaoyan, Zhou Wei, Zhou Hui. Research and test on dualism phase change material for cool storage[J]. Journal of Heilongjiang Commercial College: Natural Sciences Edition, 2001, 17(4): 108- 110 (in Chinese)
[2] H. Paksoy. Determining thermal properties of heat storage materials using the twin bath method[J]. Energy Conversion and Management 1996, 37(3): 261- 268.
[3] Y. Demirel, H. Paksoy. Thermal analysis of heat storage materials[J]. Thermochimica Acta 1993, 213(14): 211- 221.
[4] Zhang Y., Jiang Y. A simple method, the T - history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials[J]. Measurement and Science Technology, 1999(10): 201- 205
[5] Hiki Hong, Sun Kuk Kih, Yong- Shik Kinc. Accuracy in provement of T - history method for measuring heat of fusion of various materials[J]. International Journal of Refrigeration 2004, 27(4): 360- 366
[6] Jong Hyeon Peck, Jae-Jun Kim, Chaedong Kang, et al. A study of accurate latent heat measurement for a PCM with a low melting temperature using T - history method[J]. International Journal of Refrigeration 2006, 29(7): 1225- 1232
[7] 马庆芳,方荣生,项立成,等.实用热物理性质手册 [M]. 北京:中国农业机械出版社, 1986
Ma Qingfang, Fang Rongsheng, Xiang Licheng, et al. Applied Handbook of Thermal Properties[M]. Beijing: China Agricultural Machinery Press, 1986 (in Chinese)
[8] 张奕,郭恩震.传热学 [M]. 南京:东南大学出版社, 2004
Zhang Yi, Guo Enzheng. Heat Transfer[M]. Nanjing: Southeast University Press, 2004 (in Chinese)

[责任编辑:刘 健]