

搅拌热在苯甲酸发热量测试中的影响研究

胡 彪¹ 张敬生² 熊知明¹ 罗建明¹

(1.湖南省计量检测研究院 湖南 长沙 410014; 2.长沙开元仪器股份有限公司 湖南 长沙 410100)

摘 要:为研究搅拌热在苯甲酸发热量测试中的影响,通过理论推导,得出搅拌热影响量近似计算公式,并进行了实例验证。研究表明,搅拌热发热量测试结果的影响与搅拌热、主期时间、试样质量相关。当搅拌热不参与计算时,表现出试样质量小则发热量偏高,试样质量大则发热量偏低。而当搅拌热参与计算时,得出的发热量测试结果无此明显现象。因此,搅拌热作为附加热参与计算有利于提高发热量测试结果的精密度和准确度。

关键词:搅拌热;量热仪;热容量;发热量;精密度;准确度

中图分类号:TB941

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)06-0106-03

Influence of stirring heat on benzoic acid calorific value test

HU Biao¹, ZHANG Jingsheng², XIONG Zhiming¹, LUO Jianming¹

(1. Hunan Institute of Metrology and Test, Changsha 410014, China; 2. Changsha Kaiyuan Instruments Co., Ltd, Changsha 410100, China)

Abstract: In order to study the influence of stirring heat on benzoic acid calorific value test, an approximative calculated formula of stirring heat influence value was obtained. The formula was also verified by examples. The results showed that the influence of the stirring heat on calorific value was related to the stirring heat, period of time and sample mass. When the calculation didn't contain the stirring heat, the calculated calorific value was inversely proportional to the sample mass. When the calculation contained the stirring heat, the calculated calorific value kept unchanged. Considering the stirring heat as added heat in calculation, it helped to improve the accuracy and precision of testing results of calorific value.

Key words: stirring heat; calorimeter; heat capacity; calorific value; accuracy; precision

0 引 言

量热仪也叫氧弹热量计,是测试煤炭、石油等燃料发热量的仪器^[1]。量热仪的测试精密度、准确度直接关系到我国能源物资的贸易结算、合理利用^[2],为此很多研究者从仪器设计^[3]、环境温度^[4]、维护操作^[5]、冷却校正公式^[6]、测试理论分析等方面针对各个因素对仪器发热量影响量展开研究。胡日恒等^[7]提出搅拌热的计算公式,研究了搅拌热与搅拌速度之间的关系,叶春松等^[8]提到搅拌热稳定性对冷却校正准确度的重要性,王文堂等^[9]研究了螺旋搅拌桨作用下的流体时均速度和能谱函数等。但鲜见搅拌热对量热仪测试影响量的研究。

GB/T 213—2008《煤的发热量测定方法》中对

量热仪搅拌热的规定:当内、外筒温度和室温一致时,连续搅拌 10 min 所产生的热量不超过 120 J。对同一台仪器,单位时间内产生的搅拌热是固定的,假定连续搅拌 10 min 所产生的热量为 100 J,则每 1 min 产生搅拌热 10 J。在标定热容量时,搅拌热不是标准物质苯甲酸产生的热,应类似点火热一样作为附加热参与计算,当仪器搅拌方式确定后,搅拌热量的大小主要由试验主期时间决定。同样,在测发热量时,搅拌热不是被测物质产生的热,应类似点火热一样扣除。初期和末期所产生的搅拌热,不会直接影响主期温升,只对冷却校正值 C 起作用,其影响量很小^[7],但在主期产生的搅拌热直接影响主期温升。现在的计算公式^[9]中,不论热容量还是发热量的计算都没有把搅拌热等作为附加热考虑进去,

收稿日期:2016-04-23;责任编辑:孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.06.020

作者简介:胡 彪(1983—),男,湖南宁乡人,工程师,硕士,从事热工仪器、煤质分析仪器研究及计量检测等工作。E-mail: hb830812@126.com

引用格式:胡 彪,张敬生,熊知明,等.搅拌热在苯甲酸发热量测试中的影响研究[J].洁净煤技术,2016,22(6):106-108,87.

HU Biao, ZHANG Jingsheng, XIONG Zhiming, et al. Influence of stirring heat on benzoic acid calorific value test [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(6): 106-108, 87.

因此现有计算方式有待商榷。本文通过理论推导和实例计算相结合,探讨了搅拌热在苯甲酸发热量测试中的影响,得出影响量近似公式,并建议在实际计算中考虑搅拌热的影响量。

1 理论推导

设定2种状况:搅拌热在热容量和发热量计算过程不参与计算;搅拌热在热容量和发热量计算过程当作附加热参与计算。本文就此2种状况进行计算公式推导和数据比较。

标定热容量时,假定苯甲酸的热值为 Q ,试样质量为 m ,点火丝的热量为 q_1 ,硝酸生成热为 q_n ,搅拌热为 q ,主期温升与冷却校正之和为 $(\Delta T+C)$,搅拌热参与计算的热容量为 E_1 ,搅拌热不参与计算的热容量为 E_2 ,则:

$$E_1 = \frac{Qm + q_1 + q_n + q}{\Delta T + C} \quad (1)$$

$$E_2 = \frac{Qm + q_1 + q_n}{\Delta T + C} \quad (2)$$

$$E_1 - E_2 = \frac{q}{\Delta T + C} \quad (3)$$

测发热量时,假定试样质量为 m_1 ,主期温升与冷却校正之和为 $(\Delta T_1 + C_1)$,搅拌热参与计算的发热量为 Q_1 ,搅拌热不参与计算的发热量为 Q_2 , ΔQ 为2种计算方式的发热量差值,定义为搅拌热对发热量试验的影响量,则

$$Q_1 = \frac{E_1(\Delta T_1 + C_1) - q_1 - q}{m_1} \quad (4)$$

$$Q_2 = \frac{E_2(\Delta T_1 + C_1) - q_1}{m_1} \quad (5)$$

$$\Delta Q = Q_1 - Q_2 = \frac{E_1(\Delta T_1 + C_1) - q_1 - q}{m_1} -$$

$$\frac{E_2(\Delta T_1 + C_1) - q_1}{m_1} = \frac{(E_1 - E_2)(\Delta T_1 + C_1)}{m_1} -$$

$$\frac{q}{m_1} = \frac{q}{\Delta T + C} \times \frac{\Delta T_1 + C_1}{m_1} - \frac{q}{m_1} = \frac{q}{m_1} \left(\frac{\Delta T_1 + C_1}{\Delta T + C} - 1 \right) \quad (6)$$

从上式可以看出,2种状况下产生发热量差值的因素有搅拌热 q ,试样质量 m_1 ,测发热量时的 $(\Delta T_1 + C_1)$ 与标热容量时的 $(\Delta T + C)$ 的比值。

在量热仪的国家标准^[10-11]和检定规程^[12]中,都是采用标准物质苯甲酸进行热容量标定和发热量测热误差的测试,并考虑到分析过程的一致性与代

表性,因此本文针对试样苯甲酸展开分析。假设仪器每次试验的主期时间相近,产生的搅拌热相差不大,则 q 恒定。试样质量 m_1 不同,直接影响单位质量上分配的搅拌热的大小 (q/m_1) 。由于热容量和发热量试样均为标准物质苯甲酸,则试验主期的温升与冷却校正之和与试样质量之比近似线性关系,则影响因子 $(\Delta T_1 + C_1) / (\Delta T + C)$ 可以近似为 m_1/m ,而 m 取1(热容量试验时试样质量约为1g)。

则式(6)可以近似为

$$\Delta Q = Q_1 - Q_2 = \frac{q}{m_1} \left(\frac{m_1}{m} - 1 \right) = \frac{q}{m_1} (m_1 - 1) = q - \frac{q}{m_1} \quad (7)$$

2 试验分析

在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的实验室环境中,采用中国计量科学研究院研制的苯甲酸(GBW130035)在自动量热仪上进行热容量和发热量试验,试验过程严格遵守国家标准、检定规程等相关技术要求。试验中所用的氧气为高纯氧气(纯度高于99.99%),搅拌方式为叶片搅拌,搅拌速度为500 r/min,按照搅拌热测试方法^[13],可测得在8 min试验主期内,其搅拌热 q 约为100 J。

在上述试验条件下,可以比较出搅拌热参与和不参与计算时,对不同质量苯甲酸(同一批次苯甲酸)发热量的影响。

1) 苯甲酸标称热值 $Q = 26\,454\text{ J/g}$,点火丝热量 $q_1 = 50\text{ J}$,试样质量 $m = 1.000\text{ g}$,搅拌热 $q = 100\text{ J}$, q_n 为硝酸生成热,可由 $q_n = 0.001\,5mQ$ 近似计算,则单位质量的硝酸生成热 (q_n/m) 约为 40 J/g ,主期温升与冷却校正之和 $(\Delta T + C) = 2.653\text{ K}$ 。

考虑搅拌热,计算热容量(E_1)为

$$E_1 = \frac{Qm + q_1 + q_n + q}{\Delta T + C} = 10\,043\text{ J/K}$$

不考虑搅拌热,计算热容量(E_2)为

$$E_2 = \frac{Qm + q_1 + q_n}{\Delta T + C} = 10\,006\text{ J/K}$$

2) 点火丝热量 $q_1 = 50\text{ J}$,试样(苯甲酸)质量 $m_1 = 1.304\,0\text{ g}$,搅拌热 $q = 100\text{ J}$,主期温升与冷却校正之和 $(\Delta T_1 + C_1) = 3.455\,7\text{ K}$ 。

考虑搅拌热(热容量为 E_1)计算发热量(Q_1)为

$$Q_1 = \frac{E_1(\Delta T_1 + C_1) - q_1 - q}{m_1} = 26\,500\text{ J/g}$$

$$Q_{1\text{ gral}} = Q_1 - q_n/m = 26\ 460\ \text{J/g}$$

不考虑搅拌热(热容量用 E_2) 计算发热量(Q_2) 为

$$Q_2 = \frac{E_2(\Delta T_1 + C_1) - q_1}{m_1} = 26\ 478\ \text{J/g}$$

$$Q_{2\text{ gral}} = Q_2 - q_n/m = 26\ 438\ \text{J/g}$$

由上述数据代入式(6) 计算推理得

$$\Delta Q = Q_1 - Q_2 = (26\ 500 - 26\ 478)\ \text{J/g} = 22\ \text{J/g}$$

由上述数据代入式(7) 快速计算得:

$$\Delta Q = q - \frac{q}{m_1} = 23\ \text{J/g}$$

由此可见式(6)、式(7) 得出的数据扣除修约的影响,可以近似相等。

3) 点火丝热量 $q_1 = 50\ \text{J}$, 试样(苯甲酸) 质量 $m_1 = 0.701\ 5\ \text{g}$, 搅拌热 $q = 100\ \text{J}$, 主期温升与冷却校正值之和($\Delta T_1 + C_1$) = $1.864\ 7\ \text{K}$ 。

考虑搅拌热(热容量用 E_1) 计算发热量 Q_1 为

$$Q_1 = 26\ 482\ \text{J/g}$$

$$Q_{1\text{ gral}} = Q_1 - q_n/m = 26\ 442\ \text{J/g}$$

如果不考虑搅拌热(热容量用 E_2) 计算发热量的值为

$$Q_2 = 26\ 526\ \text{J/g}$$

$$Q_{2\text{ gral}} = Q_2 - q_n/m = 26\ 486\ \text{J/g}$$

由上述数据代入式(6) 计算得

$$\Delta Q = Q_1 - Q_2 = (26\ 482 - 26\ 526)\ \text{J/g} = -44\ \text{J/g}$$

由上述数据代入式(7) 计算推理得:

$$\Delta Q = q - \frac{q}{m_1} = -43\ \text{J/g}$$

由此可见式(6)、式(7) 得出的数据扣除修约的影响,可以近似相等。

上述几组数据计算结果见表1。

表1 实例计算结果
Table 1 Calculation results

发热量试样 质量/g(状况)	热容量对应值/ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)	弹筒发热量/ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	干基高位发热 量/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	测热误差/ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	影响量/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$) (式(6) 得出)	影响量/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$) (式(7) 得出)
1.304 0(计算)	10 043	26 500	26 460	6		
1.304 0(不计算)	10 006	26 478	26 438	-16	22	23
0.701 5(计算)	10 043	26 482	26 442	-12		
0.701 5(不计算)	10 006	26 526	26 486	32	-44	-43

3 结 论

1) 通过理论推导,得出搅拌热影响量近似计算公式,其值与搅拌热的大小、主期时间、试样质量相关,相对普通量热仪而言其搅拌热影响量不容忽略。

2) 搅拌热参与计算得出的发热量 $Q_{1\text{ gral}}$ 在精密度和准确度方面均优于搅拌热不参与计算得出的发热量 $Q_{2\text{ gral}}$, 并且发热量 $Q_{2\text{ gral}}$ 呈现为试样质量小则发热量偏高,试样质量大则发热量偏低的现象,此现象与很多仪器的发热量试验情况相符,其原因与仪器搅拌热过高有关,而设计者没有考虑搅拌热影响量。因此设计仪器时,应充分考虑搅拌热对仪器性能的影响,采取搅拌热作为附加热参与试验计算的方式进行修正。

3) 本文虽只对被测物质苯甲酸进行分析,但如被测物质是煤炭或其他物质时,其搅拌热影响的理论推导和分析过程同样具有适用性,搅拌热参与计算同样有利于提高测试的精密度与准确度。

参考文献(References):

- [1] 胡 彪.快速量热仪的研究与设计[D].长沙:湖南大学,2008:1-3.
- [2] 张太平.氧弹热量计准确度要求及检验方法[J].煤质技术,2011(3):1-6.
Zhang Taiping. Discussion on the accuracy requirements and test methods of oxygen bomb calorimeter[J].Coal Quality Technology,2011(3):1-6.
- [3] 孔丽静.探析量热仪技术的改进[J].中国煤炭地质,2008(S1):30-31.
Kong Lijing. Probe into technical improvement of calorimeter[J].Coal Geology of China,2008(S1):30-31.
- [4] 李树龙,杨海生.环境对自动量热仪测试过程中的影响分析[J].煤质技术,2012(6):50-51.
Li Shulong, Yang Haisheng. Analysis on the environment influence during the testing process of automatic calorimetry[J].Coal Quality Technology,2012(6):50-51.
- [5] 胡 靖.自动量热仪的使用与维护[J].煤质技术,2008(2):28-30.
Hu Jing. Usage and maintenance of automatic calorimeter[J].Coal Quality Technology,2008(2):28-30.

(下转第87页)

- nal of Henan Polytechnic University (Natural Science) ,2008 ,27 (5) : 487-502.
- [8] 冯俊小,乐 恺,刘应书,等.粉煤粒度对其燃烧特性的影响[J].北京科技大学学报,2001,23(5):460-462.
Feng Junxiao, Yue Kai, Liu Yingshu, *et al.* Effect of powder coal granularity on its combustion [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2001, 23(5): 460-462.
- [9] 王从陆,伍爱友,蔡康旭.煤炭自燃过程中耗氧速率与温度耦合研究[J].煤炭科学技术,2006,34(4):65-67.
Wang Conglu, Wu Aiyu, Cai Kangxu. Research on coupling between oxygen consumption rate and temper during coal spontaneous combustion process [J]. Coal Science and Technology, 2006, 34(4): 65-67.
- [10] 谭 波,朱红青,王海燕,等.煤的绝热氧化阶段特征及自然临界点预测模型[J].煤炭学报,2013,38(1):38-43.
Tan Bo, Zhu Hongqing, Wang Haiyan, *et al.* Prediction model of coal spontaneous combustion critical point and the characteristics of adiabatic oxidation phase [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(1): 38-43.
- [11] 景兴鹏.煤样自燃性升温程序试验研究[J].中国煤炭地质,2011,23(4):11-22.
Jing Xingpeng. An experimental research on coal sample spontaneous combustible heating up process [J]. Coal Geology of China, 2011, 23(4): 11-22.
- [12] 李金帅,王德明,仲晓星,等.低温阶段程序升温法对煤氧化过程影响的研究[J].中国安全科学学报,2011,21(5):72-76.
Li Jinshuai, Wang Deming, Zhong Xiaoxing, *et al.* Effect of temperature rising programmed test on process of coal oxidation in low temperature stage [J]. China Safety Science Journal, 2011, 21(5): 72-76.
- [13] Sahay N, Varma N K, Ahmad I *et al.* Critical temperature—an approach to define proneness of coal towards spontaneous heating [J]. Journal of Mines, Metals and Fuels, 2007, 55(10): 510-516.
- [14] 赵学庄.化学反应动力学原理[M].北京:高等教育出版社,1984.
- [15] 徐精彩,张辛亥,文 虎,等.煤氧复合过程及放热强度测算方法[J].中国矿业大学学报,2000,29(3):254-257.
Xu Jingcai, Zhang Xinghai, Wen Hu, *et al.* Procedure of reaction between coal and oxygen at low temperature and calculation of its heat emitting intensity [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2000, 29(3): 254-257.
- [16] 仲晓星,王德明,尹晓丹.基于程序升温的煤自燃临界温度测试方法[J].煤炭学报,2010,35(S0):128-131.
Zhong Xiaoxing, Wang Deming, Yin Xiaodan. Test method of critical temperature of coal spontaneous combustion based on the temperature programmed experiment [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(S0): 128-131.
- [17] 王文才,张 培,任春雨,等.煤田露头火区标志性气体确定的试验研究及应用[J].煤炭科学技术,2016,44(3):55-59, 128.
Wang Wencai, Zhang Pei, Ren Chunyu, *et al.* Experiment research and application on mark gas of coalfield outcrop fire area [J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(3): 55-59, 128.
- [18] 秦跃平,宋宜猛,杨小彬,等.粒度对采空区遗煤氧化速率影响的试验研究[J].煤炭学报,2010,35(S1):132-135.
Qin Yueping, Song Yimeng, Yang Xiaobin, *et al.* Experimental study on coal granularity influencing oxidation rate in goaf [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(S1): 132-135.
- [19] 周西华,李 昂,聂荣山,等.不同变质程度煤燃烧阶段碳氧化物生成规律[J].中国安全科学学报,2016,26(4):34-39.
Zhou Xihua, Li Ang, Nie Rongshan, *et al.* Carbon oxides formation law of different metamorphic degree coals at combustion phrase [J]. China Safety Science Journal, 2016, 26(4): 34-39.
- [20] 邓存宝,王继仁,邓汉忠,等.氧在煤表面—CH₂—NH₂基团上的化学吸附[J].煤炭学报,2009,34(9):1234-1238.
Deng Cunbao, Wang Jiren, Deng Hanzhong, *et al.* Chemical adsorption of O₂ adsorbed in the coal surface—CH₂—NH₂ group [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(9): 1234-1238.
- ~~~~~
- (上接第108页)
- [6] 罗颖都,李英华.氧弹量热法中的冷却校正公式的理论探讨和建立最佳校正公式的准则[J].燃料化学学报,1986,14(1):84-93.
Luo Yingdu, Li Yinghua. Theoretical examination of cooling correction formula in bomb calorimetry and guidelines for establishing the best formula [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1986, 14(1): 84-93.
- [7] 胡日恒,安绪武,谈 夫.精密氧弹量热计及苯甲酸燃烧热的测定[J].化学学报,1981(S1):18-26.
Hu Riheng, An Xuwu, Tan Fu. A precision bomb calorimeter and the heat of combustion of benzoic acid [J]. Acta Chimica Sinica, 1981(S1): 18-26.
- [8] 叶春松,杨万生.高准确度冷却校正公式及其应用[J].武汉水利电力大学学报,1996,29(3):58-62.
Ye Chunsong, Yang Wansheng. High precision cooling correction formula and its application [J]. Journal of Wuhan University of Hydraulic and Electric Engineering, 1996, 29(3): 58-62.
- [9] 王文堂,王英琛,施力田.螺旋桨搅拌槽中液体的流动结构[J].化学反应工程与工艺,1994,10(3):274-282.
Wang Wentang, Wang Yingchen, Shi Litian. The flow structure of liquid and scaling-up in an agitated tank with propellers [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 1994, 10(3): 274-282.
- [10] GB/T 30991—2014, 智能氧弹式热量计通用技术条件[S].
- [11] GB/T 31423—2015, 氧弹热量计性能验收导则[S].
- [12] JJG 672—2001, 氧弹热量计[S].
- [13] 李英华.煤质分析应用技术指南[M].2版.北京:中国标准出版社,2009:198-204.