



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112748145 A

(43) 申请公布日 2021.05.04

(21) 申请号 202011602462.2

(22) 申请日 2020.12.29

(71) 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号

(72) 发明人 归凌燕 孟现阳 吴江涛

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 王艾华

(51) Int. Cl.

G01N 25/00 (2006.01)

G01N 25/20 (2006.01)

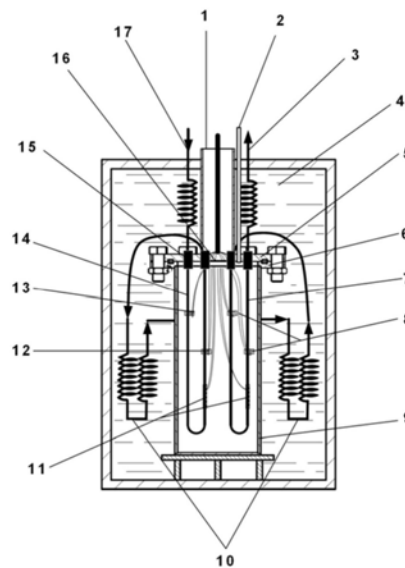
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种双流动法比热容测量装置及方法

(57) 摘要

一种双流动法比热容测量装置及方法,包括量热器部件与加热控制部件;量热器部件包括真空腔,真空腔顶部设置有以下法兰以及与下法兰相配合的上法兰端盖,上法兰端盖上设置有抽真空管道;真空腔内部设置有结构相同的第二U型管和第一U型管,第二U型管和第一U型管的上端均与两通下端相连通,第二U型管和第一U型管外侧缠绕有加热丝,加热丝的两端分别设置有第一温度传感器和第二温度传感器的通孔;加热控制部件位于量热器外部,加热控制部件与加热丝相连。本发明可以对液体的比热容进行精确测量,装置稳定性好,可测量的温度和压力范围较宽,可用于工业以及科研中稀电解质溶液及有机物的比热测量,也可用于能源动力类相关专业课程实验的教学。



1. 一种双流动法测量物质比热容的装置,其特征在于,包括量热器部件与加热控制部件;其中,量热器部件包括真空腔(9),真空腔(9)顶部设置有下法兰(6)以及与下法兰(6)相配合的上法兰端盖(5),上法兰端盖(5)上设置有抽真空管道(2);真空腔(9)内部设置有结构相同的第二U型管(7)和第一U型管(14),第二U型管(7)和第一U型管(14)的上端均与两通(15)下端相连通,第二U型管(7)和第一U型管(14)外侧缠绕有加热丝(11),加热丝(11)的两端分别设置有第一温度传感器(13)和第二温度传感器(12);

真空腔(9)外部设置有进口管道(17)、缓冲管道(10)和出口管道(3),进口管道(17)出口与第一U型管(14)的进口连接,第一U型管(14)的出口与缓冲管道(10)的进口连接,缓冲管道(10)的出口与第二U型管(7)的进口连接,第二U型管(7)的出口与出口管道(3)连接;

加热控制部件位于量热器外部,加热控制部件与加热丝(11)相连。

2. 根据权利要求1所述的一种双流动法测量物质比热容的装置,其特征在于,加热丝(11)的两端分别设置有紫铜块(8);紫铜块(8)套装在第二U型管(7)和第一U型管(14),紫铜块(8)上开设有用于放置第一温度传感器(13)和第二温度传感器(12)的通孔;

加热控制部件包括惠斯通电桥、PID控制器与程控电源,惠斯通电桥与锁相放大器相连,锁相放大器与PID控制器相连,PID控制器与程控电源相连,程控电源与加热丝(11)相连;

真空腔(9)、进口管道(17)、缓冲管道(10)和出口管道(3)均浸没在恒温水浴(4)中;进口管道(17)入口连接有高压泵;真空腔(9)内壁抛光。

3. 根据权利要求1所述的一种双流动法测量物质比热容的装置,其特征在于,紫铜块(8)与第一温度传感器(13)和第二温度传感器(12)的缝隙之间填充有导热硅脂;第一温度传感器(13)和第二温度传感器(12)均采用薄片式Pt-100铂电阻温度计芯片,芯片的两个接线端分别连接有镀银铜丝信号屏蔽线,镀银信号屏蔽线通过设置在法兰端盖(5)上的航空插头(16)引出;加热丝、第一温度传感器与第二温度传感器上缠绕有铝箔纸。

4. 根据权利要求3所述的一种双流动法测量物质比热容的装置,其特征在于,真空腔(9)为不锈钢材质,真空腔(9)放置在恒温水浴(4)内的底座上,恒温水浴(4)外侧设置有保温棉;

上法兰端盖(5)为不锈钢材质,抽真空管道(2)入口连接有真空泵,航空插头(16)用于将导线从真空腔(9)内引出,上法兰端盖(5)的下表面开设有一个凹槽;

下法兰(6)为不锈钢材质,下法兰(6)上表面设置有用于放置O型圈的凹槽;下法兰(6)与真空腔(9)的上端焊接;

加热丝(11)为直径为0.15mm的漆包镍铬丝;加热丝(11)的两个接线端分别连接有直径不超过0.8mm铜电线,铜电线通过航空插头(16)引出。

5. 一种基于权利要求2所述装置的液体比热容测量方法,其特征在于,

首先将真空腔(9)抽真空至10Pa以下,标准物质通过进口管道(17)先后流经第一U型管(14)、缓冲管道(10)、第二U型管(7)和出口管道(3);通过对加热丝(11)施加加热电压,使第二温度传感器(12)高于第一温度传感器(13)2K,记录锁相放大器输出信号S和第一U型管(14)上的加热丝(11)的加热功率 $P_r$ ;

保持流速恒定,将标准物质更换为待测样品继续进样;当待测样品流动到第一U型管(14)时,保持第二U型管(7)上的加热丝(11)的加热电压不变,调节第一U型管(14)上加热丝

(11)的加热电压,使锁相放大器输出信号恢复为S,记录第一U型管(14)上的加热丝(11)的当前加热功率 $P_s$ ;

根据加热功率 $P_r$ 、当前加热功率 $P_s$ 、漏热系数值、标准物质在实验温度和压力下的密度值 $\rho_r$ 、待测样品在实验温度和压力下的密度值 $\rho_s$ 和标准物质的比热容 $c_r$ ,得到待测样品的比热容 $c_s$ 。

6.一种根据权利要求5所述的液体比热容测量方法,其特征在于,待测样品的比热容 $c_s$ 通过下式得到:

$$\frac{c_s}{c_r} = \frac{F \cdot \rho_r}{F \cdot \rho_s} \cdot \left\{ 1 + f \cdot \frac{(P_s - P_r)}{P_r} \right\} \quad (4)$$

式中,F为体积流速,f为漏热系数值。

7.一种根据权利要求5所述的液体比热容测量方法,其特征在于,漏热系数通过以下过程得到:测量第一U型管(14)上第一温度传感器(13)和第二温度传感器(12)的阻值大小,并记录第一U型管(14)上的加热丝(11)在恒定流速 $F_r$ 下的加热功率 $P_r$ ,并测量第二温度传感器(12)和第一温度传感器(13)的阻值差值 $\Delta R$ ;改变流速至当前流速 $F_s$ ,使第二温度传感器(12)和第一温度传感器(13)的阻值差为阻值差值 $\Delta R$ ,并记录当前加热功率 $P_s$ ;多次改变流速,并计算得到每个流速下对应的漏热系数值,最终在测量功率的邻近区域取多次标定的漏热系数平均值作为最终值漏热系数值。

8.一种根据权利要求5所述的液体比热容测量方法,其特征在于,漏热系数值通过下式计算得到:

$$f = \frac{F_s - F_r}{F_r} \cdot \frac{P_r}{P_s - P_r} \quad (5)$$

式中, $F_r$ 为恒定流速, $F_s$ 为当前流速。

9.一种根据权利要求5所述的液体比热容测量方法,其特征在于,加热功率 $P_r$ 与当前加热功率为 $P_s$ 通过下式表示:

$$P_r = F \cdot \rho_r \cdot c_r \cdot \Delta T + L_r \quad (1)$$

$$P_s = F \cdot \rho_s \cdot c_s \cdot \Delta T + L_s \quad (2)$$

式中, $P_r$ 为加热功率, $P_s$ 为当前加热功率,F为体积流速; $\rho_r$ 和 $\rho_s$ 分别为标准物质和待测样品在实验温度和压力下的密度值; $c_r$ 和 $c_s$ 分别为标准物质和待测样品的比热容; $\Delta T$ 为第一U型管(14)上加热丝(11)的作用下,第二温度传感器(12)与第一温度传感器(13)的温差, $L_r$ 和 $L_s$ 分别标准物质和待测样品对外界环境的散热损失。

10.一种根据权利要求5所述的液体比热容测量方法,其特征在于,从待测样品流动到第一U型管(14)时至锁相放大器输出信号恢复为S,第二U型管(7)内为标准物质。

## 一种双流动法比热容测量装置及方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于流体的热物性测量技术领域,特别涉及到一种比热容测量装置及方法,可以用于能源动力类与热力学相关专业课程实验的教学,也可以用于工业和科研中流体工质比热容的测量。

### 背景技术

[0002] 比热容是流体最重要的热物理性质之一,表征物体吸热或者散热的能力,不同物质的比热容不同,同一种物质的比热容会随温度变化而变化。比热容是能源化工领域首要获取的参数之一,在实际生产生活中应用广泛,在能源、材料、航天、医药和工程热力学等领域具有重要的应用价值,对于热力循环及化工过程计算等具有重要意义。通过比热的测量还可以得到物质结构、相变机理等重要信息。由此可见,比热容的准确测量具有十分重要的意义。目前测量流体比热的方法主要有绝热量热法、混合法、差示扫描量热法和流动型绝热量热法等。

[0003] 绝热量热法的特点是通过设立绝热屏和辐射屏来尽可能减少热损失,保证加热的热量被样品充分吸收,绝热式量热计结构较为复杂,且实验中要达到热平衡过程的耗时过长,测试精度依赖于绝热条件。混合法是利用已知热容和温度的物体与待测样品混合的方法,计算获得待测样品的比热容。目前使用较多的有铜卡计和冰卡计两种,且下落法主要针对固体比热容的测量。差示扫描量热法是一种间接测量方法,该方法通过在程序控温下,测量输入到被测物质和参比物的功率差与温度关系来体现比热容差异,使用差示扫描量热仪测量物质的比热受操作者的专业技能、仪器状况、实验环境的影响很大,方法精度和准确性依赖于标准物质的校准。流动型绝热量热法主要针对流体的比热容测量,主要测量方法是稳定流经量热器的流体流经加热器时吸收一定的热量,加热前后会产生一定的温升,根据比热测量原理,即可得到待测物质的比热容。流动型绝热量热方法主要针对压力较高的流体,测量方法比较简单,测温和测压范围比较宽,测量精度比较高,是目前最常用的一种测量方法,然而利用该方法进行比热测量时会发现,对于比热容差异非常小的两种物质,几乎很难甚至不能分辨出两者的差异。对于稀电解质溶液而言,溶液的比热容和溶剂的比热容差别极其小,直接测量无法得到有效结果;此外,一些有机溶液混合物也存在这个问题,分别对有机物单质和有机物混合溶液进行直接比热容测量已无法分辨差异。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种双流动法测量物质比热容的装置及方法,可以准确高效地实现被测物质比热容的测量,测量精度较高。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用以下的方案来实现:

[0006] 一种双流动法测量物质比热容的装置,包括量热器部件与加热控制部件;其中,量热器部件包括真空腔,真空腔顶部设置有下列法兰以及与下法兰相配合的上法兰端盖,上法兰端盖上设置有抽真空管道;真空腔内部设置有结构相同的第二U型管和第一U型管,第二U

型管和第一U型管的上端均与两通下端相连通,第二U型管和第一U型管外侧缠绕有加热丝,加热丝的两端分别设置有第一温度传感器和第二温度传感器的通孔;

[0007] 真空腔外部设置有进口管道、缓冲管道和出口管道,进口管道出口与第一U型管的进口连接,第一U型管的出口与缓冲管道的进口连接,缓冲管道的出口与第二U型管的进口连接,第二U型管的出口与出口管道连接;

[0008] 加热控制部件位于量热器外部,加热控制部件与加热丝相连。

[0009] 本发明进一步的改进在于,加热丝的两端分别设置有紫铜块;紫铜块套装在第二U型管和第一U型管,紫铜块上开设有用于放置第一温度传感器和第二温度传感器的通孔;

[0010] 加热控制部件包括惠斯通电桥、PID控制器与程控电源,惠斯通电桥与锁相放大器相连,锁相放大器与PID控制器相连,PID控制器与程控电源相连,程控电源与加热丝相连;

[0011] 真空腔、进口管道、缓冲管道和出口管道均浸没在恒温水浴中;进口管道入口连接有高压泵;真空腔内壁抛光。

[0012] 本发明进一步的改进在于,紫铜块与第一温度传感器和第二温度传感器的缝隙之间填充有导热硅脂;第一温度传感器和第二温度传感器均采用薄片式Pt-100铂电阻温度计芯片,芯片的两个接线端分别连接有镀银铜丝信号屏蔽线,镀银信号屏蔽线通过设置在法兰端盖上的航空插头引出;加热丝、第一温度传感器与第二温度传感器上缠绕有铝箔纸。

[0013] 本发明进一步的改进在于,真空腔为不锈钢材质,真空腔放置在恒温水浴内的底座上,恒温水浴外侧设置有保温棉;

[0014] 上法兰端盖为不锈钢材质,抽真空管道入口连接有真空泵,航空插头用于将导线从真空腔内引出,上法兰端盖的下表面开设有一个凹槽;

[0015] 下法兰为不锈钢材质,下法兰上表面设置有用于放置O型圈的凹槽;下法兰与真空腔的上端焊接;

[0016] 加热丝为直径为0.15mm的漆包镍铬丝;加热丝的两个接线端分别连接有直径不超过0.8mm铜电线,铜电线通过航空插头引出。

[0017] 一种上述装置的液体比热容测量方法,首先将真空腔抽真空至10Pa以下,标准物质通过进口管道先后流经第一U型管、缓冲管道、第二U型管和出口管道;通过对加热丝施加加热电压,使第二温度传感器高于第一温度传感器2K,记录锁相放大器输出信号S和第一U型管上的加热丝的加热功率 $P_r$ ;

[0018] 保持流速恒定,将标准物质更换为待测样品继续进样;当待测样品流动到第一U型管时,保持第二U型管上的加热丝的加热电压不变,调节第一U型管上加热丝的加热电压,使锁相放大器输出信号恢复为S,记录第一U型管上的加热丝的当前加热功率 $P_s$ ;

[0019] 根据加热功率 $P_r$ 、当前加热功率 $P_s$ 、漏热系数值、标准物质在实验温度和压力下的密度值 $\rho_r$ 、待测样品在实验温度和压力下的密度值 $\rho_s$ 和标准物质的比热容 $c_r$ ,得到待测样品的比热容 $c_s$ 。

[0020] 本发明进一步的改进在于,待测样品的比热容 $c_s$ 通过下式得到:

$$[0021] \quad \frac{c_s}{c_r} = \frac{F \cdot \rho_r}{F \cdot \rho_s} \cdot \left\{ 1 + f \cdot \frac{(P_s - P_r)}{P_r} \right\} \quad (4)$$

[0022] 式中,F为体积流速,f为漏热系数值。

[0023] 本发明进一步的改进在于,漏热系数通过以下过程得到:测量第一U型管上第一温

度传感器和第二温度传感器的阻值大小,并记录第一U型管上的加热丝在恒定流速 $F_r$ 下的加热功率 $P_r$ ,并测量第二温度传感器和第一温度传感器的阻值差值 $\Delta R$ ;改变流速至当前流速 $F_s$ ,使第二温度传感器和第一温度传感器的阻值差为阻值差值 $\Delta R$ ,并记录当前加热功率 $P_s$ ;多次改变流速,并计算得到每个流速下对应的漏热系数值,最终在测量功率的邻近区域取多次标定的漏热系数平均值作为最终值漏热系数值。

[0024] 本发明进一步的改进在于,漏热系数值通过下式计算得到:

$$[0025] \quad f = \frac{F_s - F_r}{F_r} \cdot \frac{P_r}{P_s - P_r} \quad (5)$$

[0026] 式中, $F_r$ 为恒定流速, $F_s$ 为当前流速。

[0027] 本发明进一步的改进在于,加热功率 $P_r$ 与当前加热功率为 $P_s$ 通过下式表示:

$$[0028] \quad P_r = F \cdot \rho_r \cdot c_r \cdot \Delta T + L_r \quad (1)$$

$$[0029] \quad P_s = F \cdot \rho_s \cdot c_s \cdot \Delta T + L_s \quad (2)$$

[0030] 式中, $P_r$ 为加热功率, $P_s$ 为当前加热功率, $F$ 为体积流速; $\rho_r$ 和 $\rho_s$ 分别为标准物质和待测样品在实验温度和压力下的密度值; $c_r$ 和 $c_s$ 分别为标准物质和待测样品的比热容; $\Delta T$ 为第一U型管上加热丝的作用下,第二温度传感器与第一温度传感器的温差, $L_r$ 和 $L_s$ 分别标准物质和待测样品对外界环境的散热损失。

[0031] 本发明进一步的改进在于,从待测样品流动到第一U型管时至锁相放大器输出信号恢复为 $S$ ,第二U型管内为标准物质。

[0032] 与现有的技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0033] 本发明中的双流动法比热容测量装置,通过设置两段完全相同的U型管的方式,第二U型管作为参照用途,仅为惠斯通电桥的两个桥臂提供固定的阻值。第一U型管作为测量用途,在管内先后流经标准物质和待测样品时,给定不同的加热电压以使得前后两次的温升一致;由于加热丝前端的第一温度传感器温度恒为恒温浴温度,而加热丝后端的第二温度传感器温度会因第一U型管内流动介质发生变化而改变,通过监测惠斯通电桥的电压差信号来反映第二温度传感器的温度变化,并通过程控电源的输使得前后两次的温升一致,从而使惠斯通电桥两次的电压差信号一致。在比热容的计算过程中,不再出现温差和流速两个物理量,消除了温度及流速的波动造成的影响,可以很大程度提高计算的精度。本发明耗时短,大大简化了实验过程。

[0034] 进一步的,为了尽量减少流体被加热时的散热损失,将第一U型管和第二U型管布置在真空腔内,真空腔内避免抛光,减少导热、对流换热及辐射换热损失。

[0035] 进一步的,为了减少温度传感器引线和加热丝引线由导热引起的热损失,将以上引线在U型管外固定后引出。

[0036] 进一步的,为了减少真空腔的出口段管道由于导热引起的热损失,增加这段长度可减少沿着管路的温度梯度。

[0037] 进一步的,为了减少真空腔内部的辐射换热,将铝箔纸缠绕在加热丝和第一温度传感器与第二温度传感器上。

[0038] 进一步的,在恒温浴外层包裹很厚的保温棉并用铝箔胶带固定牢靠。

[0039] 进一步的,温度传感器为高精度薄片式PT100铂电阻,可以忽略本身热容对测量结果造成的偏差;温度传感器响应时间大概为0.3s,PID控制器采样时间为3s,因此不会产

生温度迟滞对控制作用造成的影响。此外,温度传感器引出导线为镀银屏蔽信号线,可以屏蔽外界信号干扰,使得锁相放大器采集的信号更加稳定;镀银信号屏蔽线的直径不超过0.2mm,进一步减小了导线热容对测量结果的影响。

[0040] 进一步的,本发明的量热器主体真空腔采用了凹凸槽法兰密封,真空密封性良好,法兰结构便于拆卸,方便对真空腔内进行检查或零件更换。

[0041] 进一步的,上法兰端盖处的航空插头将导线从真空腔内引出后,在保护套管的作用下可避免被水浴长期浸泡。保护套管与上法兰端盖为螺纹连接,便于拆卸,方便对松动的导线进行加固。

[0042] 本发明在测量是,以标准物质作为参考,先对标准物质在加热稳定后的惠斯通电桥信号进行采集;进口管路前端切换为待测样品后,通过对加热丝两端的电压控制,使惠斯通电桥电压差输出信号与之前保持一致;并且在比热容测量过程结束后,基于变流速法利用标准物质进行了漏热系数的标定,最终通过数据处理得到待测样品的比热容。本发明的装置仅需要10-15分钟即可完成测量和控制过程,大大提高了效率。本发明可以对液体的比热容进行精确测量,装置稳定性好,可测量的温度和压力范围较宽,可用于工业以及科研中稀电解质溶液及有机物的比热测量,也可用于能源动力类相关专业课程实验的教学。

## 附图说明

[0043] 图1为本发明的装置结构图。

[0044] 图2为真空腔俯视图。

[0045] 图3位惠斯通电桥示意图。

[0046] 图4为本发明的加热控制部件的工作流程图。

[0047] 图中,1为引线保护套管,2为抽真空管道,3为出口管路,4为恒温水浴,5为上法兰端盖,6为下法兰,7为第二U型管,8为紫铜块,9为真空腔,10为缓冲管道,11为加热丝,12为第二温度传感器,13为第一温度传感器,14为第一U型管,15为两通,16为航空插头,17为进口管道。

## 具体实施方式

[0048] 下面结合附图对本发明进行详细说明。

[0049] 参见图1、图2及图3,本发明包括量热器部件与加热控制部件;其中,量热器部件包括法兰密封的真空腔9,真空腔9顶部设置有下法兰6,以及与下法兰6相配合的上法兰端盖5,上法兰端盖5上设置有四个两通15、抽真空管道2和航空插头16,航空插头16上部设置有一个引线保护套管1;真空腔9内部设置有两个完全相同的U型管,分别为第二U型管7和第一U型管14,第二U型管7和第一U型管14的上端均固定在真空腔9的上法兰端盖5的两通15下侧接口处,第二U型管7和第一U型管14外侧缠绕有加热丝11,加热丝11的两端分别设置有紫铜块8;紫铜块8上开设有两个通孔,一个通孔可使第二U型管7和第一U型管14穿过,紫铜块8与第二U型管7和第一U型管14之间采用了银焊;另一个通孔用于插入第一温度传感器13和第二温度传感器12,紫铜块8与第一温度传感器13和第二温度传感器12的缝隙之间填充有导热硅脂。

[0050] 真空腔9外部分别设置有进口管道17、缓冲管道10和出口管道3,进口管道17、缓冲

管道10和出口管道3均与上法兰端盖5的两通15上侧接口连接;真空腔9及其连接的外部的进口管道17、缓冲管道10和出口管道3均完全浸没在恒温水浴4中。

[0051] 加热控制部件位于量热器外部,加热控制部件包括惠斯通电桥、PID控制器与程控电源,惠斯通电桥由四支温度传感器引出导线连接构成,惠斯通电桥的电压差信号作为PID控制器的输入值,PID控制器的输出用于确定程控电源的输出电压值,程控电源的输出电压为第二U型管7和第一U型管14外缠绕的加热丝11提供加热电压。

[0052] 真空腔9为不锈钢材质(也包括可实现真空密封的其他材质),采用凹凸槽法兰密封;真空腔9的尺寸为 $\phi 92 \times 3$  mm,真空腔9高度为200mm,真空腔9内壁面经抛光处理;真空腔9放置在恒温水浴4内的底座上,恒温水浴4外用保温棉包裹隔热。

[0053] 上法兰端盖5为不锈钢材质(也包括可实现真空密封的其他材质),上法兰端盖5尺寸为 $\phi 144$  mm,厚度为8mm;上法兰端盖5的两通15、抽真空管道2及航空插头16均为焊接,两通15用于连接真空腔9内外管路,抽真空管道2用于连接真空泵,航空插头16用于将导线从真空腔9内引出,上法兰端盖5与航空插头16焊接处的上方有一段 $M36 \times 1$ mm的螺纹,螺纹用于连接上法兰端盖5和引线保护套管1,上法兰端盖5的下表面开设有一个凹槽。

[0054] 下法兰6为不锈钢材质(也包括可实现真空密封的其他材质),下法兰6尺寸为 $\phi 144 \times 29$  mm,厚度为7mm;下法兰6上表面有一用于放置O型圈的凹槽;下法兰6与真空腔9的上端配合后焊接。

[0055] 第二U型管7和第一U型管14、进口管道17、缓冲管道10及出口管道3均为 $\phi 1.6 \times 0.3$  mm的不锈钢材质,进口管道17和出口管道3长度均为3m,缓冲管道10长度为15m;抽真空管道2为 $\phi 6 \times 1$  mm的不锈钢材质。

[0056] 抽真空管道2与真空泵连接。进口管道17入口与高压泵连接,进口管道17出口与上法兰端盖5的第一个两通上端连接后,第一个两通下端与真空腔9内的第一U型管14的进口连接,第一U型管14的出口与上法兰端盖5的第二个两通下端连接,第二个两通上端与缓冲管道10的进口连接,缓冲管道10的出口与上法兰端盖5的第三个两通上端连接,第三个两通下端与真空腔9内第二U型管7的进口连接,第二U型管7的出口与上法兰端盖5的第四个两通下端连接,第四个两通上端与出口管道3连接。

[0057] 加热丝11为漆包镍铬丝,漆包镍铬丝的直径为0.15mm;加热丝11的两个接线端分别有一根直径不超过0.8mm纯铜电线引出,纯铜电线通过真空腔9的上法兰端盖5的航空插头16引出。

[0058] 第一温度传感器13和第二温度传感器12均采用薄片式Pt-100铂电阻温度计芯片,芯片的尺寸为 $1.6 \times 3.2 \times 1$ mm,芯片的两个接线端分别有一根直径不超过0.2mm镀银铜丝信号屏蔽线引出,镀银信号屏蔽线通过真空腔9的上法兰端盖5的航空插头16引出。为了减少真空腔内部的辐射换热,将铝箔纸缠绕在加热丝和第一温度传感器与第二温度传感器上。

[0059] 参见图3,四支温度传感器连接构成惠斯通电桥,惠斯通电桥与锁相放大器相连,惠斯通电桥的电压差信号由锁相放大器进行采集,锁相放大器具有将噪声去除而保留选定频率信号的作用;锁相放大器的内置震荡信号源为惠斯通电桥提供直流电压,直流电压的幅值为50mV。锁相放大器采集到的电桥电压差信号作为PID控制器的输入值,PID控制器的输出用于确定程控电源的输出电压值,程控电源的输出电压为U型管外缠绕的加热丝11提



供加热电压。

[0060] 参见图4,加热控制部件的数据采集为三部分,1)锁相放大器输参数设定及输出采集;2)PID控制器的初始参数通过响应曲线法得到,PID控制器的输入为锁相放大器的输出值,PID控制器的输出为程控电源的电压值;3)控制程控电源的输出电压并采集其实时电流值。

[0061] 标准物质和待测样品流经的管路均为 $\Phi 1.6 \times 0.3\text{mm}$ 的毛细管,小管径可以很好地满足温度均匀性要求。为了使流体在进入真空腔前充分预热,以保证其达到预设温度,因此对进口管路进行了fluent模拟,最终确认长度为3m;进口管路被绕成螺旋状,直接与恒温浴接触。真空腔的第一U型管出口与第二U型管进口之间设置用于存储足够标准物质的缓冲段,缓冲管路同样被置于恒温油浴中,为了满足在PID控制器作用的时间内,第二U型管内始终为标准物质,根据实验中的流速估算所需要的缓冲段长度为15m,可提供6-7分钟的控制时长。出口段管路的目的是减小由导热引起的误差,出口段管路同样被置于恒温油浴中,长度也为3m。

[0062] 基于上述装置的一种液体比热容测量方法为:首先将真空腔9抽真空至10Pa以下,对恒温水浴4开始控温,将其温度控制到与给定温度的差值在 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 以内;

[0063] 选择已知比热容物质作为标准物质,标准物质的比热容为 $c_r$ ,使用的标准物质取决于待测样品的种类,标准物质的各项热物理性质应与待测样品十分接近;打开高压泵,使标准物质通过进口管道17先后流经第一U型管14、缓冲管道10、第二U型管7和出口管道3;

[0064] 为了使第二温度传感器12相较于第一温度传感器13有2K的温升,开始为加热丝11提供一定的加热电压,观察锁相放大器采集到的惠斯通电桥电压差信号E,等到其稳定在 $\pm 0.03\mu\text{V}$ 之内后,记录锁相放大器输出信号S和第一U型管14上的加热丝11的加热功率 $P_r$ ;

[0065] 保持流速恒定,将高压泵前的标准物质更换为待测样品继续进样;在待测样品在管内流动到达第一U型管14时,保持第二U型管7上的加热丝11的加热电压不变,利用PID控制器自动调节第一U型管14上加热丝11的加热电压,使锁相放大器输出信号仍为S,记录此时第一U型管14上的加热丝11的当前加热功率 $P_s$ ,此过程中应保证第二U型管7内流经的始终为标准物质。

[0066] 根据热量守恒定律,可以得到以下计算式:

$$[0067] \quad P_r = F \cdot \rho_r \cdot c_r \cdot \Delta T + L_r \quad (1)$$

$$[0068] \quad P_s = F \cdot \rho_s \cdot c_s \cdot \Delta T + L_s \quad (2)$$

[0069] 式中, $P_r$ 为加热功率, $P_s$ 为当前功率,F为体积流速,在实验中保持恒定; $\rho_r$ 和 $\rho_s$ 分别为标准物质和待测样品在实验温度和压力下的密度值; $c_r$ 和 $c_s$ 分别为标准物质和待测样品的比热容; $\Delta T$ 为第一U型管14上加热丝11的作用下,第二温度传感器12与第一温度传感器13的温差, $L_r$ 和 $L_s$ 分别标准物质和待测样品对外界环境的散热损失。

[0070] 引入漏热系数f:

$$[0071] \quad f = \frac{1 - \frac{L_s - L_r}{P_s - P_r}}{1 - \frac{L_r}{P_r}} \quad (3)$$

[0072] 则可由上述三个计算式联立得到:

$$[0073] \quad \frac{c_s}{c_r} = \frac{F \cdot \rho_r}{F \cdot \rho_s} \cdot \left\{ 1 + f \cdot \frac{(P_s - P_r)}{P_r} \right\} \quad (4)$$

[0074] 通常漏热系数根据标准物质的变流速法标定得到,当上式中仅有标准物质且前后两次流速不同时,公式变形为:

$$[0075] \quad f = \frac{F_s - F_r}{F_r} \cdot \frac{P_r}{P_s - P_r}$$

[0076] 式中, $F_r$ 为恒定流速, $F_s$ 为当前流速。

[0077] 通过改变标准物质的流速来模拟其比热容的变化,测量加热功率变化量,即可得到漏热系数值。

[0078] 标定时仅用到第一U型管14上的第二温度传感器12和第一温度传感器13及加热丝11。

[0079] 标定过程如下:一定温度下,在比热测量过程结束之后,测量第一U型管14上第一温度传感器13和第二温度传感器12的阻值大小;记录实验中的第一U型管14上加热丝11在恒定流速 $F_r$ 下的加热功率 $P_r$ ,并测量第二温度传感器12和第一温度传感器13的阻值差值 $\Delta R$ ;改变流速至当前流速 $F_s$ ,观察第二温度传感器12和第一温度传感器13的阻值差并手动调整输出电压使其重新回到阻值差值 $\Delta R$ ,并记录此时当前功率 $P_s$ ;可以多次改变流速,并计算得到每个流速下对应的漏热系数值,最终在测量功率的邻近区域取多次标定的漏热系数平均值作为最终值。

[0080] 最终根据测量得到的 $P_r$ 和 $P_s$ ,计算得到的漏热系数 $f$ 以及 $\rho_r$ 、 $\rho_s$ 和 $c_r$ 代入计算式(4)即可得到待测样品的比热容 $c_s$ 。

[0081] 具体实施例:氯化钠溶液的比热容测量

[0082] 用具有丰富数据热物理性质的水作为标准物质,配制0.2、0.1、0.05、0.03和0.1mol/kg的5个浓度氯化钠溶液,测量了其在0.1MPa、30℃下的比热容,为了验证实验的复现性,每个浓度均进行了3次重复试验,具体实验结果见表1。

[0083] 对于稀溶液的比热容测量,一般用于求得其表观摩尔热容,本次实验的测量结果也经过计算得到相应的表观摩尔热容值并与文献值进行比较,可见计算值与文献值偏差较小。

[0084] 表1实施例1比热容测量结果

$m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$P_r/\text{W}$	$P_s/\text{W}$	$c_s/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$C_{\phi,\text{exp}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$C_{\phi,\text{lit}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta/\%$
1						
			$T=303.85\text{ K}$	$p=0.1\text{ MPa}$	$f=1.062$	
	0.3378	0.3377	4.1765	-77.44		
0.01	0.3379	0.3378	4.1765	-77.39		
	0.3380	0.3378	4.1765	-73.44		
	0.3375	0.3372	4.1705	-69.16		-2.20
0.03	0.3375	0.3372	4.1704	-70.48	-70.72	-0.34
	0.3378	0.3374	4.1704	-70.84		0.17
[0085]	0.3373	0.3368	4.1643	-65.14		-1.84
0.05	0.3374	0.3369	4.1643	-64.31	-66.36	-3.09
	0.3374	0.3369	4.1643	-64.84		-2.29
	0.3375	0.3364	4.1489	-65.71		0.26
0.1	0.3374	0.3364	4.1490	-64.14	-65.54	-2.30
	0.3375	0.3365	4.1490	-64.37		-1.79
	0.3375	0.3355	4.1198	-58.43		-1.94
0.2	0.3375	0.3355	4.1199	-58.23	-59.58	-2.26
	0.3375	0.3356	4.1200	-57.43		-3.61

[0086] 表中,  $m$  为质量摩尔浓度,  $C_{\phi,\text{exp}}$  为计算得到的表观摩尔热容,  $C_{\phi,\text{lit}}$  为文献给出的表观摩尔热容,  $\Delta$  为计算值与文献值偏差。

[0087] 本发明通过设置了两段完全相同的U型管路结构, 实验过程中, 以标准物质作为参考, 先对标准物质在加热稳定后的惠斯通电桥信号进行采集; 进口管路前端切换为待测样品后, 通过对加热丝两端的电压控制, 使惠斯通电桥电压差输出信号与之前保持一致; 并且在比热容测量过程结束后, 基于变流速法利用标准物质进行了漏热系数的标定, 最终通过数据处理得到待测样品的比热容。本发明的装置仅需要10-15分钟即可完成测量和控制过程, 大大提高了效率。本发明可以对液体的比热容进行精确测量, 装置稳定性好, 可测量的温度和压力范围较宽, 可用于工业以及科研中稀电解质溶液及有机物的比热测量, 也可用于能源动力类相关专业课程实验的教学。

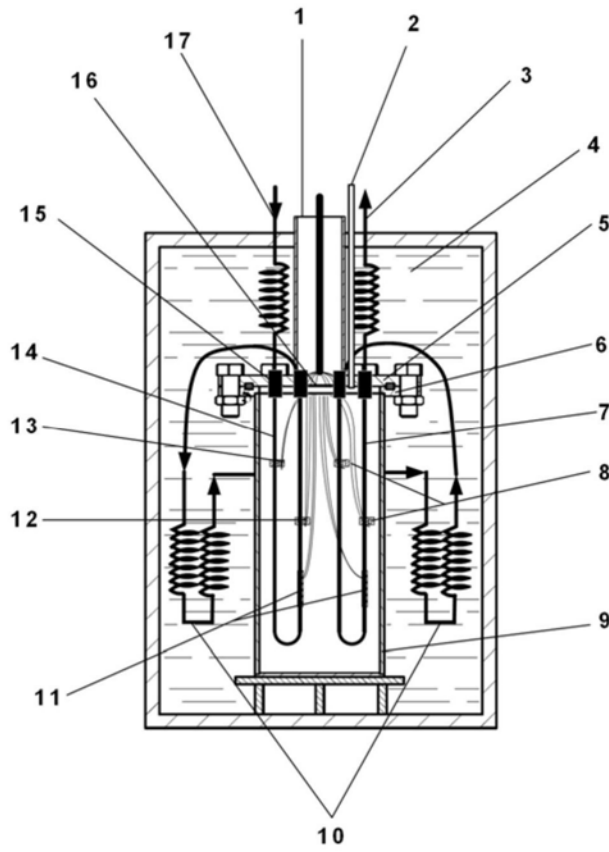


图1

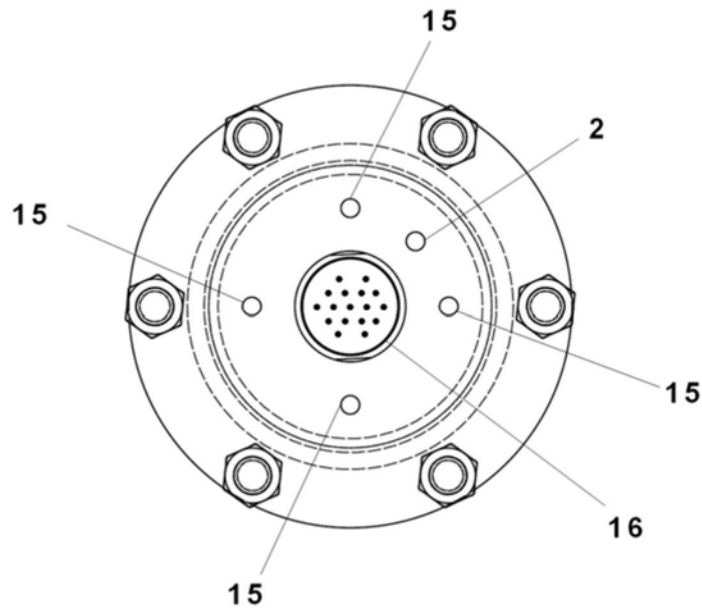


图2

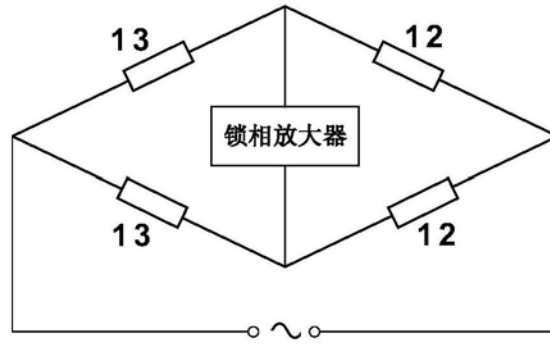


图3

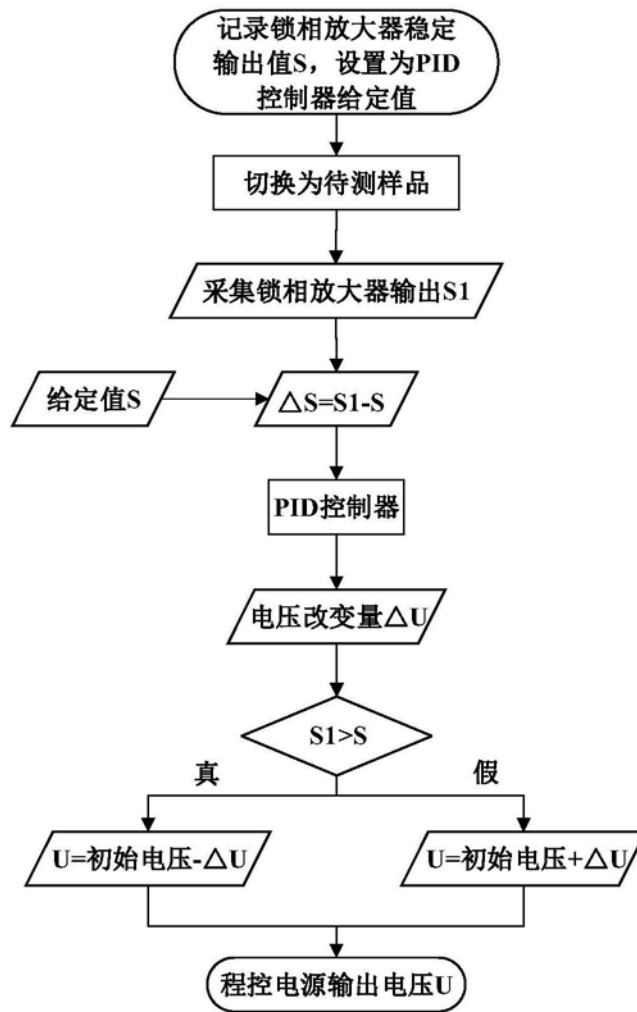


图4