

- 2 南京三乐电气总公司. CK-140B型连续波磁控管使用说明书. 2003
- 3 松下电子公司. 微波炉与磁控管的应用. 成都: 成都电讯出版社, 1996
- 4 曹彦波等. 分析仪器, 2003, (2): 20~22
- 5 舒兴胜等. 真空电子技术, 2000, (6): 1~4

收稿日期: 2004-02-23

**Design of a high stability microwave power generator and its protection circuit.** Cao Yanbo, Huan Yanfu, Jin Qinhan (Institute of Miniature Instrumentation, College of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

A novel method to drive magnetron by constant voltage-constant current technique is proposed. Using this method, an AC high-voltage commutating filter and its security protection circuit have been designed with common electronic components. The output stability of the microwave power generator is greatly improved by this method, and the results of its application on microwave plasma torch spectrometer are satisfactory.

## 一种新型绝热量热计及其应用

栗元龙<sup>1</sup> 汪应红<sup>2</sup> 陆守香<sup>1</sup>

(1. 中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 合肥, 230026; 2. 安徽建筑工业学院材料科学与工程系, 合肥, 230026)

**摘要** 介绍了一种新型绝热量热计——加速量热仪。该仪器可用于危险放热反应试验, 记录反应过程中温度、压力的变化, 再利用软件分析出反应物质的初始反应温度、到达最大反应速率的时间和动力学参数等。其结论可推广到生产过程中的大规模反应。用过氧化二特丁基(DTBP)的实验结果说明了仪器在测量物质安全性能方面的作用。

**关键词** 绝热量热计 放热反应

### 1 前言

上世纪中期以来, 化学工业突飞猛进, 各种新产品层出不穷。但与此同时, 生产流程、产品储存等也变得越来越危险。因为一些难以预料或控制的放热反应会在生产和储存过程中发生, 而热量的突然或大量聚集常常引发事故。因此, 迫切需要一种方法来评估化学品的热安全性<sup>[1]</sup>。

自加热是这些危险放热反应的一个主要特点。早期测定自加热的的方法包括: 单炉法、杜瓦真空瓶法和差热分析法。一些大公司认为这些方法有局限性, 实验条件不符合现实情况, 而希望在实验室里真实模拟出工业流程中的大规模自加热反应(发生在加工、储存或运输过程中的反应)。绝热量热计可以

满足这种要求。绝热量热计测量到的热量完全是物质自身反应产生的。第一台绝热量热计是由美国Dow化学公司研制开发的, 并被命名为加速量热仪(accelerating rate calorimeter, ARC)<sup>[2]</sup>。本文对这种仪器作简要介绍。

### 2 测量原理

加速量热计的测量原理可以根据Semenov绝热反应理论解释。图1是热释放速率随温度变化的曲线。

图中, 曲线a显示绝热条件下样品反应放热速率随温度的变化, 斜线b是样品容器热量损失速率随温度的变化。两条线分别交于A、B两点(见斜线

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(No. 2001CB409600)

作者简介: 栗元龙, 1976年出生, 男, 博士研究生, 主要从事船舶火灾安全研究。

通讯联系人: 陆守香, 男, 1962年出生, 教授, 博士生导师, 主要从事船舶火灾安全研究。

b<sub>1</sub>)。反应开始,系统温度低于 A 点温度,样品放热速率大于容器失热速率,系统升温,然后在 A 点平衡;系统温度在 B 点以下 A 点以上时,容器失热速率大于样品放热速率,系统降温,还是在 A 点平衡;只有当系统温度大于 B 点温度时,反应才失去控制,不可逆转。当环境温度升高时,平衡温度 A 会升高,而最大安全温度 B 会下降。

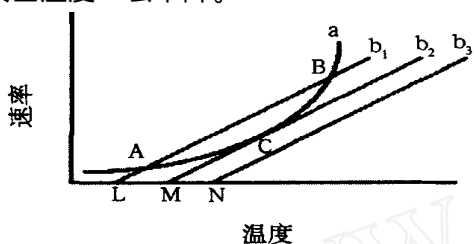


图 1 热释放速率随温度变化的曲线

图中斜线  $b_1$ 、 $b_2$  和  $b_3$  分别是样品容器在环境温度为 L、M 和 N 时热量损失随温度的变化。环境温度升到 M 点, A、B 两个温度会在 C 点重合,这时的温度值称为无返回温度 (temperature of no return), 温度 M 称为自加速分解温度 (SADT)。当温度高于 B 点时,样品在容器中将处于不安全状态。从图 1 中可以得出最大安全储存温度和合适的操作温度。

### 3 仪器结构

加速量热仪主要由两部分构成:量热计和控制部分。量热计组成示意图如图 2 所示。整个量热计

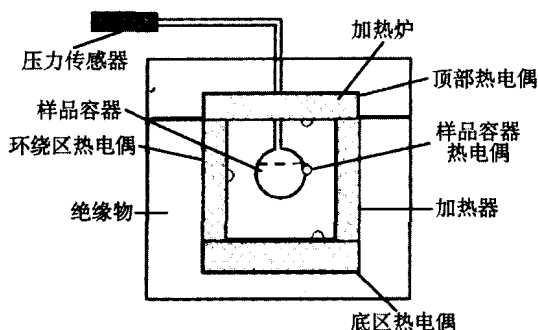


图 2 量热仪结构示意图

被绝缘物包裹,最外层是铝壳。样品容器是一个金属球,其上附有一支热电偶。金属球外围绕着辐射加热线圈,但不与球体接触(图 3 中没有显示)。球上伸出一段细管,可以联接到压力传感器上,也可以通过此管收集反应产生的气体或对金属球内部加

压。金属球的材料通常有钛、哈斯特莱合金以及镍合金等。控制部分如图 3 所示。它的作用是在反应过程中对量热计的温度进行检测和调节。

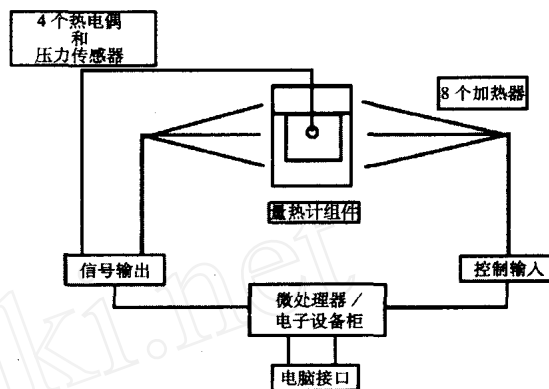


图 3 仪器控制部分示意图

### 4 工作程序

实验开始后,系统先加热到起始温度,然后进入等候模式,系统控制上、中、下三个加热器,使其中的热电偶与样品球热电偶的温差减小到近乎零。接着进入搜索模式,这时若出现升温,说明有放热反应发生;若不升温,则继续加热。加热完毕,再进入等候、搜索模式。这个步骤一直进行到出现放热反应为止,即出现升温,并且升温速率大于设定的敏感度。

样品容器内出现放热反应后,系统四周的热电偶会跟随样品容器热电偶。当系统探测到加热器温度比样品球温度低时,温差信号  $T$  会被传入仪器控制部分。然后由控制部分把信号反馈给加热器,升高加热器内热电偶测定值。当样品球的温度低于加热器温度时,加热器停止工作,由样品球外的辐射线圈对样品球进行加热。加热器可以在 120V 和 240V 两个档工作,提供不同的加热功率。放热速率减小到设定敏感度以下后,反应结束。此时系统重新开始加热 - 等候 - 搜索过程,直到终点温度。

### 5 实验举例

过氧化二特丁基 (DTBP) 是一种非常危险的有机过氧化物,存在形式大多纯度较高。加速量热仪可以对 10% ~ 100% 的 DTBP 进行测试。但采用小质量的样品容器时,纯度大于 30% 的 DTBP 容易造成容器爆裂。因此,实验采用重量百分比为 20% 的 DTBP/ 甲苯混合物作为样品。样品重量为 6.001g,钛制样品容器重量为 7.582g。样品比热约为 2.09J/(g·),得到

的热量损失校正因子  $\phi$  值为 1.32。

$$\phi = 1 + M_b \cdot c_{pb} / M_s \cdot c_{ps}$$

其中,  $M_b$ 、 $M_s$  分别是样品容器和样品的质量;  $c_{pb}$ 、 $c_{ps}$  分别是样品容器和样品的比热。

实验初温为 80, 加热步幅 3, 反应判定敏感度设为 0.02 /min, 等待时间和终点温度分别为 15min 和 220。

图 4 是 DTBP 分解反应时温度、压力随时间的变化曲线。从图中可以看出, 反应开始于 110, 终止于 200, 并且是简单反应。图 5 是各种温度下的温度变化速率, 从中可以更加清楚地看出反应的起始温度和终止温度。

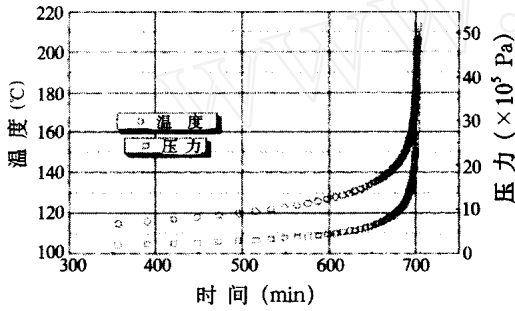


图 4 DTBP 分解反应时温度、压力随时间的变化曲线

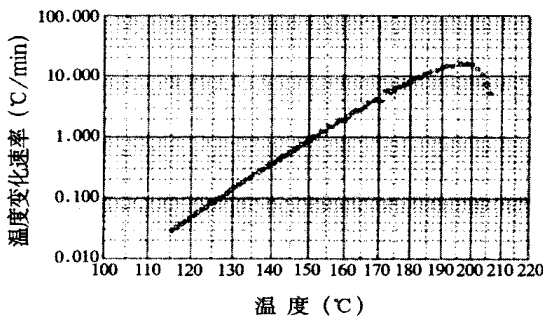


图 5 DTBP 分解反应时各种温度下的温度变化速率

根据以上数据, 设 DTBP 在甲苯中的分解反应符合 Arrhenius 经验式, 利用仪器自带的建模软件就可以得到反应热和一些动力学参数。图 6 显示了动力学模拟。图中的“假零级曲线”只有在反应级数假设正确时才会同实验结果曲线重合。从图中可以看出, 模拟值与真实值非常吻合。模拟结果得出的反应热为 250J/g, 活化能为 161kJ/mol, 反应级数为 1。

利用实验结果可以得到一个重要曲线, 即到达最大反应速率的时间相对于温度的变化曲线, 如图 7 所示。从图中可以得出最大安全温度和距离爆炸的

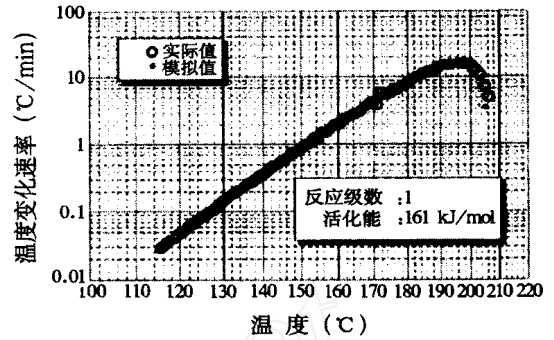


图 6 DTBP 分解反应时各种温度下温度变化速率的模拟结果与实际结果

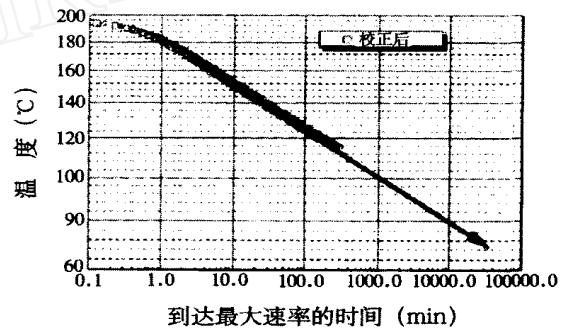


图 7 DTBP 分解反应各种温度对应的到达最大反应速率的时间

时间。通常可将此曲线外推得到低温下的情况。

图 7 中时间最小值对应的温度点就是无返回点温度  $T_{nr}$ , 再根据  $T_{SADT} = T_{nr} - R(T_{nr} + 273)^2 / E^{[3]}$  求得自加速分解温度 (SADT)。

## 6 结论

本文对加速量热仪的测量原理、仪器结构及工作程序作了介绍。并以 DTBP 的实验结果说明了仪器的功能, 它不仅可以得到物质安全反应的温度、时间等, 还可以对反应的机理进行研究。利用自带的软件对反应进行模拟, 可以得到最接近真实情况下的动力学参数。

### 参考文献

- 1 Mores S, Ottaway M. Thermal Hazard Technology. THT, 1994: 1 - 30
- 2 Smith D W, Taylor, M C, Young R, Stephens T. American Laboratory, 1980, (6): 51 ~ 66
- 3 Fischer H G, Gøtz D D. J Loss Process Ind, 1991, 4: 305

收稿日期: 2004 - 01 - 07

**A new adiabatic calorimeter and its application.** Li Yuanlong<sup>1</sup>, Wang Yinghong<sup>2</sup>, Lu Shouxiang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei, 230027;

2. Department of Material Science and Engineering, Anhui Building Industry College, Hefei, 230026)

A new adiabatic calorimeter (accelerating rate calorimeter) is introduced. The instrument is used for hazardous exothermal reaction experiments. It records changes of temperature and pressure in reaction process, then the onset reaction temperature, the arrival time of maximum reaction rate and the kinetic information of reacting substances are analyzed by software. The conclusions can be extended to large scale reaction of production process. The application of the instrument in measuring safety properties of substances is exemplified with DTBP experiment.

## 仪器分析

# X 射线荧光光谱法测定石灰石中 SiO<sub>2</sub>、CaO、MgO 的含量

王晓雯

(中国铝业河南分公司, 郑州, 450041)

**摘 要** 采用硼酸镶边衬底制备石灰石样片, 用波长色散 X 射线荧光光谱法测定了石灰石中 SiO<sub>2</sub>、CaO、MgO 含量。结果表明, 本法测量准确度, 精密度较好, 所得结果与化学分析结果一致。

**关键词** X 射线荧光光谱法 石灰石 SiO<sub>2</sub> CaO MgO

## 1 前 言

石灰石是生产氧化铝的主要原料之一, 其中 SiO<sub>2</sub>、CaO、MgO 含量一直采用滴定、比色等化学分析方法进行测定<sup>[1]</sup>, 操作繁琐, 人为影响因素多, 劳动强度大, 分析周期长, 越来越不能适应企业现代化大规模生产的要求。本文采用硼酸镶边衬底制备石灰石样片, 用波长色散 X 射线荧光光谱仪测定石灰石中 SiO<sub>2</sub>、CaO、MgO 含量, 解决了制约氧化铝生产快速发展的“瓶颈”问题。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器及测量条件

S4 Explorer 型 X 射线荧光光谱仪(德国 Bruker AXS 公司)。铑靶光管, 功率 1kW。

HERZOG HTP40 型半自动压片机(德国 Siemens 公司)。测量条件见表 1。

表 1 测量参数

项 目	Si	Ca	Mg
分析谱线	K 1	K 1	K 1
光管条件	20kV, 50mA	50kV, 20mA	50kV, 20mA
准直器(dg)	0.46	0.23	0.46
分光晶体	PET	LiF200	OVO-55
计数器	F. C.	F. C.	S. C.
谱峰角度(2°)	108.850	113.037	20.740
测量时间(s)	60	10	60

注: F. C. 为流动计数器, S. C. 为闪烁计数器。

### 2.2 试 剂

工业硼酸; 石灰石标准样品 GBW07214, BH0120 - 3W, BH0120 - 5W。

作者简介: 王晓雯, 女, 1976 年出生, 助理工程师, 从事 X 射线荧光光谱分析工作。