

我国若干煤的热物理性质研究

顾毓沁

(清华大学工程力学系, 北京 100084)

摘 要

导温系数、比热容、导热系数是 3 种基本的热物理性质, 是煤的燃烧、气化、液化、综合利用及处理过程研究中必不可少的。本文着重介绍用激光脉冲加热方法测量这 3 种性质的方法原理和实验技术以及测试我国若干煤样所取得的结果。测试温度范围从室温到 700 K。

关键词: 热物理性质, 导温系数, 比热容, 导热系数

煤是我国的主要能源资源, 年产已超过 10 亿吨。据目前统计, 几乎 80% 以上的煤作为一次能源使用。要提高煤的燃烧效率, 必须充分掌握煤的多种物理化学性质。同时, 为了合理利用煤资源, 保护生态环境, 煤的气化、液化、综合利用技术也得到广泛发展。为此, 对煤的性质测试就不能只限于常规的工业分析, 涉及煤的多种使用和处理过程中的性质, 如热物理性质: 导温系数、比热容、导热系数日益受到重视。

经过几年的研究工作^[1-3], 我们在国内建立了用激光脉冲加热法测量煤的热物性(导温系数、比热容、导热系数)的方法原理和实验装置, 并成功地测定了我国多个煤样的热物性数据。

一、煤的热物理性研究综述

早在 60 年代, 美、苏、英等国已开始煤的热物性研究。1964 年 Badzioch 等^[4]发表了用热线法和平板法测得几种煤的导温系数和导热系数的结果。他们指出, 煤的导热系数在 100—400℃ 之间几乎不变, 平均值约为 $0.23 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, 以后随温度升高, 导热系数很快增加, 在 900℃ 左右其平均值约为 $1.67 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 。干燥煤的导温系数值在 200℃ 时, 其平均值约为 $1.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, 升至 300℃ 时, 降至最小值, 约为 $1.1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, 在 300—600℃ 范围内上升缓慢, 超过 600℃ 时增加剧烈, 到 850℃ 时达 $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 。Raznjevic^[5] 在《Handbook of Thermodynamic Tables and Charts》一书中报道了煤的导温系数和导热系数的数据。Agroskin^[6] 在其书中阐述了煤的热物性, 并给出了计算煤的热物性的经验公式。图 1 是煤的导热系数与温度的关系^[7], 图 2 是导温系数与温度的关系^[7,8]。煤的比热容实测值报道较少, 有些是通过建立比热容模型或经验公式获得的。例如 Kirov^[9] 和 Eisermann^[10] 认为煤是由碳, 主挥发分和次挥发分组成的, 由此建立了煤在焦化过程中的比热容公式。Speight^[11] 指出煤的比热容在室温至 300℃ 时为 850—1300 J/kg · K, 且随水分增加而增加, 随含碳量增加而减小, 以及挥发分增加而加大。图 3, 4 分别表示了比热容与温度及含碳量的关系。

* 本文 1990 年 2 月 12 日收到, 1990 年 4 月 12 日收到修改稿。

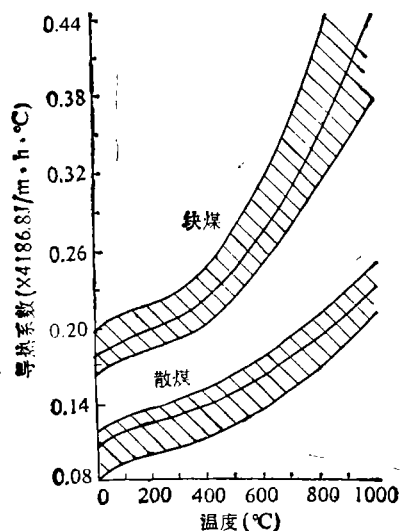


图 1 煤的导热系数与温度的关系

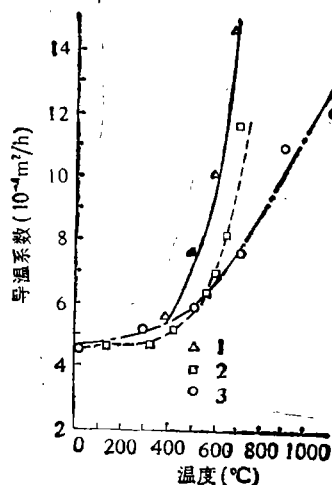


图 2 煤的导热系数与温度的关系

(1—A. Ф. 别列茨卡亚, 2—E. B. 维罗米布,
3—B. B. 波米兰柴夫)

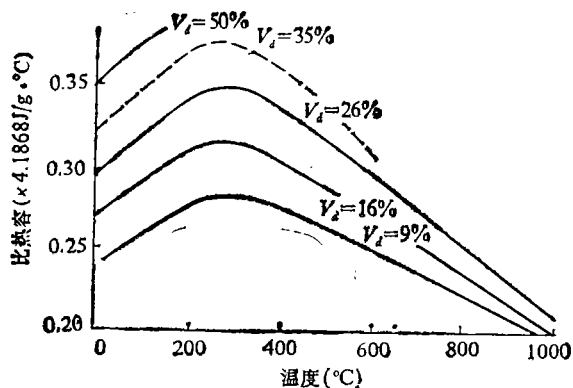


图 3 煤的比热与温度的关系

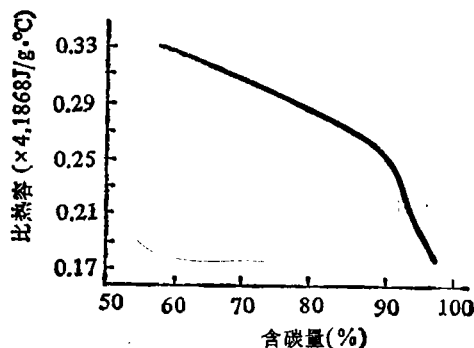


图 4 煤的比热与含碳量的关系

应该指出,成煤的原始物料和生物化学作用不同,成煤时的地球化学因素差异很大,加上煤中总是多少地含有多种无机组份,所以煤是一种组成、结构非常复杂而且极不均匀的许多有机、无机组份的混合物。煤的热物性是其成分、结构、温度等多种因素的复杂函数,需要通过实测来确定,而实测中怎样制作样品是一个重要问题,必须要有一定的规范,实测的结果才能具有可比性。

二、用激光脉冲法测量煤的热物性(导温系数、比热容、导热系数)

1. 测量原理

原理示意如图 5, 片状煤试样放在管状电阻加热炉内, 待加热温度达到所需工作温度后,

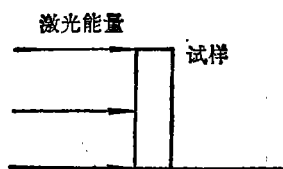


图5 测量原理示意图

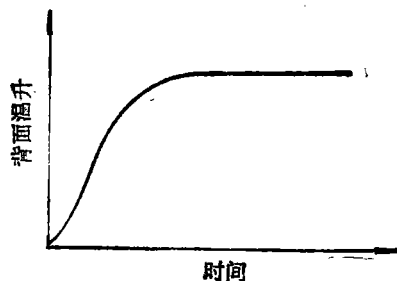


图6 试样背面的温升曲线

在试样的前表面 ($x = 0$) 施加以一脉冲激光加热, 测出试样后表面的温度变化过程, 即可确定试样的导热系数。详细分析如下:

在上述实验条件下, 可以采取以下几个近似条件: (1) 试样接受激光加热后, 内部经历一维导热过程; (2) 试样均匀, 各向同性; (3) 试样前表面均匀受热, 激光能量为前表面极薄一层所吸收; (4) 激光脉冲时间 (经实测为 0.7 ms) 远远小于温度在煤试样内部传播之特征时间 (约为秒量级), 可以把激光看作瞬时脉冲作用; (5) 煤试样在试验过程中热量损失可以忽略 (在某些高温条件下, 热损失显著时, 需要另作修正处理^{[12]1)}。

在上述近似条件下, 可以得到试样背面 ($x = L$) 的温度变化为 (如图 6)

$$\delta = \delta_{\max} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t \right) \right], \quad (1)$$

其中, δ 为试样背面温度升高值, $\delta_{\max}$ 为此值的最大值。根据 (1) 式, 由确定时间的温升值就可以决定导热系数 α 。通常用温升至最大值一半的时间 $t_{\frac{1}{2}}$ 来确定 α 。即由测得的温度变化曲线上找出 $\delta_{\max}$, 由 $\delta = \frac{1}{2} \delta_{\max}$ 所对应的时间 $t_{\frac{1}{2}}$ (称半峰时间) 代入 (1) 式就可得到

$$\alpha = 0.139 L^2 / t_{\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

(2) 式就是激光脉冲法测量导热系数的实验公式。至于比热容是采用比较法测定, 其原理是先后对待测样品和已知比热容的参考样品进行实验, 分别得到两条温升曲线, 同时分别测得两次实验的激光尾光能量值, 就可由下式求出试样的比热容:

$$C_{p,x} = \frac{\delta_{\max,x} m_x C_{p,t} \cdot q_x}{\delta_{\max,t} m_t q_t},$$

其中, $C_{p,x}$, m_x , $\delta_{\max,x}$, q_x 是待测样品的比热容, 质量, 温升最大值和测量待测样品时的尾光能量; $C_{p,t}$, m_t , $\delta_{\max,t}$, q_t 是参考样品实验时的相应值。对于热损失显著的情况, 也需要作出修正^{[12]1)}

导热系数即可以由下式确定:

$$k = \alpha \rho C_p,$$

其中 ρ 是样品的质量密度, 实验前事先测量确定。

1) 吴家钰, 用激光加热技术测固体材料的热物性及多层固体材料的接触热阻, 清华大学硕士论文, 1988

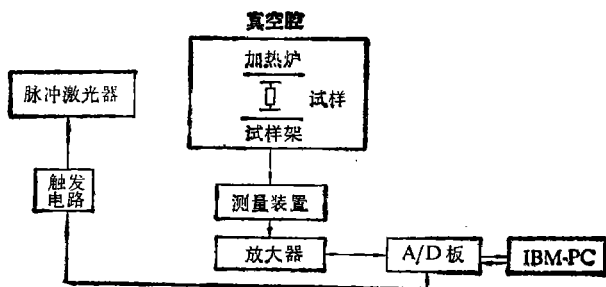


图 7 实验系统示意图

2 实验装置

实验装置系统如图 7, 实验系统分为 3 大部分:

- (1) 脉冲激光器及其电源;
- (2) 真空加热系统及试样架;
- (3) 温度检测元件(热电偶)及初始温度信号抵消系统、放大器、A/D 转换器、IBM-PC 微机组成的检测放大、数据采集处理系统。

(1) 主要的实验设备

激光器: 钕玻璃固体激光器, 波长 $1.06\mu\text{m}$, 能量在 30J 以下可调, 激光脉冲时间经测定, 约 0.75ms, 充电电压 1500—2800V, 电容 $800\mu\text{F}$, 光斑直径 $\sim 14\text{mm}$ 。

真空加热炉系统: 实验真空度可达 $5 \times 133.332 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以上。加热炉为自动控温的电阻管式炉, 内有石墨匀热衬管, 经实测炉内有相当长的等温区段。加热炉用以实现不同温度下测量试样的热物性。

试样架: 在加热炉管内放置, 起支撑煤样和固定微型热电偶的作用。试样在其中以隔热垫圈固定。热电偶丝在双孔瓷管内, 通过试样架内的调节螺母可以把热电偶平行地压接在试样背面, 试样背面涂有导电的银浆层。热电偶丝压接于其上形成导电通路, 成为体内热电偶, 可以比较准确地测出表面温度。

初温抵消系统: 如图 8 所示, 经此, 一方面在 UJ-33a 电位差计上读出试样在工作温度, 另一方面抵消此工作温度, 输入放大器的是净温升信号。

(2) 信号放大、采集、处理系统

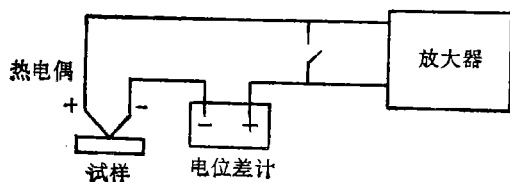


图 8 温度测量电路

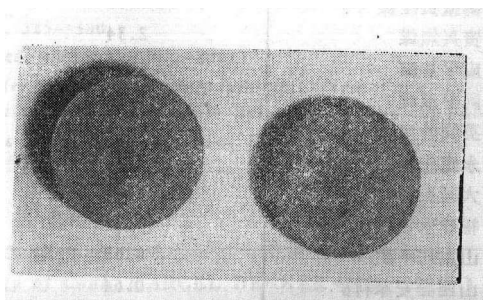


图 9 煤样在激光照射前后的形貌

放大器: 为日产 6B11 直流放大器, 放大倍数常取 10000 倍, 以达到伏量级输出到 A/D 转换板。

A/D 转换板: 为美 Lab-Master A/D-D/A 板, 采用一个 A/D 通道采集信号, 一个 D/A 通道触发激光器, 控制实验的起点。

IBM-PC 微机: 实现贮存数据、数字平滑及处理、打印数据报表的功能。

3. 煤样制作与准备

制作有两种: 一是块煤制样, 另一是粉煤制样。由于数据库采集的样品是粉状的, 均用粉煤制样。对于块煤, 则考虑到其各向异性而要对平行于煤层和垂直于煤层的分别取样制作。

粉煤样是用粒度小于 0.09 mm 的煤粉放在专门的模具中用 XQ-2 金相镶嵌机在一定的温度和压力下制成的。制样压力经标定为 116 kg/cm^2 , 制样温度约为 100°C , 制样时间为达到确定的压力和温度后维持 10 min 左右。制成的煤样见图 9。

这样制成的样品可以认为是均匀各向同性的。在同样的制样条件下, 样品测试的数据是可比的。

4. 测量结果概述

我们系统地测试了分别由煤炭科学院、哈尔滨电站设备成套设计研究所提供的 20 个煤样, 其中包括我国煤种资源数据库提供的 14 个。

其室温下的热物性数据见表 1。

热物性随温度变化见表 2。

表 1 室温下的热物理数据

煤 产 地	导 温 系 数 ($10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$)	比 热 容 ($\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$)	导 热 系 数 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)
大阳矿末煤	0.56	1.86	0.19
唐山沟矿	0.57	4.00	0.22
义马常村原煤	0.85	1.69	0.23
加福无烟煤	2.10	1.43	0.41
大封烟煤	1.25	1.80	0.25
平庄褐煤	1.30	1.20	0.20
四川芙蓉煤	0.49	2.75	0.17
山东龙口褐煤	0.64	2.41	0.17
开滦马家沟煤	1.22	2.98	0.35
鹤壁贫瘦煤	0.83	1.84	0.16
资兴焦煤	2.34	4.46	0.91
应平营煤	1.45	3.76	0.79
阿平混煤	1.11	2.41	0.23
英岗岭瘦煤	2.12	4.40	0.70
永定庄煤	0.33	7.23	0.26
大同五村矿	0.66	3.71	0.24
福建永安煤	0.35	2.17	0.11
山东坊子矿	0.63	4.08	0.30
山西潞安漳村矿	0.64	5.83	0.38
灵武煤	1.11	1.94	0.15

表 2 热物性随温度变化的数据

煤样: 义马常村原煤			
温 度 (K)	导 温 系 数 ($10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$)	比 热 容 ($\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$)	导 热 系 数 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)
292	0.85	1.65	0.22
376	0.75	1.77	0.21
464	0.70	1.99	0.22
561	0.69	2.05	0.22
750	0.58	2.29	0.21
煤样: 山东龙口褐煤			
温 度 (K)	导 温 系 数 ($10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$)	比 热 容 ($\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$)	导 热 系 数 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)
293	0.64	2.41	0.17
377	0.50	2.33	0.13
560	0.42	2.77	0.13
657	0.41	2.93	0.13

三、结 论

1. 用激光脉冲加热方法可以成功地测量煤的导温系数、比热容、导热系数。样品可以是煤粉压制成的, 也可以是块煤磨制成的。对同样的制样方法得到的样品, 其测试数据具有可比性。

2. 根据对 10 多个煤粉制样的测试结果表明, 室温下, 煤的导温系数为 $3.3 \times 10^{-8} - 2.3 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$, 比热容为 $1.2 - 7.2 \text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$, 导热系数为 $0.1 - 0.9 \text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 。且随温度 ($< 700 \text{K}$) 略有变化。

3. 由于煤的组成、结构极为复杂, 其测量结果难于有参考样品来加以鉴定。然而, 本方法用不锈钢等参考样品测试检验表明, 导温系数的测量偏差小于 7%。比热容和导热系数由于用比较法测量获得, 偏差较大。

参 考 文 献

- [1] 顾毓沁、张琳、杜兰萍, 工程热物理学报, 5(1984), 4: 390—392.
- [2] 顾毓沁、程从明等, 高等学校工程热物理第二届全国学术会议论文集, 1986, 185—190.
- [3] Gu Yuqin, Wu Yajue, *Coal Combustion: Science and Technology of Industrial and Utility Applications*, Hemisphere Publishing Corporation, 1988, 325—330.
- [4] Badzioch, S., Gregory, D. R. & Field, M., *A. Fuel*, 43(1964), 267—280.
- [5] Raznjevic, K., *Handbook of Thermodynamic Tables and Charts*, McGraw-Hill, New York, 1976.
- [6] Agroskin, A. A., *Thermal and Electrical Properties of Coals*, the State Scientific Technical Publishing House of Literature on Ferrous and Non-Ferrous Metallurgy, Moscow, 1959.
- [7] 陶著, 煤化学, 冶金工业出版社, 1984, 93—95.
- [8] 朱之培、高晋生, 煤化学, 上海科学技术出版社, 1984.
- [9] Kirov, N. Y., *BCURA Monthly Bull*, 29 (1965), 33.
- [10] Eisermann, W. et al., *Fuel Proc. Tech.*, 3 (1980), 39.
- [11] Speight James G., *The Chemistry and Technology of Coal*, MARCEL DEKKER INC., 1983.
- [12] 顾毓沁, 工程热物理学报, 8(1987), 1: 83—86.