

ARC加速绝热量热仪的温度 和压力跟踪控制解决方案

Temperature and Pressure Tracking Control Solution of ARC Accelerated Rate Adiabatic Calorimeter

摘要：现有的ARC加速量热仪普遍存在单热电偶温差测量误差大造成绝热效果不好，以及样品球较大壁厚造成热惰性因子较大，都使得ARC测量精度不高。为此本文提出了技术改进解决方案，一是采用多只热电偶组成的温差热电堆进行温差测量，二是采用样品球外的压力自动补偿减小样品球壁厚，三是用高导热金属制作样品球提高球体温度均匀性，四是采用具有远程设定点和串级控制高级功能的超高精度PID控制器，解决方案可大幅度提高ARC精度。

1. 问题的提出

加速量热仪 (Accelerating Rate Calorimeter) 简称ARC，是一种用于危险品评估的热分析仪器，可以提供绝热条件下化学反应的时间-温度-压力数据。加速量热仪 (ARC) 基于绝热原理，能精确测得样品热分解初始温度、绝热分解过程中温度和压力随时间的变化曲线，尤其是能给出DTA和DSC等无法给出的物质在热分解初期的压力缓慢变化过程。典型的加速量热仪的结构如图1所示。为了保证加速量热计的测量精度，ARC装置需要实现以下两个重要条件：

(1) 被测样品始终处于绝热环境。绝热环境的实施需采用等温绝热方式，即样品球周围的护热加热器温度始终与样品球温度保持一致，两者的温差越小，样品散失或吸收的热量则越小，量热仪测量精度越高。

(2) 空心结构样品球（样品池或样品容器）的壁厚越薄越好，以最大限度减少热惰性因子，减少球体吸热和放热影响。

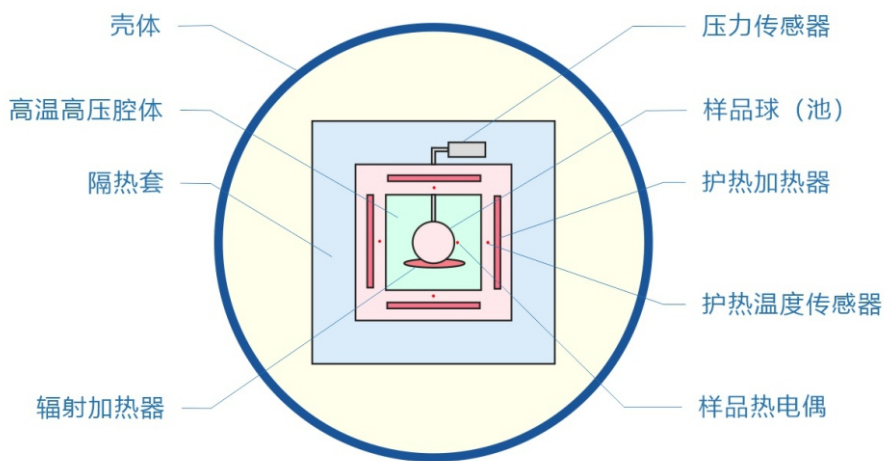


图1 ARC加速量热仪典型结构

在目前的各种商品化ARC加速量热仪中，并不能很好的实现上述两个边界条件，主要存在以下几方面的问题：

(1) 样品温度和护热温度仅采用了两只热电偶温度传感器，而热电偶的测温精度和一致性本身就较差，仅靠两只热电偶测温 and 控温，很难保证达到很好的等温效果，往往会造成漏热严重的现象，导致测量精度较差。热电偶在使用一段时间后，这种现象会更加突出。

(2) 因为化学反应过程中会产生高温高压，使得现有ARC的样品球壁厚必须较厚以具有较大的耐压强度，避免样品球或量热池产生形变或破裂，但这势必增大了热惰性因子。这种壁厚较厚和较大热惰性因子，是造成ARC加速量热仪测量误差较大的另一个主要原因。

(3) 由于首先要保证壁厚和耐压强度，量热池所用材质往往是高强度金属，但这些金属材质相应的热导率往往较低，较低的热导率则会影响量热池侧壁温度的快速均匀。这种低导热材质所带来的样品球温度非均匀性问题，又会造成周边护热温度控制的误差，所带来的连锁效果会进一步降低测量精度。

为了解决目前ARC加速量热仪存在的上述问题，本文提出了以下解决方案。

2. 解决方案

解决方案主要包括两方面的技术改进，一是采用多只热电偶构成温差热电堆来提高温差检测的灵敏度和更好的保证绝热环境，二是在样品球外增加气体压力自动补偿。改进后的ARC加速量热仪的结构及控制装置如图2所示。

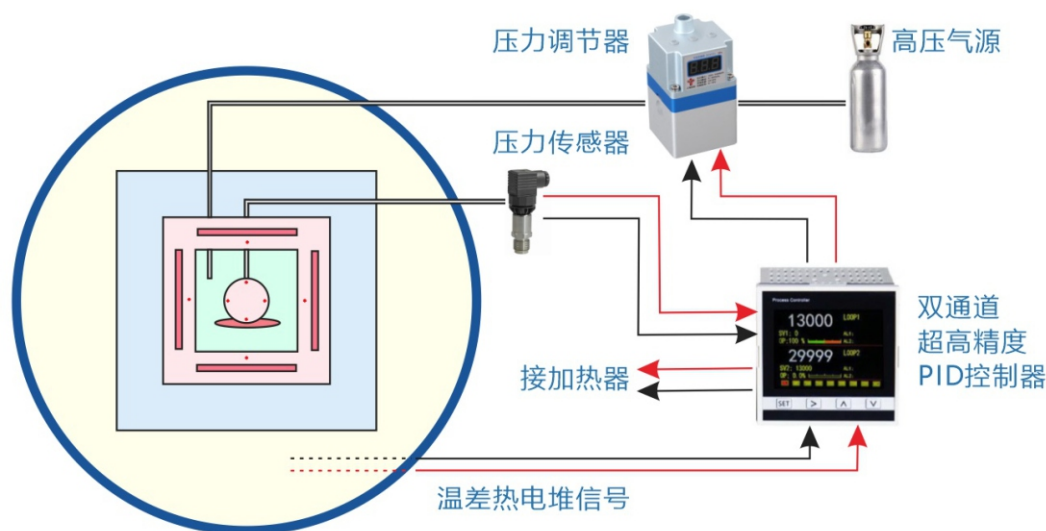


图2 ARC加速量热仪温度和压力控制装置结构示意图

在如图2所示的高温高压控制装置中，采用了4对热电偶组成的热电堆来检测样品球与护热加热器之间的温差，这样可以使温差测量灵敏度提高4倍，即可使原来采用单只热电偶的量热计量精度得到大幅提高。在实际应用中，热电堆中的热电偶数量并不限于4只，可以根据ARC结构和体积采用更多的热电偶，由此可进一步提高温差测量灵敏度，但在选择热电偶时，需要采用尽可能细的热电偶丝，以减少热量通过热电偶丝进行传递。

对于补偿压力的控制，如图2所示，在ARC中增加了一路高压气路。压力控制回路由压力传感器、压力调节器和PID控制器构成，通过压力调节器将来自高压气源（如氮气）的压力进行自动减压控制，使得高温高压腔体内的压力始终跟踪样品球内的压力变化，从而尽可能降低样品球内外的压力差。压力调节器是一个内置压力传感器、PID控制器和两只高速进出气阀门的压力控制装置，可直接接收外部压力设定信号进行快速和准确的压力控制，非常适用于像ARC量热仪高温高压腔这样的密闭腔室的气体压力控制。压力调节器的压力控制范围为0~5MPa（表压），如需要更高压力调节，则需增加一个高压背压阀，但压力调节还是通过压力调节器。

在图2所示的高温高压控制装置中，温差传感器的灵敏度、压力传感器测量精度以及压力调节器控制精度都决定了ARC加速量热计边界条件是否精确，但这些部件对ARC的最终测量精度贡献还需PID控制器来决定。PID控制器作为ARC绝热量热仪的核心仪表，需要满足以下要求才能真正保证最终精度：

(1) 在量热仪绝热实现方面，采用温差热电堆，可灵敏检测出样品球与护热加热器之间的微小温差变化，但温差灵敏度最终是要通过PID控制器的检测精度得以保证，由此要求PID控制器应有尽可能高的采集精度。同样，绝热控制的最终效果是温差越小越好，这也对PID控制器的控制输出提出了很高的要求，即要求控制精度越高越好。本解决方案中选择了VPC2021系列的超高精度PID控制器，这是目前国际上最高精度的工业用小尺寸PID调节器，具有24位AD、16位DA和0.01%最小输出百分比，可完全满足微小温差热电势信号高精度检测和高精度温度控制的要求。

(2) 在量热仪高压补偿控制方面，需要对高温高压腔室内的气体压力进行跟踪控制以尽可能的减小样品球内外的压力差。在压力控制回路中，压力传感器用来检测样品球内部的压力变化，同时此传感器的输出压力值又作为高温高压腔室压力控制的设定值，PID控制器根据此设定值来动态控制高温高压腔室压力，这就要求PID控制器具有远程设定点功能，并具有与压力调节器组成串级控制回路的功能，而本解决方案配置的VPC2021系列PID控制器则具备这种高级控制功能。

3. 总结

综上所述，本解决方案采用了温差热电堆和压力补偿两种技术手段对现有ARC加速量热仪进行改进，改进后的ARC加速量热仪具有以下特点：

(1) 温差热电堆可明显提高温差检测灵敏度，可更好的实现绝热效果。

(2) 压力补偿可使得样品球的壁厚更薄，并降低了样品球材质的强度要求，样品球就可以采用高导热金属，在降低样品球热惰性因子的同时，更能提高样品球整体的温度均匀性，可显著提高量热仪测量精度。

(3) 采用了具有远程设定点和串级控制这些高级功能的超高精度PID控制器，可充分发挥上述技术改进措施的优势，真正使ARC加速量热仪测量精度的提高得到了保障。

(4) 所采用的技术手段，可推广应用到其它形式的热反应量热仪中。