

氧碘化学激光器中转盘式单重态氧发生器研究*

陈 方 宋雪琴 陈文武 吕国盛 谢素娟 李 彬

邵明君 吴树源 刘万发 庄 琦

(中科院大连化物所, 大连市110信箱7分箱, 116023)

摘要 通过对单重态氧发生器(SOG)内的传质、传热及化学动力学过程的研究, 提出高效 SOG 的设计原则, 并研制出一台可用于高功率超音速氧碘化学激光器(COIL)的 SOG, 其 Cl_2 流量在 $0.6 \sim 1 \text{ mol/s}$ 时, $\text{O}_2(^1\Delta)$ 分压可达 $333.3 \sim 519.9 \text{ Pa}$; $\text{O}_2(^1\Delta)$ 浓度达到 $50\% \sim 60\%$; Cl_2 利用率大于 90% ; 混合气中水蒸汽含量小于 10% 。

关键词 氧碘化学激光器 单重态氧发生器 转盘式

ABSTRACT On the basis of research of the mass, heat transfer process and the chemical dynamics in Singlet Oxygen Generator (SOG), a rotating disk type SOG was developed and used for a high power supersonic Chemical Oxygen-Iodine Laser (COIL). The results show that the partial pressure of $\text{O}_2(^1\Delta)$ can reach to $333.3 \sim 519.9 \text{ Pa}$, the concentration of $\text{O}_2(^1\Delta)$ is up to $50\% \sim 68\%$, chlorine utilization is greater than 90% and the content of H_2O in gas flow is less than 10% .

KEY WORDS chemical oxygen-iodine laser, singlet oxygen generator, rotating disk type

0 引 言

氧碘化学激光器进行超音速运转的关键之一是必须要有一台高压 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 发生器。我们研制了一种可用于高功率超音速氧碘化学激光器的 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 发生器, 由于产生的 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 在碱性过氧化氢(BHP)中停留时间较短, 猝灭较少, 所以产生高压 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 。发生器的主要结构和反应过程是在一定长度的腔体平行排列着一定数量, 有一定间距, 可旋转的不锈钢圆盘, 腔体下部盛有 BHP, 随着圆盘的转动, 氯气通过转盘间隙与附着在转盘表面上的 BHP 液膜发生反应, 生成 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 。实验结果表明, 由于我们尽可能地提高了反应表面及减少了 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 的脱活, $\text{O}_2(^1\Delta)$ 浓度可达 50% , 氯气利用率大于 90% , 水蒸汽含量小于 10% 。由于我们深入地研究了发生器内部的传质、传热及化学动力学过程, 已基本掌握了发生器放大的规律。

1 基本原理

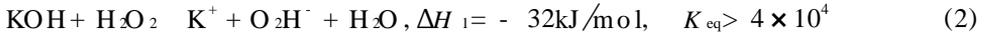
$\text{O}_2(^1\Delta)$ 发生器是氧碘化学激光器的能量来源, 是通过氯气与碱性过氧化氢反应生成 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 的, 其总的化学反应方程式是:



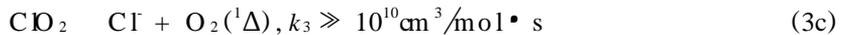
* 国家863激光技术领域资助课题。
1996年7月1日收原稿, 1996年12月25日收到修改稿。
陈方, 男, 1938年5月出生, 研究员。

该反应产生的 $O_2(^1\Delta)$, 即氧分子的亚稳电子激发单重态, 产生率理论上可达100%^[1], $^1\Delta$ 态与基态即 $^3\Sigma$ 态的能级差 $\Delta E = 94\text{kJ/mol}$, 这是该反应体系被用作激光能源的重要原因。

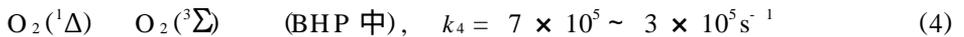
该反应分两步进行:



$\Delta H_1, \Delta H_2$ 为反应热, K_{eq} 为反应平衡常数。反应(2)是BHP的制备过程, 反应(3)是通入 Cl_2 生成 $O_2(^1\Delta)$ 的过程, 反应(3)由三步完成^[2]:



同时, 体系中存在多种副反应使 $O_2(^1\Delta)$ 脱活^[1,3]:



其中 k_i 为速率常数, (M = 器壁, H_2O , Cl_2 , He 等) 反应(4)为液相脱活, 反应(5)(6)(7)为气相脱活, 液相脱活速率常数较气相大许多。转盘式发生器的反应方式为薄膜反应, 生成的 $O_2(^1\Delta)$ 很快由液相扩散进入气相, 从而充分抑制了反应(4)。在小型实验中, $O_2(^1\Delta)$ 气相损耗主要是与器壁的碰撞猝灭作用。这是由于气体压力低, 分子间距大, 分子间碰撞几率较小。大型实验中, 随着气体压力的升高, $O_2(^1\Delta)$ 与 $O_2(^1\Delta)$ 的碰撞脱活上升为主要途径。减小死体积、气体停留时间及降压可达到减小脱活的目的。加入稀释气体可大大减小气体停留时间并降低气体温度以有效提高激光器增益。

Cl_2 与BHP的反应是气-液反应, Cl_2 必须从气相扩散进入液相才能与BHP中的 O_2H^- 反应, 设 Cl_2 在液相中的扩散深度为 l , 则有

$$l^2 = 2D_{\text{Cl}_2} \cdot T_{\text{Cl}_2}, D_{\text{Cl}_2} = 7 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s} \quad (8)$$

其中, $D_{\text{Cl}_2}, D_{\text{O}_2}$ 分别为氯气、氧气在液相中的扩散速率常数, T_{Cl_2} 为氯气在液相中的停留时间。由方程(3a)的速率常数得到

$$T_{\text{Cl}_2} (k_1 [\text{O}_2\text{H}^-])^{-1} = 10^{-7} \text{s}, l = 1.2 \times 10^{-6} \text{cm}$$

那么 $O_2(^1\Delta)$ 在液相中的停留时间为

$$T_{\text{O}_2} = l^2 / (2D_{\text{O}_2}) = 10^{-7} \text{s} \quad (9)$$

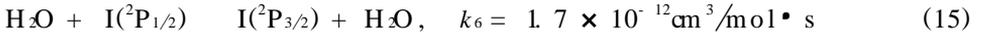
由方程(4)的速率常数得到 $O_2(^1\Delta)$ 的液相猝灭时间 $\Delta T = 10^{-5} \text{s}$, 那么,

$$T_{\text{O}_2} / \Delta T = 10^{-2} \quad (10)$$

转盘式发生器中 $O_2(^1\Delta)$ 的液相脱活可以得到有效控制, 因为反应只是发生在液膜的很薄的一层表面。为提高 $O_2(^1\Delta)$ 分压及氯利用率, 应尽可能增加并不断快速更新反应表面, 同时使用高浓度的 H_2O_2 以提高液相中的 O_2H^- 的浓度。但是 H_2O_2 浓度的提高是有限的, 因为太高的浓度使得BHP不易控制。 H_2O_2 受热分解, 降低 O_2H^- 浓度, 同时由于BHP是一个不稳定的体系, 在室温条件下会自发分解。

而反应(2)、(3)都是剧烈的放热反应, 该反应热理论上应由气体($\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ 等)移走, 同时

水蒸汽使激发态碘原子猝灭脱活:



所以必须设计冷冻系统,以维持BHP的低温状态,移走反应热,降低水的饱和蒸汽压。另外需要设置冷阱以将气流中的水蒸汽冷凝下来。

由于 H_2O_2 分解的不可避免,同时BHP为碱性溶液,且粘度较大,反应液中总是伴随有泡沫的产生。实验时,氯气和氦气在转盘间快速流动,这样气流中就夹带一定量的液体,这些液体对 $\text{O}_2({}^1\Delta)$ 及激发态碘原子的猝灭是相当严重的,因此液体必须与气体分离。

转盘式 $\text{O}_2({}^1\Delta)$ 发生器较好地满足了上述要求,达到了预期效果。在转动的圆盘上形成了很大的极薄的液膜反应面,并得到不断地更新;氯气在平行的圆盘间流动,压力均匀,减小了压降;反应产生的 $\text{O}_2({}^1\Delta)$ 很快由液相扩散进入气相,设置气液分离器及冷阱进一步减少了气流中水含量,从而减少了 H_2O 对 $\text{O}_2({}^1\Delta)$ 及激发态碘原子的脱活;在结构上缩小死体积使气体停留时间尽量小。

2 实验装置

发生器本体长555mm,直径 $\phi 50\text{mm}$,如图1所示本体内装有 $\phi 42\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的不锈钢圆盘,共有181片以间距2.5mm平行排列,实验时以一定转速转动。发生器底部装有蛇形管热交换器,内通最低可达-40的冷冻剂。转盘与发生器本体间的距离尽可能窄,因空隙过大将使气体“短路”而降低氯利用率。

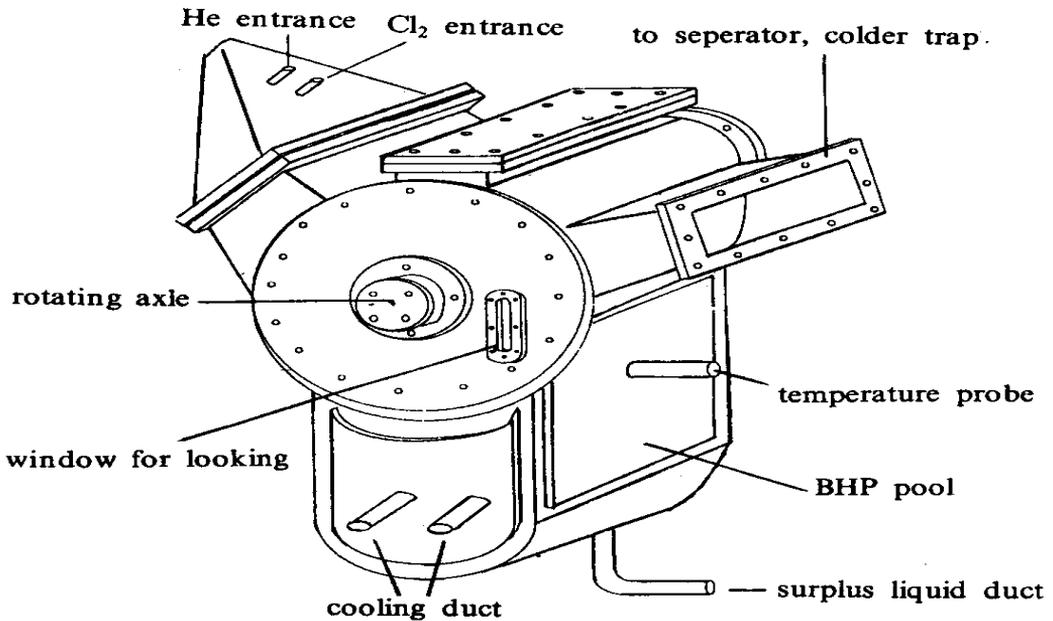


Fig 1 Singlet Oxygen Generator

图1 发生器本体

在发生器本体出口处装有气液分离器和冷阱(图2)。气液分离器由上下两部分组成,下部为交错排列的多层U形槽,上部为波形板。带有部分液体的高速气流通过时,利用碰撞作用及离心力使气液得到分离,分离出的液体由回流槽流回发生器,气体进入冷阱。

冷阱由80根直径为22mm的不锈钢管交错排列成15层而组成。由两级制冷机组组成的冷冻系统预先将40L酒精冷却至-80,一台循环泵使低温酒精在冷阱中快速流动。气流由管

外空隙通过时,大部分水蒸汽被冷凝下来, $O_2(^1\Delta)$ 气流经喉道超音速膨胀降温进入光腔。

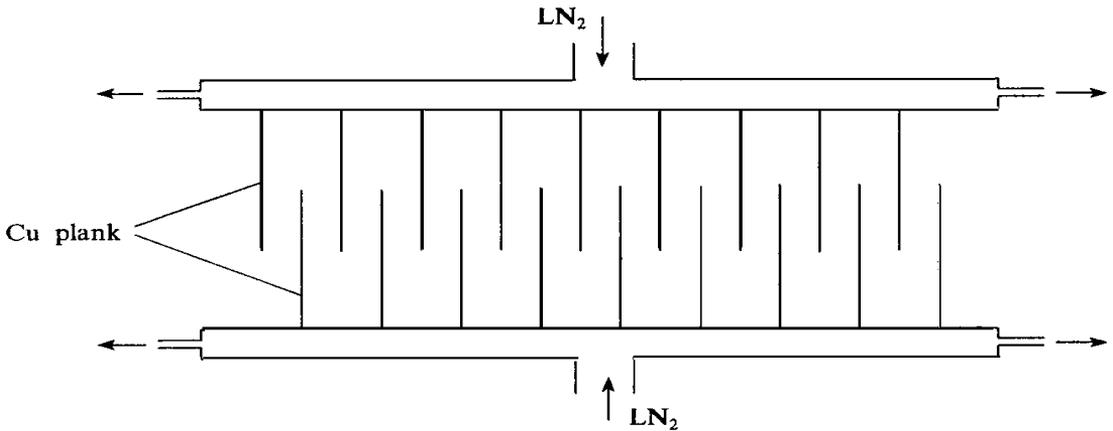


Fig 2 Colder trap

图2 冷阱

3 实验

在总计100多次的实验中,我们系统地考察了发生器的各项性能。氯气流量由 0.02 mol/s 到 1 mol/s ,氮气流量 $0\sim 3\text{ mol/s}$,系统压力 $533.2\sim 2000\text{ Pa}$, H_2O_2 浓度35%、50%、85%,KOH浓度30%、40%、50%, H_2O_2 与KOH体积比多数为 $1:1$,各 20 L 左右。BHP温度实验前后在 $-14\sim 0$ 之间变化,冷阱温度 $-50\sim -60$,转盘转速 $10\sim 60\text{ r/min}$ 。

实验发现有时BHP不能保持稳定,产生大量泡沫随气流进入光腔,致使实验不能进行。分析其原因有两点:一是BHP中含有杂质,尤其是 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子对 H_2O_2 分解起催化作用;二是预混过程中溶液温度局部过高,引起 H_2O_2 分解。采取相应措施,如多次清洗发生器以保持清洁,提高原料纯度,通 N_2 充分搅拌使BHP温度均匀等,有效抑制了泡沫的产生。BHP制备时的温度控制很重要,一般维持 $-10\sim -8$,过高则BHP不能稳定,过低则BHP易凝固。

使用高浓度 H_2O_2 ,可以增加BHP中 O_2H^- 的浓度,从而提高氯利用率,但这样BHP预混时间加长,且稳定性不易控制。

转盘转速直接影响反应面更新速度,从而影响 $O_2(^1\Delta)$ 分压及氯利用率。实验结果表明以 60 r/min 较为适宜。转盘转动方向与氯气流动方向相同,虽然逆向转动可以稍稍提高氯利用率,但逆向转动时被气流带入分离器液体将增多,降低分离器的效果以致可能使液体进入光腔,增加BHP控制的难度。

BHP池及冷阱温度用Pt电阻热敏探测器测量,气体压力测量使用电容式压力传感器。 $O_2(^1\Delta)$ 浓度测量用红外辐射—量热法^[4],用PbS或Ge探测器检测 $O_2(^1\Delta)$ 所发射的 $1.27\mu\text{m}$ 荧光,得到 $O_2(^1\Delta)$ 的相对浓度,再根据量热法标定的系数,可得到 $O_2(^1\Delta)$ 的绝对浓度。使用光谱比较法^[5]测量水蒸汽含量,用光学多通道分析仪(OMA)同步监测 634 nm 及 762 nm 荧光光谱强度,可得到气流中水蒸汽含量。氯气利用率的测量使用光谱吸收法^[6],氙灯发射的 325 nm 光经吸收池(发生器上两测试窗口之间的空间)后用光电倍增管及锁相放大器检测氯气对 325 nm 光的吸收光谱,可得到残余氯气含量及氯利用率。实验结果如表1所示。

表1 $O_2(^1\Delta)$ 发生器性能参数

Table 1 Performance parameters of SOG

No.	713 1	715 1	715 2	718 1
flow of He/mol \cdot s $^{-1}$	-	-	-	0 59
flow of Cl $_2$ /mol \cdot s $^{-1}$	0 61	0 61	0 94	0 61
concentration of H $_2$ O $_2$ /%	35	50	50	50
concentration of KOH/%	30	40	40	40
pressure of system/Pa	800	813	1106	1333
pressure of total O $_2$ /Pa	684	742	1002	589
partial pressure of O $_2(^1\Delta)$ /Pa	333	457	520	401
concentration of O $_2(^1\Delta)$ /%	48 7	61 6	51 9	68 1
partial pressure of H $_2$ O/Pa	70 6	73 3	68 0	103
utilization of Cl $_2$ /%	94 0	96 3	96 5	94 3

4 结论

我们研制的转盘式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器在 Cl_2 流量为 $0.6 \sim 1 \text{ mol/s}$ 时, $O_2(^1\Delta)$ 分压可达 $333.3 \sim 519.9 \text{ Pa}$, $O_2(^1\Delta)$ 浓度达到 $50\% \sim 68\%$, Cl_2 利用率大于 90% , 水蒸汽含量小于 10% 。该 $O_2(^1\Delta)$ 发生器设计满足以下要求: 提高单位气体流量的反应表面积; 快速更新反应表面; 减小气体流动的死体积及停留时间; 维持低温条件运转; 控制泡沫的产生; 对气、液进行有效分离; 减小气流中水蒸汽的含量, 所以性能稳定可靠。并研究掌握了发生器内的传质、传热及化学动力学过程。

参考文献

- 1 McDermott W. E., et al *Appl Phys Lett*, 1978, **32**: 469
- 2 Truesdell K A., et al *SPIE*, 1994, **2502**
- 3 Avizonis P V., et al *SPIE*, 1994 **2502**
- 4 宋雪琴等 分析仪器, 1987, (4)
- 5 张允禄等 应用激光, 1995, **15**(4)
- 6 崔铁基等 强激光与粒子束, 1995, **7**(4): 515~ 520

RESEARCH ON ROTATING DISK TYPE SINGLET OXYGEN GENERATOR IN CHEMICAL OXYGEN- IODINE LASER

Chen Fang, Song Xueqin, Chen Wenwu, Lü Guosheng, Xie Sujuan, Li Bin,
Shao Mingjun, Wu Shuyuan, Liu Wanfa, and Zhuang Qi

Dalian Institute of Chemical Physics, P. O. Box 110-7, Dalian 116023

There must be a high pressure Singlet Oxygen Generator (SOG) for Chemical Oxygen-Iodine Laser (COIL) to run with supersonic On basis of research of the mass, heat transfer process and the chemical dynamics in SOG, a rotating disk type SOG was developed and used for a high power COIL. There are 181 rotating disks arranged parallelly in the SOG which is 555mm long. The disk's diameter is 342mm, thickness is 0.5mm. The distance between two disks is 2.5mm. The results show that the partial pressure of $O_2(^1\Delta)$ can reach to 333.3~519.9Pa, the concentration of $O_2(^1\Delta)$ is up to 50%~68%, chlorine utilizations are greater than 90% and the content of H_2O in gas flow is less than 10%.