

氧碘激光器射流式单重态氧发生器的研究

李富岭 吕国胜 吴树源 刘万发 徐增和
邵明君 陈文武 陈 方 杨柏龄 庄 琦
(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

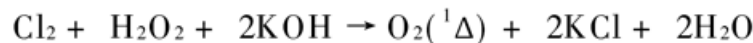
提要 对优化设计的射流式单重态氧发生器(JS-1)进行了一维模型计算,理论上确定了经优化设计的 JS-1 的最佳氯气摩尔流量,并进行了实验研究,对某些工作参数作了实验考查,进而从实验中确定了氯气摩尔流量的最佳值,实验结果与模型计算结果相一致。同时实验考察了载气对射流式单重态氧发生器(JSOG)工作性能的影响。

关键词 化学氧碘激光器,射流式单重态氧发生器,氯气摩尔流量

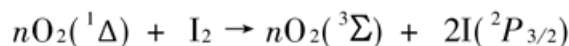
1 引 言

化学氧碘激光器(COIL)是近 20 年来发展起来的高能高效化学激光器。实际上,COIL 是以 $O_2(^1\Delta)$ 为驱动能源的碘原子激光器。COIL 的工作原理可以简单概括如下

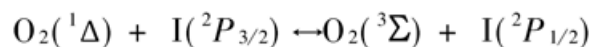
- Cl_2 与 H_2O_2 碱溶液(简称 BHP)化学反应发生 $O_2(^1\Delta)$ 的过程



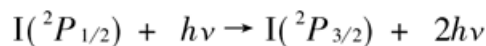
- 基态碘原子的产生过程



- 近共振传能的泵浦过程



- 激发态碘原子发生布居反转后的受激发射过程



具体的研究表明,对连续波运转的 COIL:(1) 引起碘原子布居反转, $O_2(^1\Delta)$ 最低百分含量要达到 17%, $O_2(^1\Delta)$ 百分含量以及工作分压越高,激光介质的比功率越大。(2) 最佳工作条件下, $I_2/O_2(^1\Delta)$ 比约为 1/50。(3) 激光介质的小信号增益是温度的函数,温度越低,激光介质的小信号增益越高,而实现超音速运转是降低化学激光器激光介质温度的最有效手段,这就要求 $O_2(^1\Delta)$ 发生器必须在高压下工作。以上结果表明:研制可高压工作,并高效发生 $O_2(^1\Delta)$ 的 $O_2(^1\Delta)$ 发生器是提高 COIL 工作性能的关键。由此可见,COIL 主要由以下几个部分组成:(1) $O_2(^1\Delta)$ 发生器;(2) 氧碘混合喷管;(3) 光学谐振腔;(4) 真空系统。COIL 的结构示意图如图 1 所示。

从目前常用的 $O_2(^1\Delta)$ 发生器来看,鼓泡式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器是最简单的,由于其特定的结构

特点, 在保持高的 $O_2(^1\Delta)$ 产率(约 50%) 的条件下, $O_2(^1\Delta)$ 发生器只能工作在约几百帕的工作压力下, 体积效率也低, 因此, 只能用在亚音速运转的 COIL 装置上。转板式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器是首次成功实现 COIL 超音速运转的高效 $O_2(^1\Delta)$ 发生器, 但其结构比较复杂, 且由于只能在低速下操作, BHP 的更新以及反应热的去除效率比较低, 给 COIL 的高效操作带来一系列困难。

近年来, 一种新型的 SOG——射流式 SOG (JSOG) 的出现, 引起了人们的广泛重视, 它不仅具有转板式 SOG 的工作特点, 而且有效地排除了转板式 SOG 反应热去除效率低, BHP 液膜更新慢, 同时又附加有除水冷阱和气液分离器复杂器件等诸多不利因素, 结构更加简单, 体积效率得到提高, 因此被称为第三代高效 SOG^[1]。采用射流式 SOG, 人们已经实现了 COIL 高效超音速运转。

本文在优化设计的射流式 SOG(简称 JS-1) 装置的基础上, 通过一维模型计算, 验证了 JS-1 的最佳工作参数。同时, 对优化设计的 JS-1 装置进行了实验研究, 重点考查各工作参数对 JS-1 工作性能的影响, 进而确定氯气的最佳摩尔流量。理论计算同实验结果基本统一。

2 JSOG 实验装置

JSOG 工作原理是: BHP 在常压(0.1 MPa) 或高压驱动下, 经喷嘴形成 BHP 射流并高速进入反应室中, 与相反方向流动的 Cl_2 气反应, 生成单重态的 $O_2(^1\Delta)$, 反应后的 BHP 射流凭借高速运动的惯性, 沉积到底部收集池中, 而残余的 Cl_2 与 $O_2(^1\Delta)$ 一起, 经上部狭缝气体通道进入测试池或光腔中。

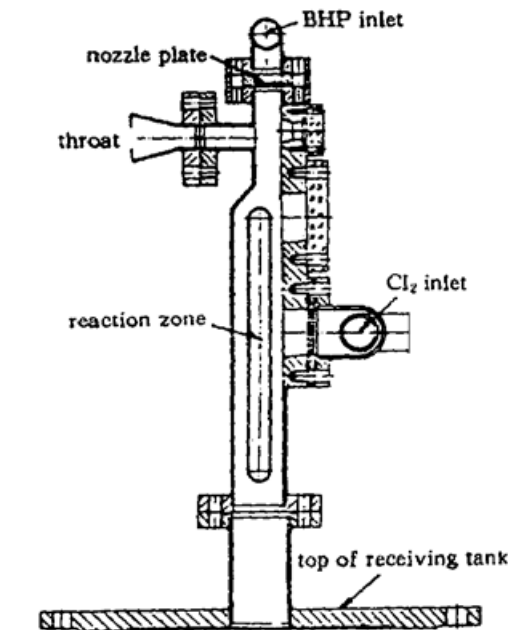


图 2 JS-1 结构示意图

Fig. 2 Construction of JS-1

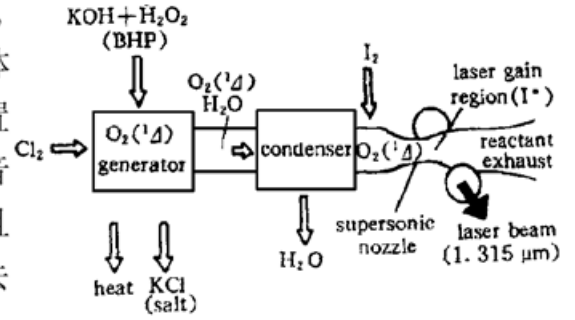


图 1 COIL 结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of COIL

在优化设计并安装好的 JS-1 实验装置中(如图 2 所示), 射流板为一块出口截面积为 $2.5 \times 25 \text{ cm}^2$, 上面均匀分布着 1590 根长度为 10 mm 直径为 0.5 mm 不锈钢管的平板, 氯气分布板为一块出口截面积为 $4.5 \times 25 \text{ cm}^2$ 的多孔板, 中心位置位于射流板下部 25 cm, 气体通道出口为 5.0 mm 的限流狭缝, BHP 驱动压力为 0.4~ 0.5 MPa。

BHP 是 50% H_2O_2 和 40% KOH 以体积比为 1:1 配制而成的, 工作温度控制在 -12°C 左右。氯气和氮气摩尔流量通过文氏管进行测量。

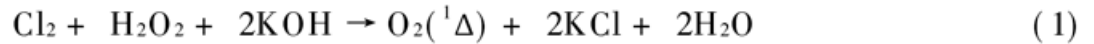
残余氯分压采用氯气在 325 nm 处的紫外吸收光谱来进行测量。 $O_2(^1\Delta)$ 分压采用通过红外量热法标定的本征 Ge 探测器监测, 1270 nm 处的 $O_2(^1\Delta)$ 辐射信号经 5209 型锁相放大器进行测量。测试系统在文献[2]中有较详细的介绍。

3 JSOG 一维模型计算

为了对优化设计的 JS-1 的工作性能有充分的认识, 为此以 JS-1 具体结构和工作参数为依据, 进行了一维模型计算, 从理论上对优化设计的 JS-1 的最佳工作条件进行了探讨。

3.1 $O_2(^1\Delta)$ 的化学发生以及气液反应动力学方程

高效发生 $O_2(^1\Delta)$ 是进一步改善 COIL 工作性能的关键。高功率 COIL 目前都采用氯气与过氧化氢碱溶液的化学反应体系, 因为它发生 $O_2(^1\Delta)$ 的效率很高, 其总包反应为^[3]

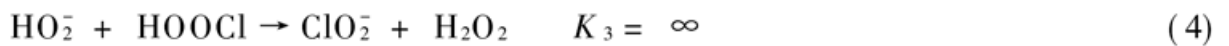
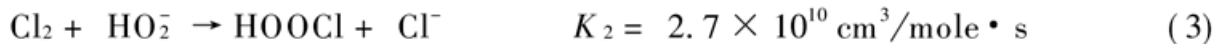


上述反应是由一系列基本反应过程组成。其基本过程如下:

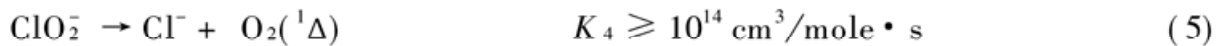
首先由碱与过氧化氢预混配制成 BHP, 同时产生 HO_2^- 离子



当气相中的氯气通过扩散进入 BHP 混合液时, 氯气与 HO_2^- 反应, 产生 $HOOCI$ 中间体, 后者又与 HO_2^- 反应产生 ClO_2^-



最后 ClO_2^- 解离, 产生 $O_2(^1\Delta)$, 即



由以上反应可见, $O_2(^1\Delta)$ 的发生主要是 Cl_2 与 BHP 之间反应。这是典型的气液反应。因此, 讨论 Cl_2 与 BHP 化学反应发生 $O_2(^1\Delta)$ 的过程必须依据气液反应动力学理论。

按照气液反应动力学理论, 依据上面论述的发生 $O_2(^1\Delta)$ 的化学动力学过程, 如果只考虑 $O_2(^1\Delta)$ 的能量加和(Energy Pooling)过程, 这是 $O_2(^1\Delta)$ 淬灭的主要过程, 可以得到 Cl_2 与 BHP 化学反应发生 $O_2(^1\Delta)$ 的动力学方程为^[4]

$$\frac{\partial n_{Cl_2}}{\partial x} = -K_c \sigma n_{Cl_2} / U_g \quad n_{Cl_2}|_{x=0} = 1 \quad (6)$$

$$\frac{\partial n_{\Delta}}{\partial x} = (f K_c \sigma n_{Cl_2} - k N_0 n_{\Delta}^2) / U_g \quad n_{\Delta}|_{x=0} = 0 \quad (7)$$

式中, n_{Cl_2} 为氯气百分含量, 即任意处 Cl_2 的浓度与初始 Cl_2 浓度之比; n_{Δ} 为 Cl_2 转化为 $O_2(^1\Delta)$ 的效率; K_c 为 Cl_2 气相传质动力学系数; σ 为发生器的比表面积, 定义为发生器单位体积内的反应总表面; U_g 为气体在发生器中的传输速度; f 为 $O_2(^1\Delta)$ 的原始产率, 约为 100%; N_0 为 Avogadro 常数; k 为 $O_2(^1\Delta)$ 的 Energy Pooling 过程的速率常数, 为 $2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$ ^[3]。

3.2 JSOG 一维动力学模型计算及结果讨论

本文利用 Cl_2 与 BHP 化学反应发生 $O_2(^1\Delta)$ 的动力学方程(6), (7), 结合具体的 JS-1 结构参数, 通过一维数值模拟计算, 讨论了氯气利用率、 $O_2(^1\Delta)$ 产率、氯气转化效率依赖于氯气摩尔流量以及反应区长度的关系。

氯气利用率、 $O_2(^1\Delta)$ 产率以及 $O_2(^1\Delta)$ 分压定义如下

$$\eta_{Cl_2} = 1 - n_{Cl_2} \quad \eta_{\Delta} = n_{\Delta} / n_{Cl_2} \quad P_{\Delta} = n_{\Delta} m_{Cl_2} / RT \quad (8)$$

计算过程作了如下假设: (1) Cl_2 与 BHP 射流在发生器中的分布均匀; (2) 所讨论的气体为理想气体, 满足理想气体状态方程; (3) Cl_2 与 BHP 反应热对 BHP 物理化学性质无影响; (4) 由于 BHP 射流的高速流动, 认为射流表层中 BHP 的浓度不变。

计算条件由前述 JS-1 结构参数以及工作条件所决定, 由表 1 所示。其中 Cl_2 气相传质动力学系数 K_c 主要由 BHP 浓度决定^[5], 并由实际配制的 BHP 浓度计算得到。

表 1 计算条件

Table 1 The calculation condition

$K_c / \text{cm/s}$	cross section, S / cm^2	$P_{\text{Cl}_2} / \text{kPa}$	σ / cm^{-1}
50	2.5×25	4.0	5

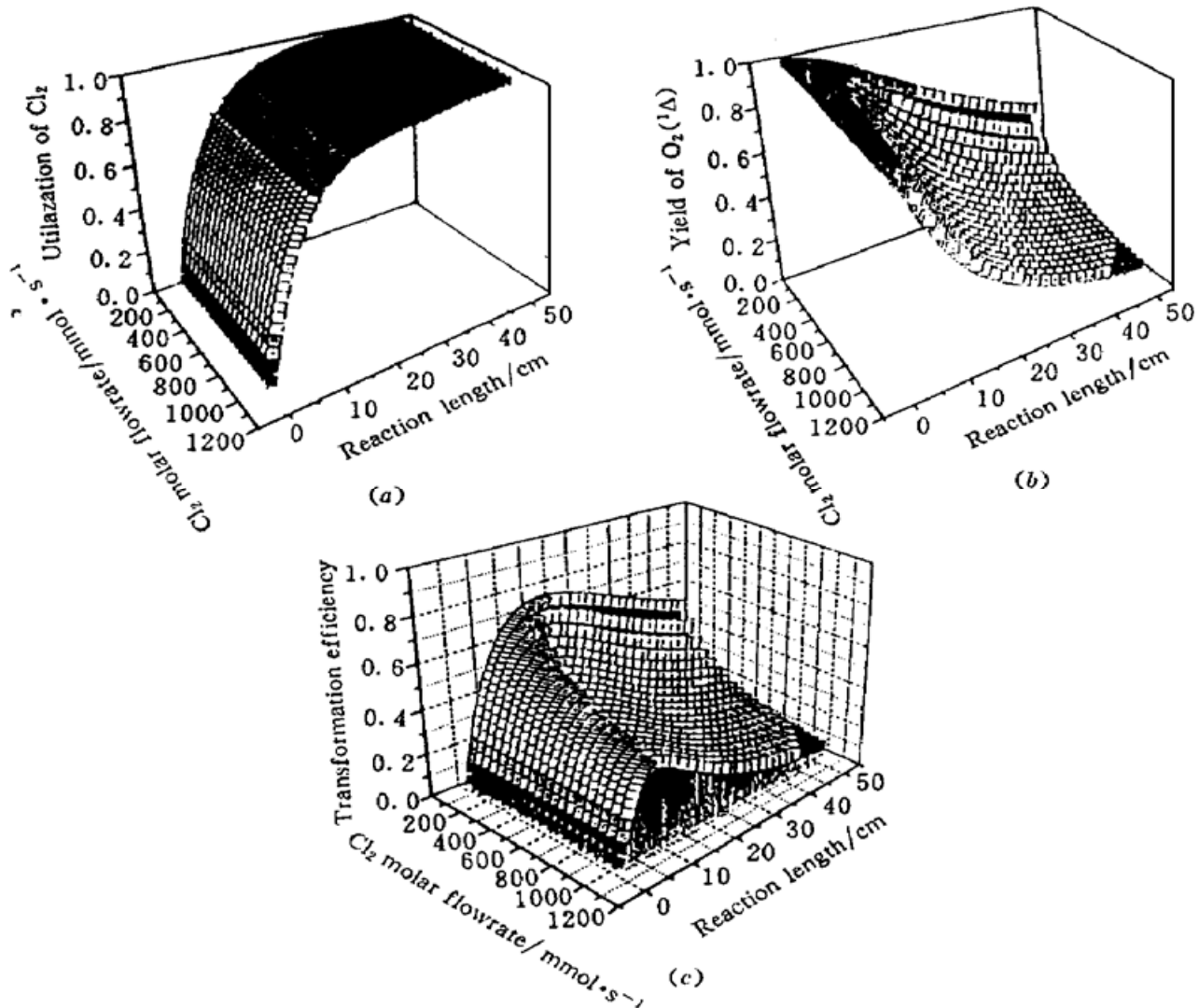


图 3 JS-1 工作性能依赖于氯气摩尔流量以及反应区长度的关系

Fig. 3 Relationship of performance of JS-1 vs m_{Cl_2} and L_g

(a) Utilization of Cl_2 vs m_{Cl_2} and L_g ; (b) Yield of $\text{O}_2(^1\Delta)$ vs m_{Cl_2} and L_g ; (c) Transformation efficiency vs m_{Cl_2} and L_g

计算结果如图 3 所示。由计算结果可以得到以下结论: (1) 氯气利用率随氯气摩尔流量的变化保持不变; (2) 氯气利用率随反应区长度的提高而提高, 当反应区长度大于 25 cm, Cl_2 与 BHP 反应将趋于饱和, 再加长反应区长度已无明显效果; (3) $\text{O}_2(^1\Delta)$ 产率随反应区长度的提高而趋于下降; (4) $\text{O}_2(^1\Delta)$ 产率依赖反应区长度的下降趋势随氯气摩尔流量的提高而加剧; (5) 氯气转化为 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 的转化效率依赖于反应区长度存在一最佳位置, 所对应的最佳反应区长度依赖氯气摩尔流量的提高而缩短, 当氯气摩尔流量为 300~400 mmol/s 时, 对应的最佳反应长度为 20~25 cm。

根据以上讨论认为在表 1 所确定的工作条件下, 兼顾保证高的氯气利用率(约 90%) 和高的 $O_2(^1\Delta)$ 产率(约 60%), 氯气最佳摩尔流量为 300~ 400 mmol/s, 对应的最佳反应长度为 20 ~ 25 cm。

4 实验结果及分析

4.1 BHP 速度以及气体流速的实验测量

由于 BHP 射流速度以及气体流速是决定 JSOG 稳定工作的关键因素^[6], 因此, 通过实验确定射流速度, 通过稳定约束条件确定气体流速, 保证 JSOG 的稳定工作是全面评价 JSOG 工作性能的关键。

按流体力学理论, 射流速度 V_j 与驱动压力 P 满足以下关系

$$V_j = C_D(2P/\rho_1)^{0.5} \quad (9)$$

式中 C_D 为流体力学常数。由此得到: 提高射流流速必须提高射流的驱动压力。如果 V_{j1}, V_{jP} 分别表示压差为 0.1 MPa 和 0. P MPa 时的射流速度, 则由(9)得到

$$V_{jP}/V_{j1} = P^{0.5} \quad (10)$$

我们对关系式(10)进行了实验论证^[6]和理论模拟, 结果表明关系式(10)是正确的。这一结论表明, 如果测量得到了在 0.1 MPa 压力驱动下的射流速度, 则可以通过关系式(10)计算任意驱动压力下的射流速度。在 0.1 MPa 压力驱动下, 对于上面给定的射流板结构, 测量在 τ 时间内流过射流板的 BHP 液体量, 计算得到射流速度大约为 4 m/s, 当射流驱动压力提高到 0.4~ 0.5 MPa 时, 射流速度大致为 8 m/s。

由于 $O_2(^1\Delta)$ 的 Energy Pooling 过程是导致 $O_2(^1\Delta)$ 淬灭的主要原因, 而其压力效应比较明显, 即高压工作下, 淬灭效应加强, 因此希望 $O_2(^1\Delta)$ 在发生器中停留的时间越短越好, 这就要求气体流速越快越好。但是, 气体流速受到 JSOG 稳定工作以及射流速度的限制。对于单排氯气进气方式, 我们曾经实验分析得到了 JSOG 稳定工作的判据^[6]为: 气体流速必须小于射流速度的两倍。由标准气体状态方程得到

$$Pvs = mRT \quad (11)$$

式中 P, v, s, m, T 分别表示气体压力、气体流速、气体通道截面积、气体摩尔流量以及气体温度, R 为气体动力学常数。采用限流板结构, 由流体力学可知, P 与 m 成线性关系, 斜率为 RT/vs , 因此, 实验确定了 P 与 m 的线性关系曲线, 计算得到斜率值, 按给定的结构参数, 就可计算得到气体流速。图 4(a) 为 P 与 m 依赖关系的实验结果, 通过计算得到气体流速大约为 30 m/s。

由以上实验结果可知, 当气体流速与射流速度比值达到近 4 时, JS-1 仍处于稳定工作状态。这表明, 采用多孔板进气方式, 气体流速的限制得到了改善。

4.2 氯气最佳摩尔流量的实验确定

在发生器结构参数确定以后, 通过实验进一步确定氯气的最佳摩尔流量对发生器研究工作是十分重要的。

实验过程主要考查氯气利用率, $O_2(^1\Delta)$ 分压和 $O_2(^1\Delta)$ 百分含量(指 $O_2(^1\Delta)$ 占总氧的百分比) 依赖于氯气摩尔流量的变化关系。图 4(b) ~ (d) 分别表示氯气利用率, $O_2(^1\Delta)$ 分压以及 $O_2(^1\Delta)$ 百分含量依赖于氯气摩尔流量的变化关系。由图 4(b) 可知, 氯气利用率依赖于氯气摩

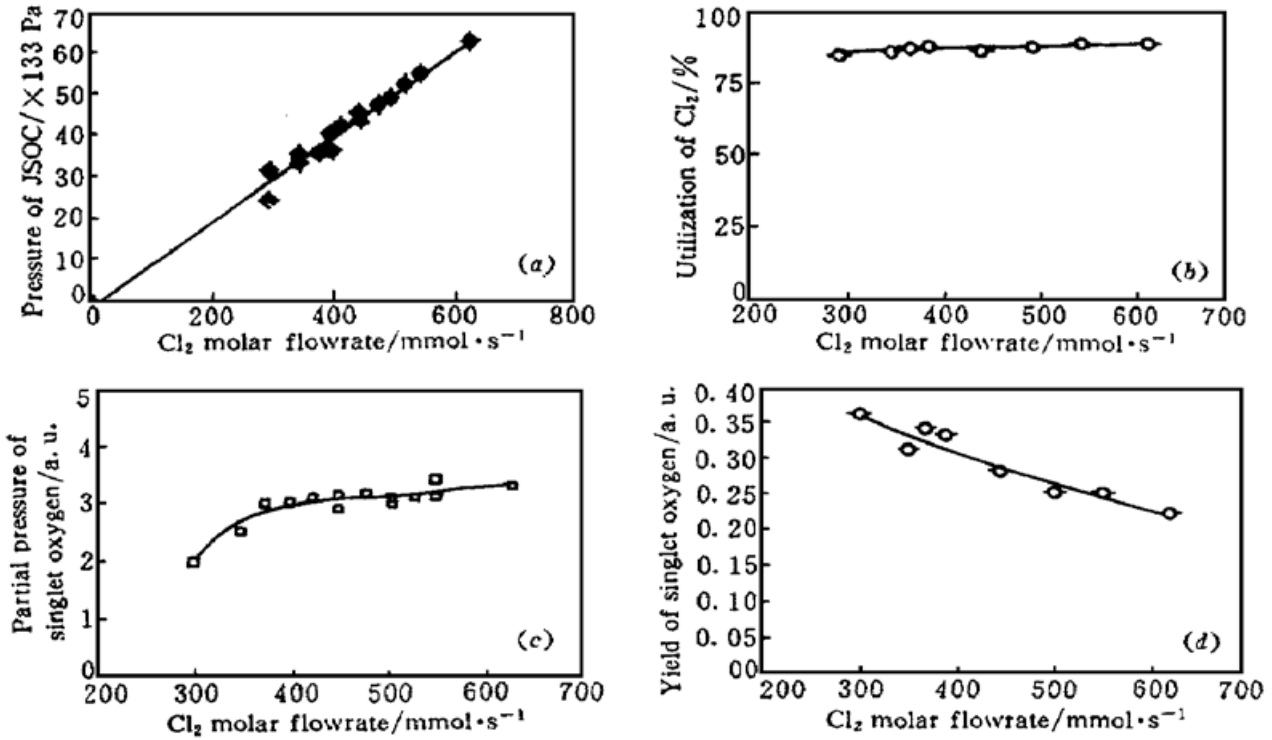


图 4 发生器压力 (a)、氯气利用率 (b)、 $O_2(^1\Delta)$ 分压 (c) 及 $O_2(^1\Delta)$ 产率 (d) 与氯气摩尔流量的关系

Fig. 4 Pressure of JSOG (a), Cl_2 utilization (b), $O_2(^1\Delta)$ partial pressure (c) and $O_2(^1\Delta)$ yield (d) vs Cl_2 molar flow rate

尔流量的提高变化不大。JS-1 一维数值模拟计算结果表明: 对 JSOG 来说, 由于 BHP 射流高速流经反应区, 可以认为 BHP 的浓度变化不大, 在这一假设下, 可以认为氯气利用率不依赖于氯气摩尔流量的提高而变化。因此实验结果说明对于 JSOG 来说, BHP 的浓度在反应过程中基本不变的假设是成立的。图 4 (c) 的实验结果表明, $O_2(^1\Delta)$ 分压随氯气摩尔流量的提高逐渐提高, 氯气摩尔流量提高到 350 mmol/s 左右, $O_2(^1\Delta)$ 分压趋于平稳, 同时由图 4(d) 可知, $O_2(^1\Delta)$ 百分含量依赖于氯气摩尔流量的提高而下降, 因此当 $O_2(^1\Delta)$ 分压趋于平稳时, 提高氯气摩尔流量将导致 $O_2(^1\Delta)$ 百分含量的下降, 而 $O_2(^1\Delta)$ 百分含量的下降对提高 COIL 的效率不利, 综合考虑认为, 对优化设计的 JS-1, 氯气最佳摩尔流量为 350 mmol/s。实验结果同模型计算的结论基本一致。

4.3 载气对 JSOG 工作性能的影响

实际操作的 COIL 系统要实现超音速运转, 必须通入相对于氯气流量的一定比例的载气。通常, 载气流量是氯气流量的 4 倍。

当大气量的载气通入发生器, 其对 JSOG 工作性能以及工作稳定性的影响直接决定了 JSOG 的实用前景, 因此通过实验研究载气对 JS-1 工作性能的影响十分必要。实验中发现, 当气体流量增加时, 发生器出口处的气液分离器分离出的液体量随之增加; 这一现象证实: 当大气量的载气进入发生器, 射流结构的稳定性受到影响, 使射流雾化成份加重。由于射流的雾化会导致大量 BHP 雾滴的产生, 其对 COIL 工作性能的影响很大, 因此, 深入研究射流板结构, 加强射流的硬性结构, 防止射流雾化是十分必要的。

4.4 JS-1 装置的工作性能指标

根据实验研究结果, JS-1 装置的主要工作性能指标如表 2 所示。

表 2 JS-1 装置的主要性能指标

Table 2 Working conditions of the JS-1 system

chlorine molar flowrate/mmol/s	350
utilization of chlorine/%	86
content O ₂ (¹ Δ)/%	≥50
partial pressure O ₂ (¹ Δ) /Pa	≥1800
gas velocity/m/s	30
jet velocity/m/s	8

参 考 文 献

- 1 N. F. Balan, R. M. Gizatullin, M. V. Zegidullin *et al.*. A study of a jet generator of O₂(¹Δ). *Sov. J. Quantum Electron.* (Russian), 1989, **16**(11): 2197~ 2200
- 2 Chen Fang, Song Xueqin, Chen Wenwu *et al.*. Research on rotating disk type singlet oxygen generator in chemical oxygen-iodine laser. *High Power Laser and Particle Beams* (强激光与粒子束), 1997, **9**(1): 17 ~ 22 (in Chinese)
- 3 D. A. Copeland, V. Quan, J. A. Blauer *et al.*. Two-phase model of O₂(¹Δ) production with application to rotating disk generators. *SPIE, Intense Laser Beams and Applications*, 1993, **1871**: 203~ 228
- 4 M. V. Zagidullin, A. Y. Kurov, N. L. Kuprianov *et al.*. A highly efficient fluid oscillator of O₂(¹Δ). *Sov. J. Quantum Electron.* (Russian), 1991, **18**(7): 826~ 832
- 5 W. E. McDermott. The generation of singlet delta oxygen. A technology overview. *SPIE, Intense Laser Beams and Applications*, 1993, **1871**: 135~ 147
- 6 Li Fuling, Shao Mingjun, Liu Wanwa *et al.*. Stability study of jet type singlet oxygen generator. *High Power Laser and Particle Beams* (强激光与粒子束), 1998, **10**(2): 189~ 193 (in Chinese)

Study of a Jet Type Singlet Oxygen Generator

Li Fuling Lü Guosheng Wu Shuyuan Liu Wanfa Xu Zenghe

Shao Mingjun Chen Wenwu Chen Fang Yang Bailing Zhuang Qi

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract In this paper, the optimum working parameters, such as Cl₂ molar flowrate and reaction length for the optimally designed JS-1 were determined via one-dimensional calculation. And the optimum specific Cl₂ molar flowrate was experimentally obtained. The experimental results are in good agreement with calculated results. Finally, the dependence of performance of JSOG on buffer gas is discussed.

Key words COIL, Jet SOG, chlorine molar flowrate