

Research on Iodine Supply with Cryosorption Iodine Generator

Mingxiu Xu, Peng Zhang, Yuelong Zhang, Fengting Sang, Benjie Fang, Yuqi Jin

Key Laboratory of Chemical Lasers, Chinese Academy of Sciences, Dalian
Email: xumingxiu@dicp.ac.cn

Received: Mar. 1st, 2013; revised: Mar. 20th, 2013; accepted: Mar. 29th, 2013

Copyright © 2013 Mingxiu Xu et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: The disadvantages of traditional iodine generator are that it costs more preparation and the flowrate of iodine descended visibly in long-time operation. The well-distributed vanes in the cryosorption iodine generator enlarge its specific surface and conduct energy well, which are the preconditions of steady iodine supply. The cryosorption iodine generator at liquid nitrogen temperature can also be used to capture the residual gases consequently to realize closed equipment through which the raw materials circulate. The method of two-wavelength absorption spectroscopy is used to measure the flowrate of iodine, which can eliminate the influence of scattering in the mirrors and monitor the flowrate accurately and timely.

Keywords: Chemical Oxygen-Iodine Laser; Cryosorption Iodine Generator; Flowrate of Iodine; Absorption Spectroscopy

低温吸附罐碘发生器供碘研究

徐明秀, 张 朋, 张岳龙, 桑凤亭, 房本杰, 金玉奇

中国科学院化学激光重点实验室, 大连
Email: xumingxiu@dicp.ac.cn

收稿日期: 2013年3月1日; 修回日期: 2013年3月20日; 录用日期: 2013年3月29日

摘 要: 碘化学激光器的传统碘发生器的缺点是准备时间较长, 并且在长时间供碘实验中碘量会有下降的现象。低温吸附罐碘发生器内部设有均匀分布的翅片, 可以极大地提高内部的比表面积, 从而增大热量传导的表面积, 在激光器实验过程中, 获得较为稳定的碘流量。同时, 低温吸附罐还可以作为碘化学激光器的低温压力恢复系统, 在液氮温度时捕获尾气, 从而实现激光器作为一个封闭循环的整体。碘流量的测量采用的是双光谱吸收的方法, 可以去除吸收过程中吸收池窗口的镜面污染, 实现准确实时的流量监测。

关键词: 碘化学激光; 低温吸附罐碘发生器; 碘流量; 吸收光谱

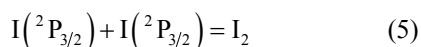
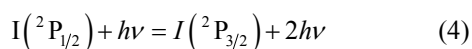
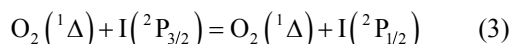
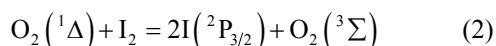
1. 引言

碘化学激光^[1](chemical oxygen-iodine laser, 简称 COIL), 由于其波长短, 化学效率高, 光纤传输性能好等一系列优点, 逐渐被各国科学家青睐^[2]。虽然 COIL 可放大性好, 但是其中仍然存在一些没有解决的问题, 使得 COIL 的化学效率降低。为保证达到所

预期的功率, 势必要增大激光器的设计规模, 因此, 激光器的各种原料都会成倍增加。对于长时间、高功率的 COIL 而言, 原料的消耗尤其巨大。传统的碘发生器是将固体碘放到容器中加热, 使之变成具有一定压力的气体, 然后由热的载气引射进入激光器。这种碘发生器结构简单, 易于操作, 但是由于其工作时利

用的是碘的堆积面，因此有效的加热表面积相对较小，达到所需要的稳定的蒸气压需要较长的准备时间。另一方面，激光器工作时对于碘量的消耗如果很大或是工作时间较长，则由于热的累积需要一个时间过程，而传统加热碘发生器不能及时供给，而出现碘流量下降的现象。

COIL 的工作原理如式(1)~(5)，可见 COIL 所使用的原料中，碘虽然参与整个过程，并作为出光粒子的母体，但是其并未被消耗掉，仍然在反应最后的尾气中存在，并随载气一同进入真空系统。如果能够将尾气中的碘提取出来，并再次应用到 COIL 运行过程中，那么这将是一个极大的进步：“碘的利用→提取→再利用”构成原料循环使用的一种工作模式，有望使得 COIL 成为一个封闭的激光器系统；同时，碘的循环使用也可以节省相当大一部分开支，在某种程度上这也是考核激光器效率的一个指标。



碘是一种特殊的物质，常温时是以固体形式存在，遇热即升华；而碘蒸气遇冷直接变成固体。碘的这种性质在低温吸附压力恢复系统^[3]中得以应用。低温吸附压力恢复系统是利用分子筛或活性炭在液氮温度时对 COIL 尾气的吸附技术完成的。这种压力恢复系统结构简单，运行时没有噪声和振动。由于不需要体积庞大的真空球罐，因此可以较为灵活的实现移动。低温吸附压力恢复系统包括两部分，第一部分为冷阱，主要捕获低温时 COIL 尾气中容易凝结的气体，例如碘，残余的氯气，少量水蒸气、BHP 液滴；第二部分为低温吸附罐，内部装有分子筛或活性炭，捕获尾气中的氧气和载气如氮气，或二氧化碳^[4]。目前，低温吸附压力恢复系统使得我们已经能够做到将碘从尾气中捕获，而如何将捕获的碘以稳定的流量二次供给，这是问题的关键，也是难点。

2. 供碘装置及碘流量测试方法

2.1. 供碘装置

针对碘流量稳定供给的要求，设计了一套具有较高比表面积的碘低温吸附罐，其内填充相应的吸附介质，本例中选用的是活性炭，因为与分子筛相比，其在低温时对碘具有更好的吸附效果。实验前，将装置在真空条件下吸附足量的碘，这一过程称之为碘的累积，这一过程碘是由传统碘发生器通过出口阀门后的文氏管控制碘流量的；实验时，对装置进行热处理，或通过热的载气引射，将装置内的碘输出，这一过程称之为碘的输出，这一过程中碘的流量是由双光谱吸收法来测定的。在设计冷阱以及低温吸附罐时，为能够快速捕获尾气，其中一个重要的理念就是增大内部的比表面积，使得气体进入罐内即变成固体或液体，不至于引起压力迅速升高。同样，较大的比表面积也可以提供充足的受热表面积。因此，可以利用低温吸附压力恢复系统捕获的碘，由热载气或加热系统将其释放并引入激光器。由低温吸附罐提供的碘，由于吸附比表面积相对于传统的加热碘发生器要大很多，因此更容易实现稳定供给。

碘低温吸附罐的剖面图如图 1 所示，其中 1 为低温吸附罐的入口，2 为出口，3 为低温吸附罐支座，4 为低温吸附罐抽真空口，5 为测压点，6 为冷却循环管路，7 为加热管，8 为均匀分布翅片，翅片上装填活性炭颗粒。翅片的设计一方面可以使活性炭分布均

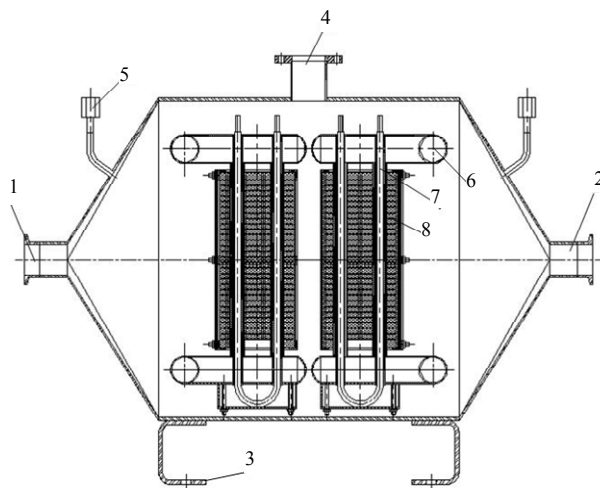


Figure 1. Profile of the cryosorption iodine generator
图 1. 碘低温吸附罐的剖面图

匀, 另一方面也可以有效的传导热量, 在冷却与热处理时快速均匀的将热量传导开来。

冷却循环管路如图 2 所示。冷媒从管路系统的下端进入, 经过各分布管路后由上部管路出口流出系统。加热过程由加热管来实现。

2.2. 碘流量测试方法

碘低温吸附罐流量的测定对氧碘化学激光器的研究具有重要的意义。因为碘的流量是影响激光器出光的一个关键参数。碘量过大或过小, 都会偏离 COIL 的最佳工作状态, 甚至无法实现激光器出光。以往碘流量的控制是由引射器实现的, 并且依靠文氏管粗略计量。由于引射器结构内存在空腔, 导致碘的通道加热不完全。而碘分子又极易凝结, 因此引射器和与之相连的文氏管内壁往往会粘附碘, 从而影响碘量的计量。另一方面, 引射气体的量也会影响碘的流量。碘的计量因此而变得不准确。本文利用双光谱法测试碘的流量的方法, 成功的实现了碘流量的实时监测。由比尔定律^[5]可知, 吸收光谱法中经过吸收池的探测光强度为

$$I = I_0 \exp(-\sigma nL) T_{\text{loss}} T'_{\text{loss}} \quad (6)$$

吸收光谱法测量碘流量的关键是解决碘分子遇冷凝结的问题, 尤其是测试窗口的污染。窗口的污染

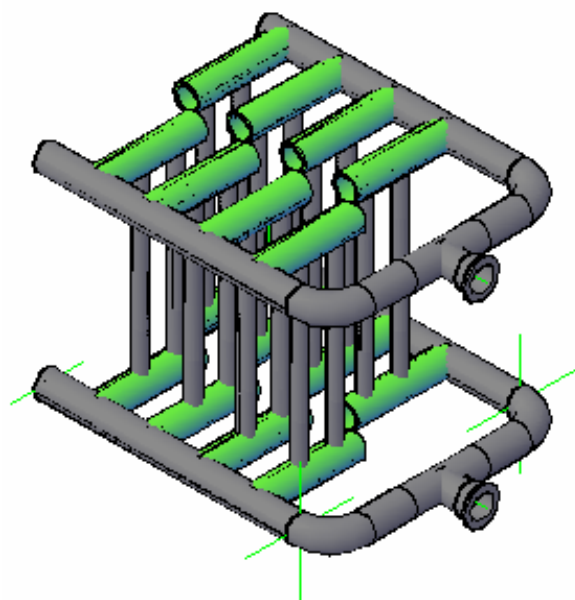


Figure 2. Schematic of the cooling loop
图 2. 冷却循环管路示意图

不仅包括碘分子的凝结, 还有反应过程中碘与金属反应器之间形成的类似铁锈的杂质。通过局部加热和热气吹扫, 可以在一定程度上缓解这个问题, 但是仍然不能做到彻底根除。为完全消除窗口污染带来的测试不准, 本文采用了双光谱吸收的测量方法^[6]。碘分子的连续吸收谱带如图 3 所示, 可见在 420 nm 处碘是没有吸收的。光源选用谱带较宽的氙灯, 两条谱线分别为 420 nm 和 470 nm, 420 nm 处仅有窗口污染的吸收, 而 470 nm 处包含了窗口污染和碘的吸收。因此, 二者的差值即为碘的吸收, 从而可以去除吸收谱线中窗口污染带来的影响。

所选用的两条谱线的探测光经过测试池以后的强度为

$$I^{470} = I_0^{470} \exp(-\sigma nL) T_{\text{loss}}^{470} T'_{\text{loss}}^{470} \quad (7)$$

$$I^{420} = I_0^{420} T_{\text{loss}}^{420} T'_{\text{loss}}^{420} \quad (8)$$

因为 T_{loss}^{470} 和 T'_{loss}^{470} , T_{loss}^{420} 和 T'_{loss}^{420} 近似是相等的, 因此, 碘分子的浓度可以写成

$$n = \frac{\ln(I_0^{470}/I^{470}) - \ln(I_0^{420}/I^{420})}{\sigma L} \quad (9)$$

碘的分压由理想气体状态方程可得

$$p = nR_0T \quad (10)$$

碘的摩尔流量则可以计算得到

$$M_{I_2} = \frac{p * M_c}{P_{\text{total}} - p} \quad (11)$$

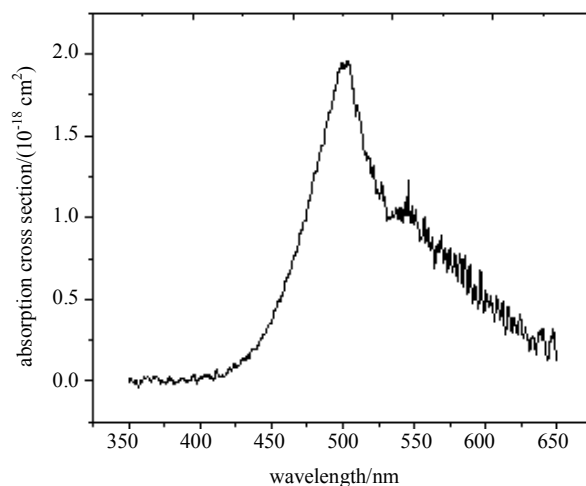


Figure 3. Curve of the absorption spectrum
图 3. 碘分子的连续吸收谱带

3. 实验结果与分析

3.1. 载气冷试

碘在低温吸附罐内的吸附是多层的，因此气流对表面的碘会有吹扫作用。为检验气流对低温吸附罐内已经吸附的碘的吹扫作用，需要在整个装置不加热的时候进行冷载气的动态压力试验。在冷试之前，低温吸附罐已经由冷媒 LM-8 冷却到 -18°C ，所吸附的碘由传统的碘发生器加热供给。实验共吸附了 300 s 的碘，总碘量共计约 2.5 mol。总装配及测试图如图 4 所示。

冷试实验中，碘低温吸附罐和载气均为常温条件，载气进入低温吸附罐，并监测其入口压力。载气流量为 51.2 mmol/s，实验时间为 30 s。实验所测得的压力曲线如图 5 所示。显然，第一发实验所测到的压力明显要高于其他发次实验，并且该压力值在 30 s 的

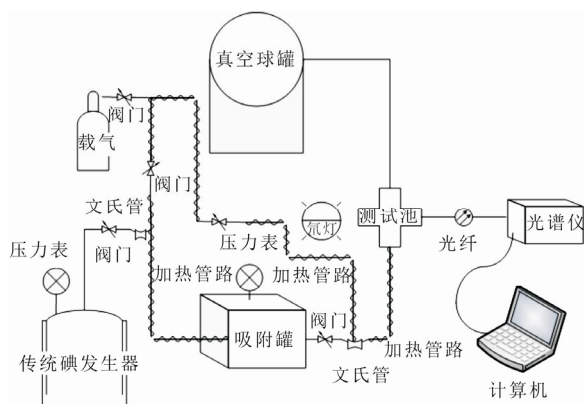


Figure 4. Schematic of the testing device
图 4. 总装配及测试图

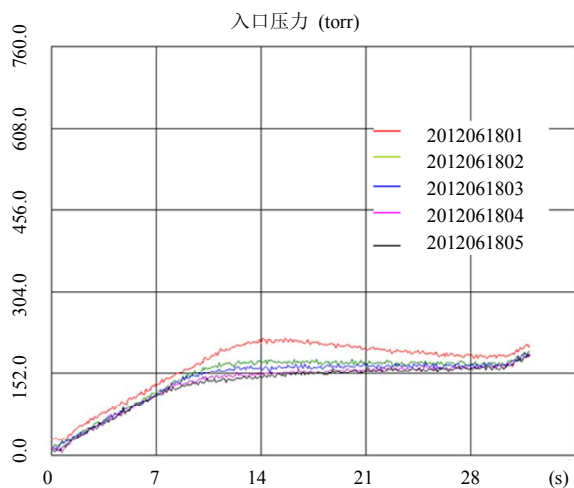


Figure 5. Curves of the pressure in the cold testing
图 5. 载气冷试压力变化

实验过程中是不断下降的。低温吸附罐内的压力主要是由载气引起的，而载气的量是保持不变的，因此引起低温吸附罐压力变化的只能是碘的蒸气压。载气进入低温吸附罐时，会吹扫掉罐内表面吸附的碘，而其他的碘又不能迅速补给，因此，后面几发次实验中，低温吸附罐的压力就没有变化了。

3.2. 供碘实验

3.2.1. 碘流量监测对比实验

为验证低温吸附罐供碘性能，首先进行了传统碘发生器与低温吸附罐供碘的流量监测对比实验，传统碘发生器向外供碘时，依次经过出口阀门、文氏管、加热管路、低温吸附罐、低温吸附罐出口阀门、低温吸附罐文氏管、加热管路，最后到达测试池。设计过程为：实验开始时，先打开低温吸附罐出口阀，仅由低温吸附罐供碘；16 s 后开启传统碘发生器出口阀门，由传统碘发生器和低温吸附罐共同向外供碘。整个实验共计 30 s，在这个过程中，传统碘发生器和低温吸附罐均需加热，而载气作为传统碘发生器和低温吸附罐的引射气，分别从两个文氏管处进入管路系统。

实验测得的碘流量如图 6 所示。前 16 秒所测到的碘的流量是由低温吸附罐供给的，显然，低温吸附罐供碘在前两秒的流量相对较大，此后就维持在较低的水平，只有约 0.2 mmol/s 的流量，并且呈波动状，此段在吸收光谱测试时几乎看不到吸收峰。可知，低温吸附罐供碘测量的碘量比较小，对小于 0.5 mmol/s 的流量，吸收光谱几乎测不到，吸收峰非常小，并且碘的流量不稳定。当传统碘发生器出口阀门打开以

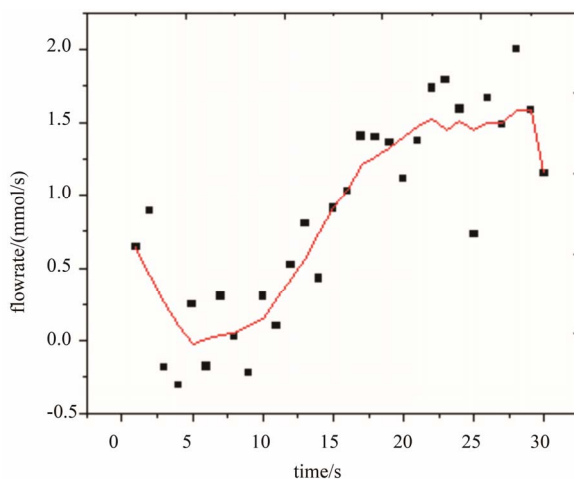


Figure 6. Curve of the iodine flowrate in the parallel testing
图 6. 对比实验的碘流量曲线

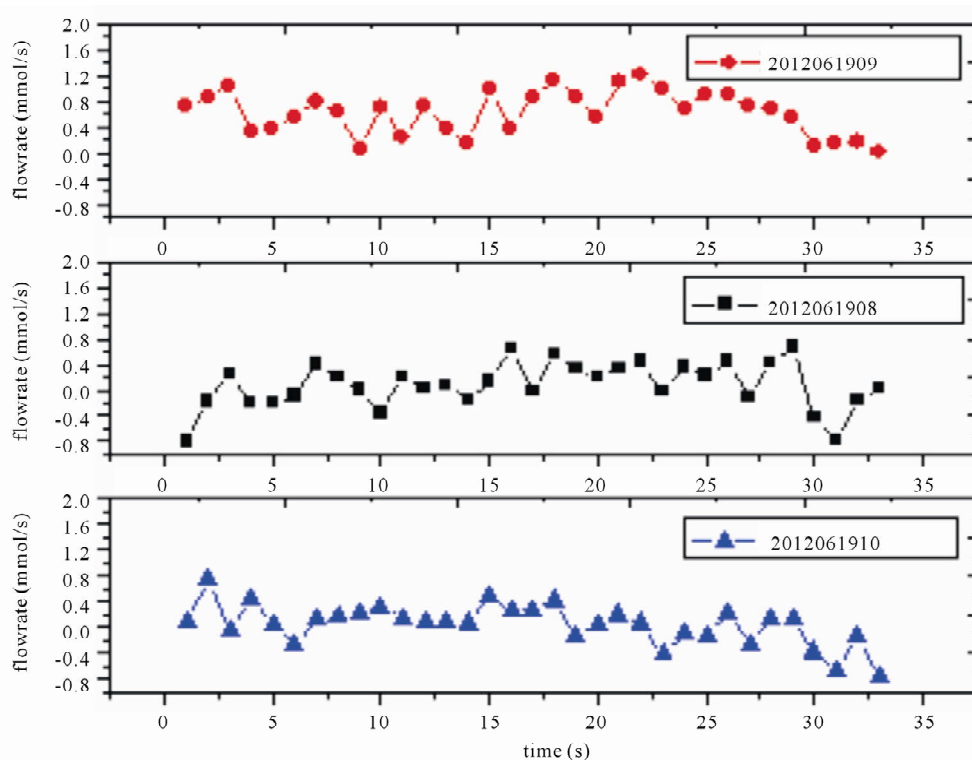


Figure 7. Curves of the iodine flowrate in the cryosorption iodine generator
图 7. 低温吸附罐供碘流量变化

后,测到的碘流量呈现出较高较为稳定的示值。而传统碘发生器供碘经过低温吸附罐,会有吹扫和吸附的共同作用,最终结果是表面吸附饱和以后,开始持续向外供碘,即图中 16 s 以后碘流量曲线呈逐渐上扬趋势。

3.2.2. 低温吸附罐供碘实验

为将低温吸附罐内吸附的碘脱附并对外供给,需要将低温吸附罐进行加热,并由热载气进行引射。热载气的流量为 51.2 mmol/s,供碘时间为 33 s。由图 7 可知,低温吸附罐向外供碘时,碘的供给相对还算稳定,但是流量较小。这与低温吸附罐本身吸附的碘量较少有关。

4. 结论

本文成功的利用低温吸附罐向外供碘,并使用双光谱吸收的方法测量碘的流量,得到了较为稳定的碘供给,使得当氧碘化学激光器用低温吸附罐作为压力恢复系统时,单质碘可以在激光器运行过程中被捕获,并再次供给,实现碘的循环利用。本研究由于低温吸附罐事先吸附的碘量相对较少,因此在向外供碘时,碘的流量也相对较小。为使低温吸附罐碘发生器

能够应用在氧碘化学激光器实际操作过程中,必须使碘的流量大小可调,长时间供给稳定,这是我们今后工作的研究方向和重点。

5. 致谢

本研究的机械制图部分是由回晓康高级工程师完成的,单奕冬师傅承担了大部分的准备和实验工作。在此,谨对他们表示诚挚的感谢!

参考文献 (References)

- [1] 庄琦,桑凤亭,周大正. 短波长化学激光[M]. 北京: 国防工业出版社, 1997.
- [2] 桑凤亭,金玉奇,多丽萍. 化学激光及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] J. Vetrovec. Chemical oxygen-iodine laser with a cryosorption vacuum pump. Proceedings of SPIE, 2000, 3931(1): 60-70.
- [4] M. X. Xu, F. T. Sang, Y. Q. Jin, et al. Chemical oxygen-iodine laser diluted by CO₂/N₂ buffer gases with a cryosorption vacuum pump. Japanese Journal of Applied Physics, 2008, 47(11): 8448-8450.
- [5] Mainuddin, M. T. Beg, Moinuddin, et al. Optical spectroscopic based in-line iodine flow measurement system—An application to COIL. Sensors and Actuators B, 2005, 109: 375-380.
- [6] G. F. Li, H. J. Yu, L. P. Duo, et al. A real-time on-line measurement of iodine flow rate based on absorption spectroscopy. Sensors and Actuators B, 2009, 138(2): 428-431.

附录 (Appendix)

I : 探测光经吸收后强度;

I_0 : 探测光初始强度;

L : 吸收池的长度, cm;

M_c : 引射气的流量, mmol/s;

M_{I_2} : 碘的摩尔流量, mmol/s;

n : 碘的浓度, molecules/cm³;

P_{total} : 测试池的总压, Pa;

p : 碘的分压, Pa;

R_0 : 理想气体常数, 8.314 J/(mol·K);

T : 测试池温度, K;

T_{loss} , T'_{loss} : 吸收池两端光学窗口的镜面损失;

σ : 碘的吸收截面积, cm²。