

熔池内 Li/SF₆ 缓慢燃烧可行性的实验研究

李 岩¹, 张立超², 郑洪涛²

(1. 中国人民解放军海军驻哈尔滨汽轮机厂有限责任公司 军事代表室, 黑龙江 哈尔滨 150046;

2. 哈尔滨工程大学 动力与能源学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要:以实验为基础, 对锂/六氟化硫(Li/SF₆)在熔池反应器内缓慢燃烧的可行性进行了研究。在分别进行的 3 个实验中, 将压差为 0.06 MPa 的六氟化硫气体经喷嘴喷入装有液态金属锂, 初温为 430 °C 的密闭熔池反应器内。在液面处, 六氟化硫与液态锂发生缓慢的燃烧反应。通过控制参加燃烧的六氟化硫流量, 使反应器内达到预设定的温度, 预设其值分别为 500、565、780 °C, 并在此温度值稳定工作一段时间。根据实验数据, 对实验现象进行了分析, 为避免实验中出现的喷嘴堵塞现象采取了有效解决措施。实验验证了在密闭熔池内, Li/SF₆ 在液面处发生的缓慢燃烧是完全可以控制的。在控制系统的调节下, 温度经过一次调整即可达到预设定值, 最大温度波动范围在±5 °C 以内, 压力值完全取决于反应器内部的温度。

关 键 词: 锂; 六氟化硫; 熔池反应; 缓慢燃烧

中图分类号: TQ038.1 文献标识码: A

前 言

近年来, 在某些特殊应用环境下, 将高焓值的金属作为燃料燃烧, 越来越受到人们的关注。对比传统的燃料, 其特点是能量密度大, 可以迅速放出较大的能量; 且燃烧产物多为固体, 可以存留在反应器内, 无须向外排放, 具有很好的隐蔽性。美国在 20 世纪 80 年代期间研制了 MK50 型鱼雷, 该鱼雷使用了闭式循环化学反应推进系统(亦称“储备化学能推进系统”), 其内置加热器将锂加热到一定温度后, 与 SF₆ 气体接触并发生剧烈化学反应, 短时间内释放大量的化学能。反应过程释放的热量将环绕加热器旋管流过的水变为蒸汽, 蒸汽推动涡轮旋转使鱼雷快速前进。该推进系统不仅产生的能量巨大, 而且所有的化学反应都在加热器中进行, 不会引起海水运动, 从而避免了对鱼雷声学元件的干扰。此外, 国外的科研机构还对 Li/SF₆ 的灯芯式燃烧(wick combus-

tion)进行了研究^[1]。这种燃烧方式是在 0.01 MPa 的真空环境下, 将液态锂通过毛细作用引入到六氟化硫气体容器内, 产生层流小火焰。

以上的两种燃烧方式, 分别有各自的优缺点和应用环境。第一种属于浸没喷射式, 可以迅速放出能量, 但是反应不易控制; 第二种方式, 可以缓慢的放出能量, 但是对工作条件, 设备要求都比较苛刻。因此, 本文考虑了一种简易的反应方式并进行了实验验证, 即直接向密闭的金属锂液熔池内喷射六氟化硫气体, 六氟化硫在反应器内分别与液态金属锂、锂蒸汽发生化学反应。化学反应方程式如下:



期望在这种反应方式下, 液体金属锂可以在控制下进行缓慢燃烧, 并调整 SF₆ 进入反应器的流量和压力来控制系统的功率和反应器内的温度。反应器的放热壁面可以控制在 500~800 °C 之间, 且能随意调整, 持续无间断工作时间能达到一定的小时数。

1 Li/SF₆ 缓慢燃烧的实验装置及燃烧条件

1.1 实验装置

图 1 是 Li/SF₆ 缓慢燃烧实验装置的系统图, 它由 SF₆ 液化气瓶、氩气瓶、抽真空系统、冷却水系统、注锂系统以及计算机控制系统等几部分构成。

反应器是一个直径 400 mm, 高 300 mm 的密闭容器。从反应器的侧壁中间向内喷入六氟化硫气体, 然后与内部的液态锂、锂蒸汽发生反应。

首先, 在常温下将固态的金属锂放入注锂系统的熔锂罐内。抽真空后熔化, 利用压力将其注入到熔池反应器内。在这个过程中, 注锂系统, 熔池反应器及其附属管路均需抽真空并充入一定的氩气。此过程

需要重复数次,尽可能地减少反应器内氧气、氮气等

成份的含量,以防止与液态金属锂发生化学反应。

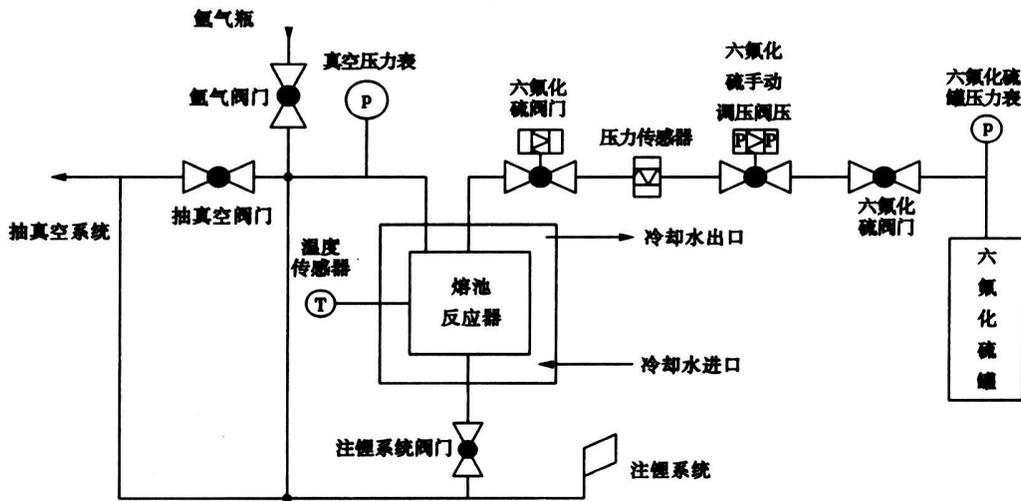


图1 实验装置的系统图

1.2 反应初始温度的确定

文献[2]表明, Li/SF₆ 化学反应的初始温度要达到 500 °C。而在实验过程中表明, 液面缓慢燃烧的初始反应温度要低于此温度值。当反应器内的温度超过 300 °C 时, 系统就已经有了微弱的化学反应, 使容器内的温度有所提高, 但是反应并不能持续下去。此时, 参与反应的物质主要是 SF₆ 与少量的锂蒸汽, 部分的杂质(系统内包含少量的金属钠)。当将反应器内温度加热到 430 °C 左右时, 向反应器内喷入六氟化硫, 反应器内的温度持续上升且压力下降。可以凭此断定, 在这个温度时反应器内锂液发生了燃烧。

1.3 反应容器内压力的确定

在最初的实验过程中, 参照了国外 Li/SF₆ 浸没燃烧和灯芯燃烧的有关资料^[3], 将反应器内的绝对压强设定为 0.01 MPa。但在后来的实验中观察到, 反应器内的压强只在小范围内变化, 且并不直接影响反应的进行。因此在后来的几个实验里面, 从设备密封性的角度考虑, 确定将反应器内的压强保持在当地大气压附近或者是略高于当地的大气压。反应器内的压强主要是由氩气的压强组成的, 金属锂的蒸汽分压是很小的。

2 实验数据及结果分析

实验一: 在实验过程中, 通过电加热丝将反应器逐步加热至 430 °C, 再抽真空至 0.03 MPa; 六氟化硫

罐内的压力为 1.96 MPa, 经过手动调压阀调压后, 将六氟化硫的压力降至 0.09 MPa, 通过直径 0.5 mm 的细长孔径从顶部喷入到反应器当中。此时, 在反应器内部存有约 1/3 的液体金属锂和少部分的锂蒸汽。将一个热电偶安装在反应器中间位置的外壁面上。由于壁面很薄, 且热电偶和反应器都在绝热层的内部, 可以近似地认为测量的温度就是反应器内部近壁面点处的温度。

在实验中, 也监测了反应器内部的压力变化, 但是由于在实验过程中人为调整了里面的压强, 使其始终维持在初始的压强值附近。由于这是第一个实验, 仅将反应器内目标温度预设定为 500 °C, 即通过化学反应使反应器内达到 500 °C 且可以保持稳定, 波动的范围为 ±5 °C, 就可以认为实验成功。

实验记录的温度数据如图 2 所示。实验数据表明: 反应器内 Li/SF₆ 缓慢燃烧是可以进行的, 并且反应器内的温度是可以控制。本实验中采用的控制系统具有自动调节功能, 通过频繁开关六氟化硫阀门来控制反应的速度。在反应的开始阶段, 可以看到曲线的斜率和波动是比较大的, 但是当快接近目标温度的时候, 智能控制系统已经掌握了六氟化硫流量与反应器温度变化之间的规律。当系统温度达到 510 °C 时既开始向下调整, 并最终把温度值控制在 500 ±1 °C 范围。这个实验中, 反应器温度从 430 °C 到稳定在 500 °C 大约用了 35 min, 然后又稳定运行了 30 min, 因此证明 Li/SF₆ 熔池内缓慢燃烧方案是完全可行的。

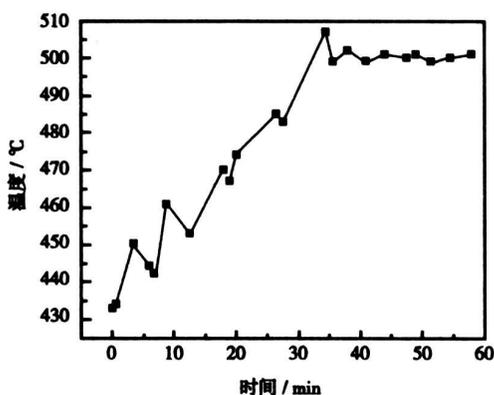


图 2 试验一中的温度变化曲线

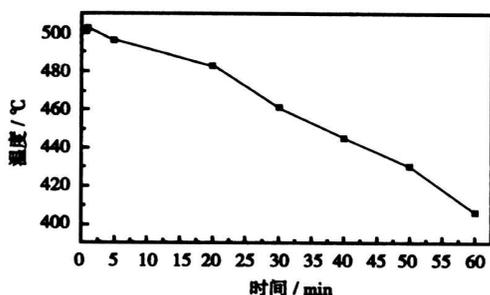


图 3 试验一中的温度下降过程曲线

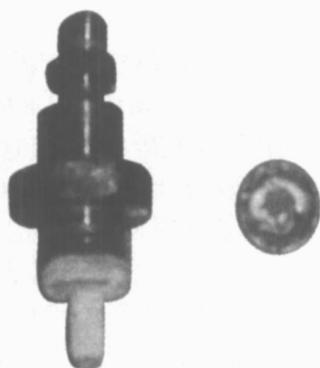


图 4 喷嘴和垫片

但是,在实验中也遇到了一个严重的问题,就是在反应过程中出现喷嘴阻塞的现象,导致了反应器内的温度明显下降,最终完全停止反应,温度曲线如图 3 所示。喷嘴堵塞后,经过 60 min 后反应器内温度下降到 400 °C 附近,这时反应器内的燃烧已经完全停止。待反应器冷却到室温后,检查了六氟化硫进气管路,发现喷嘴处产生了严重的堵塞现象。喷

嘴及喷嘴密封垫片照片如图 4 所示。

在实验初时考虑要确保燃烧的可控制性,采用的喷嘴直径最细处只有 0.5 mm,所以很容易发生堵塞的现象。堵塞物为白色致密物体,且有刺激性气味,经分析成份为氯化锂、硫化锂、金属锂以及锂的氧化物。这是由于锂蒸汽在喷嘴附近处遇冷凝结,附着在喷嘴上并与进来的六氟化硫发生反应,产物以及没有反应掉的 Li 都粘在喷嘴处。这个过程不断累积,最终导致喷嘴完全堵塞,六氟化硫无法进入反应器,燃烧停止。

实验二:在这个实验中,因为有了上一个实验的基础,确定燃烧是可以控制的,因此延长了实验时间,并增加了另一只温度传感器。为了解决喷嘴堵塞的问题,采用了以下的几个措施:(1)增大了喷嘴的孔径,由 0.5 mm 增大到 6 mm;(2)加长喷嘴,使其向下延伸,远离壁面的低温区;(3)喷嘴底部采用陶瓷材质,改善喷嘴的导热性能。

同样,先通过电加热丝将反应器逐步加热至 450 °C(锂液部分只有 422 °C)。在加热的过程中,反应器内发出清脆的爆裂声响。这是由于产物附着在容器的内表面上,加热时由于热应力不均变形所致。

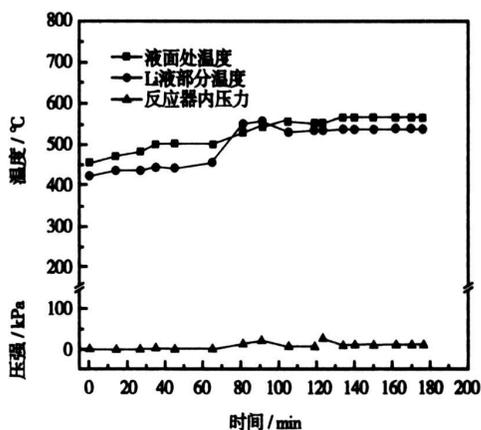


图 5 实验二中温度、压力变化曲线

系统抽真空后,充氩气保护使反应器内压力至 -1.2 kPa(表压),六氟化硫罐内的压力为 1.96 MPa,经过手动调压阀调压后,将六氟化硫的压力降至 0.16 MPa。先将反应器内部(上部)目标温度设定为 490 °C 后,开始第二次实验。在 35 min 后,系统达到设定的温度并且稳定,温度波动范围为 ±1 °C。在这个温度点上稳定运行了 30 min 后,进一步将目标温度提高到 550 °C。系统经过 25 min 后即达到设定值,稳定运行 30 min 后再次改变目标温度,将其设定为 565 °C。系统只用了大约 15 min 即将反应器

内温度控制在设定的温度值,波动范围为±2℃,实验数据如图5所示。

在这个实验里面,反应器内的温度和压力变化更加稳定。在反应器的系统温度为温度500℃时,Li液部分的温度要低于反应器上部分的温度,说明燃烧放出的大多数热量都用于将氩气加热。燃烧产物比重较大,沉到反应器底部,有一小部分溶解到锂液中,遇到壁面低温区后析出附着到反应器内壁上,使测量温度要低于实际的内部温度。

在目标温度向上提高的过程中,六氟化硫入口阀门开关频繁,锂液面和燃烧区域变的不稳定,下面的温度传感器更接近高温区,以致温度急剧上升。当系统温度稳定在465℃时,燃烧区域重新稳定下来,锂液温度传感器点处的温度开始下降。在燃烧期间,反应器内的压力一直很稳定,不随六氟化硫的流量和入口压力而改变,只是随着反应器内部温度变化而变化。

实验三:这个实验是和上一个实验在相同的条件下进行的。靠近中部传感器点处的温度是478℃,下部传感器点处的温度为537℃,反应器内的初始压强为25.7 kPa。

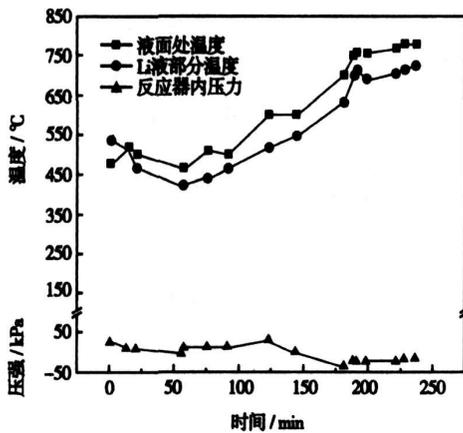


图6 实验三中温度、压力变化曲线

在这个实验中,进一步将目标温度提高。系统目标温度经过650、700、780℃后,在220 min时达到最终设定的790℃,实验数据如图6所示。从图中可以看到,初始时刻靠下部温度传感器的温度较高,随着反应的进行,锂液面处的温度逐渐升高并超过下部的温度。在实验的120 min时,为了使反应器内的压力下降,人工向外排出了一些气体以降低内部的压力。由于时间较短,并不影响反应的进行。系统在790℃稳定运行了35 min后,波动范围为±5

℃。最后,关闭的六氟化硫进气阀门,结束实验。这个实验中,燃烧共进行了4 h,温度始终保持在控制的数值下,稳定运行时波动在允许的范围之内,再次验证了熔池内Li/SF₆缓慢燃烧的可行性以及这种反应方式具有良好的可控制性。

3 结论

根据实验现象和数据得出以下几条主要结论:

(1) 向密闭的液态金属锂熔池内喷入六氟化硫气体,采用控制缓慢液面燃烧方案是完全可行的。通过控制喷入六氟化硫的流量和速度,能达到控制反应器内温度的效果。与浸没式燃烧和灯芯式燃烧对比,其结构简单,燃烧温度可控,有很大的工程应用价值。

(2) 六氟化硫进入反应器后迅速发生反应,生成固体产物,六氟化硫的流量和压力不会直接影响到反应器内的压力。反应器内的压强完全是由反应器内部原有气体的热力学性质决定的,符合热力学的状态方程。

(3) 稳定燃烧的状态下,反应器内锂液部分的测量温度较低,燃烧区域是随着六氟化硫入口压力变化的。随着提高六氟化硫入口的压力,燃烧区域逐渐向下移动。

(4) 锂蒸汽会凝结在反应器内壁上,并与六氟化硫发生反应。附着的产物会减缓燃烧对反应器的破坏,但也会产生堵塞喷嘴的现象。沉积在反应器底部的燃烧产物,一小部分溶解于锂液中,遇到低温的壁面则会析出,对壁面的导热产生影响。

(5) 固态产物凝结会导致部分锂无法参与反应,使系统的整体效率下降,因此使锂充分燃烧将是以后研究和实验的主要任务。

参考文献:

- [1] LYU H Y, CHEN L D. Prediction of Li-SF₆ wick combustion[J]. Journal of Propulsion and Power, 1992, 8: 1131-1137.
- [2] 卜建杰. Li/SF₆ 锅炉反应器快速启动技术[J]. 舰船科学技术, 2001, 13: 48-50.
- [3] CHEN L D. On the interface modeling of Li-SF₆ wick combustion[R]. AIAA-94-2840, 1994.
- [4] SREENATH B MICHAEL F. Modest infrared absorption coefficient of molten LiF and Li₂S[R]. AIAA-93-2760, 1993.
- [5] 陈士柱, 陈红荣. 合金液雾燃烧工程中的反应速率与温度场[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12: 1194-1198.
- [6] 郑郁勇. Li/SF₆ 锅炉反应器内流体的流动结构与温度分布[J]. 舰船科学技术, 2001, 3: 44-47.

(编辑 辉)

317~321

A numerical simulation study of a full-scale three-dimensional combustion has been conducted of a low-heat-value coal-bed gas burner along with a forecast of flow fields, temperature and constituent distribution at the outlet of the burner. Investigated also was the impact of different thermal loads and nozzle patterns on the burner performance. The results of the study show that the burner has the ability to regulate a relatively wide range of loads with the converging nozzle burner having the highest combustion temperature and a good rigidity of jet flow. The diverging nozzle burner has the optimal combustion characteristics during the thermal loads ranging from 50% to 100% and the converging nozzle burner has the optimal combustion performance at 25% thermal load. The simulation results may serve as a helpful guide for furthering the optimized design of the burner. **Key words:** low heating value, coal-bed gas burner, numerical simulation, thermal load

熔池内 Li/SF₆ 缓慢燃烧可行性的实验研究 = **An Experimental Study of the Feasibility of Li/SF₆ Slow Combustion in a Molten Pool Reactor** [刊, 汉] / LI Yan (Military Representative Office of the Naval Forces of Chinese PLA Resident at Harbin Turbine Works Co. Ltd., Harbin, China, Post Code: 150046), ZHANG Li-chao, ZHENG Hong-tao (College of Power and Energy Source under the Harbin Engineering University, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(3). — 322~325

On the basis of experiments an exploratory study has been conducted of the feasibility of Li/SF₆ slow combustion in a molten pool reactor. During the three experiments separately performed, through nozzles SF₆ gas was sprayed at a pressure difference of 0.06 MPa into an air-tight molten pool reactor of 430 °C initial temperature containing liquid-state metal lithium. A slow combustion reaction between SF₆ and liquid lithium was made to occur at the liquid surface. Through a control of the flow rate of SF₆ taking part in the combustion, a preset temperature has been attained in the reactor. The preset temperatures were 500 °C, 565 °C and 780 °C respectively under which the reactor worked stably for a period of time. On the basis of the test data, an analysis was performed of the experimental phenomena. Effective measures were taken to avoid nozzle blockage during the experiments. Through the experiments it has been verified that the slow combustion of Li/SF₆ occurring at the liquid surface in the air-tight molten pool reactor can be fully controlled. Under the regulation of the control system, the temperature can reach a preset one only after a single adjustment with the maximal temperature fluctuation being within a range of ±5 °C and the pressure value being totally dependent on the temperature in the reactor. **Key words:** lithium, SF₆, molten pool reaction, slow combustion

液-液雾化的射流特性与粒径分布 = **Liquid-liquid Atomized Jet-flow Characteristics and Particle Diameter Distribution** [刊, 汉] / LIANG Kun-feng, PENG Zheng-biao, YUAN Zu-lin, et al (College of Energy Source and Environment under the Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(3). — 326~331

The particle diameter distribution of liquid droplets is one of the key factors involved in the technology for making fluid ice from a liquid-liquid circulating fluidized bed. On a fluidized bed test device, by using a method combining high speed photography with image processing, a study has been conducted of the liquid-liquid single-hole atomized jet-flow at a low flowing speed and its impact on the distribution of particle diameters of liquid droplets. In this connection, a mathematico-statistical method was employed to analyze the change in jet flow length and the distribution of particle diameters of liquid droplets. It has been found from the analysis that a jet flow emerges when its speed is greater than 1.14 m/s and the fluctuations in the jet flow length at various flow speeds assume a random and non-periodic character. Moreover, with an increase of the jet flow speed the mean value and variance of the jet flow length show an overall variation tendency of "first increase and then decrease". With the jet flow speed being 6.58 m/s, which is a turning point, a spherical or