

液氢容器复温周期确定方法研究

余炳延

航天低温推进剂技术国家重点实验室

摘要:液氢容器在频繁加转注的移动罐中很容易积累固空,因此需要经常复温,清除其内部累积的杂质,防止容器被严重污染。通过对某液氢容器在转注过程中氧氮含量的测量,研究液氢容器氧氮杂质积累规律,得出了固氧、固氮累积量的计算公式。对该容器在现行复温周期下的合理性进行了核算,将正常使用情况下到复温周期时液氢容器内的氧氮含量与安全值进行了比较。给出了一定的使用时间、加转注频次下的液氢容器复温周期计算方法,初步建立了一套液氢容器复温周期确定方法。

1引言

液氢作为深冷介质,其沸点仅为 -253°C ,远低于空气的凝固点,因此当在进行加注、转注、排空等相关操作时,都可能会带入一定的空气进入系统,造成安全隐患。国外研究机构通过液氢与固空的引爆试验都得出了相似的结论,即只要固空中的氧比例大于空气中氧比例就会发生爆燃或爆轰。根据经验,在频繁加转注的移动罐中很容易积累固空,因此必须采取一定的防护措施,以清除积存的固态挥发性杂质。关于液氢贮存系统的固空安全性问题,美国是通过对进入大型液氢贮罐前的液氢输送系统设置固氧固氮过滤器,不让固氧固氮颗粒进入到罐中,以达安全目的,这种方式的缺陷是过滤器本身就会富集固氧固氮,并且是局部范围的相对大量集聚,其本身就是一个危险源。国内的液氢贮罐是采用定期复温的办法来去除罐中沉积的氧氮杂质,这种方式虽然没有氧富集的危险性,但是复温一般采用自然复温的方法,耗时长,冷量损耗大。

现行的国军标GJB-2645《液氢包装贮存运输要求》中规定:液氢贮罐应定期进行升温作业,以清除积存的固态挥发性杂质,至少每两年进行一次;现行的航天标准QJ3271《氢氧发动机试验用液氢生产安全规程》中规定:液氢容器在连续生产三个月后应进行升温吹除。NASA1740.16《SAFETY STANDARD FOR HYDROGEN AND HYDROGEN SYSTEMS》(氢与氢系统安全标准)和AIAA-G-095《Guide to Safety of Hydrogen and Hydrogen Systems》(氢与氢系统安全指南)中规定:液氢容器应定期复温,清除其内部累积的杂质,复温的周期由其使用的经历决定。根据经验,在频繁加转注的移动罐中很容易积累固空,因此需要经常复温;而不经常加转注的大型固定罐,则不需要频繁的复温,除非储罐受到污染。复温的周期由污染程度来确定,污染的程度应由专业的机构测量得出。

国内方面,液氢生产容器加注转注频繁,因此标准中规定3个月为复温周期。而液氢贮存容器由于不需要频繁的加注转注,因此标准中规定为至少两年复温一次。国外方面,对复温周期并没有明确的时间规定,只是根据使用时间和加转注频率来确定复温周期。可见国内外标准中对复温周期确定的基本思路是一致的。不过,相对来说,国内标准中以确定的时间作为复温周期可能会缺乏一定的严谨性,标准中规定的周期,可能只是标准制定阶段,在当时的生产、使用条件下,对液氢容器评估所确定的复温周期。在现在以及今后大规模液氢应用的条件下,容器的使用周期及加转注频次都会有很大变化,现行标准规定的复温周期能否满足应用要求,对于不同规格、不同加注转注频次的液氢容器复温周期又将如何确定,还需进行更加深入的分析,得出规律性、指导性的结论。

2试验过程

实际液氢的大规模生产及应用过程中,时间以及加注、转注的频次等因素都会对液氢中的杂质累积的总量甚至氧氮比例产生不同程度的影响,我们需要抓住氧氮比例随着不同影响因素的变化特性和规律,以便对不同使用条件下的液氢贮存系统的安全性进行预测和评估。因此需要对实际液氢储罐中的氧氮杂质积累进行测量试验,对实际使用过程中的液氢容器复温周期规律进行研究。以某液氢槽车为试验对象,进行了试验,被测试的槽车作为液氢产品暂存容器低温运行共约9个月,其间共转注50次,采用排出残余液氢和外加常温氢气促进复温的方法,检测其每次加注转注过程中的氧氮含量。

3液氢容器氧氮杂质积累规律分析

根据试验数据分析氧氮杂质的累积规律,若按实际情况考虑,影响因素复杂、随机、多变,分析难度较大。因此本文是基于稳定平均化假设条件下进行分析:

稳定平均化假设,杂质进出的主次因素都考虑,不过认为在每个转注周期内主要因素和次要因素的影响下,杂质进

入量为一稳定值，杂质转出量与储罐内累积的固空总量呈某种稳定的比例关系。这样既降低了分析的难度，又可以在整体的趋势规律上保证一定的准确性。

分析某液氢槽车的氧氮杂质累积规律，根据液氢的生产和转注数据计算9个月进入贮罐内氧沉积总量约为0.710Nm³；氮沉积总量约为1.785Nm³。

液氢容器中累积的氧、氮杂质在每次转注的过程中会有一部分随着转注的液氢转走，这部分杂质主要有两方面，一方面是溶解于液氢中的氧、氮杂质，另一方面是固空颗粒中的氧、氮杂质。设溶解于液氢中的氧、氮杂质为一固定值，假设每次转注随液氢转出的固空颗粒中氧、氮杂质同当次转注时储罐中固空颗粒累积的氧氮总量呈某一固定的比例关系，以平均每次转注转走的固空颗粒中氧、氮分别除以该槽车本次试验的固空颗粒氧氮估算总量。得出液氢转注时的氧氮留存系数分别为0.031、0.025。

即每次转注后有3.1%的固氧被转走，96.9%的固氧留下；2.5%的固氮被转走，97.5%的固氮留下。设固氧的留存系数为a，即a=0.969，固氮的留存系数为b，b=0.975。

则根据上述的固氧、固氮转注时的留存系数进行推算如表1所示：

表 1 每次转注后的氧、氮含量

Tab. 1 Oxygen and nitrogen fixation after injection

转注次数	氧含量	氮含量
1	$a \times M$	$b \times N$
2	$(a^2 + a) \times M$	$(b^2 + b) \times N$
3	$(a^3 + a^2 + a) \times M$	$(b^3 + b^2 + b) \times N$
...	$a \times \frac{1 - a^x}{1 - a} \times M$	$b \times \frac{1 - b^x}{1 - b} \times N$
50	$a \times \frac{1 - a^{50}}{1 - a} \times M = 0.710$	$b \times \frac{1 - b^{50}}{1 - b} \times N = 1.785$
结果	$M = 0.0284 \text{Nm}^3$, 则 9 个月总计进入氧杂质约 1.422Nm^3 , 储罐内的氧的沉积总量约为总杂质含量的 49.93%	$N \times = 0.0631 \text{Nm}^3$, 则 9 个月总计进入氮杂质约 3.156Nm^3 , 储罐内的氮的沉积总量约为总杂质含量的 56.56%

则根据上述推算结果, 验证氧、氮杂质的来源分布情况, 如表2中所示:

表2 氧、氮杂质的来源分布情况

Tab.2 Source distribution of oxygen and nitrogen impurities

杂质来源	氧杂质 /Nm ³	氮杂质 /Nm ³	氧占比
气源	1.210	2.421	33.33%
其他因素引入 杂质净量	0.212	0.735	22.39%
总量	1.422	3.156	31.06%
沉积量	0.710	1.785	28.46%

可以看出,液氢中氧氮杂质的来源中,其他因素引入杂质净量同气源所引入的杂质总量在一个数量级,说明其他因素引入的杂质方面也是不可忽略的因素。另外在氧氮比例方面气源中所引入的氧、氮杂质的氧、氮比大于空气比例,其他因素引入的氧、氮杂质中的氧氮比约为22.39%,同空气中的氧、氮比例相差不大,这也符合其他因素引入杂质净量进入液氢系统的杂质多数为空气的实际情况,因此可以证明液氢转注过程中的氧氮杂质主要是以空气(固空)的形式进入的。

公式适用性分析:

分析所得公式,可以知道液氢储存系统中固氧、固氮的最终累积量同气源质量、置换、密封、放空、转注频次等因素有关系,而不同液氢储存容器的容积、密封性、转注频次等因素都不尽相同,因此每个容器都有各自的计算参数,需要通过试验的方法来确定容器的各项参数。不过未进行试验的情况下,也可根据各参数间的量级关系,对不同容器进行一定误差范围内的估算。

4液氢容器复温周期确定

4.1现行复温周期核算

现行的航天标准QJ3271《氢氧发动机试验用液氢生产安全规程》中规定:液氢容器在连续生产三个月后应进行升温吹除(该标准的要求主要针对的是液氢接收容器)。现行的国军标GJB-2645《液氢包装贮存运输要求》中规定:液氢贮罐应定期进行升温作业,以清除积存的固态挥发性杂质,至少每两年进行一次(该标准主要针对的是液氢地面固定贮存容器、液氢铁路及公路运输槽车)。

根据得到的公式,对该容器在现行复温周期下的合理性进行核算。对于试验中的液氢容器,其固氧、固氮累积量计算公式最终为:

$$A = 0.8877(1 - 0.969^x) \quad (1)$$

$$B = 2.4609(1 - 0.975^x) \quad (2)$$

式中x为转注次数。

得出不同转注次数下的氧氮杂质累积量与氧氮比，如图1—2所示：

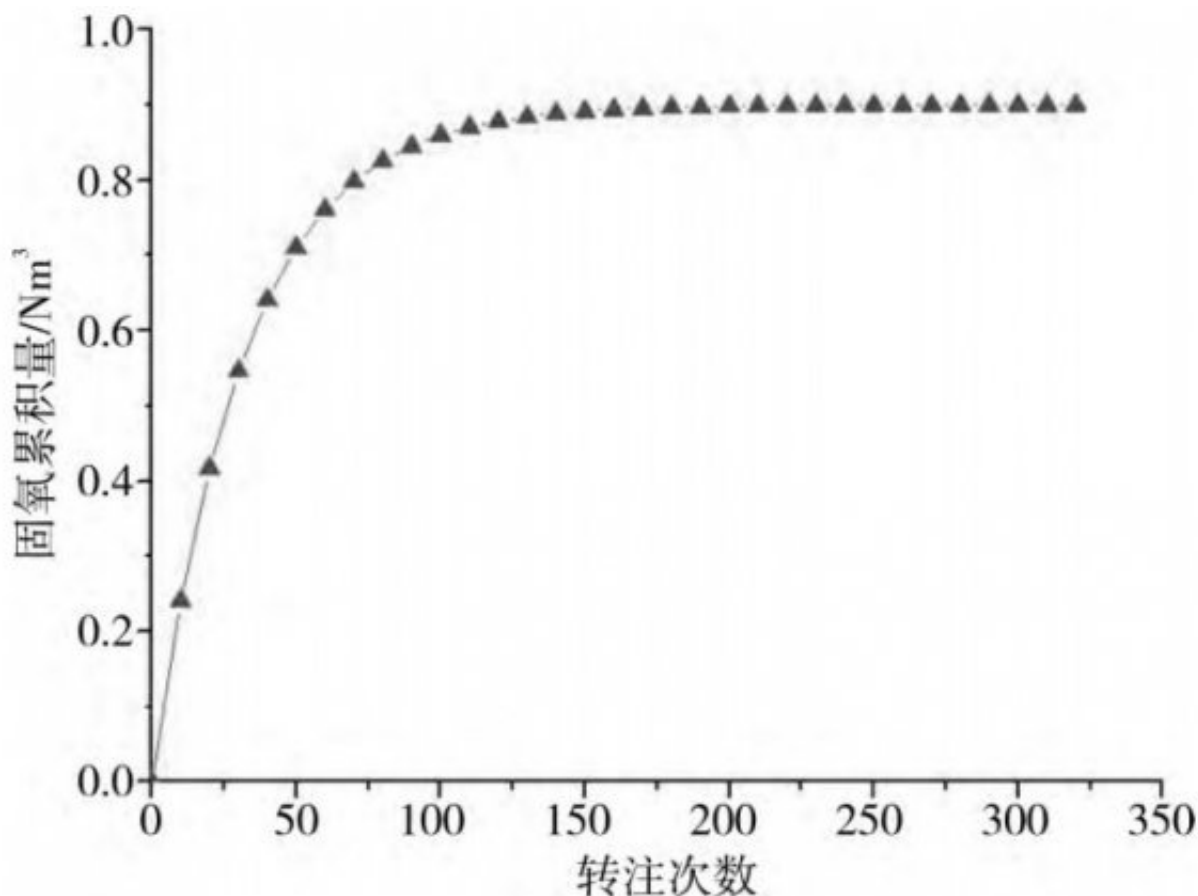


图 1 固氧累积量随转注次数变化曲线

从图中可以看出，固氧约在150次转注达到峰值、固氮约在200次转注达到峰值。则根据该液氢容器的加转注频率，固氧、固氮达到峰值时的时间分别约为27个月和36个月。而固氧的危险性主要来自于固氧，因此我们评估的时候以固氧的量为主要参考。液氢质量标准中要求的液氢中氧 $\leq 1\text{ppm}$ 、氮 $\leq 4\text{ppm}$ ，计算可知，在130次左右转出的液氢中氧含量达到 1ppm ，则应以130次转注作为复温周期，换算成该容器在当前转注频次下的使用时间，即约等于两年。而在图1中氧含量达到峰值的时候，其中的氧含量已经早已超出 1ppm 。

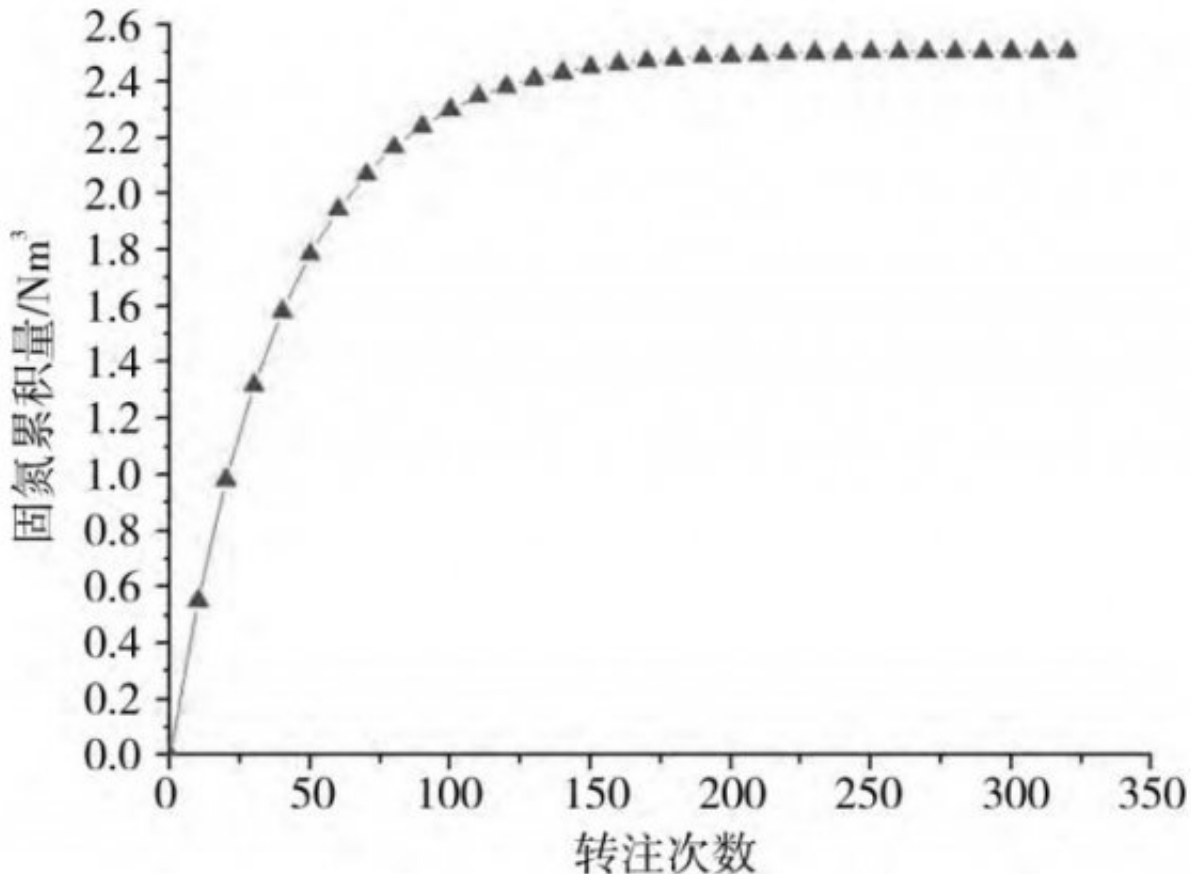


图2 固氮累积量随转注次数变化曲线

因此虽然液氢容器中氧氮含量有着累积速率越来越小，并且理想情况下有达到平衡的可能。但是即使在理想的情况下可以达到平衡，在平衡时候的氧、氮含量早已经不符合要求。另外，更符合实际情况的是，由于液氢产品质量不恒定、操作过程多变、转注的流动及波动的复杂性、放空、回流及密封等多种因素的综合影响，这种平衡不可能达到，实际的情况应该是固空会持续不断的累积增加，只是其累积的速率会逐渐降低。而转出的液氢中氧氮含量也会持续的增加，增加的速率随着时间会降低。

因此在该容器加转注次数达到约130次时，如果继续使用，其氧含量的实际情况并不会如图中显示的有达到平衡的趋势，因为这种趋势只会在液氢产品的质量恒定，以及液氢转注带走固空的规律一定的情况下才可达到。这是一种理想化的情况，我们以这种理想假设来简化分析和最终确定复温周期合理的限值。

氮含量方面，即使在峰值的时候也不会超过2.5ppm，即在氮含量要求方面，还给气源质量有一定的裕度空间，这也说明在上节中提到的在符合标准要求的前提下以提高气源中氮含量来降低液氢中固空危险性的方法是有一定的应用空间和可能的。

在这种情况下，该两个容器的复温周期都约为两年，在实际操作过程中，为安全起见，建议取复温周期为1年。航天标准QJ3271中规定的3个月为复温周期，可能是液氢生产的产品质量存在差异，为了保证航天液氢使用的安全性。

4. 2液氢容器复温周期确定方法

根据前述的研究结果，总结液氢容器复温周期的确定方法，设待评估容器的容积为 $V(\text{m}^3)$ ，使用累积时间为 $t(\text{天})$ ，转注次数为 $x(\text{次})$ ，进入容器液氢平均量为 $L(\text{m}^3/\text{天})$ 。

①依据液氢生产数据，得到容器使用累积时间内，液化前氢气中氧、氮平均含量分别为 c 、 $d(\text{ppm})$ ，估算周期内进入容器内的氧、氮累计量分别为 C 、 $D(\text{Nm}^3)$ ：

$$C = \frac{800 \times L \times t \times c}{10^6} \quad (3)$$

$$D = \frac{800 \times L \times t \times d}{10^6} \quad (4)$$

②对容器进行固空累积量测量试验，可得到该容器最后一次转注的初始阶段液氢中氧、氮含量的平均值分别为e、f(ppm)，结束阶段液氢中氧、氮含量的平均值分别为g、h(ppm)。即可得到该次转注过程液氢中的氧、氮含量平均值j、k(ppm)：

$$j = \frac{e + g}{2} \quad k = \frac{f + h}{2}$$

③取氧在液氢中溶解度为0.16ppm，氮在液氢中溶解度为0.2ppm，溶解于液氢的氧、氮含量分别为m、n(Nm³)：

$$m = \frac{800 \times 0.16 \times 0.9 \times V}{10^6} \quad (5)$$

$$n = \frac{800 \times 0.2 \times 0.9 \times V}{10^6} \quad (6)$$

④可得到本次转注固空颗粒中氧、氮量分别约为J、K(Nm³)：

$$m = \frac{800 \times 0.9 \times V \times (j - 0.16)}{10^6} \quad (7)$$

$$n = \frac{800 \times 0.9 \times V \times (k - 0.2)}{10^6} \quad (8)$$

⑤根据试验数据，统计该次容器内氧、氮沉积总量分别为P、Q(Nm³)，得固氧、固氮的存留系数a、b分别为：

$$a = \frac{J}{P} \quad b = \frac{K}{Q}$$

⑥转注结束到下次转注开始期间内进入容器的氧氮杂质含量分别为M和N(Nm³)。则：

$$M = \frac{P \times (1 - a)}{a \times (1 - a^x)} + m \quad (9)$$

$$N = \frac{Q \times (1 - b)}{b \times (1 - b^x)} + n \quad (10)$$

⑦T(天)进入系统的氧、氮总量分别为R、S(Nm³), 置换和密封问题进入的氧氮量为U、W(Nm³), 则

$$R = M \times x$$

$$S = N \times x$$

$$U = R - C$$

$$W = S - D$$

⑧第X次转注, 液氢中氧氮的平均含量为y、z(ppm):

$$y = \frac{10^6 \times a \times (1 - a^X) \times (M - m)}{800 \times 0.9 \times V} + 0.16 \quad (11)$$

$$z = \frac{10^6 \times b \times (1 - b^X) \times (N - n)}{800 \times 0.9 \times V} + 0.2 \quad (12)$$

QJ3271中规定, 液氢中氧含量不得高于1ppm, 氮含量不得高于4ppm, 取限值的3/4来确定复温周期。即液氢在转注过程中氧氮含量不得高于0.75ppm和3ppm。计算式(8)中y=0.75, z=3时, X的最大向下取整值X_{min}。则该容器的复温周期T(天)为:

$$T = \frac{t \times X_{\min}}{x} \quad (13)$$

公式(13)为在一定假设条件下得到的液氢储存系统固氧固氮含量评估公式, 可在实际应用中, 对一定的使用周期、加转注频次下的液氢储存系统进行评估, 从而确定其复温周期。

利用公式(13)对在用的试验容器现行复温周期的合理性进行了核算, 根据该液氢容器的加转注频率, 固氧、固氮达到峰值时的时间分别约为27个月和36个月, 现行的航天标准和现行的国军标中规定复温周期均符合要求, 如今后转注频次增加, 应再依照公式(13)的计算结果, 对复温周期进行调整。建立了一套液氢容器复温周期确定方法, 对于其他类似的液氢容器、液氢贮罐以固定的时间作为复温周期是相对不严谨的, 应对不同使用场合、状态等条件下的容器, 利用本文得到的液氢容器复温周期计算公式进行相应的评估, 从而确定复温周期。

5总结

经过此次试验, 可以得到的结论如下:

(1)液氢贮罐在加注转注过程中引入的氧、氮杂质比例基本同空气中的氧、氮比例吻合，证明液氢转注过程中的氧氮杂质主要是以空气(固空)的形式进入的；

(2)现行的国军标和航天标准中规定的液氢容器复温周期，在目前的使用频次下是合理的，如今后转注频次增加，则复温周期应根据使用频次进行相应的延长；

(3)在一定假设条件下，得到了液氢储存系统中氧氮杂质含量评估公式，可在实际应用中对一定的使用周期、加注频次下的液氢储存系统进行评估，建立了一套液氢容器复温周期确定方法。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/146386.html>