

液氢中空气溶解度预测及氮-氧存在模式研究

梁鸽¹, 王磊¹, 上官石¹, 雷刚², 陈强², 文键¹, 厉彦忠¹

(1. 西安交通大学制冷与低温工程系, 710049, 西安;

2. 航天低温推进剂技术国家重点实验室, 100028, 北京)

摘要: 为探析空气在液氢中的溶解极限及氮氧分子的存在模式, 采用正规溶液模型(SH模型)和改进的正规溶液模型(MSH模型)对空气在液氢中的溶解规律开展了理论预示。为解决溶解度参数在靠近临界温度附近取值不合理的问题, 提出一种新型溶解度参数求解方法, 实现了SH模型在18.0~32.5 K液氢温区空气溶解规律的准确预测。基于实验数据的对比修正, 提出了适用于预测液氢中气体溶解规律的MSH模型。结果发现: 氮气、氧气、二氧化碳、水在液氢中的溶解度分别为 10^{-8} 、 10^{-12} 、 10^{-51} 、 10^{-89} 摩尔分数量级, 差异极大。空气在液氢中的溶解规律与存在模式随着空气量的增大而存在3种不同形态: 完全溶解的氮、氧分子; 氮气完全溶解而部分氧分子结晶析出; 氮、氧均部分结晶析出, 且固空颗粒中的氮氧比例逐渐接近空气中比例。研究应可为液氢系统的安全设计提供理论指导。

关键词: 液氢; 固空; 溶解度; 预测模型

中图分类号: V434 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202304017 **文章编号:** 0253-987X(2023)04-0162-09

Prediction on Solubility of Air in Liquid Hydrogen and Existing Modes of Nitrogen and Oxygen Components

LIANG Ge¹, WANG Lei¹, SHANGGUAN Shi¹, LEI Gang²,

CHEN Qiang², WEN Jian¹, LI Yanzhong¹

(1. Institute of Refrigeration and Cryogenic Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. State Key Laboratory of Technologies in Space Cryogenic Propellants, Beijing 100028, China)

Abstract: To explore dissolution limit of air in liquid hydrogen and to understand possible existing modes of nitrogen and oxygen molecule, Scartchard-Hildebrand model (SH model) and modified Scartchard-Hildebrand model (MSH model) were utilized to conduct a theoretical analysis on the dissolution performance of air in liquid hydrogen. To solve the problem of the unreasonable solubility parameters near the critical temperature of solvent, a new formula for solving solubility parameters was proposed and the air solubility in liquid hydrogen in the temperature range of 18.0—32.5 K were accurately predicted. Based on the experimental data, an MSH model suitable for gas solubility prediction in liquid hydrogen was proposed. The results showed that the solubility of nitrogen, oxygen, carbon dioxide and water in liquid hydrogen were 10^{-8} , 10^{-12} , 10^{-51} and 10^{-89} mole fractions respectively, indicating great differences. The dissolution law and

existence form of air in hydrogen is divided into three states as the air amount increases: completely dissolved nitrogen and oxygen; nitrogen solubility but oxygen partially solidification; partially solidification of nitrogen and oxygen with the ratio of nitrogen to oxygen in solid particles gradually approaching that in air. The results provide theoretical guidance for the safety design of liquid hydrogen system.

Keywords: liquid hydrogen; solid air; solubility; prediction model

液氢具有能量密度大、储氢密度高等优势,在航天和储能领域日益重要^[1-2]。液氢储运过程中,不可避免地存在少量空气渗入。空气主要成分氮、氧在液氢中的溶解度极低,会积累形成固空或固氧。研究表明,液氢中积累的固空呈现“外部富氧、中心贫氧”的分布特征^[3]。当固空的表面氧分数较高时,液氢系统存在爆炸或爆轰风险^[4-5],国内外已发生多起因固空导致的爆炸事故^[6-10]。为避免固空大量沉积,需要对液氢系统的氮氧含量进行控制,明确空气在液氢中的最大溶解量及溶解规律。

目前,液氢中的固空特性研究尚不充分。早期研究多为爆炸实验所得经验性结论^[6-13],主要探究了产生爆炸的固空氧含量阈值、爆炸原因及防爆措施。近几年,部分学者开展了固空在液氢中积累特性的理论和实验研究。在理论层面,有学者从氮氧体系的分子层面描述了氮氧浓度分布^[3],也有学者采用元胞自动机与格子 Boltzmann 相结合的方法研究了固空晶体凝固和枝晶生长形貌变化^[14-15]。在实验层面,北京航天试验技术研究所通过掺杂-复温的方法获得了初步的固空沉积规律^[4-5]。然而,空气在低温液氢中的溶解规律鲜有报道,仅见 20 世纪关于氮气在液氢中溶解度的实验结果^[16-17],理论方面鲜有文献报道。溶解度的计算实质是固液相平衡问题。在低温固液相平衡理论方面,已有溶液法^[18-24]、状态方程法^[25-30]、基团贡献法^[31]等模型,但现有研究仍存在较大局限,很多方法依赖对实验数据的修正。此外,溶液法在 20 世纪提出并用于固液相平衡求解以来,陆续发展出理想溶液法^[20]、正规溶液法(SH 模型)^[19]和改进的正规溶液法(MSH 模型)等,并建立了一套预测固体在低温溶剂中溶解度的热力学框架^[18]。其中,SH 模型可在脱离固液相平衡实验数据的条件下预测二元体系的溶解规律,被多数学者采纳与应用。

本文以液氢-空气系统为研究对象,通过理论与模型修正实现氮气、氧气溶解度的计算预示,着重解决现有理论模型在液氢体系中预测偏差,通过重构溶解度参数,实现溶解度精确求解。在此基础

上,对比不同介质在液氢体系中的溶解规律,获得空气的溶解极限,分析氮气、氧气在液氢中的存在模式与溶解边界,从而为液氢系统的安全防范与杂质控制提供理论指导。

1 空气溶解度模型

以 N_2-H_2 二元系统为例,溶剂标记为 1,溶质标记为 2。在计算温区内,固相为纯氮,液相为氮-氢二元混合液。根据固-液二元系达到相平衡时逸度相等,可以推导固体杂质在低温液体中溶解度,根据 Preton 和 Prausnitz^[18]的分析可知,当有固-固晶相转变^[32]时,需添加转变焓予以修正

$$\ln \gamma_2 x_2 = -\frac{\Delta H_m}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) - \frac{\Delta H_{trans}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{trans}}\right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(1 - \frac{T_m}{T} + \ln \frac{T_m}{T}\right) \quad (1)$$

式中: x_2 为 N_2 在液氢中的溶解度(摩尔分数); γ_2 为活度系数; ΔH_m 为 N_2 熔点处的熔融焓; T_m 为溶质熔点温度; T_{trans} 为晶相转变温度; ΔH_{trans} 为晶相转变焓; ΔC_p 为 N_2 液体和固体的热容差,忽略温度对 ΔC_p 的影响, $\Delta C_p = C_p^l - C_p^s$; R 为通用气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

由式(1)可知,求得活度系数即可获取固相在二元液相中的溶解度,而活度系数可基于不同的溶液模型确定。

1.1 SH 模型

SH 模型也称正规溶液理论。当溶液中一个组分由理想溶液迁移到真实溶液时,若无熵和体积变化,则可称该溶液为正规溶液。

对于 SH 模型,混合液相中组分 2 的活度系数为

$$\ln \gamma_2 = \frac{V_2 \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (2)$$

式中: V_2 为过冷液氮的摩尔体积; δ 为溶解度参数; Φ_1 为液相中液氢的体积分数,计算式为

$$\Phi_1 = \frac{x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \quad (3)$$

由于液氢中氮的体积分数极小,故可假设 $\Phi_1 = 1$ 。

溶解度参数可由完全蒸发能和液体体积确定

$$\delta_1 = c_{11}^{1/2} = \left(\frac{\Delta u^V}{V}\right)_1^{1/2} \tag{4}$$

$$\delta_2 = c_{22}^{1/2} = \left(\frac{\Delta u^V}{V}\right)_2^{1/2} \tag{5}$$

式中： Δu^V 表示完全蒸发能，其物理意义是在温度一定时，饱和液体蒸发到理想气体（体积无穷大）的能量变化； c_{11} 为溶剂分子间的内聚能密度； c_{22} 为溶质分子间的内聚能密度。

对于非极性或弱极性分子，正规溶液理论中分子间作用力主要为色散力，内聚能密度间的关系可使用 London 公式^[33]表示

$$c_{12} = (c_{11}c_{22})^{1/2} \tag{6}$$

式中 c_{12} 为溶质溶剂分子间的内聚能密度。SH 模型适用于含有非极性或弱极性物质的混合物。

1.1.1 液氢摩尔体积 V_1^l 和溶解度参数 δ_1

溶剂液氢的摩尔体积为

$$V_1^l = \frac{M}{\rho} \tag{7}$$

溶解度参数的估算关系式^[34]为

$$\delta_1 = \left(\frac{\Delta h^{\text{evp}} - RT}{V_1}\right)^{1/2} \tag{8}$$

式中： Δh^{evp} 为液体摩尔蒸发焓； V_1 为液体摩尔体积。

1.1.2 溶质摩尔体积 V_2^l 和溶解度参数 δ_2

在液氢系统中，氮、氧、二氧化碳、水这 4 种溶质的稳定相均为固相，即在 p - T 图上不存在液相。参考 Preton 和 Prausnitz^[18] 的分析，利用溶质的偏心因子插值可获得 V/V_c - T/T_c 及 $\delta/p_c^{1/2}$ - T/T_c 曲线。

表 1 溶解度参数计算式中的参数取值

Table 1 Solubility parameter fractions of four solutes

溶质	a_1	a_2	a_3	a_4	b_1	b_2	b_3	b_4
N ₂	0.529 4	-0.481 4	0.220 0	0.312 1	-0.365 2	0.030 92	-0.419 5	1.348 9
O ₂	0.493 2	-0.437 5	0.201 8	0.316 5	-0.299 0	-0.044 20	-0.374 2	1.317 5
CO ₂	0.534 6	-0.433 3	0.198 1	0.288 0	-0.619 6	0.203 50	-0.614 6	1.653 4
H ₂ O	0.363 3	-0.191 3	0.103 1	0.283 5	-0.826 9	0.357 70	-0.638 4	1.768 8

1.2 MSH 模型

SH 模型计算不精确与几何平均假设有关，分子形状差别是造成偏离几何平均的主要原因。但是，SH 模型中没有对分子形状的描述。有鉴于此，MSH 模型提出了改进

$$c_{12} = (1 - l_{12})(c_{11}c_{22})^{1/2} \tag{11}$$

式中 $l_{12} < 1$ 是由实验结果关联推导的经验常数，表征了溶质与溶剂分子间的相互作用。

活度系数转化为

$$\ln \gamma_2 = \frac{V_2 \Phi_1^2}{RT} [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12}\delta_1\delta_2] \tag{12}$$

本文采用 3 次多项式拟合二者关系，可建立各溶质摩尔体积 V^l 和溶解度参数 δ 间的关系

$$\frac{V_2^l}{V_c} = a_1 T_r^3 + a_2 T_r^2 + a_3 T_r + a_4 \tag{9}$$

$$\frac{\delta_2}{6.47 p_c^{0.5}} = b_1 T_r^3 + b_2 T_r^2 + b_3 T_r + b_4 \tag{10}$$

式中： $T_r = T/T_c$ ； T_c 、 p_c 、 V_c 分别为各溶质的临界温度、临界压力和临界摩尔体积； a 、 b 为拟合多项式的系数。表 1 提供了不同溶质拟合参数 a 、 b 的具体取值。图 1 展示了不同溶质摩尔体积与溶解度参数随 T_r 的变化关系。可以看出，摩尔体积 V 在临近临界状态时变化较为剧烈，溶解度参数 δ 则表现出较为平缓的下降趋势。

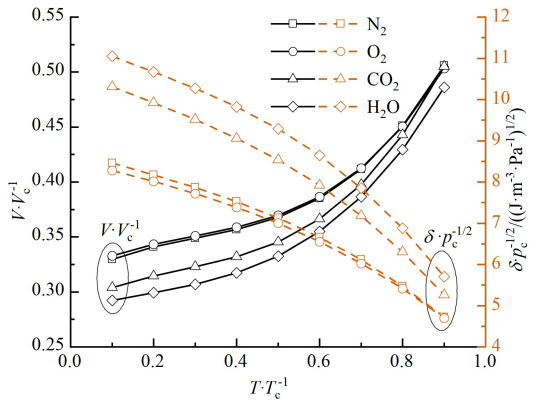


图 1 溶质摩尔体积与溶解度参数随温度变化的曲线

Fig. 1 Extrapolation of molar volume and solubility parameters for four solutes

2 溶解度模型修正

图 2 展示了氮气在液氢中溶解度随温度的变化规律，图中纵坐标 x 代表某溶质在液氢中的溶解度，以摩尔分数表示，后文同。可以看出，当采用 SH 模型时，溶解度随液氢温度升高先增大后减小，最高溶解度对应温度约为 27.5 K，与实验数据存在明显偏差。进一步地，采用 SH 模型复现梁益涛等的 H₂O-O₂ 体系^[22] 和沈淘淘的 CO₂-CH₄ 体系^[24] 溶解度规律，发现 SH 模型同样给出了类似的非单调

变化规律,如图 3 所示。由此可见,SH 模型在预测溶解规律时存在偏差,不适用溶剂临界点附近的溶解度求解。

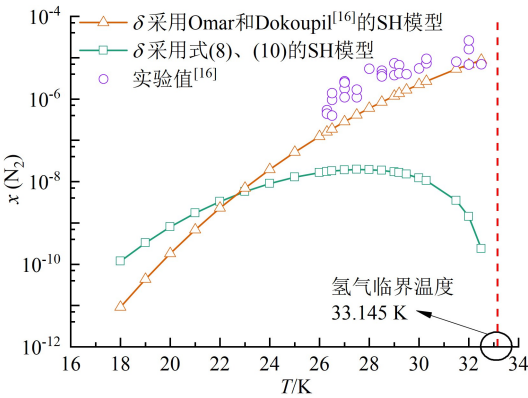
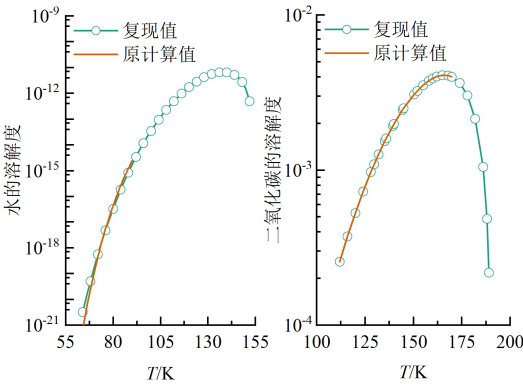


图 2 SH 模型采用不同 δ 的溶解度计算结果
Fig. 2 Solubility calculated by SH model with different δ



(a) $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ 体系^[22] (b) CO_2-CH_4 体系^[24]

图 3 梁益涛等^[22]和沈淘淘^[24]的溶解度计算结果
Fig. 3 Solubility calculated by Liang Yitao^[22] and Shen Taotao^[24]

进一步分析可知,导致 SH 模型预测偏差的主要原因是溶剂溶解度参数 δ_1 在靠近临界温度时取值不合理。本文利用 Omar 和 Dokoupil^[16]实验所得溶解度参数代入 SH 模型进行反推,发现不正确趋势得到较佳改善。实验数据反推参数见表 2。可以看出,实验反推 $\delta_2 - \delta_1$ 随温度升高而降低,而 SH 模型中该值随温度升高而升高,最终导致结果异常。氮和氢的溶解度参数如图 4 所示。可以看出,在 N_2-H_2 系统中,溶剂氢的溶解度参数在温度接近临界点时变化剧烈,而实际上溶解度参数随温度的变化近似呈线性规律。因此,在液氢体系的溶解规律研究中,需对氢的溶解度参数进行修正。

表 2 溶解度参数差 $\delta_2 - \delta_1$ 的实验反推值与模型求解值
Table 2 Difference of solubility parameters $\delta_2 - \delta_1$ calculated by experiment and SH model

温度/K	$(\delta_2 - \delta_1) / (\text{J}^{1/2} \cdot \text{m}^{-3/2})$	
	SH 模型值	实验反推值 ^[16]
33		9 821.6
30	11 747.6	9 923.9
27	10 947.8	10 128.5
24	10 496.0	10 312.7
21	10 224.1	10 537.8

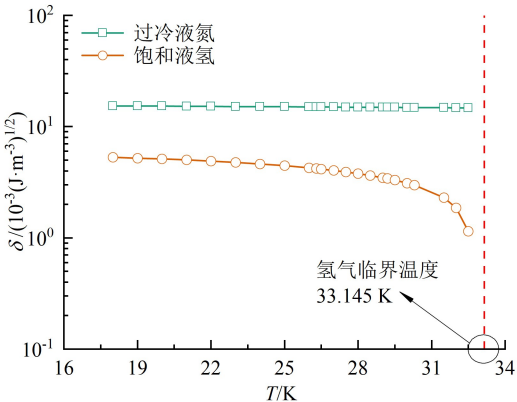


图 4 过冷液氮和饱和液氢的溶解度参数
Fig. 4 Solubility parameters of subcooled liquid nitrogen and saturated liquid hydrogen

导致溶剂液氢溶解度参数变化剧烈的根源在于其求解式在临界点附近的简化。根据前文,溶解度参数定义为式(4),式中 Δu^v 为液体完全蒸发能,等于 1 mol 饱和液体恒温下蒸发到理想气体所需内能。 Δu^v 由两部分组成,一部分是摩尔蒸发能 $\Delta u^{l \rightarrow g}$,指将 1 mol 液体蒸发至饱和和蒸气所需内能,另一部分为 $\Delta u^{g \rightarrow \infty}$,指饱和和蒸气到无限大体积的理想气体所需内能,关系式如下

$$\Delta u^v = \Delta u^{l \rightarrow g} + \Delta u^{g \rightarrow \infty} = \Delta u^{l \rightarrow g} + \int_{V=V^g}^{\infty} \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T dV \quad (13)$$

进一步展开为

$$\Delta u^v = \Delta h^{l \rightarrow g} + \Delta h^{g \rightarrow \infty} - RT + p_s^l V \quad (14)$$

式中: p_s^l 为温度 T 下的液体饱和蒸气压; $\Delta h^{l \rightarrow g}$ 为摩尔蒸发焓; $\Delta h^{g \rightarrow \infty}$ 为 1 mol 饱和和蒸气到零压力气体的焓增。在温度低于液体正常沸点时, $\Delta h^{g \rightarrow \infty}$ 和 $p_s^l V$ 相对于其他两项可忽略,因此液体溶解度参数求解式可简化为

$$\delta = \frac{(\Delta h^{l \rightarrow g} - RT)^{1/2}}{V^{1/2}} = \frac{(\Delta h^{\text{evp}} - RT)^{1/2}}{V^{1/2}} \quad (15)$$

需要指出的是,临近溶剂临界点时,式(14)另外

两项不能忽略,而前述模型及沈淘淘^[24]和梁益涛等^[22]的溶解度参数计算模型均使用了简化公式,导致临界状态附近的预测结果不合理。

Prausnitz^[34]在关于 SH 模型的论述中提到,溶解度参数是温度的函数,但是溶质、溶剂的溶解度参数之差与温度弱相关,可假设

$$\delta_1 - \delta_2 = \text{const}$$

(16)

为了计算简便,可取溶剂熔点温度的溶剂和溶质溶解度参数之差 $|\delta_1(T_{1,m}) - \delta_2(T_{1,m})|$ 来确定其数值, $\delta_1(T_{1,m})$ 和 $\delta_2(T_{1,m})$ 依然使用式(8)、(10)确定。

对于 N₂-H₂ 系统,取液氢熔点 13.96 K 处饱和液氢、过冷液氮的溶解度参数之差,则氢的溶解度参数表示为

$$\delta_1 = \delta_2 + \delta_1(T_{1,m}) - \delta_2(T_{1,m})$$

(17)

式中: $\delta_1(T_{1,m}) = 5\,523$; $\delta_2(T_{1,m}) = 15\,559$ 。

对于 MSH 模型,二元相互作用参数的选取须由实验数据确定。结合图 2 的实验数据,令氮气溶解度数据的平均相对误差(ϵ_{ave})最小,得 $l_{12} = -0.093$ 。

为便于分析,标记采用式(17)确定液氢溶解度参数的 SH 模型为 SH*,标记 $l_{12} = -0.093$ 的 MSH 模型为 MSH*。图 5(a)展示了利用两种模型求解的 18.0~32.5 K 温区氮气在饱和液氢中的溶解度。可以看出,MSH* 模型的预测结果与实验值吻合较好,其相对误差最高为 26.5%,最低为 0.73%,误差主要来源于常数 l_{12} 在不同温度下的修正程度。SH* 模型也能基本反映氮气在液氢中的溶解规律变化趋势,溶解度虽整体偏低,但精度相较传统 SH 模型已大为改善,可在较宽的温度范围内实现溶解度的预测。

进一步地,比较了两种方法的平均相对误差(ϵ_{ave})、最大相对误差(ϵ_{max})和平均百分误差(κ),定义式分别为

$$\epsilon_{\text{ave}} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_i^c - x_i^e}{x_i^e} \right|$$

(18)

$$\epsilon_{\text{max}} = \max_{i=1,2,\dots,N} \left| 100 \frac{x_i^c - x_i^e}{x_i^e} \right|$$

(19)

$$\kappa = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{x_i^c - x_i^e}{x_i^e}$$

(20)

式中: x_c 为溶解度计算值; x_e 为溶解度实验值; N 为数据点的总数。氮气在饱和液氢溶解度计算中的 ϵ_{ave} 、 ϵ_{max} 、 κ 如表 3 所示。可见看出,SH* 模型各项误差较大,但可脱离实验数据的限制,MSH* 模型的各项误差控制在 20% 以内。

表 3 氮气在饱和液氢溶解度计算中的 ϵ_{ave} 、 ϵ_{max} 、 κ
Table 3 ϵ_{ave} 、 ϵ_{max} 、 κ in the calculation of nitrogen solubility in saturated liquid hydrogen

模型	$\epsilon_{\text{ave}}/\%$	$\epsilon_{\text{max}}/\%$	$\kappa/\%$
SH	99.45	100.00	-99.45
SH*	82.41	85.22	-82.41
MSH*	12.52	19.04	-2.88

3 液氢中空气溶解度结果与分析

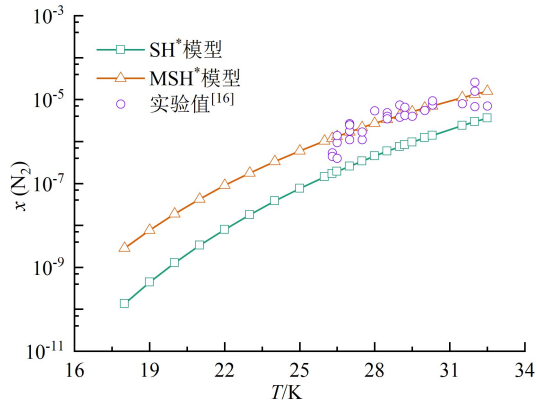
当采用溶液法求解溶解度时,一定温度、压力下的液氢密度 ρ 、液氢摩尔蒸发焓 Δh^{evp} 均随温度 T 变化,具体取值可通过 NIST^[35] 查询。本文计算温区为 18.0~32.5 K,并将体系压力设定为液氢在该温度下的饱和压力,其余参数如表 4 所示。

表 4 物性参数
Table 4 Thermal properties

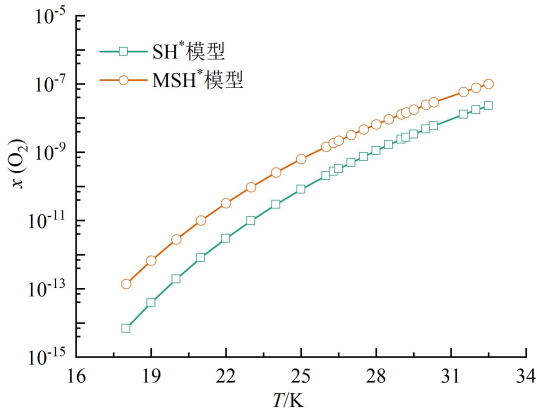
物质	熔点 T_m/K	熔化焓 $H_m/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	T_m 下的液体热容 $C_p^l/(\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$	T_m 下的固体热容 $C_p^s/(\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$	T_m 下的液固热容差 $C_p/(\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$
N ₂	63.20 ^[36]	722.4 ^[36]	56.036	45.009	11.027 0
O ₂	54.40 ^[36]	446.4 ^[36]	53.537	46.720 ^[37]	6.817 0
CO ₂	216.59	7 958.0 ^[38]	85.961		13.801 8 ^[28]
H ₂ O	273.16	6 030.0 ^[21]	76.023	37.746	38.277 0
物质	固体密度 $\rho_s/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	固体摩尔体积 $V_s/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	转变点温度 $T_{\text{trans}}/\text{K}$	转变点熵变 $S_{\text{trans}}/(\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$	转变点焓变 $H_{\text{trans}}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
N ₂	0.033 821 ^[36]	29.567	35.5	6.459 6	229.310
O ₂	0.043 750 ^[36]	22.857	43.8 23.8	16.894 2 3.892 3	739.970 92.637
CO ₂	0.034 370 ^[38]	29.095			
H ₂ O	0.050 940	19.629			

注:转变点的温度、熵变和焓变均取自 Preton 和 Prausnitz^[18] 的研究,其余未标明出处的数据均取自 NIST^[35]。

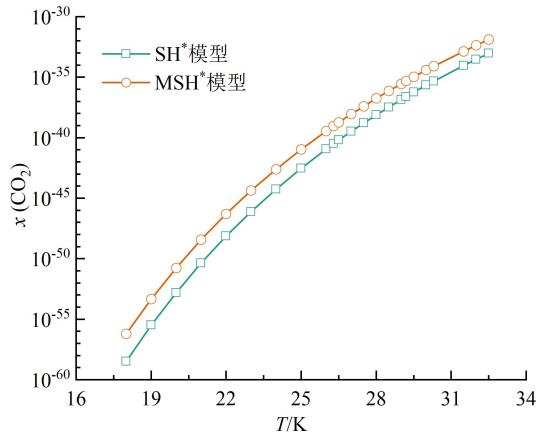
本文对比了氮气、氧气、二氧化碳和水在饱和液氢中的溶解度规律,由于 $\text{O}_2\text{-H}_2$ 、 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O-H}_2$ 体系缺乏实验数据,溶解度预测时沿用了 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 系统的相关设置。4 种溶质采用两种方法预测的溶解度规律如图 5(a)~(d)所示。可以看出,4 种溶质在液氢中的溶解度均随温度升高而增大。在同一温度下,SH* 模型预测结果始终小于 MSH* 模型。



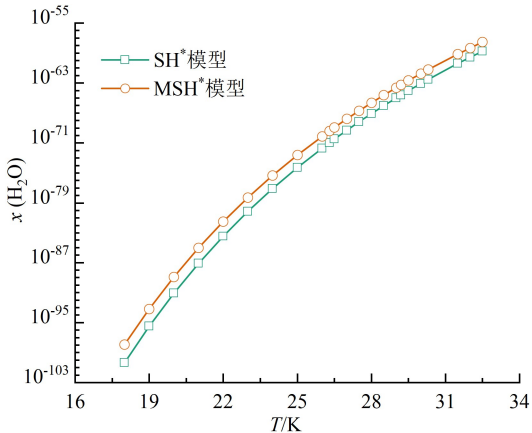
(a) 氮气



(b) 氧气



(c) 二氧化碳



(d) 水

图 5 4 种溶质在饱和液氢中的溶解度(摩尔分数)
Fig. 5 Solubility of four solutes in the saturated liquid hydrogen (mole fraction)

对 4 种溶质的预测结果比较如图 6 所示。同一温度下:氮气的溶解度最大,在 $10^{-9} \sim 10^{-4}$ 之间;氧气的溶解度次之,在 $10^{-13} \sim 10^{-7}$ 之间;二氧化碳的溶解度更小,在 $10^{-57} \sim 10^{-31}$ 之间;水的溶解度最小,在 $10^{-98} \sim 10^{-56}$ 之间。从数量级来看,不同溶质对温度的敏感程度不同。在 $18.0 \sim 32.5\text{ K}$,氮气的溶解度跨越了最少数量级,水的溶解度跨越了最多数量级。4 种溶质的溶解度数据给出了各自在液氢中的溶解极限,超出该极限会凝结为固相杂质,造成液氢系统管路阻塞。由于二氧化碳与水的溶解度极小,微量泄露会形成固体颗粒,因此液氢系统中应尽可能脱除这两种杂质。

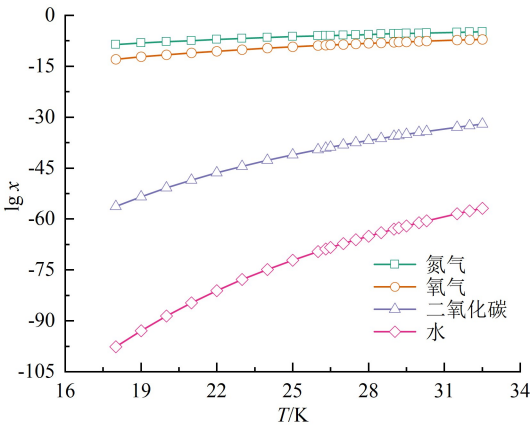


图 6 MSH* 模型下不同溶质的溶解度对比(摩尔分数)
Fig. 6 Comparison of solubility for different solutes calculated by MSH* model (mole fraction)

4 液氢中氮氧存在模式

假设空气由氮、氧两种成分组成,其摩尔分数比为 0.79:0.21,且氮气和氧气在液氢中的溶解度互不干扰。图 7 展示了空气在液氢中的溶解规律与存在模式随空气量的变化关系。其中:横坐标表示单位体积液氢中漏入的空气量,记为单位漏入空气量;左纵坐标表示液氢温度;右纵坐标表示所形成的固体颗粒中氧的摩尔分数。曲线 I 代表在不生成固氧情况下空气的溶解极限 x_1^* ,曲线 II 代表在不生成固氮情况下空气的溶解极限 x_2^* 。可以看出,两条溶解极限曲线将空气在液氢中的存在形态分为 3 种情况:①在曲线 I 左边,漏入液氢中的空气不生成固氧和固氮,而是以游离溶解的氮、氧分子形态存在;②在曲线 I 和曲线 II 之间,漏入液氢的空气中,氧气达到溶解上限而发生部分结晶,析出部分固氧颗粒;③在曲线 II 右边,氮气、氧气均超过溶解上限,无法溶解的氮氧分子结晶析出,形成不同浓度的氮氧混合固空。随着液氢中空气量的进一步增大,所析出固空氮氧的比例逐渐接近空气中的比例。

以 20 K 液氢为例,对图 7 所示规律开展进一步讨论。空气中氧气、氮气在该温度的溶解极限分别对应于图中的 A 点与 B 点。当空气漏入量超过 A 点对应数值时,氧气开始结晶析出。在空气漏入量达到 B 点之前,所析出的固体颗粒为纯固氧。随着空气漏入量超过 B 点后,空气中无法溶解的氮分子也开始结晶析出,固体颗粒中的平均含氧量逐渐减少,并随着空气漏入量的增加逐渐逼近空气中的固氧摩尔分数 0.21。

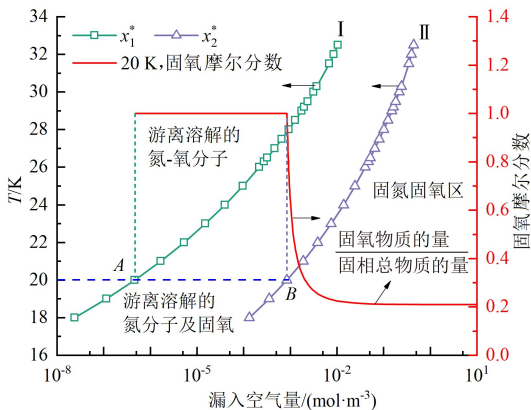


图 7 液氢中空气溶解极限及固相中氧摩尔分数
Fig.7 The solubility limit of air in liquid hydrogen and the mole frouction of oxygen in solid phase

固空中氧含量的占比与液氢-固空系统是否产生爆轰或爆炸密切相关。当氮氧分子以前述状态②

存在于液氢时,固相中只存在氧,该固体颗粒在液氢系统的局部聚集时,极易发生安全事故。针对前述所介绍的状态③,所形成的固空中氮氧平均比例与空气中的比例近似统一,氧的平均浓度较低。但是,从已有报道看,空气的结晶过程并非是氮氧均匀结晶,而是氮先析出氧后析出,所形成的固空呈现氧包氮的特征,同样会形成富氧固空-液氢直接接触的危险状态。因此,严格控制液氢系统中的空气量对于液氢系统的安全设计具有重要意义。

液氢作为火箭推进剂与储氢载体,加注前须进行气体置换。气体置换首先使用纯度较高的氮气置换,当其他杂质含量低到一定程度后,再使用氢气置换。以上结论为液氢容器中氮气、氧气置换提供了设计依据。可以看出,氧气的置换标准较之氮更为严苛,若氧含量控制不佳,易在液氢系统中形成固氧或氧含量较高的固空。此外,温度越高,液氢可溶解更多空气,更不易形成固空,即采用过冷液氢更易发生固氧析出与聚集。因此,在液氢过冷系统中更应关注空气的泄漏量,并采用更高的气体置换标准。

5 结 论

本文针对空气在液氢中的溶解规律与存在模式开展了理论预测,主要结论如下。

(1)传统 SH 模型中,溶剂溶解度参数的简化导致该模型在靠近临界状态时表现出明显偏差。本文提出了一种溶解度参数的简化模型,可实现近临界温区溶解度的准确预示。通过实验数据的拟合分析,本文提出当二元相互作用参数 $l_{12}=0.093$ 时,MSH 模型也可实现液氢中不同溶质溶解规律的准确预示,最小平均误差约 12.52%。

(2)预测表明,对于 18.0~32.5 K 温区的液氢系统,氮、氧、二氧化碳、水的溶解度分别为 10^{-8} 、 10^{-12} 、 10^{-51} 、 10^{-89} 摩尔分数,因此二氧化碳与水极难溶于液氢中,液氢系统必须严格控制这两种组分的含量,避免该组分结晶所导致的堵塞风险。

(3)空气在液氢中存在模式随空气量增大而发生变化。当空气量极少时,氮、氧分子完全溶解,无固体颗粒产生;当空气量处于不生成固氧、固氮对应的空气溶解极限之间时,无法溶解的氧分子结晶析出,产生固氧颗粒;当空气量进一步增大时,氮氧分子均结晶析出,形成固空,且固空的平均组分随析出量的增大逐渐接近空气中氮氧比例。

(4)就液氢系统的安全运行而言,必须严格控制空气残存量与泄漏量,系统设计应以不生成固氧情

况下的空气溶解极限为标准执行。

参考文献:

- [1] MORADI R, GROTH K M. Hydrogen storage and delivery: review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(23): 12254-12269.
- [2] 谢福寿, 雷刚, 王磊, 等. 过冷低温推进剂的性能优势及其应用前景 [J]. *西安交通大学学报*, 2015, 49(5): 16-23, 127.
- XIE Fushou, LEI Gang, WANG Lei, et al. Performance advantages and application prospects of subcooled cryogenic propellants [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2015, 49(5): 16-23, 127.
- [3] 刘海生, 刘玉涛, 丘小林. 液氢中固空沉积形式的理论研究 [C]//第十一届全国低温工程大会论文集. 北京: 中国制冷学会, 2013: 26-29.
- [4] 苏嘉南, 刘海生, 安刚. 液氢储罐固态空气沉积试验研究 [J]. *低温与超导*, 2018, 46(9): 34-38.
- SU Jianan, LIU Haisheng, AN Gang. Experimental study on sedimentary solid air in liquid hydrogen storage tank [J]. *Cryogenics and Superconductivity*, 2018, 46(9): 34-38.
- [5] 刘海生, 张震, 邱小林, 等. 液氢中固空沉积形式的试验研究 [J]. *低温工程*, 2015(1): 13-16.
- LIU Haisheng, ZHANG Zhen, QIU Xiaolin, et al. Experimental study of sedimentary formation of solid air in liquid hydrogen [J]. *Cryogenics*, 2015(1): 13-16.
- [6] PEARCE D G, WORD D L, HAYES P. Liquid-hydrogen explosions in containment vessels; AERE-R-4584 [EB/OL]. (1966-02-01)[2022-09-01]. <https://www.osti.gov/biblio/4539126>.
- [7] CASSUTT L H, MADDOCKS F E, SAWYER W A. *Advances in cryogenic engineering* [M]. Cham, Germany: Springer, 1960: 55-61.
- [8] CASSUTT L H, MADDOCKS F E, SAWYER W A. *A study of the hazards in the storage and handling of liquid hydrogen* [C]//*Advances in Cryogenic Engineering*. Boston, MA, USA: Springer US, 1960: 55-61.
- [9] 张起源. 液氢爆轰和爆炸威力分析 [J]. *国外导弹与宇航*, 1982(9): 28-32.
- [10] 蔡体杰. 液氢生产中若干固氧爆炸事故分析及防爆方法概述 [J]. *低温与特气*, 1999(3): 52-57.
- CAI Tijie. Analysis of several solid oxygen explosion accidents during hydrogen production and summary of explosion-proof methods [J]. *Low Temperature and Specialty Gases*, 1999(3): 52-57.
- [11] 冯庆祥. 固氧在液氢中的行为特性及液氢生产的安全问题 [J]. *低温与特气*, 1998(1): 57-64.
- FENG Qingxiang. Features of solid air in liquid hydrogen behavior and safety problems in liquid hydrogen production [J]. *Low Temperature and Specialty Gases*, 1998(1): 57-64.
- [12] 蔡体杰. 液氢生产中防止固氧爆炸的方法 [J]. *制冷学报*, 1980(2): 8-16.
- CAI Tijie. Method for preventing solid oxygen explosion in hydrogen production [J]. *Journal of Refrigeration*, 1980(2): 8-16.
- [13] 张起源. 液氢的危险性综合分析 [J]. *国外导弹技术*, 1983(7): 50-67.
- [14] 周伟煜. 液氢中固空沉积形式和冲蚀规律研究 [D]. 南京: 东南大学, 2019.
- [15] 戴闻骁. 液氢中固空凝固过程及其沉积特性研究 [D]. 南京: 东南大学, 2021.
- [16] OMAR M H, DOKOUPIL Z. Solubility of nitrogen and oxygen in liquid hydrogen at temperatures between 27 and 33 K [J]. *Physica*, 1962, 28(5): 461-471.
- [17] KHARIN V M. Solubility of nitrogen and oxygen in liquid hydrogen [J]. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 1995, 69(10): 1762-1764.
- [18] PRESTON G T, PRAUSNITZ J M. Thermodynamics of solid solubility in cryogenic solvents [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1970, 9(2): 264-271.
- [19] HILDEBRAND J H, SCOTT R L. *Regular solutions* [M]. Englewood Cliffs, NJ, USA: Prentice-Hall, 1962.
- [20] FEDOROVA M F. The solubility of C_2H_2 and CO_2 in liquid nitrogen and oxygen [J]. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 1940(14): 422-426.
- [21] 苏佳丽, 刘玉涛. 用溶液理论计算水在液氮中的溶解度 [J]. *低温工程*, 2018(2): 51-55.
- SU Jiali, LIU Yutao. Calculation of water solubility in liquid nitrogen based on solution theory [J]. *Cryogenics*, 2018(2): 51-55.
- [22] 梁益涛, 黄永华, 高旭, 等. 水份在低温液氧中溶解度的理论计算与分析 [J]. *低温工程*, 2020(3): 37-42.
- LIANG Yitao, HUANG Yonghua, GAO Xu, et al. Theoretical calculation and analysis of water solubility in liquid oxygen [J]. *Cryogenics*, 2020(3): 37-42.
- [23] 李琦芬, 陈国邦, 谢雪梅. 二氧化碳在液氧和液氮中的溶解度 [J]. *低温工程*, 2003(4): 8-15.
- LI Qifen, CHEN Guobang, XIE Xuemei. Solubility of solid carbon dioxide in liquid nitrogen and liquid oxygen [J]. *Cryogenics*, 2003(4): 8-15.

- [24] 沈淘淘. 二氧化碳在液化天然气中的溶解度实验测试与计算研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- [25] ZARENEZHAD B, EGGEMAN T. Application of Peng-Rabinson equation of state for CO₂ freezing prediction of hydrocarbon mixtures at cryogenic conditions of gas plants [J]. *Cryogenics*, 2006, 46(12): 840-845.
- [26] TANG Lianguang, LI Chaoen, LIM S. Solid-liquid-vapor equilibrium model applied for a CH₄-CO₂ binary mixture [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(39): 18355-18366.
- [27] STRINGARI P, CAMPESTRINI M. Application of the SLV-EoS for representing phase equilibria of binary Lennard-Jones mixtures including solid phases [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, 358: 68-77.
- [28] FETTOUHI A, THOMSEN K. Solid-liquid equilibria for binary and ternary systems with the cubic-plus-association (CPA) equation of state [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 293(2): 121-129.
- [29] CAMPESTRINI M, STRINGARI P, ARPENTINIER P. Solid-liquid equilibrium prediction for binary mixtures of Ar, O₂, N₂, Kr, Xe, and CH₄ using the LJ-SLV-EoS [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 379: 139-147.
- [30] 杨斌, 李力, 彭学院, 等. 二氧化碳制冷剂在烷基萘润滑油中的溶解度研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2012, 46(12): 103-108.
- YANG Bin, LI Li, PENG Xueyuan, et al. Solubility of carbon dioxide refrigerant in alkyl naphthalene lubricating oil [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2012, 46(12): 103-108.
- [31] JAKOB A, JOH R, ROSE C, et al. Solid-liquid equilibria in binary mixtures of organic compounds [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1995, 113(1/2): 117-126.
- [32] MINENKO M, KREUTZ J, HUPPRICH T, et al. Raman investigation of the N₂-O₂ binary system as a function of pressure and temperature [J]. *The Journal of Physical Chemistry: B*, 2004, 108(20): 6429-6440.
- [33] BARTON A F M. CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters [M]. 2nd ed. New York, USA: Routledge, 2013.
- [34] 普劳斯尼茨约翰 M, 利希滕特勒吕迪格 N, 埃德蒙多·戈梅斯·德阿泽维多. 流体相平衡的分子热力学 [M]. 陆小华, 刘洪来, 译. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [35] LEMMON E W, HUBER M L, MCLINDEN M O. NIST standard reference database 23: reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP, version 9.1 [EB/OL]. (2013-05-07) [2022-09-01]. <https://www.nist.gov/publications/nist-standard-reference-database-23-reference-fluid-thermodynamic-and-transport>.
- [36] 吴业正. 制冷与低温技术原理 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [37] FREIMAN Y A, JODL H J. Solid oxygen [J]. *Physics Reports*, 2004, 401(1/2/3/4): 1-228.
- [38] 化工部第四设计院. 深冷手册:上册 [M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1975.

(编辑 陶晴 亢列梅)