

文章编号:1000-8055(2009)03-0526-06

过氧化氢溶液表面沸腾换热研究

李茂德^{1,2}, 程惠尔¹

- (1. 上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200030;
2. 同济大学 机械工程学院, 上海 200092)

摘 要: 运用传热传质理论对过氧化氢溶液受热分解的表面沸腾换热过程进行分析,提出了换热系数的基本关系式.在 5%~30%质量分数范围内的实验数据表明:表面换热系数随着热流密度、主体温度及溶液质量分数上升而增大;壁面温差存在极限值,其随着热流密度、质量分数和主体温度的上升而下降.

关 键 词: 过氧化氢水溶液; 质量分数; 表面沸腾; 换热系数

中图分类号: V511.2; TK124

文献标识码: A

Experimental research of surface boiling heat transfer of hydrogen peroxide

LI Mao-de^{1,2}, CHENG Hui-er¹

- (1. School of Mechanical Engineering,
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China;
2. College of Mechanical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: According to heat and mass transfer theory, the heat transfer of surface boiling of hydrogen peroxide solution under decomposition process was analyzed. The basic relation of heat transfer coefficient was presented. Based on the experimental data in the range of concentration from 5% to 30%, it is shown that, surface heat transfer coefficient will increase with the heat flux, bulk temperature and concentration, and there exists a maximum value of temperature difference between wall and solution, which will decrease with the increase of heat flux, bulk temperature and concentration.

Key words: hydrogen peroxide; concentration; surface boiling; heat transfer coefficient

过氧化氢是具有强烈的氧化作用的高密度氧化剂,其作为航空航天发动机或火箭推进剂不仅具有良好的燃烧特性和比冲性能,而且燃烧过程排放烟气无任何污染,被国际上公认为绿色推进剂^[1].自上世纪初以来,过氧化氢作为潜艇、火箭、导弹、飞机以及卫星推进剂的实验研究和应用十分广泛.其单独用作推进剂,在小型卫星的轨道姿态控制推进系统应用方面有着特殊的优点^[2-3].我国在过氧化氢流动、传热和传质过程的研究起步较晚,对其机理了解也较少,由此对在空间技术方

面的应用影响较大.

本文针对过氧化氢表面沸腾过程中的传热传质过程进行理论分析,并对表面换热系数进行了实验测量,目的为了解过氧化氢溶液沸腾传热传质机理和掌握其应用规律提供依据.

1 过氧化氢溶液性质

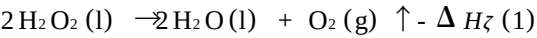
1.1 分解反应特性

过氧化氢溶液无色透明无味,在任何温度下都可以进行分解反应,反应过程中的热焓数量正

收稿日期:2008-02-20; 修订日期:2008-05-20

作者简介:李茂德(1961-),男,上海人,博士生,主要从事传热与传质研究工作.

比于溶液质量分数. 分解反应过程是典型的一阶反应^[4-6],其反应方程及其分解速度如下所示:



$$\frac{d\xi}{d\tau} = -k\xi \quad (2)$$

$$\xi = \xi_0 e^{-k\tau} \quad (3)$$

其中 ξ 为溶液中过氧化氢的质量分数, ξ_0 为初始质量分数, τ 为时间, ΔH_z 为 ξ 质量分数下分解放热的热焓 (简称分解热), k 为分解反应速度常数. 分解反应过程释放热量, 在绝热条件下引起温升达到最大. 在常温常压下的分解过程中产生气态 O_2 . 如取 k 为常数, 则分解完成 99 % 时, 所需的时间 $\Delta\tau$ 可以由公式 (3) 计算得出如下:

$$\Delta\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{\xi_0}{0.01} \quad (4)$$

据文献报道, 过氧化氢的分解过程受到铁、锰、铬、镍和酸碱度等的催化作用明显, 有些文中提出了苯酚、邻苯二酚、对苯二酚以及苯醌等物质可以抑制过氧化氢分解过程. 但是, 在纯净状态下, 过氧化氢的分解速度极慢, 由此引起的质量分数变化及放热影响可以忽略不计. 常见一些物质条件下的分解反应速度常数 k 如表 1 所示.

表 1 分解速度常数及完成分解时间
Table 1 Rate constant and time of decomposition

物质环境	k/s^{-1}	分解时间/ s
无 (纯净状态)	10^{-8}	5×10^8
HBr	10^{-4}	5×10^4
$\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$	10^{-3}	5×10^3
赤铁矿 ^a	10^{-1}	5×10^1
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ TETA	10^3	5×10^{-3}
纯银	10^5	5×10^{-5}

注: k 数据来自文献[4-5].

1.2 物性参数变化特性

过氧化氢溶液的物性参数比热容、导热系数、粘性系数、密度、沸点以及凝固点等, 均随着溶质质量分数、温度和压力而变化. 纯净状态下分解速度极慢, 溶液质量分数几乎不变. 但当存在某些催化反应物质时, 分解速度加快, 质量分数变化较大, 物性参数也发生较大变化. 其对表面沸腾换热过程会产生明显影响. 根据文献报道的数据^[7], 常温常压下的一些常用物性参数的数值范围见表 2.

表 2 过氧化氢溶液物性参数范围
Table 2 Parameter range of physical property of hydrogen peroxide

参 数	范 围	备 注
导热系数/ ($\text{W}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$)	0.60~0.48	25 $^\circ\text{C}$, 非线性变化
定压比热容/ ($\text{J}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$)	4180~2620	20 $^\circ\text{C}$ 接近线性关系
密度/ (kg/m^3)	1000~1480	20 $^\circ\text{C}$ 接近线性关系
粘性系数/ 10^3 ($\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$)	1.00~1.88	20 $^\circ\text{C}$, 非线性变化
沸点/ $^\circ\text{C}$	100~150	非线性变化
凝固点/ $^\circ\text{C}$	0~ - 55	非线性变化

1.3 表面沸腾特性分析

在过氧化氢水溶液进行表面沸腾换热过程中, 溶液汽化沸腾的同时, 其中 H_2O_2 成份分解为 H_2O 和 O_2 , 使表面附近 H_2O_2 的质量分数下降, 产生质量分数梯度引起附近区域内的质量扩散和传热. 而分解时释放的热量可以使附近区域溶液引起温度升高. 因此, 壁面附近溶液中的传热过程是包含质量分数梯度扩散传热、对流换热以及有气泡运动的沸腾传热组成的复杂过程.

过氧化氢水溶液的分解放热速度和强度均随其质量分数变化, 且与温度几乎呈线性增加的变化关系. 当主体液体未达到饱和温度, 而加热壁面温度超过饱和温度时, 产生的分解气体何以参与壁面上核化过程, 引起泡核生成的提前和气泡生长的加速. 当气泡脱离表面进入过冷液体时, 受冷却而体积缩小, 但是因其中存在 O_2 气体, 气泡可以不缩灭. 由于分解热的出现, 表面附近溶液的温度将明显升高, 由此使形成核化频率和气泡生长速度加快. 由于气泡中可以同时包含氧气、水蒸气和 H_2O_2 气体, 因此, 气泡的动力学关系及其传热传质规律将变得非常复杂.

2 理论分析

假设流动处于二维稳态层流, 物性参数为常数, 不计产生的氧气的扰动影响. ξ 为过氧化氢质量分数, ξ 为水的质量分数. 并设 x 为水平方向坐标, y 为垂直方向坐标. 当流体受到重力作用, 在温差作用下产生膨胀和引起自然对流时, 其传热传质基本方程可以列出如下^[8]:

$$\xi_1 + \xi = 1 \quad (5)$$

$$u \frac{\partial \xi}{\partial x} + v \frac{\partial \xi}{\partial y} = D \left[\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right] + M_1 \quad (6)$$

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (7)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = g \alpha_v (t_{\infty} - t) + \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \quad (8)$$

$$u \frac{\partial h}{\partial x} + v \frac{\partial h}{\partial y} = a \nabla^2 h + (1 - Le^{-1}) \nabla \cdot [(h_1 - h_2) D \nabla \xi] \quad (9)$$

$$q = - \lambda \nabla t + \rho u h - \rho D (h_1 \nabla \xi + h_2 \nabla \xi) \quad (10)$$

其中 u 和 v 分别为 x 和 y 方向速度分量, ρ 为溶液密度, ν 为运动粘性系数, g 为重力加速度, t_{∞} 为溶液主体温度, a 为热扩散系数 ($a = \lambda / \rho c_p$), D 为质量扩散系数, λ 为溶液导热系数, c_p 为比热容. 上述公式中体积膨胀系数 $\alpha = -(\rho_{\infty} - \rho) / [\rho(T_{\infty} - T)]$, 溶液的焓 $h = \xi h_1 + \xi h_2$, $h_1 = c_{p1} t_1$, 传质过程刘易斯数 $Le = Pr / Pr_D = D / a$, M_1 为“1”过氧化氢的质量分解速率, 在达到稳定条件下, 其为质量分数 ξ 的函数.

在表面沸腾换热过程中, 壁面与处于过冷状态的主体流体之间的对流换热 Q_w 可以分为壁面与其附近处于饱和温度流体的换热 Q_{ws} 和处于饱和温度流体与外部过冷温度流体换热 Q_{sf} 二部分. 对于过氧化氢溶液壁面受热沸腾换热过程, 由于分解产生的热量应为自壁面到外部流体的分解放热的总和. 假设由分解放热全部转化为体积热 q (W/kg), 则根据传热学理论, 其中关系式可以分别写出如下:

$$Q_w = F_{ws} \alpha (t_w - t_t) = - F_{ws} \lambda \left(\frac{\partial t}{\partial \eta} \right)_w \quad (11)$$

$$Q_{ws} = F_{ws} \alpha_{ws} (t_w - t_s) \quad (12)$$

$$Q_{sf} = F_{sf} \alpha_f (t_s - t_t) \quad (13)$$

$$Q_c = \int q dm = \int \rho q_c dV \quad (14)$$

$$q = - k \Delta H_0 \xi e^{-k\tau} \quad (15)$$

公式(15)中的 ΔH_0 为质量分数为 100 % 时反应热焓; ξ 为溶液初始质量分数; τ 为时间; k 为反应速度常数; α_{ws} 和 α_f 分别为壁面总换热系数、壁面与饱和层流体换热系数和饱和层流体与外部主体流体换热系数; F_{ws} 和 F_{sf} 分别为壁面及饱和层与主体流体之间换热面积, dm 为 dV 溶液的质量.

对于如图 1 所示的无限大平壁加热的池内表面沸腾, $F_{ws} = F_{sf} = F$. 在稳态条件下, 根据能量守恒定律, 由上述关系式可以得出其换热系数关系式(16)和(17).

$$\alpha_f (t_s - t_t) = \alpha_{ws} (t_w - t_s) + \int \rho q_c dy \quad (16)$$

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_{ws}} + \frac{1}{\alpha_f} \left(1 - \frac{\int \rho q_c dy}{\lambda \left(\frac{\partial t}{\partial \eta} \right)_w} \right) \quad (17)$$

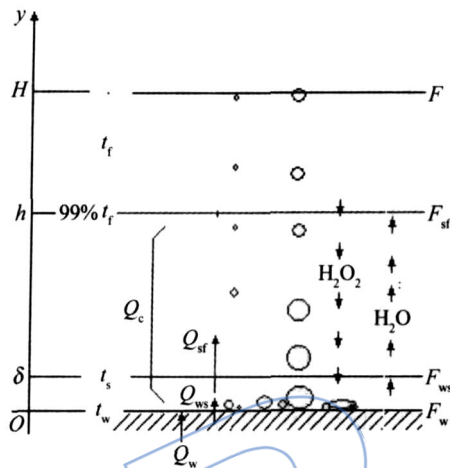


图1 表面沸腾区域示意图

Fig. 1 Surface boiling sketch

在进行对流换热过程中, 表面上的核态沸腾和冷流体受热的纯对流混合在一起, 因此其换热过程比较复杂. 而流体中也会有一定数量的气泡扰动, 引起复杂的流动, 使能量的传递过程难以用常规方程描述. 对于本文讨论的过氧化氢溶液, 在受热沸腾及其分解的过程中, 受热和质量分数的不均匀分布可以引起质量扩散. 由此, 需要将传热和传质方程联立求解, 见公式(6)~(9), 其一般较难得到解析解, 通常采用数值计算和实验确定表面对流换热系数及其它传热传质参数. 根据大量分析计算的实验可以推荐公式(18)计算 α_{ws} , 由公式(19)计算 α_f .

$$\alpha_{ws} = \frac{c_{ps}}{r} \left[\frac{1}{\mu r} \sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho_s - \rho)}} \right]^{-0.33} \frac{\lambda}{c_{ps} \mu} \dot{q}_w^{0.67} \quad (18)$$

$$\alpha_f = c_m \frac{\lambda}{l} \left[\frac{Pr g \beta (t_s - t_t) l^3}{\nu^3} \right]^n \quad (19)$$

公式(18)中 c_{ps} , μ , ρ_s , ρ , λ , r 及 σ 分别为取 $t_{m1} = (t_w + t_s) / 2$ 下的溶液的比热容、粘性系数、液体密度、气体密度、液体导热系数、潜热和表面张力系数. 式(19)中 ν , β 和 λ 分别为 $t_{m2} = (t_s + t_t) / 2$ 下的粘性系数、膨胀系数和导热系数.

3 实验

3.1 实验系统

为了解过氧化氢溶液在表面沸腾换热过程中的基本规律, 本文进行了电加热的模拟试验.

实验系统如图 2 所示,其由镇流与调压部分、电流电压检测部分、电加热部分、热电偶测温部分以及测量数据采集与处理部分组成.实验过程测量流体温度、电热丝表面温度、加热功率以及观察加热壁面流动与换热特性.

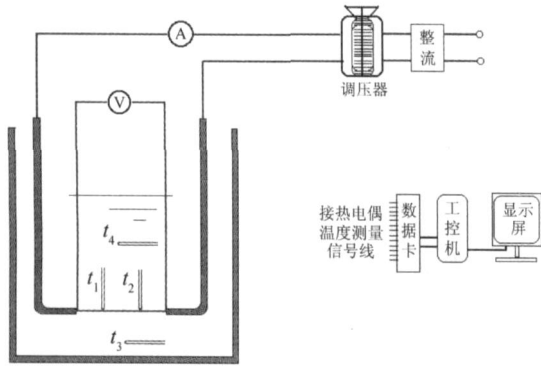


图 2 实验系统示意图

Fig. 2 Experiment system sketch

在实验过程中,通过调压器调节输入功率,测定电压和电流后计算得出加热功率.加热壁面的温度由埋在加热表面的二对热电偶测得,流体温度由加热器下部的热电偶测得,设置时使其远离加热影响区域.

3.2 实验结果分析

根据对流换热系数的定义,表面沸腾换热系数 α 的计算可以如下进行:

$$\alpha = q / (t_w - t_f) = UI / (\pi d L \Delta t_{wf}) \quad (\text{W} / \text{m}^2 \cdot \text{K}) \quad (20)$$

其中 q 为壁面热流密度, $\Delta t_{wf} = t_w - t_f$ 为壁面与流体的温差, U 和 I 分别为加热的电压和电流, d 和 L 分别为电热丝的直径和长度.加热丝采用具有催化作用的镍铬圆丝,直径 1.01 mm,长 100 mm.

在本文的实验过程中,首先采用纯净蒸馏水(简称纯水)在不同过冷温度下进行表面沸腾换热实验,即在不同流体温度 t_f 下,调节加热功率,测定表面温度和流体温度,计算得出表面换热系数,绘制壁面流体温差 Δt_{wf} 、换热系数 α 与壁面热流密度 q 的关系图线.

然后再对不同质量分数的过氧化氢溶液在不同的流体温度下进行表面沸腾换热实验.实验中选用 30 % 分析纯过氧化氢溶液作为基本溶液,30 % 质量分数以下不同的溶液经过纯水稀释配置而成.采用与纯水实验相同的方法进行实验测试,得到换热系数的值,绘制出多种质量分数下相应

的图线.

经过实验,得到大量数据,并进行处理后绘制成图 3~图 8 所示的换热关系图,分析如下.

图 3 和图 4 为过氧化氢溶液的质量分数为 9.2 % 时在不同主体温度下换热系数与温差和表面热流密度变化关系.由图线规律可见,在 9.2 % 质量分数下,换热系数随着主体温度 t_f 升高和温差 Δt_{wf} 增大而明显上升.但是当温差 Δt_{wf} 达到某一数值时,换热系数发生突跃性的上升,而突跃点后温差 Δt_{wf} 呈下降趋势.图 4 中突跃点分别为: $t_f = 296 \text{ K}$, $\Delta t_{wf} = 62 \text{ K}$; $t_f = 326 \text{ K}$, $\Delta t_{wf} = 38 \text{ K}$; $t_f = 341 \text{ K}$, $\Delta t_{wf} = 22 \text{ K}$.根据过氧化氢水溶液的分解热特点分析可知,突跃点发生于分解放热使溶液升温,分解产生氧气泡剧烈的流动带动外部流体的进入,换热系数迅速上升,而壁面温度及换热温差 Δt_{wf} 下降.

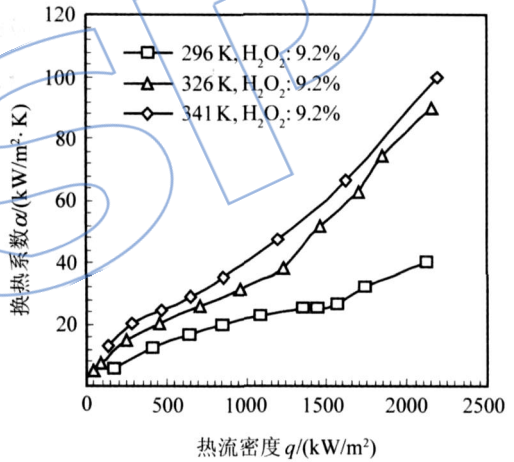


图 3 9.2 % 质量分数下 q - α 关系

Fig. 3 q - α relation under 9.2 %

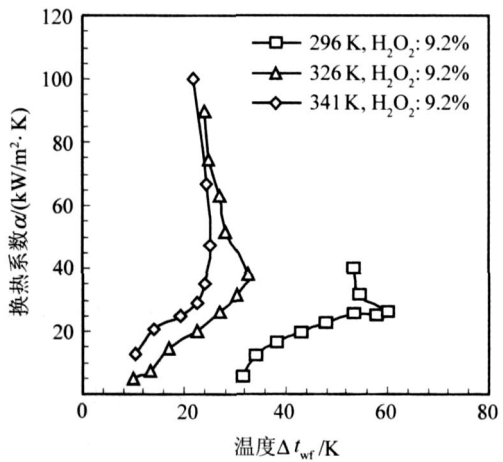


图 4 9.2 % 质量分数下 Δt_{wf} - α 关系

Fig. 4 Δt_{wf} - α relation under 9.2 %

图 5 和图 6 是不同过氧化氢溶液质量分数下热流密度 q 、换热系数 α 和温差 Δt_{wf} 之间的关系. 由图中曲线变化可见, 换热系数随热流密度的增加几乎呈线性增加, 且质量分数上升换热系数也相应上升. 在给定主体温度 t_f 下, 当温差 Δt_{wf} 达到某一数值时, 换热系数发生突跃性的上升, 而突跃点后温差 Δt_{wf} 呈下降趋势. 图 6 中突跃点分别为: $\xi=5.0\%$ 和 $t_f=340\text{ K}$ 时, $\Delta t_{wf}=38\text{ K}$; $\xi=9.2\%$ 和 $t_f=336\text{ K}$ 时, $\Delta t_{wf}=31\text{ K}$; $\xi=16.7\%$ 和 $t_f=338\text{ K}$ 时, $\Delta t_{wf}=25\text{ K}$. 根据过氧化氢水溶液的分解放热特点分析可知, 突跃点发生是由于分解产生氧气泡剧烈的流动带动外部流体的进入, 换热系数迅速上升, 而壁面温度及换热温差 Δt_{wf} 下降. 该温度转折点随溶液质量分数的上升而趋于向壁面温度降低方向移动. 到达该温差点后, 分解的气流使换热系数增大而温差不变甚至减小的.

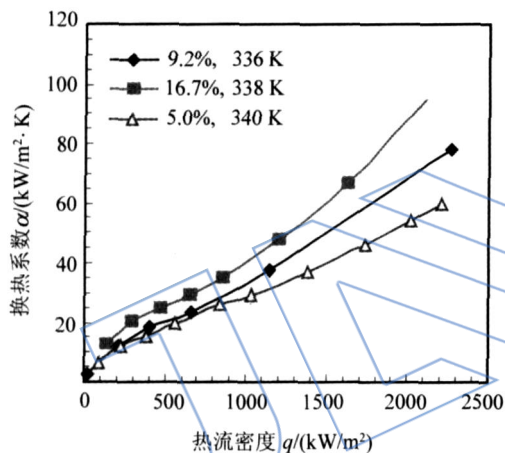


图 5 不同质量分数下的 q - α 关系

Fig. 5 q - α relation under different ξ

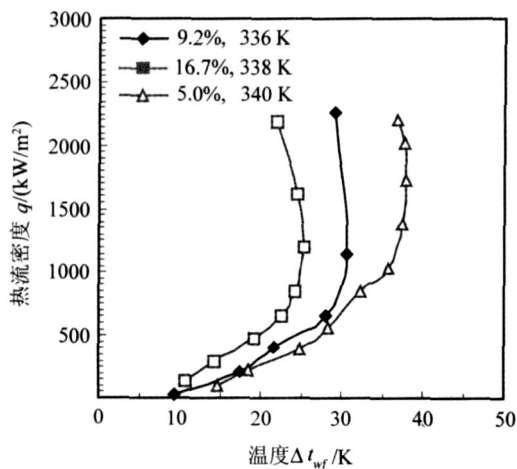


图 6 不同质量分数下 q - Δt_{wf} 的关系 ξ

Fig. 6 q - Δt_{wf} relation under different

图 7 和图 8 是 30 % 质量分数的过氧化氢溶液和纯水在不同主体温度 t_f 下, 热流密度 q 、温差 Δt_{wf} 与换热系数 α 之间的关系比较. 从图中曲线变化规律可见, 随着 q 增加, 过氧化氢或纯水换热系数的 α 均增加, 但在较高温度下过氧化氢的换热系数明显大于纯水换热系数; 随着热流密度的增加, 纯水换热时的温差 Δt_{wf} 几乎呈线性增加, 而过氧化氢换热时的温差 Δt_{wf} 先增后减, 出现温差极值: $t_f=296\text{ K}$, $\Delta t_{wf}\approx 72\text{ K}$; $t_f=319\text{ K}$, $\Delta t_{wf}\approx 39\text{ K}$; $t_f=341\text{ K}$, $\Delta t_{wf}\approx 24\text{ K}$. 随着温度和质量分数的增加, 过氧化氢溶液分解加速, 产生气流的流动使壁面上对流换热能力迅速提高, 换热系数上升, 而温差 Δt_{wf} 下降. 其中纯水的换热数据与 Rohsenow 文献报道^[9] 的数值和规律均符合一致.

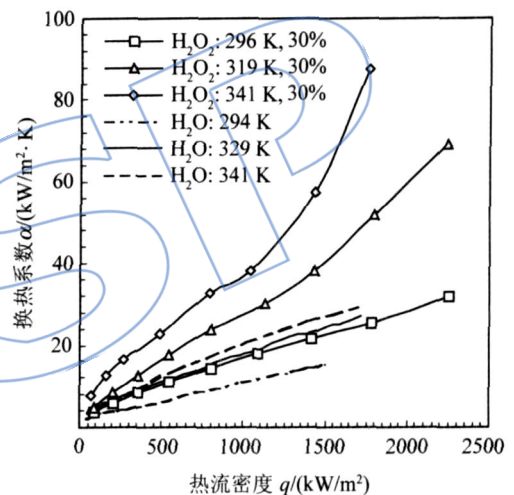


图 7 H_2O 与 H_2O_2 的 q - α 关系比较

Fig. 7 q - α relation comparison of H_2O and H_2O_2

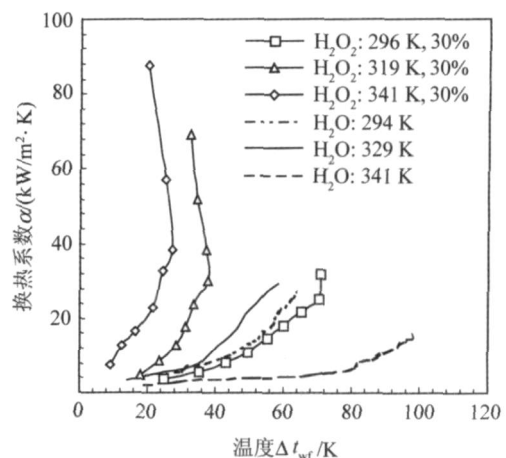


图 8 H_2O 与 H_2O_2 的 Δt_{wf} - α 关系比较

Fig. 8 Δt_{wf} - α relation comparison of H_2O and H_2O_2

4 结 论

本文运用传热传质基本理论对过氧化氢溶液受热分解的表面沸腾过程进行了初步分析,建立了微分方程组,提出了换热系数的基本关系式,并推荐了换热系数的计算公式。

通过机理分析得知,过氧化氢溶液在进行表面沸腾过程中,由于自身的分解放热及氧气气泡生成,出现特殊的流动和换热现象。在未达到饱和沸腾时,由于分解反应生成的氧气泡也可以形成类似于饱和沸腾的气泡流动,对换热过程影响较大。

实验数据分析表明,随着主体流体温度 t_f 及溶液质量分数的升高,表面沸腾换热系数增大。壁面温差 Δt_{wf} 下降,极限温度 $\Delta t_{wf,c}$ 也下降。在较低质量分数及主体温度下,溶液的换热能力与纯水接近,换热系数变化规律也与相同条件下纯水的纯自然对流换热过程趋于相同。

应该指出,过氧化氢溶液在分解放热表面沸腾换热过程中,自由对流、分解反应和质量分数扩散组成的复杂传热传质机理以及气泡生成机理仍很不清楚,需要进一步的研究和分析。

参考文献:

- [1] Haesler D, Bombelli V, Vuillermoz P. Green propellant propulsion concepts for space transport and technology development needs [R]. Cagliari, Sanliria, Italy: 2th International Conference on Green Propellant for Space Propulsion, June 2004 (ESA SP557).
- [2] Whitehead C.J. Hydrogen peroxide propulsion for smaller satellites [R]. 12th Annual AIAA/USU Conference on Small Satellites, 1998, SSC98-VIII-1.
- [3] Gibbon D, Underwood C. Low cost butane propulsion systems for small spacecraft [R]. Logan, UT: 15th Annual AIAA/USU Conference on Small Satellites, August 2001, SSC01-XF-1.
- [4] 吴洪达, 黄映恒. 过氧化氢的分解反应[J]. 河池师专学报, 2002, 22(2): 27-30.
WU Hongda, HUANG Yingheng. Decomposition reaction of hydrogen peroxide[J]. Journal of Heichi Teaching College, 2002, 22(2): 7-30. (in Chinese)
- [5] 朱伟长, 何伟. 催化分解 H_2O_2 的反应动力学研究[J]. 华东冶金学院学报, 1994, 11(3): 76-79.
ZHU Weichang, HE Wei. Research of reaction dynamics of H_2O_2 catalytic decomposition[J]. Journal of Eastern China Metallurgy Institute, 1994, 11(3): 76-79. (in Chinese)
- [6] 石双群, 周红敏. 碱, Fe^{3+} , Mg^{2+} 对过氧化氢稳定性的影响[J]. 化学世界, 1997, (3): 128-130.
SHI Shuangqun, ZHOU Hongmin. The influence of alkali, Fe^{3+} and Mg^{2+} on stability of H_2O_2 [J]. Chemical World, 1997, (3): 128-130. (in Chinese)
- [7] Giguere P A. Complements au nouveau traite de chimie minerale-No. 4 peroxyde d'hydrogene et polyoxydes d'Hydrogene [M]. Paris: Mason, 1975.
- [8] 伊萨琴科 B II 传热学[M]. 王丰, 冀守礼, 周筠清, 译. 北京: 高等教育出版社, 1987.
Исаченко В И Heat transfer [M]. Translated by WANG Feng, JI Shouli, ZHOU Yunqing. Beijing: Higher Education Press, 1987. (in Chinese)
- [9] Rohsenow W M. A method of correlating heat transfer data for surface boiling of liquid [J]. Transactions of the ASME, 74: 969-976.