

文章编号: 1000-8055(2009)01-0217-07

# 过氧化氢水溶液在自分解过程中的温升特性

李茂德<sup>1,2</sup>, 程惠尔<sup>1</sup>

(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:** 针对过氧化氢水溶液在自分解过程中分解放热引起的温升进行传热分析, 建立数学模型, 求解得出随着浓度、比热容、分解速率以及散热等因素下的温升变化规律。其结果可以为过氧化氢溶液的储存、输送以及推进燃烧控制提供重要的理论依据, 为进一步掌握过氧化氢热化学机理提供理论基础。

**关 键 词:** 过氧化氢; 分解速率; 热效应; 温升; 散热

**中图分类号:** V511.2; TK124

**文献标识码:** A

## Research on temperature rise characteristics of hydrogen peroxide in the process of self decomposition

LI Mao-de<sup>1,2</sup>, CHENG Hui-er<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering,

Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China;

2. College of Mechanical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Based on the self decomposition process of aqueous hydrogen peroxide, the mathematical temperature rise models were set up, which were related to concentration, decomposition rate, thermal property and heat exchange with the environment. The research results of temperature rise provide important theoretical basis for the storage, transport, heat transfer and combustion propulsion control, contributing to further understanding of thermal chemistry mechanism of hydrogen peroxide.

**Key words:** hydrogen peroxide; decomposition rate; thermal effect; temperature rise; heat transfer

目前, 航天航空液体发动机大量使用  $N_2O_2$ /肼类物质作为推进剂, 这类推进剂燃烧后的排放气体毒性较大, 对环境污染严重, 已经引起了世界各国的共同关注, 研究开发空间液体发动机绿色推进剂已经成为新的热点。在众多的推进剂可选物质中, 过氧化氢具有较好的比冲、无毒和无污染排放、低成本以及易于生产等特性, 因此已经被许多国家列为重要的绿色推进剂进行重点研究。国外一些文献报道<sup>[1-3]</sup>指出, 由于过氧化氢溶液的燃烧发动机体积小重量轻、排放气体无污染无毒以

及较好的比冲推进特性, 用于空间 2~20 kg 的卫星姿态和轨道调节具有特殊的优越性。

我国自上世纪 90 年代开始将过氧化氢溶液作为新一代无毒、无污染和高性能航天火箭和轨道姿态调节推进器的燃料, 列入国家《中国航天》白皮书进行重点攻关研究<sup>[4]</sup>。

由于过氧化氢溶液具有强氧化能力和自分解能力, 在分解过程释放热量, 引起分解反应的加速。尤其是在某些金属离子或有机物质存在时, 会发生强烈的催化分解和放热反应, 甚至产生爆炸

收稿日期: 2008-01-17; 修订日期: 2008-05-11

作者简介: 李茂德(1961 - ), 男, 上海人, 博士生, 主要从事工程传热研究。

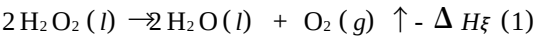
效应<sup>[5]</sup>.但是,也有某些物质,可以使分解反应速度放慢,起到抑制作用<sup>[6]</sup>.由于过氧化氢溶液在储存、运输以及使用过程中需要掌握和抑制温升的进行,而在推进燃烧过程中需要实现完善燃烧的同时确保燃烧的安全,因此,研究和掌握过氧化氢分解放热过程温升规律,具有非常重要的意义<sup>[7]</sup>.

本文针对过氧化氢水溶液在自分解下的分解放热引起的温升过程进行模型建立、方程求解以及结果分析,为过氧化氢溶液的储存、输送以及推进燃烧等过程的安全使用提供重要的理论依据.

# 1 过氧化氢的化学和热力特性

## 1.1 化学反应特性

过氧化氢溶液在常温下可以进行自分解反应,分解产生液态水和氧气,释放热量,引起溶液温度的升高.反应过程中的分解反应速度与浓度成正比,可以作为典型的一级反应过程<sup>[7-8]</sup>,其反应方程和质量浓度  $\xi$  变化速度关系如下:



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

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

其中  $\xi$  为溶液中过氧化氢的质量浓度,  $\xi_0$  为初始浓度,  $\tau$  为时间,  $\Delta H_{\xi}$  为  $\xi$  浓度下分解放热的热焓(简称分解热),  $k$  为一阶反应过程分解速度常数.根据文献<sup>[7-8]</sup>介绍,  $k$  的数值量级如表 1 所示.

表 1 分解速度及时间(分解 99.9 %所需时间)  
Table 1 Decomposition rate and time  
(Time of 99.9 % decomposition)

| 序 | 物质环境                            | $k/\text{s}^{-1}$ | 分解时间/ $\text{s}$ |
|---|---------------------------------|-------------------|------------------|
| 1 | 无                               | $10^{-8}$         | $10^9$           |
| 2 | HBr                             | $10^{-4}$         | $10^5$           |
| 3 | $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ | $10^{-3}$         | $10^4$           |
| 4 | 赤铁矿                             | $10^{-1}$         | $10^2$           |
| 5 | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ TETA   | $10^3$            | $10^{-2}$        |
| 6 | 激光                              | $10^7$            | $10^{-6}$        |

注:  $k$  数据来自文献[8];分解时间由公式(3)求得.

在过氧化氢溶液分解过程中,其分解热焓  $\Delta H$ ,比定压热容  $c_p$ ,及沸点  $T_b$  均随浓度而变化.根据文献<sup>[9]</sup>的介绍,比定压热容和分解热焓随质量百分比的变化关系系数可以用实验数据可以拟合

得出

$$c_p = c_{p0} (1 - 0.4 \xi_0 e^{-k\tau}) \quad (4)$$

$$q\xi = \frac{d(\xi \Delta H_0)}{d\tau} = k \xi_0 \Delta H_0 e^{-k\tau} \quad (5)$$

其中  $c_{p0}$  为过氧化氢浓度为零时的纯水的比热容,  $b=0.4$ ,  $\Delta H_0$  为标准状态下分解反应热焓(以下用  $a$  表示),  $\xi_0$  为分解初始浓度,  $k$  为一阶分解速度常数.

由表 1 中的  $k$  及公式(3)分解时间的数据可以得知,一般条件下,分解反应速度极慢,放热功率很小,在较短时间内的分解放热引起的温升效应可以忽略不计.但是当存在一些催化剂类物质时,则使分解反应速度迅速提高,分解过程可以在瞬间完成,容易引起爆炸.

## 1.2 温升特性

### 1.2.1 物性参数的影响

在假设分解均匀和温度分布均匀下,物性参数的影响主要为比定压热容随浓度的变化.由前述比定压热容的公式可知,比定压热容随着溶液质量浓度  $\xi$  下降而上升,在浓度  $\xi$  从 0 %到 100 %的变化过程中,比定压热容近似呈线性变化,其比值为  $c_p(\xi=0\%) / c_p(\xi=100\%) \approx 1.33$ .随着分解过程的进行,过氧化氢浓度下降,比定压热容不断上升,因此同样热量下的温度变化的趋势逐步减小.

### 1.2.2 分解热效应的影响

分解热效应即分解反应热焓,是引起温度升高的主要因素.由于随着分解的进行浓度随时间以指数函数规律下降,而分解热正比于浓度,因此也呈现指数函数规律减少.由此引起的升温变化将随着浓度的下降而逐渐趋于零.如果无散热影响,则温升将达到最大值.

### 1.2.3 反应速率的影响

在分解过程中,  $k$  的作用最大.其直接影响到单位时间生成的热焓的数量和温度升高的基本规律.对于过氧化氢溶液,由于属于典型的一级分解反应,且可以假设  $k$  为常数,从而使分析过程大大简化.如果按照一般化学分析理论,用化学反应的阿累纽乌斯定律中的活化能概念进行分析,则  $k$  应该与温度和压力有关.如此,则文中所述关系将会发生变化,尤其是当存在催化剂条件下时,由于活化能的变化使反应速率随着温度发生明显的变化.另外,  $k$  还与分解反应的机理有关.在无催化剂时的分解可以作为简单一级分解反应进行分

析计算,当存在催化剂时,其分解过程中可以存在许多中间复杂过程.由此,分解速度常数  $k$  实际上可能是压力、温度和某些中间产物浓度关系的复杂函数.

#### 1.2.4 饱和温度及相变

在常压条件下,单相温升过程有意义的温度变化范围应在达到饱和温度和产生沸腾气泡之前,即溶液主体从初始温度升高到饱和温度之间.由文献提供数据可知,过氧化氢溶液的沸点范围为  $T_{b0}(\xi=0\%)=373\text{ K}\sim T_{b100}(\xi=100\%)=423\text{ K}$ .不同的溶液浓度  $\xi$  下,其饱和温度  $T_{b\xi}$  界  $373\text{ K}$  和  $423\text{ K}$  之间,为浓度  $\xi$  的函数.

#### 1.2.5 散热的影响

当溶液可以通过壁面与外界进行换热时,一般而言,系统的温度升高规律可以改变.由于实际换热过程中,换热的方式可以通过导热、对流和辐射进行,系统内溶液通过导热对流与壁面换热,然后热量穿过壁面后通过辐射和对流向外界散热.根据传热学理论,一般采用传热系数  $h$  分析计算,  $h = (\frac{1}{F_1\alpha} + \frac{\delta}{F_1\lambda} + \frac{1}{F_2\alpha})^{-1}$  是内外综合换热能力的函数,与溶液温度及物性参数有关.由于其中影响因素较多,计算公式复杂.当处于外部空气自然对流换热与金属容器壁面条件下,传热系数  $h$  在  $1\sim 10\text{ W/m}^2\cdot\text{K}$  之间;而如果外部有良好风冷及散热布置时,传热系数  $h$  可达到  $10\sim 30\text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ .本文中取  $h = 10\text{ W/m}^2\cdot\text{K}$  及  $h = 20\text{ W/m}^2\cdot\text{K}$  二个典型数据进行分析计算和对比.

## 2 温升的模型及理论分析

在过氧化氢溶液分解放热过程中,随着过氧化氢浓度的下降,比热容上升,而密度和沸点下降,导热系数增大,反应热焓随浓度下降而减小.由此在其连续分解过程中,随着浓度不断下降,温度的变化呈现复杂的规律.除此之外,如果与外界有热量交换,则换热的程度可以对溶液系统的温升产生明显的影响.以下分别对绝热条件下的温升过程和与外界有热交换的温升过程分别建立模型、进行方程求解以及对结果作分析讨论.

#### 2.1 绝热条件下的温升模型

当溶液系统与外界无热交换时,引起系统的温升起因只有自身分解的热焓.此时温升的规律将与分解放热的速率、溶液的比热容、密度以及热扩散率等参数有关.

当比热容随浓度变化时,同样反应放热下的温升会有不同变化.由于过氧化氢溶液的比热容随浓度的变化接近于线性,如前述公式(4)所示,在浓度自  $100\%\sim 0\%$  的分解过程中,比热容数值可以达到最大为  $1.33$  倍的变化,因此,讨论比热容变化对温度上升的影响是有必要的.

分析时假设分解系统处于绝热定压环境,未达到饱和温度及无相变出现,分解热焓仅为浓度的函数,分解过程均匀进行,温度变化也均匀一致,初始温度分布为常数  $T_0$ ,并设比热容的变化可以用公式(4)表示.由此,根据传热学基本原理可以得到系统温升的数学模型如下:

$$c_{p0}(1 - b\xi_0 e^{-k\tau}) \frac{dT}{d\tau} = ak\xi_0 e^{-k\tau} \quad (6)$$

$$\tau = 0 \text{ 时, } T = T_0, \xi = \xi_0$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{ak\xi_0 e^{-k\tau}}{c_{p0}(1 - b\xi_0 e^{-k\tau})} \quad (7)$$

求解上述方程,并代入初始条件后,可以得到方程的解为

$$T - T_0 = \frac{a\xi_0}{bc_{p0}} \ln \frac{1 - b\xi_0 e^{-k\tau}}{1 - b\xi_0} \quad (8)$$

当溶液比热容取为常数时,由微分方程(6)及其初始条件可以求得简化的温升计算公式(9).

$$T - T_0 = \frac{a\xi_0}{c_p} (1 - e^{-k\tau}) \quad (9)$$

对公式(8)进行数值计算并绘制成如图 1 所示图线.其中各参数取值分别为:  $T_0 = 273\text{ K}$ ,  $a = 2.931\text{ MJ/kg}\cdot\text{K}$ ,  $c_p = 4.187\text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ ,  $b = 0.4$ ,  $k = 0.001\text{ s}^{-1}$ .由图中曲线变化规律可见:分解过程温升的剧烈变化时间区域为  $\tau = 0\sim 2000\text{ s}$ ,温度上升的最大值约为  $940\text{ K}$ ;当  $\tau > 5000\text{ s}$  时,各初始浓度下的分解均已趋于定值,由公式(8)可以得出该定值  $\Delta T_{\text{end}}(\xi_0) = 700\xi_0 \ln(1 - b\xi_0)^{-1}(\text{K})$ .

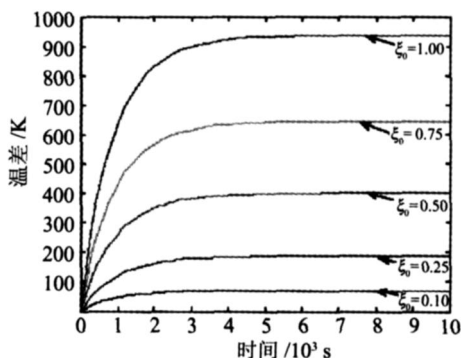


图 1 公式(8)温升曲线( $k = 0.001\text{ s}^{-1}$ )

Fig. 1 Temperature rising relation of formula (8) ( $k = 0.001\text{ s}^{-1}$ )

对公式(9)进行计算并绘制成图2所示的图线. 其中各参数取值与上相同. 从图中曲线变化规律可见, 其定性关系与图1曲线相似. 由图中曲线变化规律可见: 分解过程温升的剧烈变化时间区域为  $\tau=0 \sim 2000$  s 之间, 温升最大值为 700 K; 当  $\tau > 5000$  s 时, 各初始浓度下的分解也均已趋于定值, 该定值  $\Delta T_{\text{end}}(\xi_0) = 700\xi_0$  (K); 由计算可知, 当初始浓度  $\xi_0 < 14\%$  时, 温升  $\Delta T_{\text{end}}$  小于 100 K, 由此可知, 在  $T_0 = 273$  K 及大气压下时, 其不会达到纯水饱和温度 373 K 和产生相变.

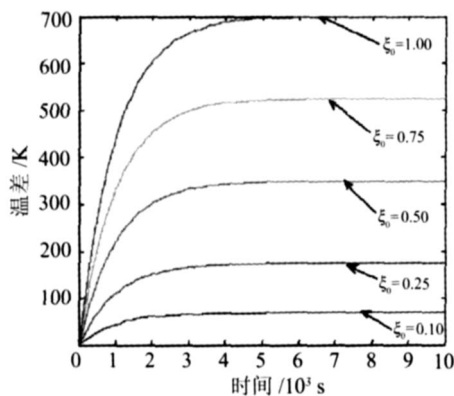


图2 公式(9)温升曲线( $k = 0.001 \text{ s}^{-1}$ )

Fig.2 Temperature rising relation of formula (9) ( $k = 0.001 \text{ s}^{-1}$ )

## 2.2 非绝热条件下的温升模型

一般条件下, 溶液在分解过程中可以通过壁面与外界进行换热. 当溶液温度高于外界温度时, 溶液可以向外散热. 而当外界温度高于溶液温度时, 外界向溶液传热. 由此可知, 当分解速率不大, 而壁面传热性能良好时, 溶液可以通过壁面向外散热, 从而使近壁面处溶液首先降温, 随后通过内部传热使整体温度下降. 如果溶液内部的传热情况良好, 则分解释放的热量可以通过壁面散热而使溶液温升变化减小; 反之, 则使溶液系统温升变化增加.

分析过程中假设系统与外界传热系数  $h$  为常数, 外界温度为  $T_a$ 、溶液初始温度为  $T_0$ 、系统的体积和表面积分别为  $V$  和  $F$ 、系统中溶液分解均匀、温度分布也均匀一致、分解热焓仅为浓度的函数. 由此根据传热学基本原理, 可以得到其温升数学模型如下:

$$\rho V c_p \frac{dT}{d\tau} = \rho V q\xi - Fh(T - T_a) \quad (10)$$

$\tau = 0$  时,  $T = T_0$ ,  $T_a = T_0$ ,  $\xi = \xi_0$

取  $\theta = T - T_0$ , 取比热容为常数  $c_p = c_{pc}$ ,  $q\xi = \alpha\xi_0 e^{-k\tau}$  时, 上述方程可以简化为(11), 对其求解,

并代入初始条件后, 即可求得解(12).

$$\frac{d\theta}{d\tau} = -m_1\theta + n_1 k \xi_0 e^{-k\tau} \quad (11)$$

$$\theta = \frac{n_1 k \xi_0}{m_1 - k} (e^{-k\tau} - e^{-m_1\tau}) \quad (12)$$

其中常数  $m_1$  和  $n_1$  分别为  $m_1 = Fh/(\rho c_{pc} V)$ ,  $n_1 = \alpha/c_{pc}$ .

当  $T_a \neq T_0$  时,  $\theta = T - T_0$  下,  $T - T_a = T - T_0 + T_0 - T_a = \theta + \theta_a$ . 设比热容和分解热的关系式与前相同, 为:  $c_p = c_{p0}(1 - b\xi_0 e^{-k\tau})$ ,  $q\xi = \alpha k \xi_0 e^{-k\tau}$ .

将上述关系式代入公式(10), 经过整理后得到温升的数学模型如式(13).

$$\frac{d\theta}{d\tau} = -\frac{m_2(\theta + \theta_a)}{1 - b\xi_0 e^{-k\tau}} + \frac{n_2 k \xi_0 e^{-k\tau}}{1 - b\xi_0 e^{-k\tau}} \quad (13)$$

$\tau = 0$  时,  $T = T_0$ ,  $T_a \neq T_0$ ,  $\xi = \xi_0$

对该模型进行求解并代入初始条件后可以得到理论解, 见式(14).

$$\theta = n_2 k \xi_0 e^{-m_2\tau} (1 - b\xi_0 e^{-k\tau})^{m_3} \int_0^\tau (1 - b\xi_0 e^{-k\tau})^{-m_3-1} (e^{(m_2-k)\tau} - \theta_a m_2 e^{-k\tau}) d\tau \quad (14)$$

其中  $m_2$ 、 $m_3$  和  $n_2$  常数分别为:  $m_2 = \frac{Fh}{\rho c_{p0} V}$ ,  $n_2 =$

$\frac{\alpha}{c_{p0}}$ ,  $m_3 = \frac{m_2}{kb\xi_0} \cdot c_{p0}$  为纯水的比热容.

公式(14)是一个复杂的积分函数, 直接求取分析解比较困难. 但是其中的影响因素为比热容随浓度变化的引起的温升作用函数项以及由于环境温度不等于系统初始温度时产生的换热引起温升的变化项. 随着  $\theta_a$  的增大, 温升  $\theta$  将减小; 但是, 如果  $\theta_a$  以负值增大, 则  $\theta$  将增大.

对公式(12)进行数值计算并绘制成曲线, 如图3和4所示. 其中各参数取值为:  $T_0 = 273$  K,

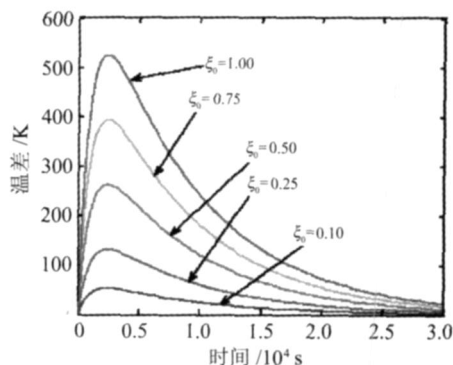


图3 公式(12)  $h = 20 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  下温升曲线

Fig.3 Temperature rising relation of formula (12) under  $h = 20 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$

$a = 2.931 \text{ MJ/kg} \cdot \text{K}$ ,  $c_{p0} = 4.187 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ ,  $k = 0.001 \text{ s}^{-1}$ ,  $h = 10 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$  和  $h = 20 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$ , 取球形容积分析  $R = 0.1 \text{ m}$ ,  $F/V = 3/R = 30 \text{ (m}^{-1}\text{)}$ . 从温升图线的规律可见, 各初始浓度下均有一个温升的最大值, 然后随着浓度下降, 分解热强度的减小, 在散热作用下, 溶液系统的温度趋于下降, 最后均趋于零.

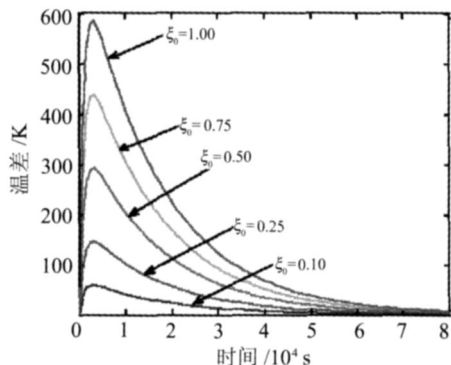


图 4 公式(12)  $h = 10 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$  下温升曲线

Fig. 4 Temperature rising relation of formula (12) under  $h = 10 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$

当取  $k = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  和  $h = 10 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$  时, 在不同的初始浓度下的温升变化规律如图 5 所示. 其中最大温升  $\Delta T_{\max} < 350 \text{ K}$ ;  $\xi_0 < 0.25$  时, 最大温升小于  $100 \text{ K}$ ; 而当  $\xi_0 < 10\%$  时, 最大温升远小于  $50 \text{ K}$ .

当取  $k = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , 对分别取  $h = 10 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$  和  $h = 20 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$ , 对公式(12)进行计算得到图 6. 从图中曲线规律可见, 最大温升均小于  $85 \text{ K}$ .

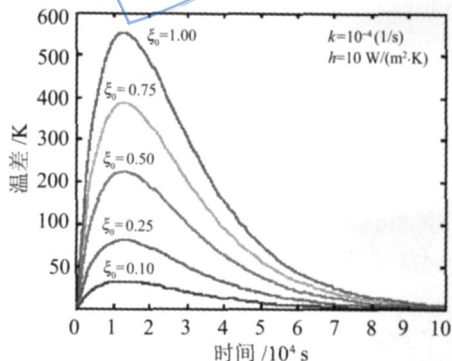


图 5  $k = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  和  $h = 10 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$  下温升曲线

Fig. 5 Temperature rising relation under  $k = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and  $h = 10 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$

当  $k = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  时, 温度上升值在  $10 \text{ K}$  以下.

求解的公式(12)可见, 随着散热能力的增加, 分解放热引起的温升速度下降. 当散热影响项中的指数  $m_1$  等于反应速度常数  $k$  时, 温度上升变

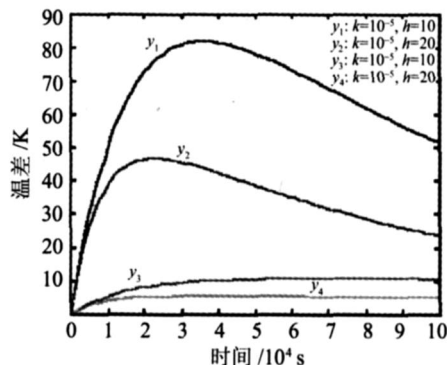


图 6  $\xi_0 = 1.0$  下不同  $k$  和  $h$  温升曲线比

Fig. 6 Comparison of temperature rising under  $\xi_0 = 1.0$  and different  $k$  and  $h$

化为零, 即温度保持不变相当于维持一个等温的分解反应. 进一步地, 如果外界温度低于系统溶液温度, 则在良好的散热条件下, 随着反应的进行溶液分解过程放热同时被冷却而降温. 按反应与温度的关系, 温度降低, 实际的分解速度也会有相应的下降, 其对于储存和运输过程温升控制有重要意义; 反之, 如果出现外界加热, 则可以使系统的分解反应加速, 甚至引起爆炸反应, 其对于燃烧过程控制有重要意义.

### 3 单相温升区域及沸腾条件限制

由上述分析讨论已经得出多种工况下的温升模型及其温升规律. 这些温升规律是在假设单相液体条件下分析求解得出的. 如果液体温度达到给定压力下的饱和温度时, 液体将发生相变. 此时自分解产生的热量转化为液体升温 and 相变耗热, 即一部分用于汽化, 另一部分用于液体自身加热. 而产生的过氧化氢与水蒸气的混合气体中, 同时也进行分解反应. 由于混合气体的比热容与液体的比热容数值和变化规律都不同, 因此可能出现混合气体温升与液体不同, 同时形成液气界面复杂相变及传热的情况.

对于已有的温升曲线, 由其浓度与温升的相互关系可以得出典型的单相温升区域, 如图 7 和 8 中  $0 \sim a \sim b \sim c \sim d \sim e$  曲线下空白区域所示.

显然, 从另一角度看, 由于达到饱和温度后进行液汽的相变转化, 使体积剧增, 其对于一般储存及运输均不安全. 因此, 安全的温升范围应该在如图所示的单相区域中. 由图 6 可见, 对于有散热  $h > 10 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$  及  $k < 10^{-5}$  的条件下, 温升小于  $90 \text{ K}$ . 当初始温度取  $273 \text{ K}$  时, 其各种浓度下的分解过程均不会达到过氧化氢溶液的最低沸点温度  $373 \text{ K}$ , 因此其不会发生相变. 而  $k > 10^{-4}$  时, 某

些较高初始浓度下的分解过程完全可能出现温升达到相变的温度。

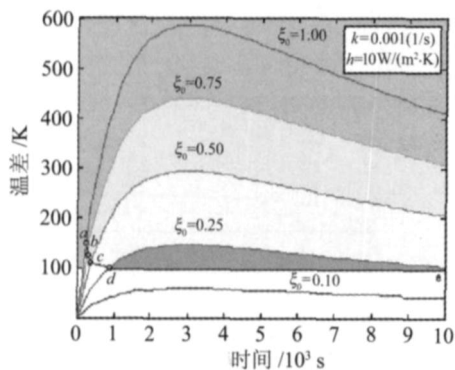


图7  $k = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  和  $h = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  下温升区域

Fig. 7 Temperature rising field under  
 $k = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  and  $h = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$

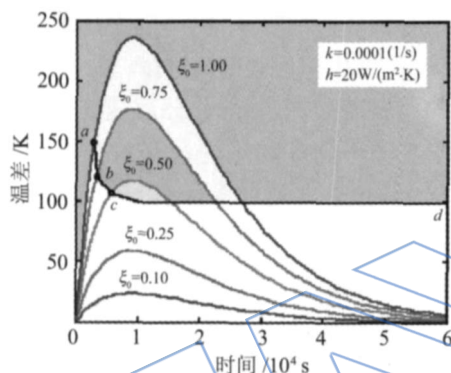


图8  $k = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  和  $h = 20 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  下温升区域

Fig. 8 Temperature rising field under  
 $k = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and  $h = 20 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$

## 4 总结

由上述分析可知,在过氧化氢溶液自分解过程中,温升特性与分解过程反应速度常数  $k$ 、初始浓度  $\xi$  以及散热能力有关. 根据已经得出的模型及其解的函数关系,可以归纳总结如下.

在绝热条件下,温升特性随反应常数和时间的呈较简单函数关系,与初始浓度成线性关系. 在纯溶液无任何其他催化剂下,分解速率很小,分解热焓强度也很低,温升不明显;但是当有可以产生催化反应的金属离子或者其他物质时,反应速度可以迅速提高,由此,产生的反应热焓强度也会迅速增大,引起温度的迅速上升;

在有散热情况下,温升变化受到散热而减缓,当散热特性指数  $m_1$  或  $m_2$  接近分解反应常数  $k$  时,温升变化趋于零. 在外界温度较低时,可出现散热量大于分解放热量而引起系统温升的负值变化的现象;

当外界散热变成向系统加热过程时,散热指数也转化为负指数,等价于增加单位质量的放热强度. 由此,随着表面加热热流的增加,溶液温度可以加速速度加快,使得分解反应引起的最大温度值很快达到极高的数值;

文中分解过程温升的模型及其分析解仅适用于未达到饱和的状态. 实际储存及运输过程中,这样一个单相温升区域是一个安全区域. 数值计算表明,  $h > 10 \text{ W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$  及  $k < 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  的条件下,温升不会达到饱和温度和产生相变.

根据上述分析可以得知,多种因素对温升变化规律影响明显,应该予以重视.

大量分析研究表明,控制温升可以通过提高溶液纯净度减小分解速度常数  $k$ 、去除催化反应离子或其他杂质等途径实现;也可以直接通过增加散热能力降低温升;此外,有时还可以通过加入某些抑制分解的物质减弱温升速度.

本文的分析仅限于单相液体中较简单条件下的分解放热温升过程,对于考虑实际溶液物性的变化、溶液四周在散热过程引起体积内温度分布不均的影响、存在流动和扩散以及产生过氧化氢蒸汽等的复杂工况,还需要进一步的分析研究.

## 参考文献

- [1] Whitehead J C. Hydrogen peroxide propulsion for smaller satellites [R]. 12th Annual AIAA/USU Conference on Small Satellites, Logan Utah: SSC98-VIII-1, 1998.
- [2] Whitehead J C. Progress towards hydrogen peroxide micro propulsion [R]. 13th AIAA/USU Conference on Small Satellites, Logan Utah: SSC99-XII-5, 1999.
- [3] Gibbon D, Underwood C. Low cost butane propulsion systems for small spacecraft [R]. 15th Annual AIAA/USU Conference on Small Satellites, Logan, U T: SSC01-XI-1, 2001.
- [4] 国务院新闻办公室编.《中国的航天》白皮书[M]. 北京:北京新星出版社, 2000.
- [5] Monger J M. Sealed storage of concentrated hydrogen peroxide [M]. Columbia, MD: Chemical Propulsion Information Agency, Publication No. 72, Paper No. 72, Paper No. 69-11301, 1965.
- [6] 朱伟长, 何伟. 催化分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalytic decomposition [J]. Eastern Journal of China Metallurgy Institute, 1994, 11(3): 76-79. (in Chinese)
- [7] 石双群, 周红敏. 碱,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  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 alka-

- li,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  on stability of  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. Chemical World, 1997, (3): 128-130. (in Chinese)
- [8] 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): 27-30. (in Chinese)
- [9] Giguere P A. Complements au nouveau traite de chimie minerale-No. 4 peroxyde d'hydrogene et polyoxydes d'hydrogene[M]. Paris: Mason, 1975: 181.
- [10] Chihkuang K, Chen G B, Chao Y C. Development of a high test hydrogen peroxide micro thruster[R]. Montreal, Canada: 20th International Colloquium on Dynamics of Explosion and Reaction Systems, July 31, 2005.
- [11] Rusek J J. New decomposition catalyst and characterization techniques for rocket-grade hydrogen peroxide [J]. Journal of Propulsion and Power, 1996, 12(3): 574-579.
- [12] WU P K, Fuller R P. Development of a pressure-fed rocket engine using hydrogen peroxide and JP-8 [C]//Joint Propulsion Conference and Exhibition, 35th AIAA/ASME/SAE/ASEE, Los Angeles, CA: AIAA, 1999.