

银网催化床分解过氧化氢的计算方法

葛明龙, 李 强, 刘业奎
(北京航天动力研究所, 北京 100076)

摘 要: 推导出一套公式, 用来计算高浓度过氧化氢完全分解的理论参数及银网催化床各截面的分解率、温度和压力, 并能定量确定压力对分解温度的影响。为便于计算, 列出了算例。数据表和直观的催化床参数曲线可为工程设计提供参考。

关键词: 银网催化床; 高浓度过氧化氢; 分解

中图分类号: V434

文献标识码: A

文章编号: (2009) 05-0039-07

A calculation method of decomposing hydrogen peroxide from silver catalyst bed

Ge Minglong, Li Qiang, Liu Yekui
(Beijing Aerospace Propulsion Institute, Beijing 100076, China)

Abstract: A method for calculating parameters of completely decomposing hydrogen peroxide and determining the distribution of decomposition ratio, temperature and pressure in the silver catalyst bed was summarized. In the paper, the effect of pressure on decomposition temperature was discussed. A calculation example was given as a reference for engineering design.

Key words: silver catalyst bed; hydrogen peroxide; decomposition

0 引言

银网催化床用于过氧化氢发动机和气体发生

器已有五十多年的历史, 至今仍在应用和发展。银网是纯银网、各种基材镀银网、钯银等合金网及其它催化分解用金属网的统称。精确计算过氧化氢分解温度和特征速度等理论计算数据对工程

收稿日期: 2009-05-05; 修回日期: 2009-08-20。

作者简介: 葛明龙 (1941—), 男, 高级工程师, 研究领域为液体火箭发动机推力室技术。

设计具有重要意义。本文依据参数齐全文献[1],并考虑压力对分解温度的影响,给出银网催化床分解高浓度过氧化氢的一套计算公式。

1 假设条件

根据分解过氧化氢反应最小的 Gibbs 自由能方法对分解产物组成进行计算得到,除水和氧气外其它产物的摩尔浓度在 10^{-4} 量级以下甚至更低。因此,可以认为过氧化氢分解产物仅为水和氧气 ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$)。质量浓度超过 75% 的过氧化氢的分解气温度高于水的临界温度,分解产物水以气态存在。本计算假设条件包括:

(1) 高浓度过氧化氢(质量浓度 $d \geq 0.8$)由液态过氧化氢和水混合而成,不考虑稳定剂和其它杂质含量;

(2) 在银网催化床作用下,高浓度过氧化氢完全分解成水蒸气和氧气,无其它化学反应和产物;计算理论参数时分解气视为理想气体,考虑压力对分解气温度的影响时视为真实气体;

(3) 银网催化床内的分解反应为绝热过程,忽略催化床金属材料的热容及网层间的热传导;

(4) 银网催化床同一横截面上介质的温度、压力、速度等参数均匀一致。

2 物质理化性质

2.1 高浓度过氧化氢

根据液体过氧化氢和水的比热容拟合式、蒸发焓及气态过氧化氢和水的标准生成焓^[1],并假设过氧化氢和水混合无溶解热,可得到高浓度过氧化氢焓值 h_L 与浓度 d 和温度 T 的关系式

$$\begin{aligned} h_L(\text{kJ/kg}) = & (-1717 + 11197d) \\ & + (5.1095 - 5.5578d)T \\ & - (1.1088 - 11.059d) \times 10^{-3} T^2 \\ & - (3.9043 + 10.744d) \times 10^{-6} T^3 \\ & + (7.4198 + 1.4128d) \times 10^{-9} T^4 \end{aligned} \quad (1)$$

假设液态过氧化氢和水混合后体积不变,则高浓度过氧化氢密度可以由下式计算

$$\rho_L = \frac{1}{\frac{d}{\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}} + \frac{1-d}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (2)$$

式中,液态过氧化氢和水的密度计算式^[1]为

$$\begin{aligned} \rho_{\text{H}_2\text{O}_2} &= 47.76 \times 0.24982^{-\left(1 - \frac{T}{730.15}\right)^{0.2876}} \\ \rho_{\text{H}_2\text{O}} &= 347.10 \times 0.27400^{-\left(1 - \frac{T}{647.13}\right)^{0.2876}} \end{aligned} \quad (3)$$

高浓度过氧化氢体积膨胀系数计算式为

$$\alpha_{V,L} = d\alpha_{V,\text{H}_2\text{O}_2} + (1-d)\alpha_{V,\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

式中,液态过氧化氢和水的体积膨胀系数^[1]为

$$\begin{aligned} \alpha_{V,\text{H}_2\text{O}_2} &= 5.465 \times 10^{-4} \left(1 - \frac{T}{730.15}\right)^{-0.7123} \\ \alpha_{V,\text{H}_2\text{O}} &= 5.716 \times 10^{-4} \left(1 - \frac{T}{647.13}\right)^{-0.7143} \end{aligned} \quad (5)$$

根据液态过氧化氢和水的饱和蒸气压拟合公式^[1],参考多种浓度过氧化氢的沸点数据^[2],可以得到适用于高浓度过氧化氢的沸点公式:

$$\begin{aligned} T_b = & (412.65 + 101.03d) + (91.163 + 21.567d) \log_{10} p + \\ & (23.348 + 5.0267d) \log_{10}^2 p + (5.4631 + 0.9383d) \log_{10}^3 p \end{aligned} \quad (6)$$

2.2 分解气

高浓度过氧化氢完全分解成水蒸气和氧气,根据质量守恒可以得到分解气中水蒸气和氧气的质量分数

$$\begin{aligned} w_{\text{H}_2\text{O}} &= 1 - 0.47037d \\ w_{\text{O}_2} &= 0.47037d \end{aligned} \quad (7)$$

分解气平均分子量计算式为

$$M_g(\text{g/mol}) = \frac{1}{\frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{18.016} + \frac{w_{\text{O}_2}}{32}} \quad (8)$$

分解气中水蒸气和氧气的摩尔分数分别为

$$\begin{aligned} y_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{18.016} M_g \\ y_{\text{O}_2} &= \frac{w_{\text{O}_2}}{32} M_g \end{aligned} \quad (9)$$

认为气体混合遵循 Amagat 定律^[3],其比热容和焓值等参数可以由水蒸气和氧气的相应参数质量加权平均得到。

$$c_{pg} = w_{H_2O} c_{pH_2O} + w_{O_2} c_{pO_2} \quad (10)$$

$$h_g = w_{H_2O} h_{H_2O} + w_{O_2} h_{O_2} \quad (11)$$

式中, 水蒸气和氧气的比热容拟合式^[1]为

$$c_{pH_2O} = 1.8835 - 2.6728 \times 10^{-4} T + 1.6600 \times 10^{-6} T^2 - 9.8940 \times 10^{-10} T^3 + 2.0501 \times 10^{-13} T^4$$

$$c_{O_2} = 0.92269 - 2.7812 \times 10^{-4} T + 1.1901 \times 10^{-6} T^2 - 1.0197 \times 10^{-9} T^3 + 2.7690 \times 10^{-13} T^4 \quad (12)$$

由水蒸气和氧气的标准生成焓^[1]和式 (12), 可得到水蒸气和氧气的焓值与温度的关系式

$$h_{H_2O} = -13975 + 1.8835 T - 2.3364 \times 10^{-4} T^2 + 5.5333 \times 10^{-7} T^3 - 2.4735 \times 10^{-10} T^4 + 4.1002 \times 10^{-14} T^5$$

$$h_{O_2} = -271.37 + 0.92269 T - 1.3906 \times 10^{-4} T^2 + 3.9670 \times 10^{-7} T^3 - 2.5493 \times 10^{-10} T^4 + 5.5380 \times 10^{-14} T^5 \quad (13)$$

分解气的临界温度和压力^[1,5]

$$T_g^* = y_{H_2O} (647.13) + y_{O_2} (154.58)$$

$$p_g^* (\text{MPa}) = y_{H_2O} (22.055) + y_{O_2} (5.043) \quad (14)$$

3 过氧化氢完全分解的理论参数

根据能量守恒定律, 分解气的焓值与高浓度过氧化氢焓值相等, 计算得到分解气理论温度 T_{th} 。

分解气绝热指数计算式为

$$k = \frac{c_{pg}}{c_{pg} - \frac{R}{Mg}} \quad (15)$$

其中, R 为通用气体常数 ($8.31451 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)。

催化床出口绝热指数 k_e 为理论温度 T_{th} 时分解气绝热指数。喉部绝热指数 k_t 则为喉部温度 T_t 时的气体绝热指数。喉部温度 T_t 为

$$T_t \approx \frac{2T_{th}}{1+k_e} \quad (16)$$

分解气理论特征速度为

$$c_{th}^* (\text{m/s}) = \frac{\sqrt{\frac{RT_{th}}{M_g} \times 10^3}}{\sqrt{k} \left(\frac{2}{1+k} \right)^{\frac{1+k}{2(k-1)}}} \quad (17)$$

式中, k 为催化床出口和喉部的平均绝热指数。

催化床出口分解气密度为

$$\rho_g = \frac{p M_g}{RT_{th}} \times 10^3 \quad (18)$$

4 银网催化床内参数分布

4.1 分解率沿催化床轴向分布

银网催化床各横截面都满足质量守恒,

$$q_m (\text{g/s}) = q_{mg} + q_{ml} = \text{常数} \quad (19)$$

定义过氧化氢分解率为已催化分解部分所占比例, 用下式表示:

$$\dot{G} = \frac{q_{mg}}{q_m} = 1 - \frac{q_{ml}}{q_m} \quad (20)$$

催化床分解效率为实际特征速度和理论特征速度之比,

$$\eta = \frac{c}{c_{th}^*} \quad (21)$$

式中的实际特征速度 c^* 根据室压 p_e (MPa)、喉部面积 A_t (cm²) 和质量流量 q_m (g/s) 由下式计算

$$c^* = \frac{p_e A_t}{q_m} \times 10^5 \quad (22)$$

过氧化氢通过催化床未完全分解时气液流在气体发生器内的流动可视为两相均匀混合同速流动的均相流动^[4], 经推导和计算可以得到分解效率与分解率的关系式

$$\eta = \sqrt{\dot{G}} \quad (23)$$

在银网催化床内, 介质温度和分解率逐层增加, 分解率与催化床层数 n 的关系可以表示为

$$\dot{G}=an+bn^2 \quad (24)$$

根据催化床和截短催化床进行试验分别得到分解效率,由式(23)和(24)可以得到系数 a 和 b 。对于未进行分解试验或只有一组分解试验数据,可以参考本文算例,适当选择系数 a 和 b 的值。

4.2 温度沿催化床轴向分布

对于温度 $T \leq T_B$ 的催化床前段,热平衡公式为

$$\dot{G}(h_{gh}-h_g)=(1-\dot{G})(h_L-h_{Li}) \quad (25)$$

式中, h_g 和 h_L 为相同温度下分解气和高浓度过氧化氢焓值, h_{Li} 为催化床入口高浓度过氧化氢初始焓值。由此式可计算出催化床前段各层的温度。

多种试验表明,气体过氧化氢是不稳定的,很容易分解,未分解的过氧化氢通常以液态存在。对于温度范围 $T_B < T \leq T_{th}$ 的催化床后段,未分解过氧化氢的温度等于沸点,热平衡公式为

$$\dot{G}(h_{gh}-h_g)=(1-\dot{G})(h_{LB}-h_{Li}) \quad (26)$$

式中, h_{LB} 是温度 T_B 的焓值。由此式可以计算出催化床后段各层的温度。

4.3 压力沿催化床轴向分布

银网催化床内的流体是含气量逐层增加的气液两相流,随着流速逐层增加,压差逐层增加。参考直管或弯管中气液两相流的压差与 $\rho_m v_m^2/2$ 成正比^[4],催化床的压差公式为

$$p_i - p = \sum_{j=1}^n \Delta p_j = \xi \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} \rho_m v_m^2 \quad (27)$$

式中

$$\frac{1}{2} \rho_m v_m^2 = \frac{q_m^2}{2A^2} \left(\frac{1}{\rho_L} + \dot{G} \left(\frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_L} \right) \right) \quad (28)$$

其中, A 为催化床网片的流通面积,单位 cm^2 。

由式(24)可以得到

$$\sum_{j=1}^n \dot{G} = \frac{a}{2} n(n+1) + \frac{b}{6} n(n+1)(2n+1) \quad (29)$$

由式(27)~(29)可以得到

$$p_0 - p = \frac{\xi}{2} \frac{q_m^2}{A^2} \cdot$$

$$\left[\frac{n}{\rho_L} + \left(\frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_L} \right) \left[\frac{n}{6} (n+1) (3a+2nb+b) \right] \right] \times 10^{-4} \quad (30)$$

其中, ξ 为修正因子。

5 压力对分解气温度的影响

5.1 压力对液体焓值的影响

当压力高于标准大气压(0.1MPa)时,压力会引起液体焓变,液体焓变^[5]由下式计算

$$\Delta h_L = \frac{1}{\rho_L} (1 - a_{v,L} T) (p - 0.1) \times 10^3 \quad (31)$$

相应的分解气温度增量为

$$\Delta T_1 = \frac{\Delta h_L}{c_{pg}} \quad (32)$$

5.2 真实气体的影响

真实气体状态方程采用 Redlich-Kwong 方程,经变换后得到压缩因子 Z 为^[5]

$$Z = \frac{pV}{RT} = \frac{1}{1-b} - \frac{4.934}{T_r^{1.5}} \left(\frac{b}{1+b} \right) \quad (33)$$

式中,

$$b = \frac{0.08664 p_r}{Z T_r} \quad (34)$$

对于给定的相对温度 $T_r = T/T_g^*$ 和相对压力 $p_r = p/p_g^*$,由式(33)和(34)迭代求压缩因子 Z 。

真实气体焓变用下式表示^[5]:

$$\begin{aligned} \Delta h_g &= -\frac{RT_{th}^2}{M_g} \int_0^p \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p} \\ &= -\frac{RT_{th}^2}{M_g} \sum_{p=0}^p \left(\frac{\Delta Z}{\Delta T} \right)_p \frac{\Delta p}{p} \end{aligned} \quad (35)$$

近似为:

$$\Delta h_g \approx \frac{RT_{th}^2}{M_g} \left(\frac{\Delta Z}{\Delta T} \right)_p \quad (36)$$

相应的分解气温度增量为

$$\Delta T_2 = -\frac{\Delta h_g}{c_{pg}} \quad (37)$$

5.3 真实气体温度和特征速度

考虑压力对高浓度过氧化氢液体焓值的影响以及真实气体的影响, 分解气的真实气体温度为

$$T_c = T_{ch} + \Delta T_1 + \Delta T_2 \quad (38)$$

相应的 c_{pg} 、 k 、 c_{ch}^* 、 ρ_g 等参数应用 T_c 替代 T_{in} 进行修正计算。

6 算例

以质量浓度 91% 的过氧化氢为例, 利用前文给出的计算方法计算过氧化氢完全分解的理论参数, 银网催化床各截面处的分解率、压力和温度, 以及分解气压力对温度的影响。

过氧化氢初始温度 300K, 由式 (1) 得到过氧化氢焓值为 -6459.1KJ/kg。通过程序迭代求解计算得到过氧化氢完全分解温度为 1049.3K。除迭代求解外, 还可以通过线性插值计算分解气温度。温度 1000K 和 1100K 时, 分解气焓值为 -6547.3KJ/kg 和 -6367.0KJ/kg。通过线性插值得到分解气温度为 1048.9K。得到分解气温度后可以计算其它理论参数, 如理论特征速度 948.24m/s。

表 1 列出了分解气温度与压力的关系。计算了解析气压力为 0.1、1、2、5、10 和 20MPa 时的情况。计算结果与文献[6]的数据吻合。可以看出, 随着压力的增加, 分解气温度逐渐增加。对应于分解气压力 2MPa, 由于压力对液体焓值和真实气体的影响, 分解气温度提高 4K, 真实气体温度和特征速度分别为 1052.9K 和 950.05m/s。

已知银网催化床流通面积 17cm², 过氧化氢流量 500g/s, 层数 40, 分解率 0.8, 层数 60, 分解率 1。由式 (24) 计算得到系数 a 和 b 分别为 0.026667 和 -1.6667 $\times 10^{-4}$ 。表 2 列出了银网催化床内分解率、压力和温度与层数关系。计算中, 修正因子 ξ 取 1。气体温度等于液体沸点时, 层

数为 19.87。表 1 中还列出了将催化床截短到 30~55 层时的分解效率。该催化床的计算压降为 0.311MPa, 与试验测量值 0.322MPa 较吻合。

图 1 和图 2 为催化床参数曲线。

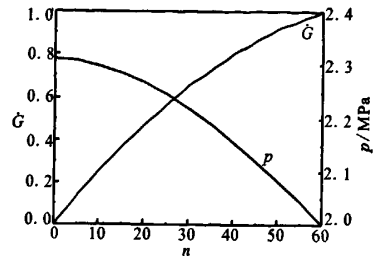


图 1 银网催化床内分解率和压力随层数变化曲线

Fig.1 Decomposition rate and pressure vs number of catalyst screens

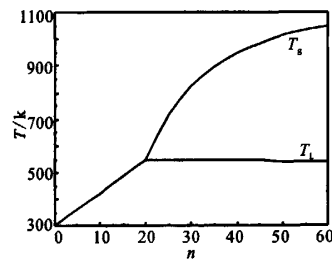


图 2 银网催化床内温度随层数变化曲线

Fig.2 Temperature vs number of catalyst screens

7 结论

本研究中过氧化氢催化分解气只计水蒸气和氧气, 在确保计算精度的前提下大大简化了计算。考虑到真实气体与理想气体的差异, 并计入压力对液体推进剂生成焓的影响, 不仅显著提高了过氧化氢分解温度的计算精度, 而且有助于提高其它推进剂的热力计算精度。

表 1 分解气温度与压力的关系
Tab.1 Decomposition temperature vs pressure

压力 p	MPa	0.1		1		2	
$p_r=p/p_g^*$		5.8789×10^{-3}		5.8789×10^{-2}		0.11758	
温度 T	K	1044	1054	1044	1054	1044	1054
$T_r=T/T_g^*$		2.0834	2.1034	2.0834	2.1034	2.0834	2.1034
$b\times10^4$		2.4452	2.4219	24.486	24.252	49.046	48.574
Z		0.999843	0.999851	0.998447	0.998518	0.996921	0.997063
$(\frac{\Delta Z}{\Delta T})_p \frac{1}{p} \times 10^4$	1/MPa·K	0.07125		0.07103		0.07080	
Δp	MPa	0.1		0.9		1	
$(\frac{\Delta Z}{\Delta T})_p \frac{1}{p} \times 10^4$	1/K	0.007125		0.063927		0.07080	
$-\Delta h_2$	kJ/kg	0.294		2.933		5.855	
ΔT_2	K	0.16		1.63		3.25	
$-\Delta h_1$	kJ/kg	0		0.606		1.280	
ΔT_1	K	0		0.34		0.71	
$\Delta T=\Delta T_1+\Delta T_2$	K	0.2		2.0		4.0	
$T_c=T_g+\Delta T$	K	1049.1		1050.9		1052.9	

压力 p	MPa	5		10		20	
$p_r=p/p_g^*$		0.29395		0.58789		1.1758	
温度 T	K	1044	1054	1044	1054	1044	1054
$T_r=T/T_g^*$		2.0834	2.1034	2.0834	2.1034	2.0834	2.1034
$b\times10^4$		123.16	121.95	248.02	245.49	501.78	496.36
Z		0.992508	0.992859	0.985725	0.986412	0.974435	0.975742
$(\frac{\Delta Z}{\Delta T})_p \frac{1}{p} \times 10^4$	1/MPa·K	0.07014		0.06870		0.06535	
Δp	MPa	3		5		10	
$(\frac{\Delta Z}{\Delta T})_p \frac{1}{p} \times 10^4$	1/K	0.21042		0.3435		0.65350	
$-\Delta h_2$	kJ/kg	14.541		2.933		5.855	
ΔT_2	K	8.08		15.95		30.93	
$-\Delta h_1$	kJ/kg	3.301		6.669		13.405	
ΔT_1	K	1.83		3.70		7.45	
$\Delta T=\Delta T_1+\Delta T_2$	K	9.9		19.7		38.4	
$T_c=T_g+\Delta T$	K	1058.8		1068.6		1087.3	

表 2 银网催化床内分解率、压力和温度与层数关系
Tab.2 Decomposition rate, temperature, and pressure vs number of catalyst screens

层数 n	0	5	10	15	19.87	20	25
分解率 \dot{G}	0	0.1292	0.25000	0.3625	0.4640	0.4667	0.5625
压力 p/MPa	2.311	2.308	2.299	2.286	2.268	2.267	2.245
液体温度 T/K	300	360.0	422.2	485.5	547.5	547.8	548.2
气体温度 T/K	(300)	360.0	422.2	485.5	547.5	548.1	720.9
层数 n	30	35	40	45	50	55	60
分解率 \dot{G}	0.6500	0.7292	0.8000	0.8625	0.9167	0.9625	1
压力 p/MPa	2.219	2.189	2.156	2.120	2.082	2.042	2
液体温度 T/K	546.6	545.8	544.9	544.0	542.9	541.8	(540.6)
气体温度 T/K	825.9	897.2	947.7	985.2	1013.0	1033.6	1048.9
分解效率 η	0.8062	0.8539	0.8944	0.9284	0.9574	0.9811	1

参考文献:

[1] Yaws C L. Chemical Properties Handbook 化合物性质手册 [M]. McGraw-Hill Book Co & 世界图书出版公司, 1999.

[2] Hydrogen Peroxide Handbook [R]. Technical Report AFRPL-TR-67-144, July 1967.

[3] 华自强, 张忠进. 工程热力学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.

[4] 林宗虎, 王树众, 王栋. 气液两相流和沸腾传热[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2003.

[5] 朱自强, 徐汛. 化工热力学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.

[6] Blank R A, Pourpoint T L, Meyer S E. Experiment-al Study of Flow Processes and Performance of a High Pressure Hydrogen Catalyst Bed [R]. AIAA 2007-5469.

[7] 白云峰, 林庆国, 金盛宇. 过氧化氢单元催化分解火箭发动机研究[J]. 火箭推进, 2006, 32(4): 15-20.

[8] 吴志坚. 过氧化氢/醇类绿色双组元推进剂自燃技术研究[J]. 宇航学报, 2006, (3): 130-133+159.

[9] 肖峰, 谭建国, 沈赤兵. 过氧化氢自燃点火器试验研究[J]. 火箭推进, 2006, 32(4): 26-30.

(编辑: 王建喜)