

# 一种HAN基单元推进剂及催化分解性能研究

鲍世国,公绪滨,陈 艺,申连华,方 涛

(北京航天试验技术研究所 航天绿色推进剂研究与应用北京市重点实验室,北京 100074)

**摘 要:**介绍了一种新型高性能HAN基单组元推进剂及其在5 N发动机中的催化分解性能。通过点滴试验和热力学计算考察了新型推进剂的催化分解活性和理论燃烧温度,通过5 N发动机的120 ℃启动、10 s和20 s稳态程序、1 200 s长稳态程序和脉冲程序考察新型推进剂的启动性能、催化分解活性、长稳态工作稳定性以及脉冲工作稳定性,评价了推进剂配方对催化剂的损伤程度。结果表明,新型HAN基单组元推进剂具有较高的催化分解活性和适宜的理论燃烧温度,能够在5 N发动机中于120 ℃预热温度下顺利启动,完成系列稳态和脉冲考核程序,累计工作时间大于2 000 s,燃烧室最高温度不超过1 150 ℃。试后催化床未出现空腔,催化剂颗粒完整,质量损失率小于5%。试验证明了新型HAN基推进剂具有良好的催化分解燃烧性能和与催化剂的匹配性能。

**关键词:**硝酸羟铵;单组元推进剂;5 N发动机;地面热试车;催化分解活性

**中图分类号:**V511-34 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-9374(2018)02-0039-07

## Investigation of a novel HAN-based monopropellant and its catalytic decomposition performance

BAO Shiguo, GONG Xubin, CHEN Yi, SHEN Lianhua, FANG Tao

(Beijing Key Laboratory of Research and Application for Aerospace Green Propellants, Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

**Abstract:** A novel advanced HAN-based monopropellant is introduced and its catalytic decomposition performances tested in 5 N thruster is investigated. The catalytic activity and theoretical combustion temperature of the monopropellant are estimated by droplet test and thermodynamic calculations separately. Several performances, such as starting performance, catalytic decomposition activity, stability of steady state and pulse, are investigated by starting at 120 ℃, and in 10 s and 20 s steady state firings, 1 200 s long steady state firing and multi-pulse firing. The propellant damage to the catalyst is evaluated. The evaluation result indicates that the novel HAN-based monopropellant has high catalytic decomposition activity and suitable theoretical combustion temperature, can start at preheat temperature of 120 ℃, and accomplish series of steady state and pulse firings. The accumulated firing time is longer than 2 000 s. The maximum of combustion temperature is lower than 1 150 ℃. After hot firing test, no cavity is observed in the catalyst bed, the integrated catalyst granules are obtained and the total mass loss rate of catalyst is less than 5%. Thus, excellent catalytic decomposition and combustion performances of the novel HAN-based

收稿日期:2016-11-20;修回日期:2017-01-14

作者简介:鲍世国(1982—),男,博士,高级工程师,研究领域为新型绿色液体推进剂

monopropellant, as well as its compatibility with catalyst were proven in the test.

**Keywords:** hydroxylammonium nitrate; monopropellant; 5 N thruster; ground test; catalytic decomposition activity

## 0 引言

“高能化,绿色化”已经成为卫星系统、运载火箭和载人飞船姿控推进系统等领域用液体推进剂的主要发展方向。肼类单组元推进剂仍然是现有姿控推进系统中使用的主要推进剂,由于其存在毒性高和易燃易爆等安全性问题,需要在使用过程中采取特殊的防护措施,增加了发射成本和使用维护费用。随着我国快响小卫星、新一代运载火箭和飞船返回舱的发展以及推进系统绿色化的迫切需求,急需开展新型绿色单组元推进剂研究。

硝酸羟胺基单组元推进剂是一种新型离子液体推进剂,通常是由硝酸羟胺、燃料和水复配形成的氧燃共存体系,该推进剂具有蒸汽无毒、冰点低、密度高、比冲高等特点,已经成为绿色单组元推进剂的首选品种。NASA 早在 1990 年代就开始研究 HAN 基单组元推进剂,认为它是最有希望满足动力系统简单、安全、可靠、小型、廉价、高性能、环境友好发展需求的液体单组元推进剂。2012 年, NASA 开始“绿色推进剂演示任务(GPIM)”计划,以促进绿色单组元推进剂在卫星系统中的应用。该任务使用代号为 AF-M315E 的 HAN 基绿色单组元推进剂,其密度比冲比无水肼高 50%。同时,该推进剂还具有较低的毒性和较高的操作安全性,能够明显减少推进剂操作复杂性,降低使用维护成本。

硝酸羟胺基单组元推进剂的催化分解与肼类单组元推进剂有本质的区别。肼类推进剂的催化分解是肼在催化剂的作用下发生化学键的断裂,分解成小分子的  $N_2$ ,  $H_2$  和  $NH_3$  的过程,工作过程中催化床温度较低,而硝酸羟胺基推进剂首先是硝酸羟胺在催化剂的作用下催化分解成氧化性产物放出热量,同时,氧化性产物又与燃料进一步发生二次燃烧,提高了推进剂的能量,工作过程中催化床温度高达 1 200  $^{\circ}C$  以上。同时,与肼类化合物相比,硝酸羟胺催化分解活化能更高,通常需要对催化床进行预热才能实现快速稳定催化分解,这就涉及到推进剂配方的启动活性问题。另外,由于硝酸羟胺基

单组元推进剂配方的复杂性,其与分解催化剂之间还存在匹配性的问题,匹配性不佳的推进剂配方会造成试车过程中催化床空腔、催化剂寿命下降和发动机工作稳定性差等系列问题,严重影响发动机的使用。因此,硝酸羟胺基单组元推进剂的稳定催化分解需要从配方启动活性、燃温和推进剂/催化剂匹配性等方面综合考虑。

本文重点介绍一种新型高性能硝酸羟胺基绿色单组元推进剂及其在 5 N 发动机中的催化分解性能。通过点滴试验和热力学计算等方法预估了新型推进剂配方的启动活性和理论燃烧温度。通过 5 N 发动机的 120  $^{\circ}C$  启动评价了推进剂的启动性能、通过 1 200 s 长稳态工况评价了推进剂的燃温和工作稳定性、通过脉冲工况评价了系统的整体寿命。通过本文的研究工作能够对新型硝酸羟胺基单组元推进剂配方性能有初步了解,对后续推进剂配方的优化设计以及较大推力硝酸羟胺基单组元发动机的研制具有指导性作用,有利于我国轨姿控系统的整体无毒化进程。

## 1 仪器和方法

### 1.1 HAN 基单组元推进剂理化性能测试

HAN 基单组元推进剂的密度和黏度采用 Anton paar SVM 3000 型密度黏度测试仪测定;推进剂冰点采用 DSY-021A 型冰点测试仪测定。

### 1.2 HAN 基单组元推进剂热力学性能计算

HAN 基单组元推进剂热力学性能计算原理与肼类单组元推进剂相似。以推进剂配方的初始焓为基础,通过理想气体在催化剂床中的等焓流动模型计算出理论燃烧温度、气体常数和平均分子量,通过理想气体在喷管中的等熵流动模型计算出推进剂的理论比冲和特征排气速度,初步评价推进剂的能量特性。

### 1.3 HAN 基单组元推进剂初始分解活性评价

由于 HAN 基单组元推进剂催化分解活性相对稳定,必须在一个较高的催化床预热温度下才能启动分解。为验证 HAN 基单组元推进剂配方在较低

预热温度下的启动活性,规定催化剂床预热温度为120℃条件下的状态为催化分解的初始状态,通过推进剂点滴试验方法评价HAN基单组元推进剂在催化剂预热到120℃条件下的催化分解活性。

推进剂点滴试验方法是一种评价推进剂配方催化分解活性的简易方法,该方法采用微量进样器对液体推进剂进行精确计量,测量一滴(20 μl)推进剂从接触催化剂开始( $t_1$ )到液滴完全分解( $t_2$ )所需的时间 $\Delta t$ 记为推进剂的启活时间,则:

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

推进剂启活时间不是分解延迟期,更不是建压时间,而是在研制配方过程中考察启动时推进剂分解快慢的一个指标。启活时间越短的推进剂配方其催化分解活性越高。

采用德国 Optrons CR 3 000 × 2 型高速摄影仪对HAN基单组元推进剂液滴催化分解过程进行全程拍摄,拍摄帧数为1 000 帧/秒,分辨率为1 280 × 1 024。通过统计 $t_1$ 到 $t_2$ 之间的照片帧数计算推进剂启活时间 $\Delta t$ 。

$$\Delta t = (N-1) \cdot M$$

式中: $\Delta t$ 为推进剂启活时间,ms; $N$ 为帧数; $M$ 为拍摄时间间隔,ms; $t_1$ 为推进剂液滴开始接触催化剂时间,ms; $t_2$ 为推进剂液滴完全分解时间,ms。

#### 1.4 HAN基单组元推进剂催化分解性能测试

HAN基单组元推进剂配方的催化分解性能采用5 N发动机进行测试。试车过程中,首先将催化剂床预热到120℃,通过10 s稳态程序考察推进剂在120℃条件下的启动性能。随后依次进行10 s稳态、20 s稳态和1 200 s长稳态性能考核,评价推进剂配方的长稳态工作性能。最后,通过由40 ms,60 ms,80 ms,100 ms,200 ms,300 ms,500 ms,800 ms,1 s,1.5 s和2 s等不同宽度的脉冲程序组成的性能程序和2 000个宽度为60 ms的脉冲组成的寿命程序评价推进剂在脉冲条件下的工作性能。

## 2 HAN基单组元推进剂配方设计

针对HAN基单组元推进剂催化分解过程中容易出现的启动预热温度过高和燃温过高问题,从配方设计角度对推进剂进行了优化。

#### 2.1 催化分解活性优化设计

由于HAN基单组元推进剂是由硝酸羟铵和燃

料化合物复配形成的混合物,因此燃料化合物的分解活性和燃烧性能直接影响推进剂的整体催化分解活性。从燃料化合物出发,选用高活性含能离子盐作为推进剂燃料组分与HAN进行复配,通过点滴试验评价其在120℃预热温度下的启动活性,结果如图1所示。

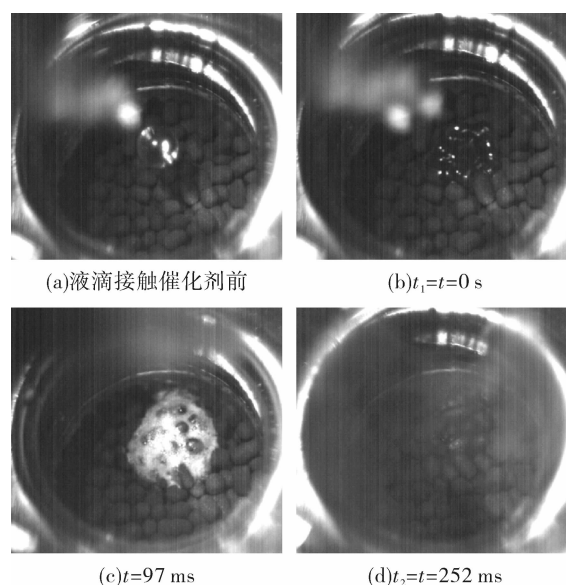


图1 HAN基单组元推进剂点滴试验

Fig. 1 Droplet test of HAN-based monopropellant

从图1中可以看到,推进剂在接触催化剂后即发生剧烈催化分解,产生的大量气体使推进剂以泡沫状浮于催化剂表面,分解结束后催化剂上方漂浮少量烟雾。通过计算得推进剂启活时间 $\Delta t = 252$  ms。而仅以醇类化合物为燃料的“HAN/醇类”推进剂配方在120℃预热温度下的启活时间均大于500 ms(通过点滴试验测定)。可见,选用高活性含能离子盐作为燃料组分能够明显提高推进剂的催化分解活性,降低催化床预热温度。

#### 2.2 推进剂燃温优化设计

由于受到催化剂和发动机材料耐高温性能的限制,工作过程中催化床温度不能过高,否则会导致催化剂失活或发动机损坏。由于发动机工作过程中催化床的热量均来自于推进剂的催化分解燃烧,因此,推进剂自身理论燃温的高低直接决定了催化床温度的高低,需要对推进剂配方的能量特性和热力学性能进行优化设计。通过对推进剂配方

的氧/燃比和水含量进行优化调整,控制推进剂配方组分的能量释放,从而有效调节催化床燃温,避免出现燃温过高现象。具体结果参考表 1 所示的通

过热力学计算得到的新型硝酸羟胺基单组元推进剂配方的能量特性参数。

表 1 新型 HAN 基单组元推进剂配方的能量特性  
Tab. 1 Energy characteristics of novel HAN-based monopropellant

热力学参数	真空理论比冲/s	理论燃温/℃	特征排气速度/(m·s <sup>-1</sup> )	气体常数	产物平均分子量/(g·mol <sup>-1</sup> )
计算值	226	1 350	2 095	0.38	22

推进剂配方的理化性能测试结果见表 2。

表 2 新型 HAN 基单组元推进剂基本理化性能  
Tab. 2 Basic physical and chemical properties of novel HAN-based monopropellant

性质	密度/ (g·cm <sup>-3</sup> ), 20℃	黏度/ (mPa·s), 20℃	冰点/ ℃
测量值	1.31	4.93	≤ -20

可见,新型 HAN 基单组元推进剂的真空理论比冲为 226 s,与无水肼单组元推进剂相当,推进剂密度为 1.31 g/cm<sup>-3</sup>,明显高于无水肼,具有较高的密度比冲,并且其理论燃温为 1 350℃,符合催化剂和发动机材料的极限耐受温度要求,因此,是一种性能优良的绿色单组元推进剂。

3 5 N 发动机催化分解性能测试

使用新型 HAN 基单组元推进剂配方进行了 5 N 发动机催化分解性能测试,综合考察推进剂配方的催化分解燃烧性能。首先,发动机在预热温度为 120℃ 条件下稳态启动,出现瞬间喷雾现象后迅速建压,催化床温度迅速升高,随后催化分解过程逐渐趋于稳定,前床温度最高达到 350℃ 左右,后床温度最高达到 550℃ 左右,启动过程中无压力峰。稳态启动程序的流量和压力曲线如图 2 所示。

发动机启动后通过多组 10 s 稳态预调程序对其室压和流量等参数进行调整,最终流量调整为 3.35 g/s,室压调整为 1.15 MPa。代表性预调程序的流量和压力曲线如图 3 所示。

对发动机工作参数进行调整后,通过连续三组 20 s 稳态程序测试发动机的燃温,进而评价推进剂

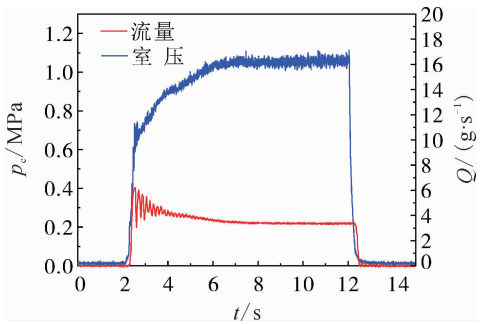


图 2 稳态启动过程压力和流量曲线

Fig. 2 Pressure and flow rate curves obtained in steady state starting

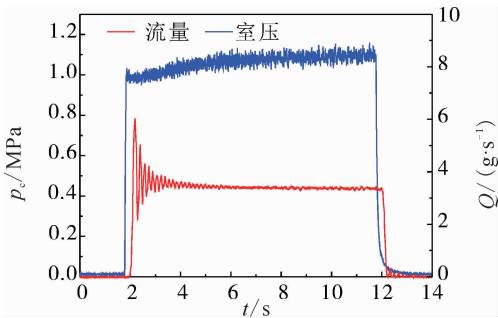


图 3 10 s 稳态程序压力和流量曲线

Fig. 3 Pressure and flow rate curves obtained in 10 s steady state firing

配方的燃温调节效果。其流量、压力、温度曲线如图 4 所示。

从图 4 中可以看到,经过三组连续 20 s 稳态程序后,发动机后床温度最高达到约 1 080℃,前床温度最高达到约 960℃,均低于催化剂和发动机材料的极限耐受温度,不会因为燃温过高产生催化剂烧结或发动机烧坏等问题。连续三组 20 s 稳态启动瞬间都有压力峰,表明启动瞬间催化床中有少量推进剂积存。

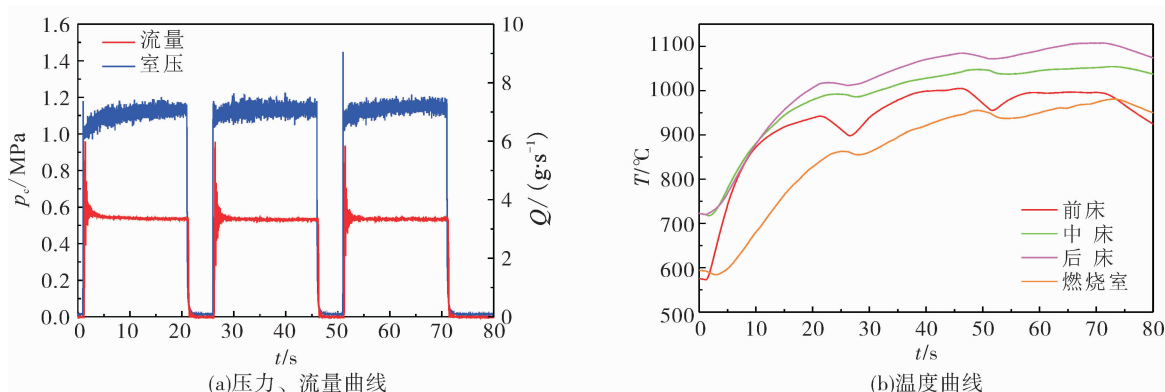


图4 连续20 s稳态程序压力、流量和温度曲线

Fig. 4 Pressure, flow rate and temperature curves obtained in continuous 20 s steady state firings

通过三组连续20 s稳态程序评价后,证明了推进剂配方具有适宜的燃温,具备进行1 200 s长稳态

寿命程序考核的条件,考核结果如图5所示。

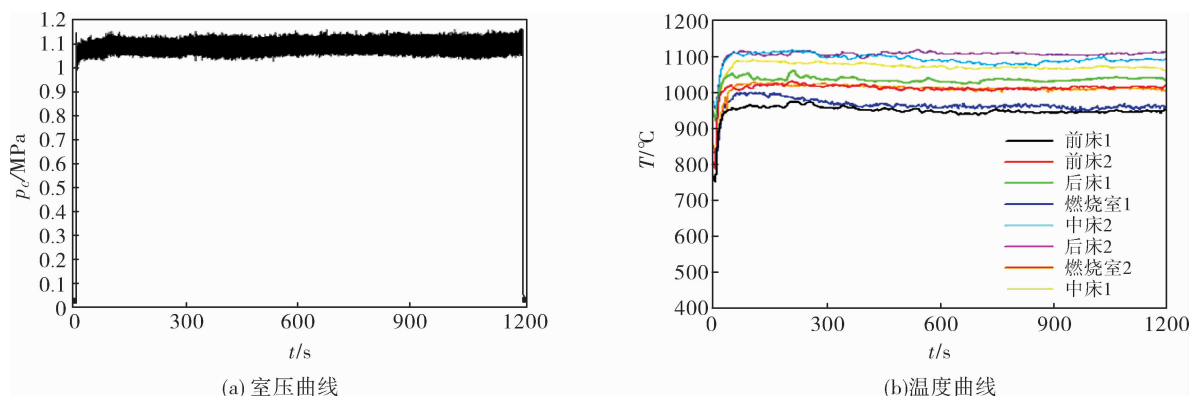


图5 1 200 s长稳态程序压力和温度曲线

Fig. 5 Pressure and temperature curves obtained in 1 200 s long steady state firing

从考核结果中可以看出,发动机能够顺利完成1 200 s长稳态工况考核,过程中室压和流量基本平稳,室压粗糙度小于5%,前床最高温度约1 020 ℃,后床最高温度约1 110 ℃,证明了新型HAN基推进剂配方具有优良的长稳态工作寿命和适宜的分解燃烧温度。

针对HAN基推进剂配方的脉冲工作性能,分别通过性能程序和寿命程序考核其不同长度脉冲条件下的综合性能和重复多脉冲条件下的综合性能。其中,性能程序考核结果如图6所示。

可见,发动机能够顺利完成性能程序试车考核,表现出了较好的脉冲工作性能,但在短脉冲工作过程中脉冲重复性较差,如图6(b)所示,在宽脉冲工作过程中虽然重复性有所改善,但也存在

压力峰,如图6(d)所示。这可能是由于现有推进剂配方的催化分解活性还不足以获得完美的脉冲工作曲线,仍需要在提高脉冲一致性方面进行改善。

2 000组脉冲寿命程序考核结果如图7所示。从图7中可以看到,发动机能够顺利完成2 000组脉冲,脉冲之间高度虽然不一致,但差别不大。工作过程中催化床温度平稳,最高温度不超过1 100 ℃。

至此,完成了新型HAN基单元推进剂5 N发动机多工况的全部试车程序考核,系统正常关机。

试车结束后,催化床并未出现空腔,催化剂颗粒完整,表面无沉积物,质量损失小于5%,表明新型HAN基推进剂配方对催化剂的损伤较小。5 N试车考核后的催化剂状态如图8所示。

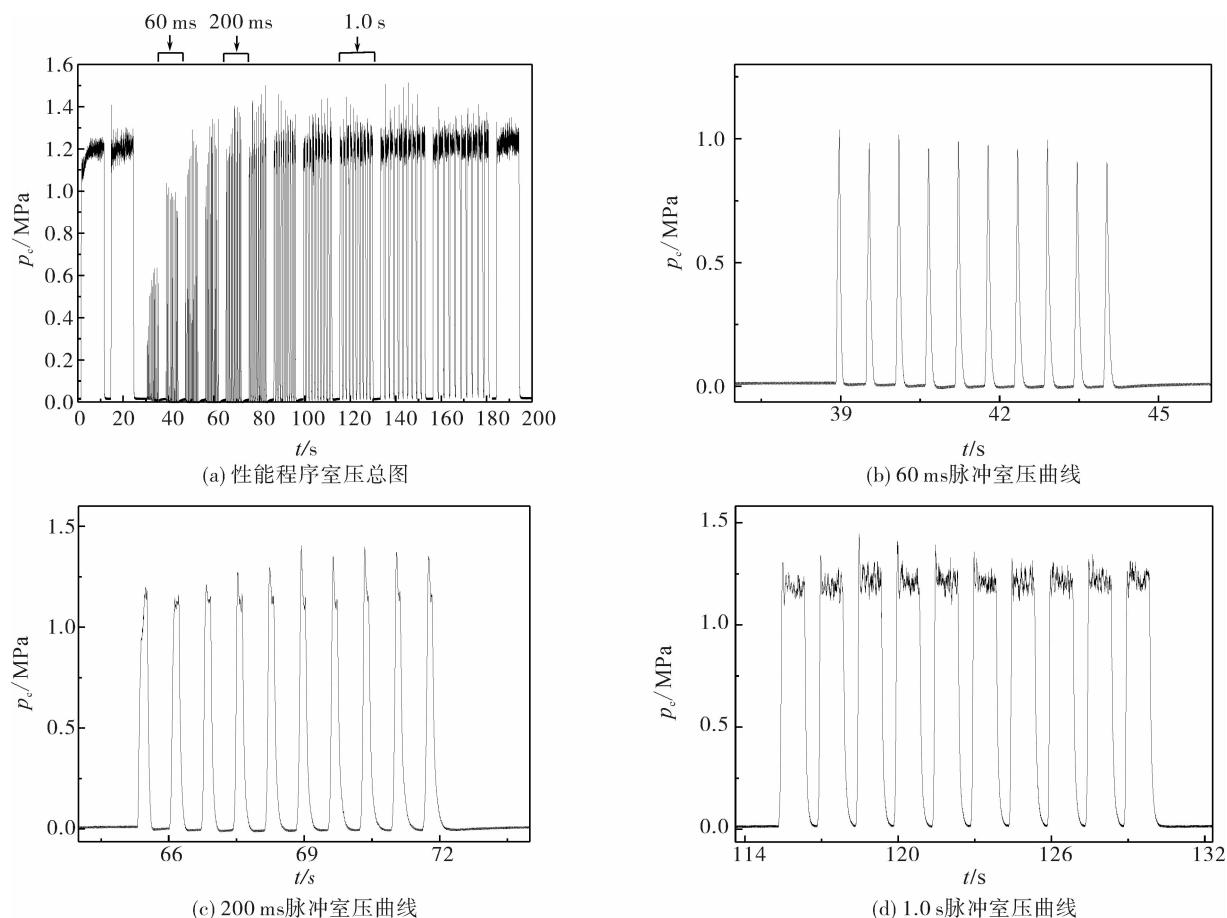


图 6 性能程序室压曲线

Fig. 6 Curves of chamber pressure in performance firing

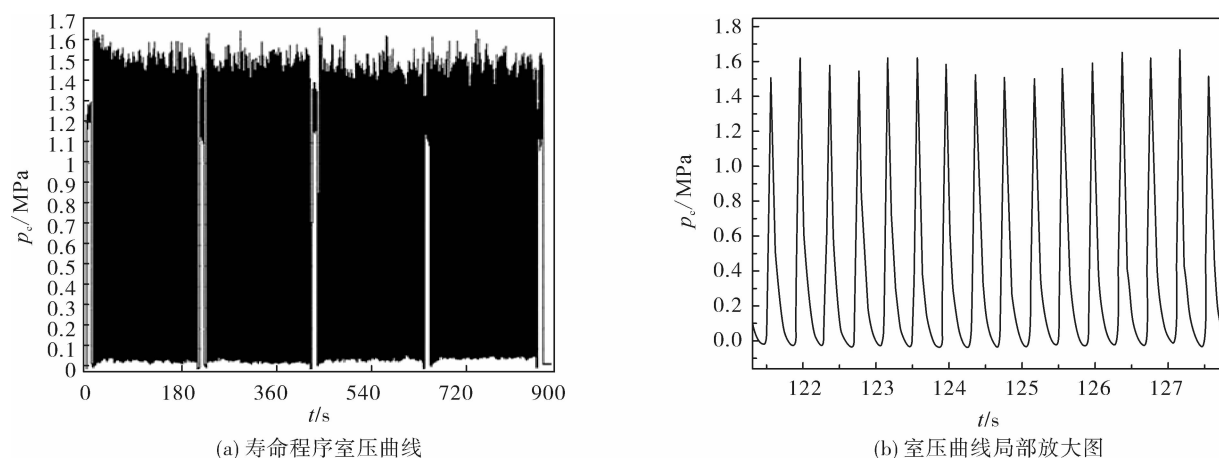


图 7 脉冲寿命程序室压曲线

Fig. 7 Pressure curves obtained in multi-pulse and life firing

综上所述,发动机 120 ℃ 启动过程中,能够实现稳态条件下的顺利启动,表明 HAN 基推进剂配方在 120 ℃ 预热温度下具有较高的催化分解活性。后续

10 s 稳态和连续 20 s 稳态程序室压基本平稳,前床最高温度约 960 ℃,后床最高温度约 1 080 ℃,证明了新型 HAN 基单组元推进剂配方具有优良的催化



图8 5 N试车结束后的催化剂

Fig. 8 Catalyst after hot firing of 5N thruster

分解燃烧性能和适宜的燃温。然而,稳态程序室压爬坡过程明显,起始瞬间有明显压力峰,也进一步验证了该推进剂配方在催化分解活性上的不足。1 200 s长稳态工况考核中,室压平稳,粗糙度小于6%,表现出了较好的催化分解稳定性。考核过程中催化剂床温度适当,前床基本稳定在1 020℃左右,后床基本稳定在1 110℃左右,验证了推进剂配方在燃温控制方面的合理性。最终的性能程序和寿命程序热试中,发动机完成了2 000个脉冲程序的考核,证明了推进剂配方具有较好的脉冲性能,但在脉冲一致性方面仍存在不足。

## 4 结 论

通过配方设计和性能评价获得了新型HAN基绿色单组元推进剂配方。通过5 N发动机的多工况热试,考察了新型HAN基推进剂配方的启动性能、10 s和20 s稳态工作性能、长稳态工作可靠性以及脉冲工作性能,评价了推进剂配方对催化剂的损伤程度,得到如下结论:

1) 获得了在120℃预热温度下具有较高催化分解活性、燃温适宜的新型HAN基绿色单组元推进剂配方,其密度 $1.31\text{ g/cm}^3$ ,理论比冲226 s,理论燃温1 350℃,120℃启活时间约252 ms。

2) 5 N发动机能够在120℃预热温度下顺利启动,完成系列稳态程序、1 200 s长稳态寿命程序、性能程序以及2 000个脉冲寿命程序,累计工作时间大于2 000 s,燃烧室最高温度不超过1 150℃。

3) 试车后催化剂床未出现空腔,催化剂颗粒完整,表面沉积物少,未出现破碎现象,损失率小于5%,表现出了新型HAN基推进剂与催化剂优良的匹配性能。

目前研制的新型HAN基单组元推进剂配方虽然能够实现5 N发动机的多工况稳定工作,但在催化分解活性方面仍略显不足。HAN基单组元推进剂催化分解燃烧过程的复杂性决定了今后仍需要在配方设计、催化剂和发动机等领域持续开展研究工作,为我国小卫星系统、运载火箭、飞机应急动力系统和货运飞船等空间飞行器的动力系统无毒化提供技术支撑,推动我国轨姿控推进系统的无毒化进程。

## 参考文献:

- [1] SACKHEIM R L, MASSE R K. Green propulsion advancement: challenging the maturity of monopropellant hydrazine [J]. Journal of propulsion and power, 2014, 30 (2): 265-276.
- [2] JANKOVSKY R S. HAN-based monopropellant assessment for spacecraft: AIAA 96-2863 [R]. USA: AIAA, 1996.
- [3] CHANG Y P, KUO K K. Assessment of combustion characteristics and mechanism of a HAN-based liquid monopropellant: AIAA 2001-3272 [R]. USA: AIAA, 2001.
- [4] IIZUKA T, SHINDO T, WADA A. et al. Basic characteristics of discharge plasma ignition system for 1N-class RCS thruster with green monopropellant: AIAA 2014-3885 [R]. USA: AIAA, 2014.
- [5] KATSUMI T, INOUE T, NAKATSUKA J, et al. HAN-based green propellant, application, and its combustion mechanism [J]. Combustion, explosion, and shock waves, 2012, 48 (5): 536-543.
- [6] KAKAMI A, IDETA K, ISHIBASHI T. et al. One newton thruster by plasma-assisted combustion of HAN-based monopropellant: AIAA 2012-3756 [R]. USA: AIAA, 2012.
- [7] SPORES R A, FRATE D T, JOHNSON W L. et al. Green propellant infusion mission program overview: AIAA 2013-3847 [R]. USA: AIAA, 2013.
- [8] MCLEAN C H. Green propellant infusion mission (GPIM), Advancing the state of propulsion system safety and performance: AIAA 2016-0183 [R]. USA: AIAA, 2016.

(上接第 45 页)

- [9] SPORES R A, MASSE R, KIMBREL S. GPIM AF-M315E propulsion system; AIAA 2013-3849 [R]. USA: AIAA, 2013.
- [10] MCLEAN C H, DEININGER W D, MAROTTA B M. et al. Green propellant infusion mission program overview, status, and flight operations; AIAA 2015-3751 [R]. USA: AIAA, 2015.
- [11] MASSE R K, OVERLY J A, ALLEN M Y. et al. A new state-of-the-art in AF-M315E thruster technologies; AIAA 2012-4335 [R]. USA: AIAA, 2012.
- [12] 周汉申. 单组元液体火箭发动机设计与研究[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2009.

(编辑: 陈红霞)