

低温推进剂致密化技术的发展综述

张春伟, 柴栋栋, 马军强, 陈 静, 李山峰
(北京航天试验技术研究所, 北京 100074)

摘要 采用深度过冷等方式对低温推进剂进行致密化, 可显著改善其热力学性能, 包括密度提升、气液饱和压力降低和显冷量增加等, 对减小箭体尺寸和增强低温推进剂应用便利性具有重要促进作用。选取液态甲烷、液氧和液氢 3 种典型低温推进剂作为研究对象, 首先对深度过冷前后的低温推进剂物性参数进行对比, 深入了解致密化产生的有益效果; 随后, 广泛综述低温推进剂致密化的国内外发展和应用现状, 对其技术特征进行归纳和总结; 最后, 提出适合我国国情的低温推进剂致密化发展建议, 包括开展低温推进剂组合同步致密化、研发高性能真空压缩机以及设计新型加注流程等, 以期为我国低温推进剂致密化技术未来发展提供理论参考。

关键词 低温推进剂; 致密化; 液态甲烷; 液氧; 液氢

中图分类号 V511⁺.6 文献标识码 A 文章编号 1672-9374(2023)03-0001-14

Review on development of cryogenic propellant densification technology

ZHANG Chunwei, CHAI Dongdong, MA Junqiang, CHEN Jing, LI Shanfeng
(Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract Densification by means of deep supercooling can significantly improve the thermodynamic properties of cryogenic propellants, including increased density, reduced gas-liquid saturation pressure, and increased sensible cooling capacity, which has an important role in reducing the rocket size and enhancing the application convenience of cryogenic propellants. In this paper, three typical cryogenic propellants, liquid methane, liquid oxygen and liquid hydrogen, were selected as the research objects. Firstly, the physical parameters of the cryogenic propellants before and after deep subcooling were compared to gain an in-depth understanding of the beneficial effects of densification. Then, the development and application status of cryogenic propellant densification at home and abroad were reviewed, and its technical characteristics were summarized. Finally, some suggestions for the development of cryogenic propellant densification suitable for China's national conditions were put forward, including the simultaneous densification of cryogenic propellant combination, the development of high-performance vacuum compressors and the design of new filling process processes, etc. The results can provide theoretical reference for the future development of cryogenic propellant densification technology.

Key words cryogenic propellant; densification; liquid methane; liquid oxygen; liquid hydrogen

收稿日期:2022-10-18;修回日期:2022-11-16

基金项目:国家重点研发计划

作者简介:张春伟(1992—),男,博士,工程师,研究领域为低温推进剂热管理、致密化及地外制备。

0 引言

低温推进剂主要包括液态甲烷、液氧和液氢等,具有比冲高且无污染等优势,三者的标准沸点温度分别为 111.55 K、90.18 K 和 20.37 K。然而,低温推进剂在使用时多处于常压饱和态,其突出缺点是单位体积密度和显冷量较小,导致运载火箭推进剂贮箱体积较大且汽化损失明显,两者综合影响下会削弱高比冲带来的优势。因此,当前使用低温推进剂的运载火箭性能仍有较大的提升空间。

若通过换热或减压等手段,使常规液态甲烷、液氧和液氢温度进一步降低,生成高密度液体,甚至部分产生固化,形成浆体,将获得具有更高密度及更大热容的致密化低温推进剂^[1],可显著提升加注量,减小运载火箭的箭体尺寸和结构质量^[2],延长存储时间^[3-4]。例如,液氢从标准沸点(20.37 K)过冷至三相点温度(13.96 K)后,密度会增加 8.8%,单位体积显冷量将会增加 20%,若从三相点状态继续降温,直到出现 60%的固氢(浆氢),密度将增加 16.8%,单位体积显冷量增加 34%。因此,低温推进剂致密化是提升火箭运载能力的重要途径。

目前,俄罗斯和美国的部分运载火箭已成功采用致密化技术提升低温推进剂的性能。我国的相关研究刚刚起步,部分低温推进剂仅能实现实验室级别的致密化,与国外先进水平存在较大差距。鉴于此,本文将以液态甲烷、液氧和液氢等低温推进剂致密化的国内外研究现状为切入点,深入分析不同致密化技术发展特征,提出可促进低温推进剂大规模致密化发展的合理建议,为我国相关技术的后续发展提供理论参考。

1 低温推进剂特性及致密化基础方法

1.1 基础热物性

虽然在常压下的沸点温度均较低,但不同低温推进剂整体依然呈现出不同的特性。液态甲烷比热容高且没有热分解问题,是良好的冷却剂^[5]。液氧是一种淡蓝色、无味、无毒且透明的强氧化剂,在空气中的浓度达到一定比例时可促进燃烧。液氢是一种无色、无味且透明的液体,黏度极低,可将空气中的水分凝结而产生蒸气云,同时由于绝缘性高,会由于摩擦或分离而产生很高的静电位,极易

发生爆炸。深度过冷是实现低温推进剂致密化目标最直接的方式,3种低温推进剂过冷后的密度会显著提升,而饱和压力则会大幅下降,如图1所示,因而可有效减小箭上储箱尺寸和降低推进剂进入发动机压力。此外,过冷后的显冷量也会显著增加,由于其呈现非线性特征,此处不再赘述。

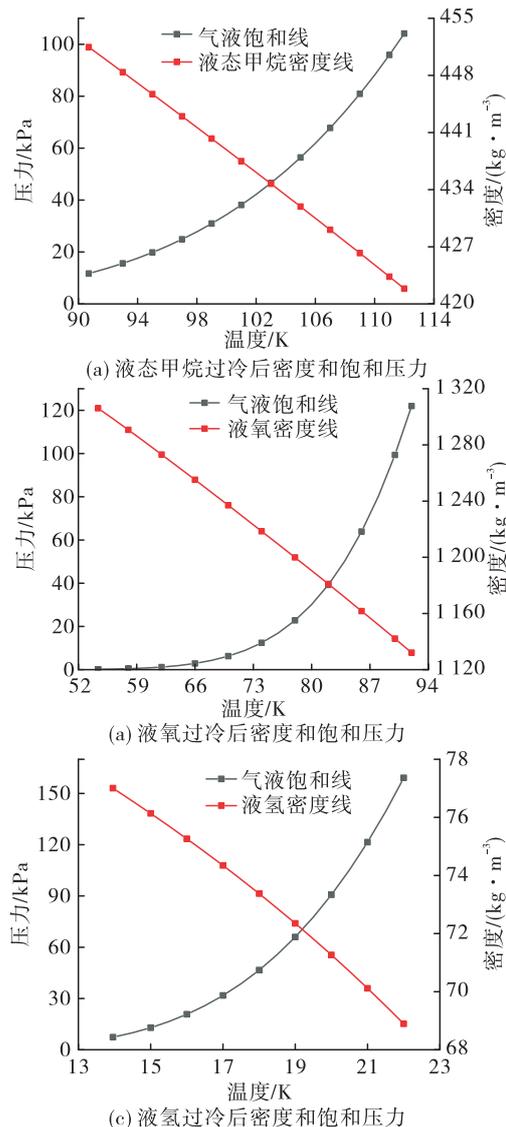


图1 液态甲烷、液氧和液氢过冷后的密度和饱和压力变化

Fig. 1 Density and saturation pressure changes of liquid methane, liquid oxygen, and liquid hydrogen after subcooling

3种典型低温推进剂自标准沸点过冷至三相点状态时的主要物性参数对比如表1所示。由表1可知,对于液态甲烷推进剂,其三相点温度 90.69 K 仍高于液氮介质的标准沸点,因此采用液氮介质换热

即可实现致密化效果;对于液氧推进剂,由于其温度和饱和压力下降幅度较大,难以通过单一的减压冷却实现深度过冷,需设计组合式过冷方法^[6];对

于液氢推进剂,由于三相点温度较低,过冷态容易被破坏,所以液氢的致密化主要包括浆体化和胶体化两种方式。

表 1 3 种低温推进剂过冷后的主要物性参数对比

Tab. 1 Comparison of main physical parameters of three cryogenic propellants after supercooling

类别	温度/K			压力/kPa			密度		
	常压	三相点	减小值	常压	三相点	减小值	常压/ (kg·m ⁻³)	三相点/ (kg·m ⁻³)	增加率/%
甲烷	111.670	90.69	20.980		11.705	89.620	422.36	451.47	6.89
液氧	90.188	54.40	35.788	101.325	0.148	101.177	1 141.20	1 305.90	14.43
液氢	20.369	13.96	6.409		7.358	93.967	70.85	77.01	8.69

1.2 致密化基础方法

由于液态甲烷和液氧仅进行深度过冷即可获得理想效果,所以浆态化和胶体化方法仅针对液氢。虽然各国研究机构已提出了多种形式的低温推进剂致密化系统,但系统对应的运行原理基本相同。因此,本节将对低温推进剂致密化的基础方法进行简要介绍。

深度过冷方法可分为氦气鼓泡过冷、低温介质换热过冷和抽空减压过冷^[7]。氦气鼓泡过冷利用低温推进剂向氦气泡内部扩散时的吸热现象进行降温,具有操作简单和过冷速度快等优势,但需要消耗大量氦气,投资成本较高,当前仅用于实验室研究^[8-9]。低温介质换热过冷通过特定的低温介质直接对低温推进剂进行过冷,然而,由于安全性及应用环境局限,可实际选用的低温介质通常只有液氮或液氢。抽空减压过冷通过降低气液饱和温度,从而使低温推进剂自发汽化吸热降温,具有设备简单和投资少等优势,但对抽空系统的性能要求较高。

浆态化方法可分为冻结-融化法、喷淋法、螺旋

推进法和直接冷却法^[10]。冻结-融化法是采用减压冷却获得固态低温推进剂,随后通过搅拌等方式使固液两相混合获取浆氢,该方法易于实现,但得到的固体颗粒形状不规则。喷淋法基本原理为 J-T 效应,过冷后的低温推进剂经过节流形成固体颗粒,随后与液相混合形成浆氢^[11]。螺旋推进法使用螺旋形削刀将内壁上凝结的低温推进剂固体层刮削成为粉末,该方法可以连续生产,固体颗粒尺寸相对均匀,但同时也存在换热效率低和螺旋装置堵塞等问题^[12]。直接冷却法则是将温度较低的液氮^[13]或氦气^[14]通过管路输送到液氢中,经过液氮或氦气冷却后在供应管的前端以管状的方式产生固氢,由于需要消耗氦资源,导致其运行成本较高,若能配置氦纯化和液化系统,则可在未来的浆氢大规模制备中得到推广应用^[15]。此外,还有学者提出了基于磁制冷^[16]的浆氢制备方法,但应用局限性较强。采用上述 4 种方法制备浆氢时的对比情况如表 2 所示。

表 2 4 种浆氢制备方法对比

Tab. 2 Comparison of four slurry hydrogen preparation methods

制备方法	颗粒直径/mm	固氢含量/%	操作方法	冷却方法	特征
冻结-融化法	0.5~0.7	65~85	间歇式	减压制冷	结构简单、液氢消耗量大
螺旋推进法	0.1~0.4	65~95	间歇式/连续式	低温介质换热	换热效率低、螺旋装置堵塞
喷淋法	0.3~0.6	-	连续式	J-T 效应	喷嘴易堵塞、实际应用少
直接冷却法	0.2~0.5	55~70	间歇式	氦冷却	经济性差、应用潜力大

胶体化方法则包括液氢流动法和液氢静止法^[17]。液氢流动法是将凝胶剂加入流动中的液氢中,进而获得胶氢,而液氢静止法则是通过引射系统将凝胶剂加注到静止液氢中。相对而言,液氢静止法适合规模化,同时所需的凝胶剂量仅为液氢流动法的一半,在实际应用中具有较大的优势。

2 液态甲烷推进剂致密化技术

随着可重复使用火箭概念^[18-19]的兴起,使用液氧/甲烷推进剂组合的火箭发动机得到了越来越多的关注^[20]。相较于煤油,甲烷具有更高的真空比冲、优良的再生冷却和膜冷却性能,且燃烧几乎不

存在积碳^[21]。因此,在商业航天快速发展的大背景下,液态甲烷致密化技术具有广阔的应用前景。

2.1 液态甲烷致密化研究现状

甲烷致密化的难度小于液氧和液氢,但在多种因素的综合影响下,相关研究较少。2010年,美国NASA格伦研究中心提出了23种用于“牵牛星”月球着陆器的致密化方案,将液态甲烷过冷至93 K,以实现在月球表面停留210天期间推进剂贮箱的压力控制和蒸发量控制,致密化方案的综合性能评分如表3所示^[22]。值得注意的是,虽然致密化方案形式多样,但基本原理仍属于前述介绍的基础方法范畴,其差异性主要源自工质、流程和设备等。

表3 牵牛星号的23种液态甲烷致密化方案综合性能评分

Tab. 3 Comprehensive performance scoring of 23 liquid methane densification schemes for Altair

序号	方案	安全性	飞行影响	地面影响	致密化能力	成熟度	可行性
1	氢气鼓泡	7.80	6.80	4.20	6.00	6.50	6.00
2	氢气鼓泡	5.40	8.60	7.80	7.20	3.00	6.00
3	管路式 TVS	5.60	7.90	5.80	6.60	4.00	6.50
4	紧凑式 LH ₂ 换热	5.30	7.80	5.20	6.80	4.50	6.75
5	紧凑式 LAr 换热	7.70	7.80	5.20	7.40	4.50	6.00
6	真空孔换热	6.50	6.90	7.80	6.20	4.00	6.75
7	浆态甲烷	5.80	7.90	7.60	8.10	6.00	7.63
8	顺流换热	7.40	8.10	5.00	7.50	7.50	6.75
9	X-33 项目流程-LCH ₄	6.50	7.80	8.40	7.40	7.00	8.00
10	X-33 项目流程-R13	4.00	7.80	3.00	4.60	4.00	6.75
11	X-33 项目流程-R14	4.00	7.80	5.60	6.80	5.00	6.75
12	直接式 TVS	6.10	7.20	8.40	7.80	7.50	7.00
13	外置原位冷却	7.50	7.40	5.80	6.80	7.00	6.75
14	LN ₂ 池沸腾换热	7.10	7.80	5.80	6.90	4.50	6.75
15	LH ₂ 池沸腾换热	5.20	7.70	7.00	6.90	4.50	6.13
16	LAr 池沸腾换热	7.00	7.80	5.30	6.80	4.50	7.00
17	盘管原位冷却	7.20	7.20	6.40	7.50	5.50	7.06
18	接触式热沉	7.20	6.80	5.50	6.20	5.50	5.50
19	再生式氢换热	4.00	6.00	4.00	4.33	3.50	3.67
20	闭式制冷循环-N ₂	5.75	7.25	4.25	7.00	4.00	6.33
21	闭式制冷循环-Ar	5.50	7.50	4.50	7.00	4.00	6.00
22	闭式制冷循环-CH ₄	5.00	7.25	4.00	6.75	4.00	5.33
23	低温冷机	8.50	7.00	9.00	6.50	4.50	5.50

对表 3 中的“X-33 项目流程-LCH₄”和“低温冷机”方案进行深入分析,对应的甲烷致密化流程如图 2 所示。“X-33 项目流程-LCH₄”方案采用多级离心式压缩机抽空甲烷蒸气,使液态甲烷浴内部的状态达到 91.2 K, 12.41 kPa, 随后将加注回路内的液态甲烷冷却到 92.5 K。“低温冷机”方案对冷机功率要求较高, Cryomech AL-600 低温制冷机可在 80 K 时提供 600 W 的冷却功率,“低温冷机”方案虽然较为简单,但在效率和经济性的综合约束下,仅在地外应用时具备一定的可行性。

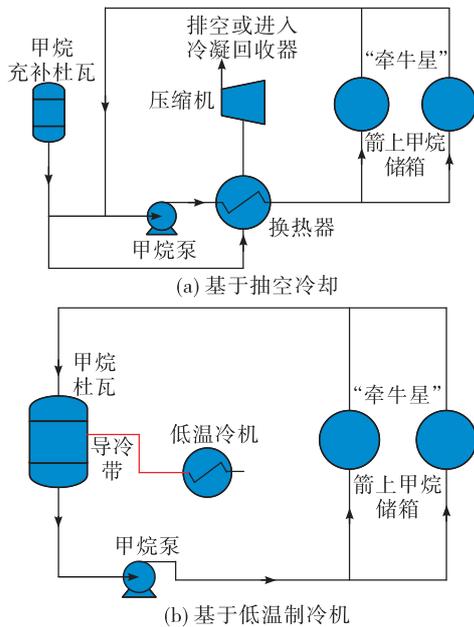
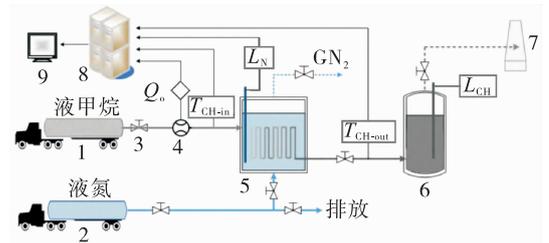


图 2 基于抽空冷却和低温制冷机的牵牛星号液态甲烷致密化流程

Fig. 2 Liquid methane densification process based on evacuation cooling and cryocooler for Altair

近期,国内科研结构也开展了甲烷致密化研究。由于甲烷标准沸点为 111.55 K,而液氮的标准沸点为 77.35 K,因此采用液氮介质换热方式即可完成液态甲烷的致密化。2020 年,北京特种工程设计院设计了基于液氮冷源的甲烷过冷加注系统,为了防止液氮造成液态甲烷凝固,提出 2 种不同控制策略,结果表明:背压控制比液位控制具有更高的可靠性^[23]。2022 年,西安交通大学基于列管式液氮浴式换热器以及在线过冷的流程搭建了中等规模的甲烷过冷实验系统,如图 3 所示,结果表明:当流量约为 0.8 L/s 时,液态甲烷温度可由 116 K 左右降低至 96 K^[24]。



1-液甲烷槽车;2-液氮槽车;3-低温阀;4-流量计;5-常压液氮换热器;6-液甲烷受注箱;7-高空安全排放设备;8-数据采集设备;9-计算机。

(a) 液甲烷过冷流程



(b) 实物装置

图 3 西安交通大学设计的液态甲烷过冷流程和实物装置

Fig. 3 Liquid methane subcooling process and physical device designed by Xi'an Jiaotong University

2.2 液态甲烷致密化的未来应用

在未来载人火星探测任务中,推进剂的质量将占据整个航天器质量的绝大部分。例如,在返回阶段,上升飞行器中推进剂质量约占 75%~80%,为数十吨量级。若将这些推进剂全部从地球运输至火星,整个任务的成本将十分昂贵。因此,迫切需要发展火星原位资源利用技术,降低火星探测的难度。火星原位资源利用是指利用火星的大气中的 CO₂ 在火星上原地制备甲烷推进剂,是实现地外载人探测和未来太空移民等地外活动的关键技术手段^[25]。在火星表面的甲烷推进剂制备完成后,若通过深度过冷对其进行致密化,可进一步减少返回式航天器的体积与质量,降低火星任务成本和风险,为火星取样返回任务和载人探测任务提供有利保障。

总之,甲烷致密化应注意以下两点:一是需根据具体的应用工况选择致密化方法,例如,在地面可选用前述的液氮内置或外置式结构,在地外则可以选择基于低温冷机的过冷方式;二是应将甲烷致密化耦合进技术难度较高的液氧致密化流程,不仅可以大幅提升整体经济性,还便于后续的加注和使用。

3 液氧推进剂致密化技术

作为最常用的氧化剂,液氧自 90.188 K 过冷至 54.4 K,密度可提升 14.43%,饱和压力降低 101.177 kPa,在 3 种低温推进剂中综合性能提升幅度最大。因此,液氧致密化是当前国内外研究和应用较多的方向。此外,根据操作方式的差异,液氧过冷流程可分为预先过冷与实时加注过冷两种形式,需根据过冷装置特征进行选取^[26]。

3.1 俄罗斯液氧过冷研究现状

联盟号运载火箭加注的致密化液氧温度低至 70 K,加注系统采用两级引射器对卧式贮罐气腔抽空减压,贮罐内的液氧温度随之降低。能源-暴风雪号是苏联第一个采用致密化液氢/液氧推进剂组合的航天器,地面加注系统通过压缩空气引射液氢过冷器中的氢气,将过冷器中液氢温度降至 14.5 K,再与流经过冷器的液氢进行换热,从而使加注的液氢温度降至 17 K,而引射排出的低温氢气则作为冷源,与流经液氧过冷器的液氧进行换热,从而使加注的液氧温度降至 57 K,为提升安全性,采用工作压力为 15 MPa 的氦作为中间热媒,系统结构如图 4 所示^[27]。

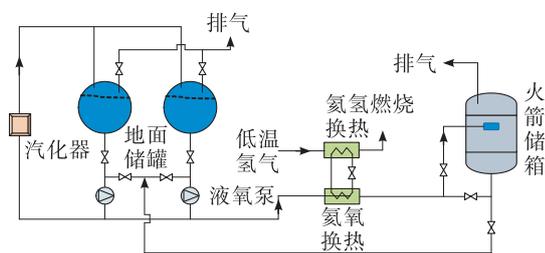


图 4 俄罗斯暴风雪号航天器的液氧过冷流程

Fig. 4 Liquid oxygen supercooling process of the Russian Bliznard spacecraft

3.2 美国液氧过冷研究现状

NASA 格伦研究中心设计了系统级的两级组合过冷流程,即由液氧泵驱动的液氧首先与一级换热器内标准沸点液氮换热,再与二级换热器内的过冷液氮深度冷却,如图 5 所示。其中,二级换热器与三级氮气压缩机联合运行,气枕压力可调范围为 17.24 ~ 68.95 kPa,进而调控内部的过冷液氮温度。测试结果为:过冷液氧在流量为 12.27 L/s 时,液氧

出口温度为 66.67 K,密度提升约 10%^[28]。2000 年 12 月,液氧致密化装置在 S40 试验区完成设计、建造和测试,如图 6 所示。

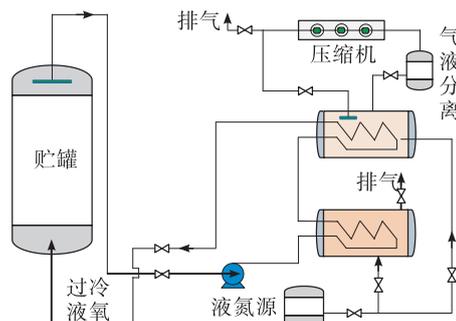
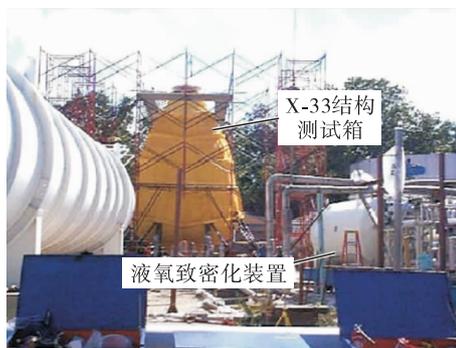


图 5 NASA 格伦研究中心设计的液氧过冷流程

Fig. 5 Liquid oxygen subcooling process designed by NASA Glenn Research Center



(a) 液氧过冷流程论证装置



(b) 液氧过冷贮箱的测试装置

图 6 NASA 格伦研究中心设计的液氧过冷实物装置

Fig. 6 Liquid oxygen subcooling device designed by NASA Glenn Research Center

波音公司在不采用多级压缩机的情况下进行了液氧致密化研究,以液氢作为整个系统的核心冷源,可以将过冷器中的液氮介质温度控制在 64.4 ~ 65.6 K 范围,液氧流经过冷器并被过冷液氮冷却至 66 K。由于液氢在液氮温度下会迅速汽化,所以过

冷器内部处于正压状态,不存在空气污染等问题,而蒸发的氢气从试验系统中排出并与少量氮气一起燃烧处理,该技术方案流程如图 7 所示。

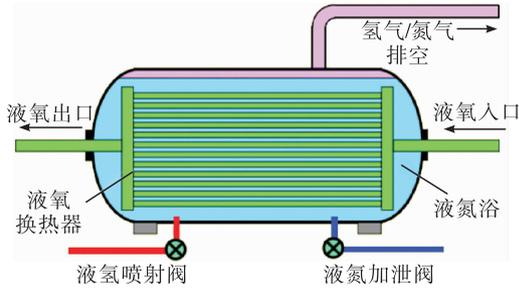


图 7 波音公司提出的液氧过冷流程

Fig.7 Liquid oxygen subcooling process proposed by Boeing

SpaceX 公司的猎鹰 9 火箭首次使用了致密化的液氧和航天煤油组合^[29],如图 8 所示。首先对液氮进行抽空冷却,使其温度降至三相点温度 63.2 K,待加注的液氧随后与过冷液氮换热,使其出口温度控制在 66 K 左右。同时,RP-1 火箭煤油的过冷加注温度约为 266 K,此时其密度约提高了 2.5%~4%。通过此项技术,猎鹰 9 火箭在不改变火箭外形尺寸的前提下使得其运载能力提升 10%以上。

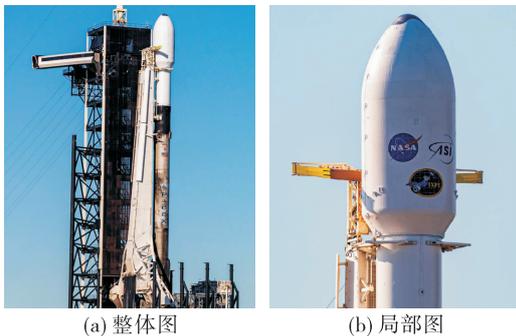


图 8 SpaceX 公司的猎鹰 9 火箭

Fig.8 Falcon 9 rocket designed by SpaceX

3.3 中国液氧过冷研究现状

目前,我国航天发射场的液氧加注过程大致分为预冷、大流量加注、停放和射前补加几个阶段,其中,射前补加的液氧温度一般小于 84 K,用以防止液氧在流动过程中产生两相流,补加量一般占总加注量的 20%~40%。但由于采用标准沸点液氮作为低温介质,射前补加液氧出口温度通常在 80 K 以上,不能获取液氧致密化的有益效果,液氧过冷加

注流程如图 9 所示。目前,CZ-3A 系列、CZ-6 及文昌航天发射场的 CZ-5、CZ-7 等采用液氧推进剂的运载火箭均采用上述流程^[30]。

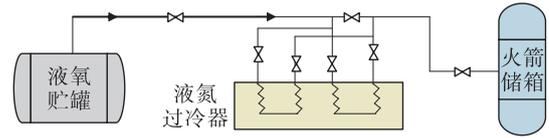


图 9 中国运载火箭的液氧过冷加注流程

Fig.9 Liquid oxygen supercooling and filling process of Chinese launch vehicles

除航天发射场外,国内科研人员也对液氧致密化进行了积极探索。例如,孙怡鹏等建立了基于抽空装置的液氧预先过冷及在线过冷流程热力学模型,并证明了预先过冷流程的优越性^[26];邵业涛等通过综述液氧深度过冷技术研究现状,表明国内亟需开展深度过冷液氧推进剂的制备及存储技术攻关^[27];谢福寿等基于热力学原理分析了过冷低温推进剂的性能优势,并推荐采用抽空减压过冷方法对低温推进剂进行致密化^[31];谭宏博等采用微元法模拟了喷射真空泵与液环泵联合抽真空过程^[32]。然而,上述研究均集中于理论层面,缺乏充足可靠的实验验证。

2020 年,北京航天发射技术研究所搭建了液氧过冷实验系统,主要由过冷装置、抽空装置、液氧泵、液氧储罐(20 m³,0.8 MPa)、液氮储罐(10 m³,1.6 MPa)、管路、阀门以及数据采集系统等组成^[33]。液氧流经板式换热器与液氮浴中的液氮换热,抽空装置由多组引射泵并联使用,采用水作为主流引射流体,通过改变水泵频率实现对抽空速率的调节,可实现真空压力低于 10 kPa 的实验需求,过冷器和抽空装置如图 10 所示。一级过冷实验采用标准沸点液氮通过换热将循环流量为 70 L/min 的液氧初步过冷至 78.65 K,二级过冷实验在一级实验的基础上进行,通过抽空减压法提供温度为 70 K 的液氮作为冷源介质,在相同循环流量的条件下将液氧过冷至 71.53 K。但由于两级过冷仅能分时段进行,漏热会对过冷效果产生不利影响。

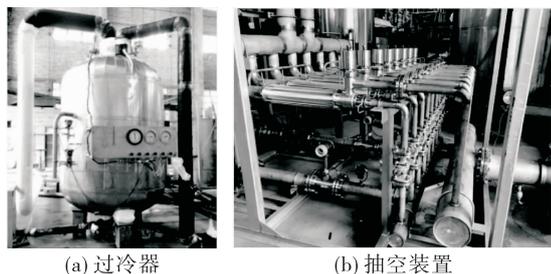


图 10 北京航天发射技术研究所液氧过冷系统中的过冷器和抽空装置

Fig. 10 Subcooler and evacuation device of the liquid oxygen subcooling system designed by Beijing Institute of Space Launch Technology

2022年,西安交通大学搭建了常压液氮浴+负压液氮浴的实验装置,两级过冷可同时进行^[24]。常压与负压液氮浴式换热器均采用板翅式换热形式,对应额定换热功率分别为320 kW和110 kW,采用水环泵装置进行抽空减压,实验结果表明,当液氧流量为1.0 L/s时,可实现70 K深度过冷液氧获取与快速加注,实验装置的流程和实物如图11所示。

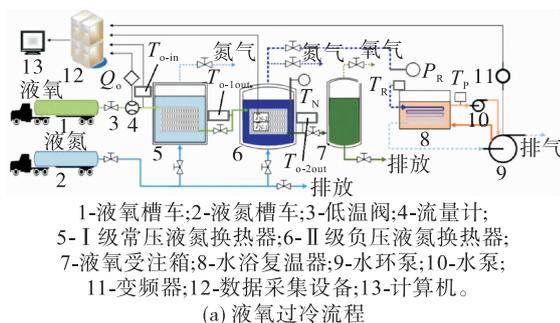


图 11 西安交通大学设计的液氧过冷流程和实物装置

Fig. 11 Liquid oxygen subcooling process and physical device designed by Xi'an Jiaotong University

同年,北京航天试验技术研究所搭建了一种基于直接抽空减压原理的双套罐式液氧过冷系统,通过抽空使中间罐的液氮或液氧介质降温至设定值,再通过热传导的方式冷却内罐中的液氧,系统结构

如图12所示。当以液氮为冷却介质时,液氧温度过冷至65.4 K,相比常压饱和态液氧密度提升了约10.1%;以液氧为冷却介质,得到了温度低于62 K的深度过冷液氧,相比饱和态液氧密度提升了11.5%。然而受过冷流程和部件性能约束,与前述两级过冷的方案相比,此系统的运行效率相对较低。



图 12 北京航天试验技术研究所设计的液氧过冷系统
Fig. 12 Liquid oxygen supercooling system designed by Beijing Institute of Aerospace Testing Technology

总体而言,我国液氧致密化技术主要存在以下不足。一是整体水平落后:国内液氧致密化相关探索研究刚刚起步,而俄罗斯和美国已经实现致密化液氧的真实应用。二是致密化核心装置性能不足:抽空减压过冷对真空压缩机或引射器的性能要求较高,但我国当前装置水平难以满足大流量液氧快速过冷要求,制约着液氧过冷规模和效率的提升。三是对过冷器内部的传热机理认识不清:低温介质处于池沸腾状态,涉及气液相变和流动等诸多复杂过程,导致液氧过冷器设计难度急剧上升。

4 浆氢制备技术

浆氢是对深度过冷液氢性能的进一步提升,除增加密度外,还可以大幅提升显冷量,减少环境温度波动对过冷状态的影响^[34]。与此同时,浆氢的流动性也会改变,在进行使用前应进行充分分析。已有研究表明,当固氢分数在50%以内时,浆氢才可采用与正常流体相同的管道输送方式^[35]。

4.1 美国浆氢制备研究现状

美国对浆氢的制备和应用进行了大量的研究,图13为采用冻结-融化法制备的浆氢可视化图片^[36]。1974年,洛克希德马丁公司在NASA马歇尔太空飞行中心进行了两次浆氢试验,分别生产了固

氢含量为 2% 和 29% 的浆氢。1988 年,为了提高国家航空航天飞机的性能,NASA 对浆氢的生产和输运开展研究,使用冻结-融化法生产出每批次约 2 650 L 的浆氢^[37]。1991 年,NASA 设计了采用冻结-融化法制备浆氢的装置,并测试了 40 个生产周期,每个生产周期产出 3 028 L 的浆氢^[38]。2004 年,肯尼迪航天中心和佛罗里达太阳能中心利用 GM 制冷技术开发了小规模氢致密化设备^[39]。2016 年,肯尼迪航天中心展示了使用集成制冷和存储技术的先进液氢存储技术,采用螺旋推进法在 125 000 L 的储罐中成功生产了大量的浆氢^[40]。



图 13 采用冻结-融化法制备的浆氢

Fig. 13 Slurry hydrogen prepared by freeze-thaw method

除制备技术外,美国还一直致力于过冷液氢/浆氢的应用研究^[41]。1965 年,NASA 马歇尔航天中心研究表明在土星 V 上使用处于三相点状态的过冷液氢,地面有效载荷能够增加 32%,若使用固氢 50% 含量的浆氢,地面有效载荷能够增加 40%。1996 年,NASA 路易斯研究中心使用 RL10 B-2 型发动机进行了 2 次过冷液氢热点火试验,结果表明过冷液氢对发动机无明显负面影响,如图 14 所示。

20 世纪 90 年代,美国考虑将致密化推进剂应用于单级入轨运载飞行器(X-33),可大幅降低入轨成本。NASA 格伦研究中心基于 X-33 项目建造了过冷液氢系统级测试平台以进行相关论证,如图 15 所示。系统的核心装置为四级氢气压缩机组,设备启动后,可将换热器内的气枕区压力降低到 8.274 kPa,内部液氢介质温度可降至 14.11 K,随后采用间接换热方式,即可将待加注液氢过冷至 15 K。虽然该项目最终取消,但过冷低温推进剂地面加注系统已经完成试验验证^[28]。

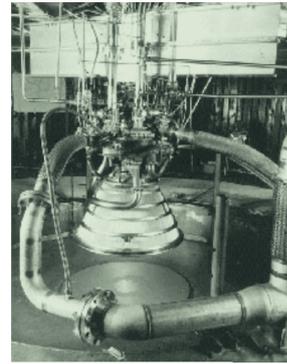


图 14 B-2 发动机的过冷液氢试验装置

Fig. 14 Supercooled liquid hydrogen test device for B-2 engine

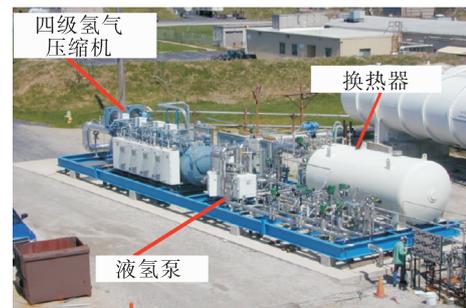


图 15 液氢过冷装置实物

Fig. 15 Liquid hydrogen supercooling device

同一时期,美国还针对可重复使用运载器(RLV)展开研究,指出采用过冷低温推进剂可以使总起飞质量减少约 17%,进而可将发动机缩减为 6 台,如图 16 所示,因此,通过低温推进剂致密化技术,可以使可重复使用运载器的成本减少 11%^[42]。

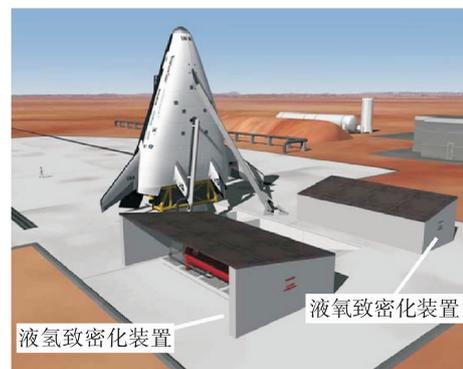


图 16 可重复使用运载器的致密化推进剂集成概念

Fig. 16 Propellant densification integration concept with RLV

4.2 中国浆氢制备研究现状

由于液氢的危险性,国内对于浆氢的研究相对

较少。光明化工研究所曾采用冻结-融化法开展了浆氢制取工作,两台机械真空泵并联交替使用,结果表明:当搅拌器转速为 300 ~ 400 r/min 时,可获得固氢含量 36% 的浆氢。随后在较长时间内,国内暂无浆氢制备的相关研究。

2021 年,西安交通大学提出了微正压常温氢气直接液化 + 抽空减压降温的冷却方案制备浆氢^[43],通过可视化手段,清晰地观测到了液氢变为固氢,再由固氢转变为浆氢的演化过程,如图 17 所示,浆氢的最终形态是一种浑浊状的固液混合物,片状的固体或大块状的固体逐渐老化形成微小固体颗粒。

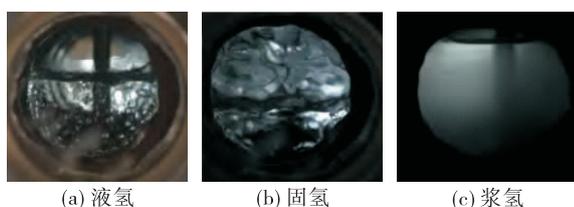


图 17 西安交通大学拍摄的液氢、固氢和浆氢图片

Fig. 17 Images of liquid hydrogen, solid hydrogen and slurry hydrogen taken by Xi'an Jiaotong University

同年,北京航天试验技术研究所搭建了基于液氢喷雾冷却的浆氢制备系统,如图 18 所示。通过调节液氢/液氮的压力和阀门开度来控制液氢/液氮的流量比例,成功制备了固氢含量最高为 50% 的浆氢,浆氢体积约为 50 L,在晃动时显示出明显的黏滞性。



图 18 北京航天试验技术研究所设计的浆氢制备系统

Fig. 18 Slurry hydrogen preparation system designed by Beijing Institute of Aerospace Testing Technology

总体而言,我国的浆氢制备技术尚不成熟,至今仍未见实用报道。浆氢的制备关键在于颗粒均匀的固氢颗粒,氢冷却法可以制备出颗粒较为均匀的固氢颗粒,并且适合于连续生产制备,但由于需消耗液氢资源,整体经济性较差。因此,需研发新

型基于氢冷却法的浆氢制备装置,配置特定的氢纯化和氢液化系统,使氢气仅作为膨胀机的冷量传递介质,最终实现高质量浆氢的大规模制备。此外,浆氢的流动、贮存和老化特性也应得到关注^[44-45]。例如,在浆氢贮存过程中,除体积分数降低外,固氢颗粒还会开始老化,缓慢变成光滑球团,因此,考虑到实际应用场景,未来浆氢中的固氢体积分数应在 60% 以上^[46]。

5 胶氢制备技术

凝胶剂在胶氢制备过程中发挥着重要的作用,应具有以下特征:非极性、性质与氢类似、不溶解于液氢、比表面积大、有能量贡献以及来源广泛。凝胶剂的发展过程大致分为 3 个阶段:二氧化硅、甲烷/乙烷和纳米级凝胶剂^[47],与胶氢制备技术水平同步更新。

5.1 美国胶氢制备研究现状

自 20 世纪开始,美国就开始了胶氢的制备研究^[48]。例如,TRW 公司与路易斯研究中心合作,采用溶胶-凝胶技术制备的多组分材料作为纳米胶凝剂制取胶氢,美国轨道技术公司进行了“胶氢/超细铝粉/液氧推进系统”研究,研制出了胶氢合成试验装置^[49-50]。当以乙烷作为凝胶剂时,液氢流动法制备胶氢的主要步骤如下:通过加注管用氦气吹除整个系统;启动加热器,液氢开始流动;关闭氦气源,注入乙烷/氢气混合气;形成足够的固体乙烷微粒后,从液体/固体混合物中采样,并用气相色谱仪检测烃含量,其工艺流程如图 19 所示。液氢静止制备工艺中除加注管之外,其余与液氢流动法工艺相似。

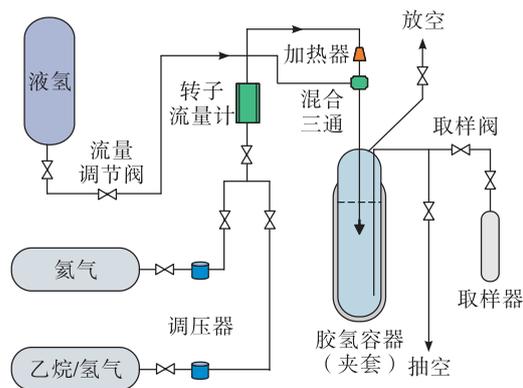


图 19 基于液氢流动法的胶氢制备工艺流程

Fig. 19 Preparation process of gelled liquid hydrogen based on liquid hydrogen flow method

5.2 中国胶氢制备研究现状

国内的胶氢制备水平仍处于技术探索阶段,目前仅有北京航天试验技术研究所开展过相关研究,整个制取工艺采用了液氢静置法,如图 20 所示。

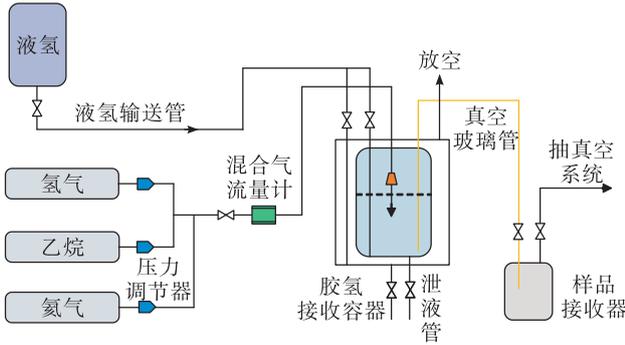


图 20 北京航天试验技术研究所设计的胶氢制备流程

Fig. 20 Preparation process of gelled liquid hydrogen designed by Beijing Institute of Aerospace Testing Technology

实验装置采用甲烷/乙烷作为凝胶剂,并选用氢气作为载气,通过氢气的稀释,甲烷/乙烷能更为均匀地分布到液氢中,同时还能减小堵塞加注孔的可能性。同时,研究人员还设计了配套的胶体密度测量装置^[51]。

加注系统直接影响成胶后凝胶剂颗粒粒径以及凝胶体的均匀性,是胶氢制备的关键技术之一。通常来说,加注孔尺寸与凝胶剂量和固体颗粒直径均为正相关关系。研究人员设计的喷嘴和真空绝热式加注管实物如图 21 所示,同时,由于部分加注管需浸没在液氢中,可在加注管内管外壁缠上加热丝,提高小孔前的气流温度,防止喷嘴堵塞。



图 21 两种形式的喷嘴和配套加注管实物图

Fig. 21 Two types of nozzles and matching filling tube

研究人员设计的胶氢发生容器^[17]和搭建的胶氢制备实验系统如图 22 所示。混合气中乙烷含量为 10%~20%,加注喷嘴入口内径为 0.2 mm 和

0.4 mm 两种,喷射压力范围为 0.5~1.2 MPa,喷射浸入液氢深度为 0.1~0.3 m。实验现象为静置后分层,乙烷固体颗粒沉淀在容器底部,液体中乙烷含量非常小,分析结果约 0.06%,表明未能形成稳定的胶体。经过分析,研究人员认为制备胶氢失败的原因在于搅拌器转速较低,仅有 1 000 r/min(胶体制备过程中需要进行高速搅拌 20 000 r/min 以上),导致固化的乙烷颗粒远大于形成胶体所需的颗粒直径 100 nm^[52]。

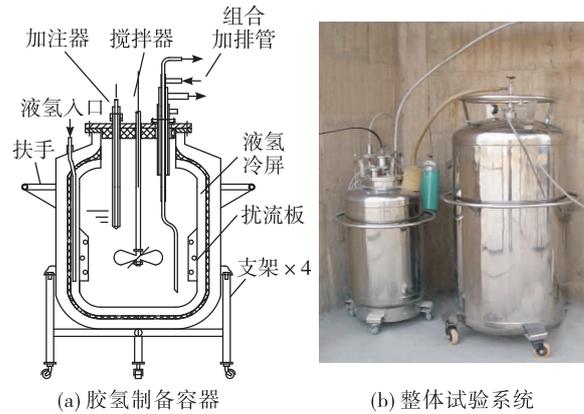


图 22 胶氢制备容器及整体实验系统

Fig. 22 Gelled liquid hydrogen preparation container and overall experimental system

总体而言,美国已实现了多种凝胶剂的胶氢制备,相较之下,国内相关机构虽然对胶氢制备工艺进行了积极探索,但未获得合格的胶氢产品。即使如此,由于胶氢在未来深空探测任务中的应用潜力巨大,也依然有必要继续对胶氢的制备技术进行积极探索。

6 低温推进剂致密化技术发展建议

通过综合分析国内外低温推进剂致密化技术的发展现状,本文提出如下发展建议。

1) 深入分析低温推进剂特性,以组合形式开展致密化技术研究。由于单一低温推进剂致密化对火箭运载能力的改善幅度有限,所以应以液氧/甲烷、液氧/煤油和液氢/液氧等推进剂组合作为研究对象,结合低温推进剂自身特性,实现组合性能的同时提升。由于煤油和甲烷的三相点温度均远高于液氮,所以两者均可借助液氮介质实现致密化。因此,液氧/甲烷与液氧/煤油推进剂组合致密化的

关键在于液氧的深度过冷,可采用抽空减压方式获取液氮/液氧介质的三相点温区,并通过分级换热实现液氧的深度过冷。对于液氢/液氧推进剂组合,受限于致密化的技术难度,其发展优先级应该处于液氧/甲烷与液氧/煤油推进剂组合之后,可借助液氮或氦循环制冷系统制备高质量浆氢,以提升其未来在多种空间飞行器中的应用潜力。

2) 开展致密化技术基础理论研究,集智攻关一系列低温核心设备。我国在低温推进剂致密化基础研究方面依然欠缺。例如,在抽空减压过程中,低温介质处于池沸腾状态,涉及气液相变、降温、流动等诸多复杂环节,现有研究难以明晰其内部的本质机理,导致抽空减压策略制定规则不清、沸腾状态演化过程不明和过冷器设计方法缺失等。因此,需要总体、动力、发射和保障等多个环节和部门通力协作,加快低温推进剂深度过冷基础设施建设,强化基础理论研究。同时,低温推进剂大规模致密化的关键在于高效的能量转化装置,但目前国内的工艺水平还难以满足相关需求。因此,亟需整合国内优势力量,对深低温紧凑型换热器、多级排气压缩机和氦气液化装置等核心设备展开攻关,并以低温推进剂大规模致密化需求为牵引,形成完善的低温推进剂致密化装置发展体系。

3) 研发新型全过冷加注流程,开展致密化低温推进剂应用探索。常规加注流程已不适用于致密化低温推进剂,需要研发新型全过冷加注流程,即舍弃小流量加注、自动补加以及射前补加等工序,在火箭发射前直接进行过冷低温推进剂的大流量加注,可以大幅提升加注可靠性,对低温推进剂致密化技术的快速发展具有重要意义。同时,由于致密化低温推进剂将会影响喷注雾化过程,需要预先进行发动机的致密化低温推进剂适应性研究,通过设计新型喷注器等方式降低火箭发动机的振动量级,以期在突破低温推进剂大规模致密化的技术瓶颈后,可以将其快速应用于运载火箭。

7 结论

低温推进剂致密化研究是面向各型号低温液体运载火箭的共性技术,为掌握相关致密化方法的发展趋势,本文重点论述了液态甲烷、液氧和液氢致密化装置和应用的国内外现状,主要结论如下。

1) 对于甲烷致密化,由于其三相点温度远高于液氮标准沸点温度,因此可通过液氮介质实现甲烷致密化目标,同时还应防止甲烷凝结固化。此外,未来可将甲烷推进剂的地外制备和深度过冷环节有机统一,降低深空探索的任务成本和风险。

2) 对于液氧致密化,由于其三相点温度和压力较低,可采用分段过冷形式实现深度过冷目标,前段借助标准沸点液氮或过冷液氮冷却降温,后段通过抽空液氧介质或设置大型低温设备实现深度降温,因此需要研发可满足大流量液氧快速过冷要求的真空压缩机等低温核心设备。

3) 对于液氢致密化,分为浆氢和胶氢两种方式。浆氢可采用氦冷却法实现大规模制备,并配置特定的氦液化系统,使氦气仅作为氦膨胀机的冷量传递介质。胶氢虽然技术难度比浆氢高,但其在深空探测任务中的应用潜力巨大,因此依然有必要继续对胶氢的制备技术进行积极探索。

我国的航天事业正在不断取得突破,低温推进剂致密化是面向未来深空探测的关键技术之一,理应得到重视。然而,我国科研院所和发射基地目前尚不具备低温推进剂大规模致密化的技术积累及保障能力,因此亟需整合国内优势力量,加快大规模低温推进剂致密化基础设施建设,开展规模化制备和全过冷加注技术研究,从推进剂端突破现役火箭运载和未来重型运载火箭的能力局限。

参考文献

- [1] 王磊,厉彦忠,马原,等. 长期在轨贮存低温推进剂过冷度获取方案研究[J]. 航空动力学报, 2015, 30(11): 2794-2802.
- [2] 孙强,雷刚,徐元元,等. 致密化液甲烷/液氧作为推进燃料性能评价分析[J]. 低温工程, 2022(2): 7-13.
- [3] 张浩,王帅,嵩锐,等. 过冷度对飞行器贮箱热力学排气系统性能的影响[J]. 火箭推进, 2020, 46(4): 74-81. ZHANG H, WANG S, ZHUAN R, et al. Effect of subcooled degree on performance of thermodynamic vent system in spacecraft tank[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2020, 46(4): 74-81.
- [4] 王妍卉,周炳红. 微重力条件下初始液氢温度对低温推进剂贮箱气枕压力的影响[J]. 空间科学学报, 2020, 40(3): 394-400.
- [5] 尹亮,刘伟强. 液氧/甲烷发动机研究进展与技术展

- 望[J]. 航空兵器,2018,25(4):21-27.
- [6] 任建华,雷刚,谢福寿,等.液氧大流量深度过冷方案对比分析[J].低温工程,2021(6):22-28.
- [7] 谢福寿,厉彦忠,王磊,等.低温推进剂过冷技术研究[J].航空动力学报,2017,32(3):762-768.
- [8] CHO N, KWON O, KIM Y, et al. Investigation of helium injection cooling to liquid oxygen propellant chamber [J]. Cryogenics, 2006, 46(2/3):132-142.
- [9] RAMESH T, THYAGARAJAN K. Performance studies on sub-cooling of cryogenic liquids used for rocket propulsion using helium bubbling [J]. International Journal of Engineering and Technology, 2014, 6(1):58-65.
- [10] 姚岚,张鹏,雷刚.浆氮固相浓度实验测量研究及应用于浆氢的分析研究[J].低温与超导,2016,44(11):42-47.
- [11] OHIRA K. Study of production technology for slush hydrogen [C]//AIP Conference Proceedings. Anchorage, Alaska: AIP, 2004.
- [12] FUJIWARA H, YATABE M, TAMURA H, et al. Experiment on slush hydrogen production with the auger method [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1998, 23(5):333-338.
- [13] NIENDORF L R, NOICHL O J. Research of production techniques for obtaining over 50% solid in slush hydrogen [Z]. 1965.
- [14] BRUNNHOFER K, PARAGINA A S, SCHEERER M, et al. Slush hydrogen and slush nitrogen production and characterization [C]//42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. Reston, Virginia: AIAA, 2006.
- [15] 雷刚,姚岚,张鹏.浆氢的制备及应用研究综述[J].低温与超导,2016,44(11):35-41.
- [16] WAYNERT J A, BARCLAY J A, CLAYBAKER C, et al. Production of slush hydrogen using magnetic refrigeration [C]//7th Intersociety Cryogenics Symposium. [S. l.]: [s. n.], 1989.
- [17] 安刚,岳婷,马晨辉.一种低温胶体的制备方法及工艺的初步研究 [C]//第八届全国低温工程大会暨中国航天低温专业信息网 2007 年度学术交流会议论文集.北京:中国制冷学会,2007.
- [18] 张楠,孙慧娟.低温液体火箭发动机重复使用技术分析 [J]. 火箭推进, 2020, 46(6):1-12.
ZHANG N, SUN H J. Analysis on the reusable cryogenic liquid rocket engine technology [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2020, 46(6):1-12.
- [19] 李斌,张小平,高玉闪.我国可重复使用液体火箭发动机发展的思考 [J]. 火箭推进, 2017, 43(1):1-7.
LI B, ZHANG X P, GAO Y S. Consideration on development of reusable liquid rocket engine in China [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2017, 43(1):1-7.
- [20] 潘一力,周海清,程诚.3 000 N 液氧/液甲烷发动机方案与试验研究 [J]. 火箭推进, 2018, 44(6):7-13.
PAN Y L, ZHOU H Q, CHENG C. Scheme and test of 3 000 N liquid oxygen and liquid methane rocket engine [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2018, 44(6):7-13.
- [21] 杨开,才满瑞.国外液氧/甲烷发动机的最新进展 [J]. 中国航天, 2017(10):14-19.
- [22] JOHNSON W, TOMSIK T, SMUDDE T, et al. A densified liquid methane delivery system for the Altair ascent stage [C]//SpaceOps 2010 Conference. Reston, Virginia: AIAA, 2010.
- [23] 陈强,孙庆国,王天祥,等.基于液氮冷源的液态甲烷过冷加注工艺 [J]. 航空动力学报, 2020, 35(5):956-962.
- [24] 马原,高炎,高强,等.液氧/液甲烷低温推进剂深度过冷加注实验研究 [J]. 西安交通大学学报, 2022, 56(9):134-141.
- [25] 李梦竹,张登攀,蒋榕培,等.火星液氧/甲烷推进剂原位制备技术研究进展 [J]. 宇航总体技术, 2019, 3(3):59-70.
- [26] 孙怡鹏,唐强,刘海飞,等.液氧深度过冷流程设计研究 [J]. 低温与超导, 2020, 48(10):18-22.
- [27] 邵业涛,罗庶,王浩苏,等.低温推进剂深度过冷加注技术研究及对运载火箭性能影响分析 [J]. 宇航总体技术, 2019, 3(2):18-25.
- [28] TOMSIK T, MEYER M. Liquid oxygen propellant densification production and performance test results with a large-scale flight-weight propellant tank for the X33 RLV [EB/OL]. <https://www.semanticscholar.org/paper/Liquid-Oxygen-Propellant-Densification-Production-at-Tomsik-Meyer/494e5d28d0be3b624d88f9377005d2619cc0b47a>, 2010.
- [29] SIPPEL M, STAPPERT S, KOCH A. Assessment of multiple mission reusable launch vehicles [J]. Journal of Space Safety Engineering, 2019, 6(3):165-180.
- [30] 胡旭东,宋扬.液氧全过冷加注在新一代运载火箭加注工作中的应用价值 [J]. 导弹与航天运载技术, 2018(4):87-92.
- [31] 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.
- [32] 谭宏博,吴昊,寇西平,等.喷射泵-液环泵联合抽空液氧过冷方案仿真研究 [J]. 低温工程, 2021(5):61-67.
- [33] 孙怡鹏,刘海飞,黄福友,等.液氧深度过冷实验研究 [C]//航天七网(低温专业)2020 年学术交流会议论文集. [S. l.]: [s. n.], 2020.
- [34] 江芋叶,张鹏.浆氢与浆氮技术研究现状 [J]. 低温与超

- 导,2007,35(3):205-214.
- [35] OHIRA K. Development of density and mass flow rate measurement technologies for slush hydrogen [J]. *Cryogenics*,2004,44(1):59-68.
- [36] CARNEY R R. "slush hydrogen" production and handling as a fuel for space projects [M]//TIMMERHAUS K D. *Advances in cryogenic engineering*. Boston, MA:Springer, 1964.
- [37] DEWITT R, HARDY T, WHALEN M V, et al. Slush hydrogen (SLH₂) technology development for application to the national aerospace plane (NASP) [EB/OL]. [https://www.semanticscholar.org/paper/Slush-Hydrogen-\(SLH₂\)-Technology-Development-for-to-Dewitt-Hardy/cb0d2d4582936f7e310ab68e5e3f5a6d1938be6d](https://www.semanticscholar.org/paper/Slush-Hydrogen-(SLH2)-Technology-Development-for-to-Dewitt-Hardy/cb0d2d4582936f7e310ab68e5e3f5a6d1938be6d),1990.
- [38] HARDY T, WHALEN M. Slush hydrogen propellant production, transfer, and expulsion studies at the NASA K-Site Facility [C]//Conference on Advanced SEI Technologies. Reston, Virginia: AIAA, 1991.
- [39] NOTARDONATO W U. Operational testing of densified hydrogen using G-M refrigeration [C]//AIP Conference Proceedings. Anchorage, Alaska: AIP, 2004.
- [40] NOTARDONATO W, SWANGER A, JUMPER K, et al. Large scale production of densified hydrogen using integrated refrigeration and storage [EB/OL]. <https://www.semanticscholar.org/paper/Large-Scale-Production-of-Densified-Hydrogen-Using-Notardonato-Swanger/8dbfcb24b23203efa76a2a6c901f49f2b0b7e8d2>,2017.
- [41] GÜRSU S, SHERIFF S A, VEZIROĞLU T N, et al. Review of slush hydrogen production and utilization technologies [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1994,19(6):491-496.
- [42] 禹天福,吴志坚. 美国浆氢的研究与应用 [J]. *低温工程*,2004(4):11-17.
- [43] 谢福寿,夏斯琦,朱宇豪,等. 液氢/固氢混合物(氢浆)制备可视化试验研究 [J]. *西安交通大学学报*,2022,56(6):26-33.
- [44] EWART R O, DERGANCE R H. Cryogenic propellant densification study [R]. NASA CR-159438.
- [45] 张鹏,石新杰. 浆氢在水平圆管内流动的数值模拟 [J]. *化工学报*,2014,65(S2):38-44.
- [46] PARK Y M. Literature research on the production, loading, flow, and heat transfer of slush hydrogen [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(23):12993-13003.
- [47] 禹天福,许宏. 美国凝胶液氢(胶氢)的研究 [J]. *导弹与航天运载技术*,2002(4):59-65.
- [48] DANNEY D E, RAPIAL A S. Preparation and characterization of slush hydrogen and nitrogen gels [M]//TIMMERHAUS K D. *Advances in Cryogenic Engineering*. Boston, MA:Springer,1995.
- [49] STARKOVICH J, ADAMS S, PALASZEWSKI B. Nanoparticulate gellants for metallized gelled liquid hydrogen with aluminum [C]//32nd Joint Propulsion Conference and Exhibit. Reston, Virginia: AIAA, 1996.
- [50] STARKOVICH J, PALASZEWSKI B. Technology for gelled liquid cryogenic propellants: Metallized hydrogen/aluminum [C]//29th Joint Propulsion Conference and Exhibit. Reston, Virginia: AIAA, 1993.
- [51] 安刚,曹建,马晨辉. 低温胶体密度测量装置的初步研制 [C]//第八届全国低温工程大会暨中国航天低温专业信息网 2007 年度学术交流会论文集. 北京:中国制冷学会,2007.
- [52] 雷刚,苏嘉南,刘海生,等. 胶氢制备技术研究 [J]. *低温工程*,2017(5):6-11.