

HAN 基单组元推进剂热分解过程的分子动力学模拟

黄永民, 李旭博, 胡 旭, 周秀爽

(华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘 要: 为揭示非催化点火方式的硝酸羟胺(HAN)基单组元液体火箭发动机内推进剂的反应机理, 采用分子动力学模拟方法, 在 ReaxFF/lg 力场下对 HAN 基推进剂热分解机理及配方影响作用机制开展研究。计算结果表明: 推进剂热分解过程存在两个阶段。第一个阶段为吸热阶段, 推进剂内硝酸羟胺和硝酸肼氢键断裂, 分解生成羟胺、肼和硝酸, 吸热阶段主要受推进剂内氢键个数影响; 第二个阶段为推进剂分解反应阶段, 由硝酸和羟胺的分解所引发, 生成 NH_2 、 NO_2 和 OH 。 OH 为主要的氧化性物质, 与肼、甲醇反应, 生成大量的水。肼在推进剂中的分解主要依靠与 OH 反应脱氢, 生成 N_2H_3 , 并最终分解形成 N_2 和 H_2 。推进剂配方仅对与 OH 的反应有显著影响。降低甲醇的含量, 能够显著提升燃料的反应速率, 同时促进肼分子的反应脱氢, 提高推进剂初始分解速率; 提高硝酸羟胺的含量能够促进甲醇的分解, 但受肼分解反应速率较低的影响, 推进剂整体分解速率降低。

关键词: 单组元液体火箭发动机; HAN 基推进剂; 分子动力学模拟; ReaxFF/lg; 热分解

中图分类号: V434

文献标志码: A

文章编号: 1672-9374(2024)05-0106-08

Molecular dynamics simulation of thermal decomposition mechanism for HAN based monopropellant

HUANG Yongmin, LI Xubo, HU Xu, ZHOU Xiushuang

(School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In order to reveal the decomposition mechanism of hydroxylamine nitrate (HAN) based monopropellant in non catalytic monopropellant liquid rocket engine, molecular dynamic simulation method based on ReaxFF/lg force field was used to study both the thermal decomposition mechanism and the influence of propellant formulation. The calculation results show that there are two stages in the thermal decomposition process of the propellant. The first stage is the endothermic stage, where the hydrogen bonds of hydroxylamine nitrate and hydrazine nitrate in the propellant break and decompose to form hydroxylamine, hydrazine, and nitric acid. The endothermic stage is mainly affected by the number

收稿日期: 2024-01-24 修回日期: 2024-05-29

基金项目: 上海市青年科技英才扬帆计划(21YF140800)

作者简介: 黄永民(1973—), 男, 博士, 教授, 研究领域为 HAN 基液体推进剂的催化分解技术。

引用格式: 黄永民, 李旭博, 胡旭, 等. HAN 基单组元推进剂热分解过程的分子动力学模拟[J]. 火箭推进, 2024, 50(5): 106-113.

HUANG Y M, LI X B, HU X, et al. Molecular dynamics simulation of thermal decomposition mechanism for HAN based monopropellant[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2024, 50(5): 106-113.

of hydrogen bonds in the monopropellant. The second stage is the propellant decomposition stage, which is triggered by the decomposition of nitric acid and hydroxylamine, generating NH_2 , NO_2 , and OH . OH is the main oxidizing substance that reacts with hydrazine and methanol to produce a large amount of water. The decomposition of hydrazine mainly depends on dehydrogenation with OH , and generates N_2H_3 . N_2 and H_2 are the final products. The propellant formulation only has a significant impact on the reaction with OH . Reducing the proportion of methanol can significantly increase the reaction rate of fuel, while promoting the dehydrogenation of hydrazine molecules and increasing the initial decomposition rate of propellant. Increasing the content of hydroxylamine nitrate can promote the decomposition of methanol. However, due to the low rate constant of the reaction of hydrazine, the reaction rate of the propellant decomposition is reduced.

Keywords: monopropellant liquid rocket engine; HAN-based propellant; molecular dynamics simulation; ReaxFF/lg; thermal decomposition

0 引言

单组元液体火箭发动机结构简单紧凑,推力响应迅速且制造和维护成本低,被广泛应用于各种空间飞行器的动力控制系统^[1-2]。近年来,随着航天推进技术的快速发展,传统的肼类推进剂易燃易爆且毒性大,对推进剂生产、运输、加注及发射维护等带来很大的不便。硝酸羟胺(HAN)基单组元推进剂具有绿色无毒、高比冲性能等特点,被认为是一种可以取代肼类推进剂的新型绿色单组元推进剂^[3-6]。

HAN 基推进剂在实际使用过程中主要存在点火能量高、点火延迟时间长等问题。目前主要的点火方式有催化点火^[7-9]、电点火^[10-16]以及激光点火^[17]。虽然电点火存在耗能高、燃烧不稳定等问题,但因其具备结构简单、可靠性高等优点,仍被认为是 HAN 基推进剂的一种理想点火方式。

改变推进剂配方,增加含能物质是解决 HAN 基推进剂点火困难的一种有效途径。国内外学者对推进剂配方的影响开展了相关的研究工作。Wucherer 等^[18]以 HAN 基水溶液为原料,引入一定量的燃料如醇类、甘氨酸等,用于提高推进剂的比冲和绝热火焰温度,可以有效解决点火温度高的问题。Mcpherson 等^[19]在 HAN 基推进剂中加入了金属粉从而提高了推进剂的比冲和火焰温度,有效地解决了实际使用中能耗高的问题。Katzakian 等^[20]引入 5-氨基四唑改善了高温条件下推进剂抗相变的能力,并且燃烧过程可控,燃烧速度可调,解决了热分解点火方式下燃烧不稳定的问题。

目前对于 HAN 基单组元推进剂电热点火的研究主要以实验方法为主,理论研究尚少,不同配比下反应的主导机制会存在较大差异。当前实验方法难以模拟真实工程环境,很难达到实际应用的要求。此外, HAN 基推进剂内包含组分众多,分解过程中会生成大量自由基及不稳定中间体,实验手段难以精确捕捉分析,无法准确探明推进剂的详细反应路径。随着理论化学研究方法和计算机技术的发展,采用分子动力学模拟方法探究含能材料反应机理及理化参数获得了广泛关注。本文基于分子动力学模拟中的反应力场(reactive force field, ReaxFF)方法,对 HAN 基推进剂在发动机环境中的微观反应过程开展模拟,探究不同配方下 HAN 基单组元推进剂的热分解反应路径及产物分布特性,为 HAN 基推进剂的制备及高效应用提供理论支撑。

1 计算方法和模型

计算采用 LAMMPS 软件进行,利用反应力场对反应过程中原子之间化学键的断裂和形成进行模拟。运用 ReaxFF/lg^[21]力场对硝酸羟胺基推进剂热分解过程进行描述, ReaxFF/lg 通过引入低梯度模型的修正项(low-gradient, lg)对反应力场的色散作用进行修正,使得基于第一性密度泛函方法获得的反应力场能够合理描述长程相互作用。以硝酸羟胺分解生成硝酸和羟胺($\text{HAN} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + \text{HNO}_3$)为算例,选用 G4 方法^[22]与 ReaxFF/lg 力场进行比较,验证力场精度。计算结果表明,两种方法的误差仅为 3.86%, ReaxFF/lg 力场可以用于硝酸羟胺基推进剂内原子之间的相互作用。

硝酸羟胺基推进剂主要是由硝酸羟胺、硝酸肼、甲醇和水组成,在对推进剂热分解机理开展计算前,首先需要建立相应的推进剂结构,硝酸羟胺和硝酸肼的分子结构来源于文献[23-24],具体结构如图1所示。

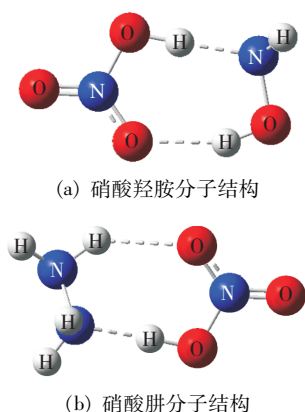


图1 基于量子化学计算方法获得的硝酸羟胺与硝酸肼分子结构^[23-24]

Fig.1 The molecular structure of hydroxylamine nitrate and hydrazine nitrate based on quantum chemical calculation method^[23-24]

采用文献[23]中相同的方法计算获得甲醇分子与水分子的结构,如图2所示。在甲醇分子中,C-O键键长为1.415 Å,C-H键和O-H键的键长分别为1.101 Å和0.961 Å;对于计算获得的水分子,其键长和键角分别为0.962 Å和103.726°。

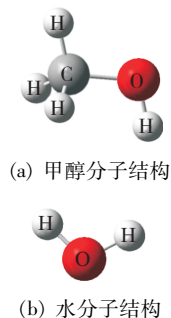


图2 基于文献[23]中方法获得的甲醇与水分子结构

Fig.2 The molecular structure of methanol and water based on the calculation method in Ref. [23]

初始晶胞为边长40.66 Å的正方体,由100个硝酸羟胺分子、101个硝酸肼分子、110个甲醇分子和

65个水分子组成,各组分质量占比约为8:8:3:1,其密度为1.2 g/cm³。推进剂结构示意图如图3所示。后续将以此结构为基准结构,对HAN基推进剂的热分解机理开展研究。分别改变硝酸羟胺分子和甲醇分子含量,研究推进剂配方对推进剂分解机理的影响,具体计算工况如表1所示。所有工况中的水含量均为5%。

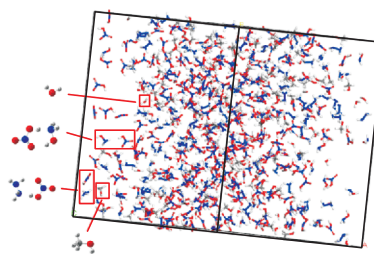


图3 HAN基推进剂结构

Fig.3 Schematic diagram of HAN based propellant structure

表1 不同工况下推进剂内各组分质量百分比

Tab.1 The content of every component in the propellant

工况	温度/K	硝酸羟胺/%	硝酸肼/%	甲醇/%
1	2 000	40	40	15
2	2 000	45	45	5
3	2 000	50	30	15

在开展HAN基推进剂热分解过程分子动力学模拟计算前,首先需要对推进剂结构进行弛豫。采用正则系综(NVT),在298 K的温度下弛豫20 ps,通过Nose-Hoover方法控制温度;在此基础上再采用等温等压系综(NPT)进行20 ps,温度和压强分别为300 K和2 MPa,采用Nose-Hoover方法和Berendsen方法对温度和压强进行控制。经过2次弛豫计算后,推进剂体系达到平衡状态^[25-26]。在完成弛豫后,再对推进剂的热分解机理开展计算。采用NPT系综进行模拟,参考实际发动机工作环境,温度设为2 000 K,压强为2 MPa。整个过程模拟总时长为500 ps,时间步长为0.2 fs,每间隔0.1 ps对计算体系的势能、键级、分子类型、原子坐标等参数进行采集,并运用ChemTraYzer^[27]对数据进行后处理,分析热分解过程中的物质分布和主要化学反应。

2 结果与讨论

2.1 势能分析

在 HAN 基推进剂分解过程中,其内部分子之间会出现剧烈的化学键断裂与重组过程,使得计算体系的势能产生明显的变化,通过势能的变化曲线,揭示推进剂分解过程中的不同阶段。

图 4 为不同 HAN 基推进剂配方条件下的相对势能变化曲线。由图 4 可知,在不同组分配比之下, HAN 基推进剂势能曲线均呈现先快速上升再缓慢下降的过程。说明推进剂在分解之前会存在一个吸热过程。由于推进剂中含有大量的硝酸羟胺和硝酸肼分子,这两个分子主要是通过羟胺/肼与硝酸基团由双点位氢键结合而成的,高温环境容易引发氢键断裂,进而使得势能曲线出现上升,同时形成独立的羟胺分子、肼分子和硝酸分子。当推进剂势能达到最大值后,势能曲线开始下降,说明此时推进剂进入分解反应阶段,其中的羟胺分子、肼分子、甲醇分子和硝酸分子开始进行分解及化学反应。

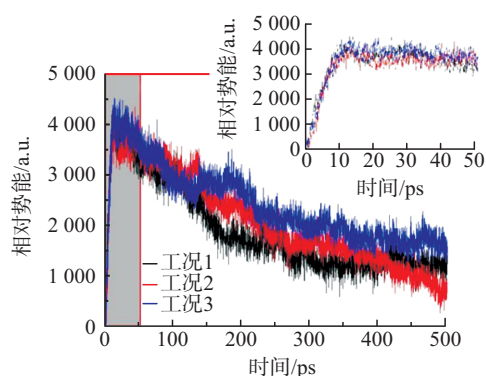


图 4 3 种不同配方条件下推进剂分解过程相对势能变化曲线

Fig. 4 Evolution curves of HAN based propellant structure

对比 3 种配方条件下的推进剂势能曲线可以发现,推进剂配方对于推进剂吸热阶段影响较小,3 个工况均在约 12 ps 处达到最大值。由于硝酸羟胺和硝酸肼氢键分解所需能量相当,因此 3 种配方条件下推进剂吸热阶段无明显差异。当推进剂势能达到最大值后开始缓慢下降,此时推进剂进入分解放热反应阶段。在 150 ps 之前,3 种推进剂势能的下降趋势基本一致,在 200 ps 之后工况 2 的下降速率开始增加,工况 3 的下降速率逐渐减缓,说明硝酸羟胺含量的增加会降低推进剂的分解速率。

2.2 反应机理分析

表 2 为 3 种配方下 HAN 基推进剂分解主要反应式及频次,其中反应频次为正向反应与逆向反应的差值。由表 2 可知,在推进剂分解过程中,硝酸主要分解生成 OH 和 NO₂,随后 OH 作为主要的氧化剂,参与羟胺和肼的分解过程。在 500 ps 的时间内甲醇的分解反应频率较低,主要以甲醇自分解以及与 OH 的氧化反应为主。与甲醇的相关反应频次相比,硝酸羟胺和硝酸肼相关分解和反应频次较高,说明甲醇的氧化反应具有较高的能垒, HAN 基推进剂在分解反应的初期主要依赖于硝酸、肼和羟胺的分解。对比 3 个工况的主要反应可知,由于硝酸羟胺的含氧量高于硝酸肼,利用硝酸羟胺取代硝酸肼能促进推进剂内氧化反应的发生,有利于推进剂的分解。

表 2 HAN 基推进剂热分解过程主要反应

Tab. 2 Main reaction of the thermal decomposition process of HAN based monopropellant

工况	主要反应	频次
1	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	10
	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH} \cdot$	12
	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	82
	$\text{HNO}_3 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	22
	$\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{OH}$	36
	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{NHOH} + \text{H}_2\text{O}$	34
	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_2$	22
	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	66
	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}_3$	14
	$\text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$	32
	$\text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$	54
	$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	12
	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	16
	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	99
	$\text{HNO}_3 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	20
	$\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{OH}$	58
2	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{NHOH} + \text{H}_2\text{O}$	44
	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	76
	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}_3$	16
	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}$	10
	$\text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$	32
	$\text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$	58
	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{N}_2\text{H} + \text{H}_2$	28
	$\text{N}_2\text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$	26
	$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	26

续表		
工况	主要反应	频次
3	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	24
	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	76
	$\text{HNO}_3 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	22
	$\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{OH}$	60
	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{NHOH} + \text{H}_2\text{O}$	34
	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_2$	12
	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	36
	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}$	10
	$\text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$	16
	$\text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$	26
	$\text{HN}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	16
	$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	18

根据上述反应,可以获得硝酸羟胺基推进剂的热分解机理,在初始反应过程中,首先是硝酸羟胺和硝酸肼发生分解,生成羟胺、肼和硝酸,随后3种物质开始分解,并生成OH、NO₂、N₂H₃、NH₃和H₂O等物质,其中仅H₂O为最终稳定产物,OH则为主要的氧化性物质。反应生成的OH会与肼和羟胺反应,促进肼和羟胺分解生成小分子基团,在持续分解过程中会有N₂和H₂等最终产物生成。OH·除了促进肼和羟胺反应的分解,同时也会与甲醇发生反应,使甲醇脱氢生成CH₃O,随后CH₃O分解生成CH₂O,然而由于温度较低,在500 ps内难以实现CH₂O的继续分解氧化,因此在计算中并未获得CH₂O的后续反应。

根据不同工况条件下的主要反应,发现在不同推进剂配方条件下,推进剂分解过程中的主要反应机理基本相当,仅反应频次存在一定出入,通过分析表2中的数据可知,硝酸羟胺基推进剂在分解过程中的主要反应如下。

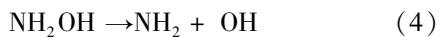
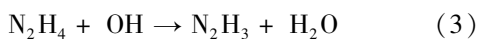
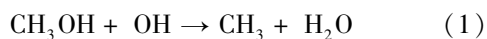
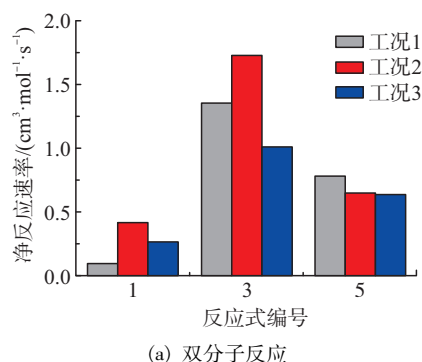
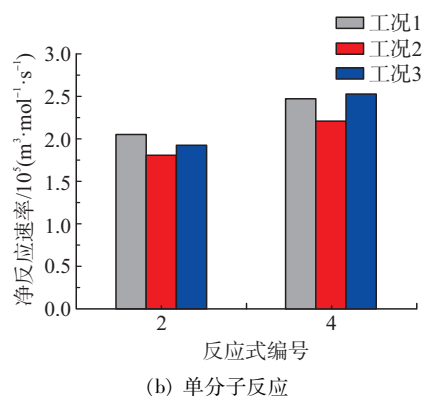


图5(a)为3个双分子反应的净反应速率,图5(b)为2个单分子分解的净反应速率。由图5可知,在与OH·的反应过程中,甲醇的反应速率最为缓慢,肼与OH的反应具有较高的反应速率,说明肼的分解主要为脱氢反应,反应过程中会生成N₂H₃,并在

此基础上持续脱氢,最终分解成氮气与氢气。在单分子分解过程中,硝酸的分解速率略低于羟胺,说明羟胺更易直接分解,释放NH₂。



(a) 双分子反应



(b) 单分子反应

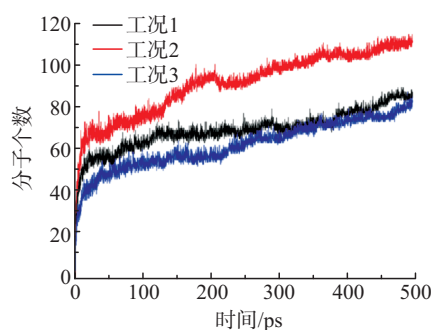
图5 5个核心反应的净反应速率

Fig.5 Net reaction rate of five core reactions

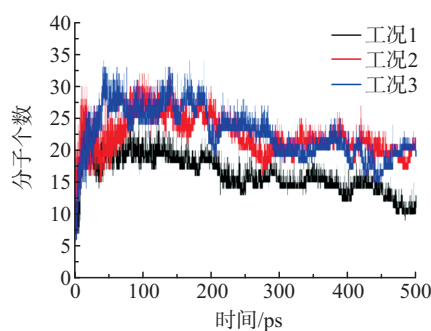
通过对比不同工况下核心反应的净反应速率可知,不同推进剂组分对双分子反应具有显著的影响,但对于单分子反应,其反应速率在任意工况下基本保持一致。对于化学反应式(1),由于工况1是3个工况中氧含量最低的工况,因此,其与甲醇的反应最为缓慢,工况2中反应最为迅速,这主要是由于推进剂中甲醇浓度较低,而硝酸羟胺和硝酸肼分解均能释放OH,增加了甲醇分子与OH基团的碰撞频率,提高了反应速率。对于化学反应式(3),工况2的硝酸肼含量最高,而且其释放的OH含量也最高,使得肼分子与OH的反应速率处于较高的水平。对于化学反应式(5),3个工况条件下的反应速率基本相当。虽然工况3的羟胺含量最高,但由于羟胺自分解速率较高,高浓度条件下羟胺更易发生自分解反应,降低了羟胺与OH·基团的分子碰撞频率,进而使得工况3中的ER5反应速率略低于工况1与工况2。

2.3 产物分析

根据推进剂分解的主要反应可知, NO_2 和 NH_2 是推进剂分解过程中的主要中间产物, 其含量随时间的变化如图 6 所示。由图 6 可知, NO_2 在反应初始时刻就开始大量生成, 由于 NO_2 主要是由硝酸分解产生的, 说明在硝酸羟胺和硝酸肼分解过程中, 已经有硝酸开始出现分解。当进入分解反应阶段, NO_2 的生成速率开始降低, 这是由于开始出现 NO_2 的分解反应 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ 。然而, 该反应受温度影响显著, 在 2 000 K 条件下的反应频次较低, 因此在整个计算过程中 NO_2 含量均增加。对比 3 个工况可知, 由于工况 2 中硝酸羟胺和硝酸肼的总量最大, 因此工况 2 中 NO_2 的生成速率及生成量最大。工况 1 和工况 3 中硝酸羟胺和硝酸肼的总量一致, 因此两个工况具有相近含量的 NO_2 。



(a) NO_2



(b) NH_2

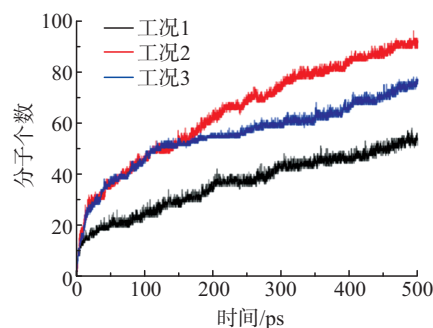
图 6 不同配方条件下推进剂中间产物演变曲线

Fig. 6 Evolution curves of intermediate products in monopropellants under different formulation conditions

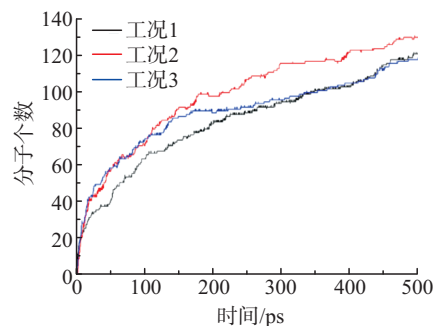
NH_2 是推进剂分解过程中最为重要的中间产物, 羟胺的分解、肼的分解以及氨气的反应均会生成 NH_2 。在推进剂吸热阶段, 3 个工况条件下 NH_2

的生成量基本保持一致, 当进入分解反应阶段, 由于工况 3 推进剂内含有更多的羟胺分子, 致使 NH_2 的含量有所上升。工况 2 中虽然羟胺的含量小于工况 3, 但由于硝酸肼含量最高, 使得肼分解产生的 NH_3 增加, 促进 NH_3 与 OH 的反应, 提高了 NH_2 的含量。3 个工况中 NH_2 含量在 200 ps 后均出现明显的降低, 这是由于产物内 NH_2 达到一定浓度后, 反应 $\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}$ 开始发生, 从而加剧了 NH_2 的消耗。由于工况 2 中具有最高的硝酸基团含量, 其内部有最高浓度的 OH , 能够促进 NH_3 脱氢生成 NH_2 , 进而降低 NH_2 的总消耗速率。

由于甲醇及其分解产物氧化反应的能垒较高, 在 500 ps 的反应时间内并未明显出现甲醇氧化反应的最终产物 CO 和 CO_2 , 反应的主要产物为 N_2 、 H_2 和 H_2O 。图 7 为推进剂分解产物演变曲线。由图 7 可知, 在相同的反应时间内, 工况 2 中的产物浓度上升最快, 这主要是由于工况 2 中具有最高的硝酸羟胺和硝酸肼总量, 使得初始分解产物中含有大量的 OH 和 N_2H_4 , 这也促进了反应 ER3 的进行。在反应 ER3 中, OH 获得 N_2H_4 的一个氢原子转变成水分子, 而 N_2H_4 则分解释脱氢, 由反应 $\text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$ 生成最终产物 N_2 和 H_2 。虽然在工况 3 中 ER3 的频次最低, 但是其较高的羟胺分解速率使产物中含有大量的 NH_2 , 而 NH_2 能与硝酸直接反应生成 N_2 和 H_2O 。此外, NH_2 还会分解生成 H 原子, 并通过反应 $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ 生成 H_2 。



(a) N_2



(b) H_2

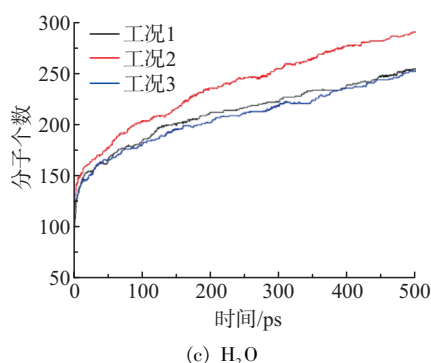


图7 不同配方条件下推进剂分解产物演变曲线

Fig.7 Evolution curves of decomposition products in monopropellants under different formulation conditions

3 结论

采用分子动力学模拟,运用 ReaxFF/lg 力场对 HAN 基液体推进剂的热分解机理开展计算,获得了不同推进剂配方对分解过程的影响机制,主要结论如下。

1) 推进剂热分解过程主要分为两个阶段。第一个阶段是推进剂吸热阶段,硝酸羟胺和硝酸肼中的氢键断裂,生成羟胺、肼和硝酸。推进剂的吸热阶段主要受推进剂内初始氢键数量的影响。第二个阶段是推进剂分解反应阶段。推进剂分解主要由硝酸和羟胺的分解引发,分解生成的 OH 为主要的氧化性物种。肼的分解主要依靠与 OH 反应脱氢,生成 N_2H_3 ,并最终分解形成 N_2 和 H_2 。

2) 推进剂配方仅对涉及 OH 的中间反应有显著影响。降低甲醇的含量,能够显著提升燃料的反应速率,同时促进肼分子的反应脱氢,提高推进剂初始分解速率;提高硝酸羟胺的含量能够促进甲醇的分解,但由于较低的肼分解反应速率,导致推进剂分解反应速率降低。

通过相关研究,可以获得配方对推进剂热分解机理的影响规律,揭示推进剂内各组分含量变化对推进剂核心反应速率及产物分布的影响机制,为非催化点火方式的 HAN 基单组元液体推进剂的研制提供理论依据。

参考文献

[1] 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.

- [2] 陈锐达, 刘昌国, 关亮. 国外单组元变推力发动机应用与关键技术[J]. 火箭推进, 2020, 46(2): 1-8.
CHEN R D, LIU C G, GUAN L. Application and key technologies of foreign monopropellant throttling engine [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2020, 46(2): 1-8.
- [3] 王新强, 邓康清, 李洪旭, 等. HAN 基绿色推进剂点火技术研究进展[J]. 火箭推进, 2017, 43(2): 72-76.
WANG X Q, DENG K Q, LI H X, et al. Research progress on ignition of HAN-based green propellant [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2017, 43(2): 72-76.
- [4] 禹天福. 空间化学推进技术的发展[J]. 火箭推进, 2005, 31(6): 23-29.
YU T F. Development of space chemical propulsion technology [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2005, 31(6): 23-29.
- [5] 刘俊, 潘一力, 李伟, 等. C/SiC 复合材料在高性能 HAN 发动机上应用研究[J]. 火箭推进, 2017, 43(5): 63-68.
LIU J, PAN Y L, LI W, et al. Research on application of C/SiC composite in high-energy HAN-based thruster [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2017, 43(5): 63-68.
- [6] 白梅杉, 於希乔, 陆文杰, 等. 硝酸羟胺发动机喷注器特种流量分配方法[J]. 火箭推进, 2023, 49(5): 99-106.
BAI M S, YU X Q, LU W J, et al. Injector flow distribution method of a hydroxylamine nitrate thruster [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2023, 49(5): 99-106.
- [7] OOMMEN C, RAJARAMAN S, CHANDRU A, et al. Catalytic decomposition of hydroxylammonium nitrate monopropellant [C]//2011 International Conference on Chemistry and Chemical Process. [S.l.]: [s.n.], 2011.
- [8] 任晓光, 李明慧, 王爱琴, 等. 室温条件下硝酸羟胺的催化分解[J]. 催化学报, 2007, 28(1): 1-2.
REN X G, LI M H, WANG A Q, et al. Catalytic decomposition of hydroxyl ammonium nitrate at room temperature [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2007, 28(1): 1-2.
- [9] ZHANG Z P, LI B L, CHEN Q, et al. Catalytic decomposition of hydroxylamine nitrate and hydrazine nitrate using Ru/ZSM-5 catalyst under mild reaction conditions [J]. RSC Advances, 2022, 12(8): 4469-4474.
- [10] 周悦, 公绪滨, 方涛. 硝酸羟胺基无毒单组元推进剂

- 应用探讨[J]. 导弹与航天运载技术, 2015(4): 32-35.
- ZHOU Y, GONG X B, FANG T. Applicable discussion on HAN-based nontoxic monopropellant [J]. Missiles and Space Vehicles, 2015(4): 32-35.
- [11] 申连华, 项锴, 鲍世国, 等. 热分析法研究硝酸羟胺水溶液的分解[J]. 火箭推进, 2020, 46(5): 66-72.
- SHEN L H, XIANG K, BAO S G, et al. Investigation on the decomposition process of hydroxyl ammonium nitrate solution by thermal analysis [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2020, 46(5): 66-72.
- [12] YETTER R A, YANG V. Development of meso and micro scale liquid propellant thruster [C]//41st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reston, Virginia: AIAA, 2003.
- [13] 余永刚, 李明, 周彦煌, 等. 液体推进剂液滴电点火特性的实验研究[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 625-628.
- YU Y G, LI M, ZHOU Y H, et al. Experimental study on electrical ignition properties of liquid propellant droplet [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(5): 625-628.
- [14] RISHA G A, YETTER R A, YANG V. Electrolytic-induced decomposition and ignition of Han-based liquid monopropellants [J]. International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, 2007, 6(5): 575-588.
- [15] CHAI W S, KOH K S, CHEAH K H, et al. Performance comparison between single and multi-electrode system for electrolytic decomposition of HAN [C]//30th International Symposium on Space Technology and Science. Kobe, Japan: [s. n.], 2015.
- [16] CHAI W S, CHEAH K H, KOH K S, et al. Parametric studies of electrolytic decomposition of hydroxylammonium nitrate (HAN) energetic ionic liquid in microreactor using image processing technique [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 296: 19-27.
- [17] CARLETON F B, KLEIN N, KRALLIS K, et al. Initiating reaction in liquid propellants by focused laser beams [J]. Combustion Science and Technology, 1993, 88(1): 33-41.
- [18] WUCHERER E, CHRISTOFFERSON S, REED B. Assessment of high performance HAN-monopropellants [C]//36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. Reston, Virginia: AIAA, 2000.
- [19] MCPHERSON M D. Solid electrically controlled propellants; US9914671 [P]. 2018-03-13.
- [20] KATZAKIAN A, GRIX C. Method for controlling a high performance electrically controlled solution solid propellant; US8617327 [P]. 2013-12-31.
- [21] 刘连池. ReaxFF 反应力场的开发及其在材料科学中的若干应用[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- LIU L C. Development of ReaxFF reactive force field and several applications in materials science [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.
- [22] CURTISS L A, REDFERN P C, RAGHAVACHARI K. Gaussian-4 theory [J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126(8): 84108.
- [23] 胡旭, 刘川, 王海丰, 等. Ir(100)面上 HAN 催化分解反应机理[J]. 火箭推进, 2021, 47(4): 79-86.
- HU X, LIU C, WANG H F, et al. The catalytic decomposition mechanism of HAN on Ir(100) surface [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2021, 47(4): 79-86.
- [24] LI S T, LI M Z, ZHOU X S, et al. DFT study on decomposition of hydrazine nitrate on Ir(100) surface [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2022, 1217: 113917.
- [25] WANG F P, CHEN L, GENG D S, et al. Thermal decomposition mechanism of CL-20 at different temperatures by ReaxFF reactive molecular dynamics simulations [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2018, 122(16): 3971-3979.
- [26] LAN G C, LI J, ZHANG G Y, et al. Thermal decomposition mechanism study of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO): Combined TG-FTIR-MS techniques and ReaxFF reactive molecular dynamics simulations [J]. Fuel, 2021, 295: 120655.
- [27] DÖNTGEN M, PRZYBYLSKI-FREUND M D, KRÖGER L C, et al. Automated discovery of reaction pathways, rate constants, and transition states using reactive molecular dynamics simulations [J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2015, 11(6): 2517-2524.