

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2024.04.001

硝酸羟胺基液体推进剂的热安全性研究*

康立敏^{①②} 徐森^{①②} 朱晨光^① 徐飞扬^① 刘静平^{①②} 邵星宇^①

①南京理工大学化学与化工学院(江苏南京,210094)

②南京理工大学化学材料测试中心(江苏南京,210094)

[摘要] 为了评估硝酸羟胺(HAN)基液体推进剂在生产、储存、运输以及使用过程中的安全性,利用差式扫描量热仪DSC测试了热分解过程,计算了热安全参数;并利用BAM撞击感度仪测试了撞击能量随温度的变化。结果显示:K-A-S法、F-W-O法和Starink法计算得到的表观活化能分别为154.8、154.6、155.6 kJ/mol;热分解自由能、活化焓和活化熵分别为128.2、150.9 kJ/mol和48.9 J/mol;热爆炸临界温度为204.2℃;绝热至爆时间为3.92~55.52 s。使用AKTS软件得到,2、4、8 h和24 h绝热诱导期对应的温度分别为123.4、119.1、114.8℃和108.2℃。包装质量为0.01、5.00、25.00、50.00 kg和100.00 kg时,自加速分解温度依次为116、104、103、102℃和101℃。不同温度下,临界撞击能量分别为>50(25℃)、40(80℃)、25(90℃)、10 J(100℃)和5 J(110℃)。因此,在生产、储存和运输HAN基液体推进剂的过程中需要避免因碰撞等原因产生高温。

[关键词] 硝酸羟胺(HAN);热安全性;撞击能量;DSC;BAM

[分类号] TQ560.71;TV511

Study on Thermal Safety of Hydroxylamine Nitrate Based Liquid Propellants

KANG Limin^{①②}, XU Sen^{①②}, ZHU Chenguang^①, XU Feiyang^①, LIU Jingping^{①②}, SHAO Xingyu^①

①School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②Chemical Materials Testing Center, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] In order to evaluate the safety of hydroxylamine nitrate (HAN) based liquid propellants in production, storage, transportation and use, thermal decomposition process of the propellant was studied using a differential scanning calorimeter (DSC), and thermal safety parameters were also calculated. Changes of impact energy with temperature were tested by a BAM impact sensitivity tester. The results show that the apparent activation energies obtained by K-A-S, F-W-O, and Starink methods are 154.8, 154.6 kJ/mol and 155.6 kJ/mol, respectively. Thermal decomposition free energy, activation enthalpy, and activation entropy are 128.2, 150.9 kJ/mol and 48.9 J/mol, respectively. Critical temperature of thermal explosion is 204.2℃, and adiabatic time to explosion is about 3.92-55.52 s. Using AKTS software, the temperature corresponding to the induction period of 2, 4, 8 h and 24 h is 123.4, 119.1, 114.8℃ and 108.2℃, respectively. The self-accelerating decomposition temperature of packaging weights of 0.01, 5.00, 25.00, 50.00 kg and 100.00 kg are 116, 104, 103, 102℃ and 101℃, respectively. Critical impact energies at different temperatures are >50 (25℃), 40 (80℃), 25 (90℃), 10 J (100℃) and 5 J (110℃). It is necessary to avoid high temperature caused by collision during the production, storage, and transportation of HAN based liquid propellants.

[KEYWORDS] hydroxylamine nitrate (HAN); thermal safety; impact energy; DSC; BAM

0 引言

硝酸羟胺(HAN)是一种广泛应用于液态火箭

和火炮推进剂中的化学物质,它的性能优异且易于计量控制^[1]。尽管肼(N₂H₄)在卫星反作用控制系统和发射器姿态控制系统中得到了广泛应用,但由于高毒性而受到限制^[2-3]。为此,世界范围内正在推

* 收稿日期:2023-09-12

基金项目:国家自然科学基金(12272184);中国博士后科学基金面上项目(2023M731695);江苏省卓越博士后计划

第一作者:康立敏(1988—),博士研究生,主要从事液体推进剂安全性方面的研究。E-mail:klm0316@njust.edu.cn

通信作者:徐森(1981—),教授,主要从事爆炸力学、含能材料爆轰、危险性分级方面的研究。E-mail:xusen@njust.edu.cn

动开发绿色推进剂。与 N_2H_4 相比, HAN 基液态推进剂不仅安全、环保, 而且性能优异^[3-6]。HAN 分解后产生无害物质, 不需要进行特殊的保护措施, 从而降低了处理和发射的成本。HAN 的熔点比 N_2H_4 更低, 在宇宙空间中易于控制推进剂的温度。此外, 相比 N_2H_4 , HAN 的密度提高了约 40%, 这有助于减小整个推进系统的尺寸并提高性能。

HAN 基液体推进剂的研究始于 20 世纪 70 年代。目前, HAN 基液体推进剂的研究主要集中在催化分解、电解分解、点火燃烧等方面^[7]。Kumasaki 等^[8]研究了过渡金属存在下 HAN 溶液的热分解特性, 发现 Cr^{6+} 和 Mn^{7+} 与 HAN 反应, 释放大热量并促进分解。Esparza 等^[9]研究发现, Ir 和 Rh 颗粒作为催化剂对 HAN 溶液的活化能没有影响, 但指前因子增加了约 15 倍。近年来, 研究人员利用溶胶-凝胶法和共沉淀法制备了金属氧化物催化剂^[10]。Amrousse 等^[6]通过对燃烧温度和压力的影响研究发现, Ir-CuO 催化剂的性能优于 $Ir-Al_2O_3$, 并获得了 HAN 基液体推进剂 SHP 163 在不同温度下的热催化分解机理。Khare 等^[11]研究了 HAN 水溶液的热分解、电解以及点火特性, 并将 HAN 纳入 H—O—N 动力学机制中, 建立了电化学机制。Chai 等^[12]使用石墨电极研究了质量分数 80% 的 HAN 溶液的电化学分解过程, 并结合傅里叶红外光谱仪 (FT-IR)、扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS), 提出了电化学分解过程的 2 个阶段。但是, 目前对 HAN 基液体推进剂热风险方面关注较少。

HAN 基液体推进剂在封闭体系中以及高温下极易发生失控反应, 释放大气体和热量, 导致温度和压力急剧上升。在火箭和飞行器穿越大气层后, 在恶劣的热环境中运行, 推进剂易受到强烈辐射的影响。若在制造、运输和储存过程中温度控制不当, 将引发推进剂的热分解, 并产生大量的热和可燃气体, 最终引发热爆炸。导致此类事故的原因众多, 如装载容器材料的选择、工艺安全管理不到位和人为失误等^[13-14]。

通过量热法和动力学模拟评估了 HAN 基液体单组元推进剂的热行为和危害风险。为了获取热力学参数, 进行了不同加热速率下的差示扫描量热仪 (DSC) 测试。从测试结果中获取了 HAN 基液体推进剂分解的基本参数, 如初始分解温度 T_i 、外推初始分解温度 T_0 、峰值温度 T_p 、反应终止温度 T_e 和平均产热量 ΔH_d 。利用 Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S)、Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O) 和 Starink 等动力学模型计算表观活化能 E_a , 初步评估失控危险的程

度。根据动力学参数, 获得了热力学参数, 如自由能 ΔG 、焓 ΔH 和熵 ΔS 。从防止热损失的角度来看, 热爆炸的临界温度 T_b 、绝热条件下达到最大速率的时间 t_{MRAD} 以及基于环境温度和包装的自加速分解温度 T_{SAD} 是评估运输条件下危险概率的重要参数。根据计算得到的动力学参数, 预测了 t_{MRAD} 与温度的关系, 以及在不同质量包装下 T_{SAD} 。最后, 使用 BAM 撞击感度仪, 得到了 HAN 基液体推进剂在不同温度下的临界撞击能量。

1 实验

1.1 实验样品

HAN 基液体推进剂, 淡黄色透明液体, HAN 质量分数为 52%, 中国科学院大连化学物理研究所。

1.2 实验仪器与条件

高压热流型差示扫描量热仪 (DSC), 204 HP 型, 德国 NETZSCH 公司。为了测量的准确性, 实验前, 用高纯度钢、锡、铋和锌的标准样品进行校准。每个标准样品都具有不同的熔点和熔化热: 钢, 156.6 °C、28.6 J/g; 锡, 231.9 °C、60.5 J/g; 铋, 271.4 °C、53.3 J/g; 锌, 419.5 °C、107.5 J/g。温度范围涵盖接下来的测试。由于 HAN 基液体推进剂产气量很大, 样品质量控制为 (0.45 ± 0.02) mg; 升温速率分别设定为 1、2、4、5 °C/min; 升温区间为 30 ~ 320 °C; 气氛为流动高纯氮, 流速为 40 mL/min。HAN 基液体推进剂常置于密闭储罐内, 所以为了模拟实况, 选择在密闭环境中进行测试。将样品置于铝坩埚内, 并用压片机将坩埚压紧。实验结束后, 坩埚仍然处于密闭状态, 证明密闭性良好。

采用德国 BAM 撞击感度仪开展临界撞击能量实验。设定初始能量刺激水平, 进行第 1 次实验, 并观察样品的反应。如果发生爆炸或燃烧, 即为“+”反应, 则降低能量刺激水平, 并重新进行实验。如果样品在连续的 6 次实验中都没有发生剧烈反应, 即为“-”反应, 则提高能量刺激水平, 并重新进行实验。重复以上步骤, 直到找到样品的临界撞击能量为止。为了探索不同温度环境下推进剂对机械能引发点火或爆炸的敏感性, 测试了 25、80、90、100 °C 和 110 °C 的极限撞击能量。

2 结果与讨论

2.1 热分解过程分析

图 1 为升温速率 β_i 为 1、2、4、5 °C/min 时

HAN 基液体推进剂的 DSC 曲线。由图 1 可知, HAN 基液体推进剂在整个测试温度区间内有 3 个峰。根据推进剂成分分析认为, 第 1 个吸热峰应该是样品中含有的自由水发生了一定程度的蒸发现象。由于 HAN 的分解过程复杂, 同时发生了多步反应, 接下来的 2 个放热峰对应于主要物质的分解。第 3 个峰呈现尖锐的特点, 产生的热量很少, 可以被忽略。因此, 所有后续的分析都是针对第 1 个主要放热峰进行的。通过对 DSC 曲线进行分析, 得到了 HAN 基液体推进剂基本的热分解参数, 见表 1。表 1 中: m 为样品质量; ΔH_d 为平均产热量。

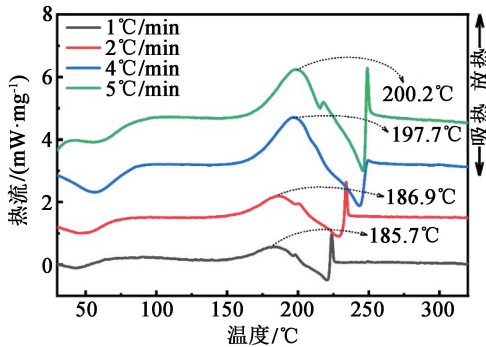


图 1 不同升温速率下 HAN 基液体推进剂的热分解曲线
Fig. 1 Thermal decomposition curves of HAN based liquid propellants at different heating rates

根据表 1 可以看出, 随着升温速率的增加, 样品热分解的 T_o 和 T_p 都呈现出上升趋势。这主要是由样品热分解过程中的热滞后现象所导致, 升温速率增加, 样品和环境之间的热交换过程缩短, 导致分解温度升高。在 4 种不同的升温速率下, 样品发生热分解的最低初始温度为 141.0 °C, 反应的最小温度区间为 27.8 °C。另外, 样品的平均产热量 ΔH_d 为 3 674 J/g, 远远高于 800 J/g^[15-16]。因此, 在外部热源下, HAN 基液体推进剂很可能发生热分解甚至热失控。失控的严重程度是灾难性的, 即此样品的分解反应一旦发生, 引发的事故将会非常严重。图 2 为 HAN 基液体推进剂第 1 个放热峰转化率与温度的关系曲线, 4 个升温速率下展现出了相同的形状与

变化趋势, 表明 4 次测试的反应历程相同^[13]。

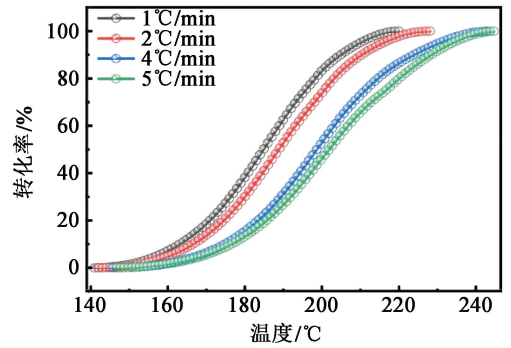


图 2 HAN 基液体推进剂的转化率随温度的变化曲线
Fig. 2 Conversion degree changing with temperature of the HAN based liquid propellants

2.2 热分解动力学计算

采用 K-A-S 法^[14] (式 1)、F-W-O 法^[17] (式 2) 以及 Starink 法^[18] (式 3) 求解样品的表观活化能 E_a 。其中, Starink 法是对 Kissinger 法、Ozawa 法和 Boswell 法的总结, 并对温度积分法进行了进一步细化。

$$\ln \frac{\beta_i}{T_i^2} = \ln \frac{RA}{G(\alpha)E_a} - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T_i} \quad (1)$$

$$\lg \beta_i = \lg \frac{AE_a}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_i} \quad (2)$$

$$\ln \frac{\beta_i}{T_i^{1.8}} = C_s - \frac{E_a}{RT_i} \quad (3)$$

式中: A 为指前因子; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol · K); α 为转化率; $G(\alpha)$ 为反应机理函数; C_s 为常数。

指前因子 A 可以通过式 (4) 以及 K-A-S 法获得。

$$A = \frac{\beta_i E_a}{RT_p^2} e^{\frac{E_a}{RT_p}} \quad (4)$$

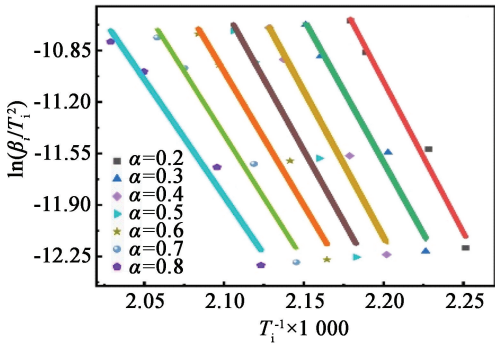
式中: T_p 是 DSC 曲线上的第一个热分解峰温。

不同 α 下, $\ln(\beta_i/T_i^2)$ 、 $\lg \beta_i$ 和 $\ln(\beta_i/T_i^{1.8})$ 与 $1/T_i$ 的关系如图 3 所示。3 种方法中, 直线都呈现出极佳的线性关系。计算得到的动力学参数见表 2。表 2 中, r 为相关性系数。

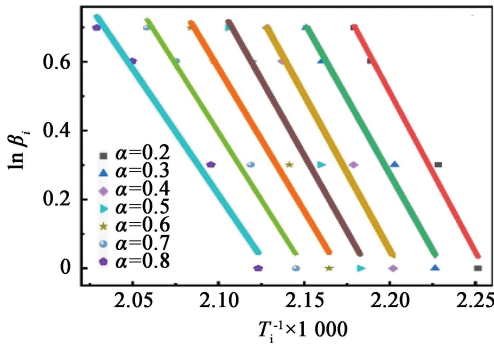
表 1 HAN 基液体推进剂的热分解特征参数

Tab. 1 Thermal decomposition characteristic parameters of HAN based liquid propellants

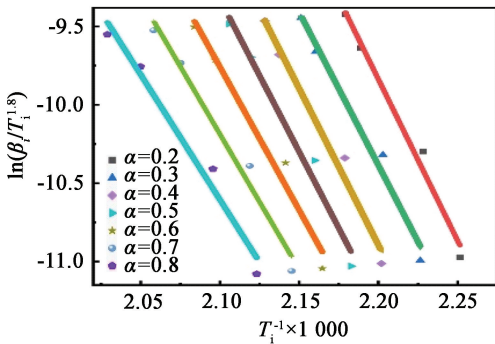
$\beta_i / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	m / mg	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_o / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_d / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
1	0.43	132.5	141.0	185.7	197.6	4 697
2	0.45	142.1	145.2	186.9	206.5	3 675
4	0.45	145.7	169.9	197.7	208.8	3 309
5	0.46	146.9	170.5	200.2	218.5	3 015



(a) K-A-S 法



(b) F-W-O 法



(c) Starink 法

图 3 不同方法获得的线性曲线

Fig. 3 Liner curves obtained by different methods

表 2 不同方法获得的动力学参数

Tab. 2 Kinetic parameters obtained by different methods

方法	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A / s^{-1}	r
K-A-S	154.8	3.47×10^{15}	0.980 6
F-W-O	154.6		0.982 5
Starink	155.6		0.980 8

通过 K-A-S 法、F-W-O 法和 Starink 法计算得到的 E_a 分别为 154.8、154.6 kJ/mol 和 155.6 kJ/mol, 存在微小的差异, 表明这 3 种动力学方法都是可信的。有研究表明, HAN 基液体推进剂的 E_a 大小和 HAN 的浓度相关, 浓度越低, E_a 越高^[19-20]。

2.3 热力学参数计算

线性回归计算 $\beta_i \rightarrow 0$ 的初始分解温度 T_{i0} 、外推起始分解温度 T_{i0} 和峰值温度 T_{ip0} ^[21]:

$$\begin{cases} T_i = T_{i0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3; \\ T_o = T_{o0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3; \\ T_p = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3. \end{cases} \quad (5)$$

式中: b 、 c 、 d 是系数。

自由能 ΔG 、焓 ΔH 和熵 ΔS 是预测含能材料化学和物理性质的重要参数。

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}}; \quad (6)$$

$$\Delta H = E - RT; \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (8)$$

式中: k_B 为 Boltzmann 常数, 1.3807×10^{-23} J/K; h 为 Planck 常数, 6.626×10^{-34} J · s; $T = T_{p0}$; E 为由 K-A-S 法计算得到的 E_a 。

计算结果如表 3 所示。 ΔH 是分子从普通态到活性态吸收的能量, 因此, ΔH 与 E_a 接近。另外, $\Delta G > 0$, 表明 HAN 基液体推进剂的热分解必须在加热条件下进行。

表 3 HAN 基液体推进剂的热安全和热力学参数

Tab. 3 Thermal safety and thermodynamic parameters of HAN based liquid propellants

$T_{i0} /$ °C	$T_{o0} /$ °C	$T_{p0} /$ °C	$\Delta G /$ (kJ · mol ⁻¹)
112.9	155.5	192.0	128.2
$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	
150.9		48.9	

2.4 热爆炸临界温度计算

临界温度 T_b 是评估热分解和热爆炸安全性的重要参数, 也是确保高能材料安全储存和技术操作的重要参考。 T_b 根据式(9)计算^[22]:

$$T_b = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4ERT_{p0}}}{2R}. \quad (9)$$

式中: E 为由 K-A-S 法计算得到的 E_a 。

经计算, HAN 基液体推进剂的 T_b 约为 204.2 °C。较高的热爆炸临界温度表明, HAN 基液体推进剂热分解转为热爆炸的过程并不容易发生, 没有外界刺激的作用下, 具有优异的稳定性。

2.5 绝热至爆时间计算

绝热至爆时间 t 是在绝热条件下加热速率趋于 0 时, 含能材料由开始分解到爆炸所需要的时间^[23]。 t 可直观表明含能材料的热安定性和安全

性。

$$t = \frac{1}{QA} \int_{T_0}^T \frac{C_p e^{\frac{E}{RT}}}{f(\alpha)} dT. \quad (10)$$

式中： Q 为不同升温速率下的平均热分解放热量； C_p 为比热容， $2.0 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ ；积分上限 $T = T_b$ ，积分下限 $T_0 = T_{\infty}$ ； $f(\alpha)$ 为最可能的动力学模型函数。

α 在 t 内变化极小，很难精准地推出最可能的机理。从 41 种动力学模型函数中，分别选出了 3 种典型模型，估算 HAN 基液体推进剂的绝热至爆时间^[24]。分别采用 Avrami-Erofeev 方程、Mampel 幂律方程和 n 级反应方程进行拟合，计算结果见表 4。

可以看出，热分解反应机理的动力学模型对绝热至爆时间的大小有很大的影响。根据整个计算结

果，样品从热分解到爆炸所需的时间大约为 3.92 ~ 55.52 s。这是一个相对较短的时间，表明一旦达到该推进剂分解的温度，在绝热条件下，发生爆炸的速率会非常迅速，具有很大的热危险性。

2.6 绝热诱导期计算

如果冷却保护系统存在问题，整个反应将几乎处于绝热状态。这样生成的热量将会在系统中积聚，从而导致热失控。绝热条件下达到最大速率的时间 t_{MRAD} 的预测可以指导推进剂的生产 and 储存。

基于计算的活化能，以及得到的绝热升温 ΔT_{ad} ，借助 AKTS 热动力学软件，得到了不同 t_{MRAD} 对应的起始温度，如图 4 和图 5 所示。显然，感应时间与初始温度之间存在着很大的关联，呈指数下降

表 4 绝热至爆炸时间的计算结果

Tab. 4 Calculation results of adiabatic time to explosion

方程	反应级数	模型	时间/s
Avrami-Erofeev	$n = 1$	$f(\alpha) = 1 - \alpha$;	55.52
	$n = 2$	$f(\alpha) = 2(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{2}}$;	22.44
	$n = 3$	$f(\alpha) = 3(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{2}{3}}$;	14.05
	$n = 4$	$f(\alpha) = 4(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{3}{4}}$ 。	10.23
Mampel 幂律	$n = 1$	$f(\alpha) = 1$;	11.88
	$n = 2$	$f(\alpha) = 2\alpha^{\frac{1}{2}}$;	7.13
	$n = 3$	$f(\alpha) = 3\alpha^{\frac{2}{3}}$;	5.06
	$n = 4$	$f(\alpha) = 4\alpha^{\frac{3}{4}}$ 。	3.92
n 级反应	$n = 0$	$f(\alpha) = 1$;	11.88
	$n = 1$	$f(\alpha) = 1 - \alpha$;	55.52
	$n = 2$	$f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$ 。	31.25

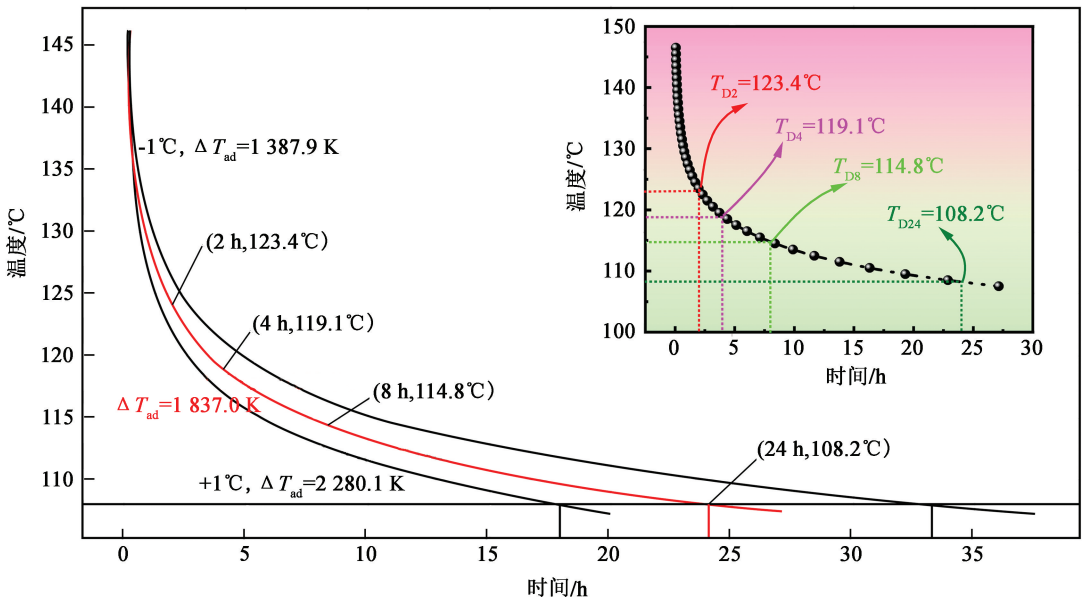


图 4 用动力学参数计算得到的绝热条件下的热失控时间-温度曲线

Fig. 4 Thermal runaway time-temperature curves under adiabatic conditions calculated using dynamic parameters

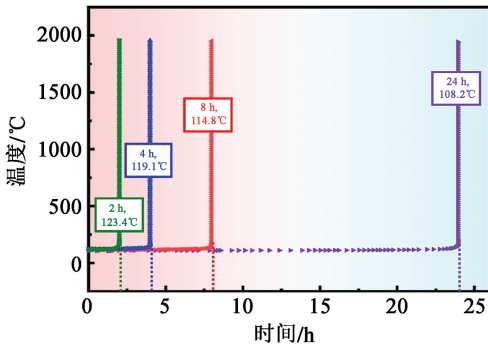


图 5 绝热条件下的失控反应模拟

Fig. 5 Runaway reaction simulation under adiabatic conditions

的趋势。从结果来看,推进剂的紧急时间应该控制在相应的值以下。在这段时间内,人为干预仍然是有效的,可以防止事故的发生,这也表明了 t_{MRAD} 预测的重要性。

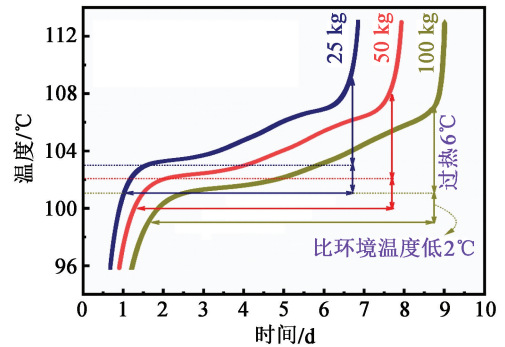
分析图 4 可以看出,温度越高,释放热量对 t_{MRAD} 的影响越小,计算误差也越小。在绝热条件下,随着温度的降低,曲线的斜率逐渐减小,到达最大速率的时间逐渐增加。当 t_{MRAD} 为 2、4、8 h 和 24 h 时,对应的起始温度分别为 $T_{\text{D}2} = 123.4$ 、 $T_{\text{D}4} = 119.1$ 、 $T_{\text{D}8} = 114.8$ °C 和 $T_{\text{D}24} = 108.2$ °C。

图 5 列出了绝热温度历程。结果表明,随着初始温度的增加,HAN 基液体推进剂失控反应时间将缩短,严重情况下会发生热爆炸。在工业生产过程中,调节推进剂的初始温度显得尤为重要。根据预测结果,如果应急响应时间为 24 h 或更长,则最低温度必须调节至 108.2 °C 以下。此外,还有一个事故概率评估的判断标准,操作温度由 $T_{\text{D}8}$ [16] 确定,这意味着在 HAN 基液体推进剂的生产、储存和运输过程中,操作温度至少应该控制在 114.8 °C 以下。

2.7 自加速分解温度计算

自加速分解温度 T_{SAD} 是指实际包装品中的自反应性化学物质在 7 d 内发生自加速分解的最低环境温度。该参数可作为评价自反应性化学物质的生产和储运安全的温度安全指标 [25]。从定义可以看出, T_{SAD} 是由物质本身的物理化学特性以及包装的大小和材料决定的。

运用热安全软件对 HAN 基液体推进剂的 T_{SAD} 进行预测,计算该推进剂在不同包装质量下的 T_{SAD} 。采用推荐的导热系数,即 $\lambda = 0.1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;包装材料选用不锈钢;包装形状为圆柱形,圆柱形的长径比设为 3。25、50 kg 和 100 kg 包装质量下对应的 T_{SAD} 预测值分别为 103、102 °C 和 101 °C,预测具体如图 6 所示。

图 6 不同包装质量的 HAN 基液体推进剂的 T_{SAD} 曲线Fig. 6 T_{SAD} curves of HAN based liquid propellants with different packaging weights

另外,表 5 表明,随着包装质量的增加,样品分解释放的热量更难传到环境中,导致 T_{SAD} 降低并增加风险。所以,应该尽可能选择使用小包装。如果必须使用大包装,则需要采取必要的冷却措施。

表 5 不同质量包装的 HAN 基液体推进剂的 T_{SAD} Tab. 5 T_{SAD} of HAN based liquid propellants with different packaging weights

质量/ kg	0.01	5.00	25.00	50.00	100.00
$T_{\text{SAD}}/^\circ\text{C}$	116	104	103	102	101

2.8 临界撞击能量

图 7 展示了不同温度下 HAN 基液体推进剂的临界撞击能量,并给出了每个温度下的爆炸痕迹。随着温度从 25 °C 升高到 110 °C,临界撞击能量呈现明显的下降趋势,从大于 50 J 降至 5 J。原因可能归结于:温度越高,水分蒸发越多,导致 HAN(分解的主要成分)浓度增加。此外,可以通过最小键级原理(PSBO)从 HAN 结构来解释 [26]。对于 HAN 晶体, $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ 的 N—O 键是分解引发键,即分子中

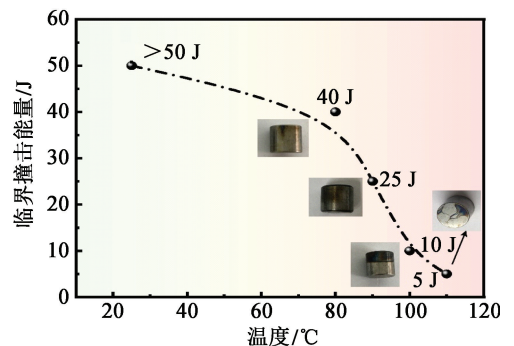


图 7 HAN 基液体推进剂在不同温度下的临界撞击能量和爆炸痕迹

Fig. 7 Critical impact energy and explosion traces of HAN based liquid propellants at different temperatures

最弱的化学键。在受到外界刺激时,引发键将优先断裂。随着温度的升高,在同一弛豫时间,N—O键平均键长 L_{ave} 显著地单调递增,根据PSBO原理,撞击感度逐渐增大。可以设想,随着温度的升高,原子运动加快,偏离平衡位置振幅增大,造成键长增加,具有最大键长的这部分分子被活化,最容易分解和起爆。

液体推进剂,特别是单组元推进剂的冲击感度级别,可参照俄罗斯的炸药冲击感度级别来考虑,见图8^[27]。当推进剂在大于31.36 J冲击能量作用下,不发生着火或爆炸,说明此时对冲击不敏感。HAN基液体推进剂在25、80、90、100℃和110℃时的临界撞击能量分别为:>50、40、25、10 J和5 J。即当温度超过110℃时,HAN基液体推进剂被归类为II级危险物,意味着危害程度较高,将会产生严重的事故;也代表着当撞击产生高温时,HAN基液体推进剂的危险性会增加。

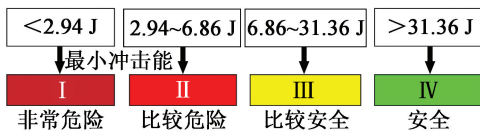


图8 炸药冲击感度级别

Fig. 8 Impact sensitivity grade of explosives

3 结论

作为一种绿色空间液体推进剂,HAN基液体推进剂在空间推进系统中得到越来越多的推广。因此,了解它的热安全特性,并加强风险和安全管理显得尤为重要。利用DSC研究了热分解过程,计算了热安全参数;通过BAM撞击感度仪测试了撞击能量随温度的变化。得到主要结论如下:

1)基于DSC曲线,使用K-A-S法、F-W-O法和Starink法计算得到HAN基液体推进剂的平均活化能分别为154.8、154.6 kJ/mol和155.6 kJ/mol,热爆炸临界温度为204.2℃; ΔS 、 ΔH 和 ΔG 分别为48.9 J/mol、150.9 kJ/mol和128.2 kJ/mol。

2)利用3种典型动力学模型函数,估算出HAN基液体推进剂的绝热至爆时间约为3.92~55.52 s;当绝热诱导期为24 h和8 h时, T_{D24} 和 T_{D8} 分别为108.2℃和114.8℃。根据基于临界撞击能量的危险分类,当外部环境大于110℃时,HAN基液体推进剂归类为II类。因此在运输、储存和制造过程中需要避免撞击产生高温。

3)使用AKTS软件预测了HAN基液体推进剂

在包装质量为0.01、5.00、25.00、50.00 kg和100.00 kg时的 T_{SAD} ,分别为116、104、103、102℃和101℃。

参考文献

- [1] LEE H, LITZINGER T A. Thermal decomposition of HAN-based liquid propellants [J]. *Combustion and Flame*, 2001, 127(4): 2205-2222.
- [2] FERGUSON R E, ESPARZA A A, SHAFIROVICH E. Combustion of aqueous HAN/methanol propellants at high pressures [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(2): 3295-3302.
- [3] KATSUMI T, HORI K. Successful development of HAN based green propellant [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(3): 228-237.
- [4] 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.
- [5] AMROUSSE R, KATSUMI T, ITOUYAMA N, et al. New HAN-based mixtures for reaction control system and low toxic spacecraft propulsion subsystem: Thermal decomposition and possible thruster applications [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(6): 2686-2692.
- [6] AMROUSSE R, KATSUMI T, AZUMA N, et al. Hydroxylammonium nitrate (HAN)-based green propellant as alternative energy resource for potential hydrazine substitution: from lab scale to pilot plant scale-up [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 176: 334-348.
- [7] 鲍立荣,汪辉,陈永义,等. 硝酸羟胺基绿色推进剂研究进展[J]. *含能材料*, 2020, 28(12): 1200-1210. BAO L R, WANG H, CHEN Y Y, et al. Review on hydroxylammonium nitrate based green propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2020, 28(12): 1200-1210.
- [8] KUMASAKI M. Calorimetric study on the decomposition of hydroxylamine in the presence of transition metals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 115(1/2/3): 57-62.
- [9] ESPARZA A A, FERGUSON R E, CHOUDHURI A, et al. Thermoanalytical studies on the thermal and catalytic decomposition of aqueous hydroxylammonium nitrate solution [J]. *Combustion and Flame*, 2018, 193: 417-423.
- [10] AMROUSSE R, BRAHMI R, BATONNEAU Y, et al. Preparation of monolithic catalysts for space propulsion applications [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2010, 175: 755-758.
- [11] KHARE P, YANG V, MENG H, et al. Thermal and

- electrolytic decomposition and ignition of HAN-water solutions [J]. *Combustion Science and Technology*, 2015, 187(7): 1065-1078.
- [12] CHAI W S, CHEAH K H, MENG H, et al. Experimental and analytical study on electrolytic decomposition of HAN-water solution using graphite electrodes [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 293: 111496.
- [13] 刘建国, 安振涛, 张倩, 等. Fe^{3+} 掺杂对硝酸羟胺热稳定性的影响及其机理[J]. *火炸药学报*, 2017, 40(1): 53-58.
- LIU J G, AN Z T, ZHANG Q, et al. Effects of doping of Fe^{3+} on the thermal stability of hydroxylamine nitrate and its mechanism [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2017, 40(1): 53-58.
- [14] HARLOW D G, FELT R E, AGNEW S, et al. Technical report on hydroxylamine nitrate: DOE/EH-0555 [R]. Department of Energy, US, 1998.
- [15] 刘建国, 安振涛, 张倩, 等. 硝酸羟胺的热稳定性评估及热分解机理研究[J]. *材料导报*, 2017, 31(4): 145-152.
- LIU J G, AN Z T, ZHANG Q, et al. Thermal stability evaluation and thermal decomposition mechanism of hydroxylamine nitrate [J]. *Materials Review*, 2017, 31(4): 145-152.
- [16] 施特塞尔. 化工工艺的热安全: 风险评估与工艺设计 [M]. 陈网桦, 彭金华, 陈利平, 译. 北京: 科学出版社, 2009.
- [17] WANG Y R, LIU S H, CHENG Y C. Thermal analysis and hazards evaluation for HTP-65W through calorimetric technologies and simulation [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 144(4): 1483-1492.
- [18] STARINK M J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate [J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 288(1/2): 97-104.
- [19] LIU L J, WEI C Y, GUO Y Y, et al. Hydroxylamine nitrate self-catalytic kinetics study with adiabatic calorimetry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3): 1217-1222.
- [20] AGNIHOTRI R, OOMMEN C. Kinetics and mechanism of thermal and catalytic decomposition of hydroxylammonium nitrate (HAN) monopropellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(2): 286-298.
- [21] 崔子祥, 甘俊珍, 范杰, 等. Pb-TKX-50 燃烧催化剂的合成及热分解性能[J]. *火炸药学报*, 2020, 43(1): 12-18.
- CUI Z X, GAN J Z, FAN J, et al. Synthesis and thermal decomposition properties of Pb-TKX-50 combustion catalyst [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(1): 12-18.
- [22] ZHANG T L, HU R Z, XIE Y, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC [J]. *Thermochimica Acta*, 1994, 244: 171-176.
- [23] HU Y, MA H X, LI J F, et al. A density-functional theoretical investigation, thermodynamic properties and adiabatic time-to-explosion of ATO [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(4): 18-22.
- 胡银, 马海霞, 李军锋, 等. ATO 的 DFT 研究、热力学性质及绝热至爆时间[J]. *火炸药学报*, 2009, 32(4): 18-22.
- [24] XU F Y, YAO Y D, LI W H, et al. Effects of gold catalyst on the thermal decomposition characteristics and thermal safety of methylhydrazine [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(16): 9037-9043.
- [25] LI M M, WU R H, GAO Y C, et al. The influence of CL-20 particle size on the thermal decomposition and combustion performance of 3D printed photocurable propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(4): 345-351.
- 李曼曼, 武若衡, 高宇晨, 等. CL-20 粒度对 3D 打印光固化发射药的热分解和燃烧性能的影响[J]. *火炸药学报*, 2023, 46(4): 345-351.
- [26] KANG L M, WU S Z, ZHOU B J, et al. Experimental and simulation studies on the influencing factors of mechanical stimulation threshold of HAN-based liquid propellant [J]. *Journal of Energetic Materials*, DOI: 10.1080/07370652.2023.2233507.
- [27] 李亚裕. 液体推进剂 [M]. 北京: 中国宇航出版社, 2011.