

文章编号: 1006-9941(2006)02-0095-04

HAN 基水下单元推进剂性能研究

李志良, 马忠亮, 肖忠良, 张续柱
(中北大学化学工程系, 山西 太原 030051)

摘要: 采用平衡常数法计算了不同配方下硝酸羟胺(HAN)基水下单元推进剂 D_1 (含二氧杂环己烷) 的燃气组成及能量示性数; 在液体再生式密闭爆发器中对 D_1 进行了燃烧实验, 定性分析了不同装填密度对燃烧性能的影响; 对 D_1 、LP1846、OTTO-II 三种推进剂的能量特性和水面航迹进行了分析比较。结果表明, D_1 的理论比冲和特征速度可分别达到 $2343.53 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1466.32 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 较 LP1846 ($2157.99 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, $1341.04 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)、OTTO-II ($2038.52 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$) 高; D_1 水溶性产物占燃气摩尔总数的 77.7%, 水面航迹较 OTTO-II 小, 具有较好的隐蔽性。

关键词: 物理化学; 推进剂; 硝酸羟胺(HAN); 平衡常数法; 二氧杂环己烷

中图分类号: TJ55; TQ562; V511+.3

文献标识码: A

1 引言

OTTO-II 推进剂是美国于 1960 年研制出的鱼雷燃料, 其优点是原料易获, 成本较低^[1], 其溶液中一般不生成硝酸根离子, 具有腐蚀性较低, 内外相容性和安定性较好等优点。但就其能量、低温性能、撞击感度而言, 尚存在明显不足、且具有一定毒性, 因此在使用上受到一定限制^[2]。与 OTTO-II 推进剂相比, 硝酸羟胺(HAN) 基单元推进剂能量高, 能产生高比例的水溶性气体产物, 综合性能较好, 可用作水下或水面军用武器的能源。

二氧杂环己烷是含有两个醚氧基的六元环, 较稳定, 能与水和多种有机溶剂混溶, 密度 $1.0353 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), 沸点 $101.1 \text{ }^\circ\text{C}$, 熔点 $12 \text{ }^\circ\text{C}$, 可作为 HAN 基单元推进剂的燃料。据专利^[3] 报道, 含二氧杂环己烷的 HAN 基单元推进剂, 有较高比冲, 很具发展潜力。为寻求一种高能、无航迹的鱼雷燃料, 笔者对 HAN 基单元推进剂的性能进行了理论分析计算和实验研究。

2 HAN 基单元推进剂的能量特性计算

利用平衡常数法^[4], 在标准条件 ($p_e/p_c = 70 : 1$) 下, 计算了含二氧杂环己烷的 HAN 基推进剂 D_1 在冻结流动下的燃气组成和能量示性数。为便于比较, 计算中 D_1 采用了与 LP1846 相同的化学配比: HAN 60.8%、二氧杂环己烷 19.20%、水 20%, 计算结果见表 1。为了考察二氧杂环己烷对推进剂能量的影响, 还计算了 D_1 配方略为负氧平衡, 水含量为 15% ~

35%, HAN 含量为 54.92% ~ 71.82% 等情况下的能量示性数, 计算结果见表 2。

3 D_1 的密闭爆发器试验

3.1 试剂及仪器

HAN 溶液 (79.30%) 由本实验室自制; 二氧杂环己烷溶液 (99.0%), 从太原兴安化工厂购买; 去离子水, 化学纯; $2^\# \text{NC}$ 。

表 1 D_1 和 LP1846 的平衡常数法计算结果
Table 1 Calculation results of D_1 and LP1846 propellants by balance constant method

item	LP1846	D_1	
quantities of propellant gas /mol · kg ⁻¹	CO ₂	5.424350	4.487209
	CO	0.006031	4.233603
	H ₂ O	31.00367	32.48278
	H ₂	0.000022	0.000024
	N ₂	2.202242	6.297518
	H	0.000000	0.001460
	OH	0.000117	0.001042
	O	0.000007	0.000001
	O ₂	0.024660	0.000002
	NO	0.066906	0.066224
$n/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	38.7280	47.56986	
\bar{M}_r	25.82111	21.02171	
r	1.184635	1.202405	
T_c/K	2327.44	2135.36	
$I_{sp}/\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$	2157.99	2264.12	
$C^*/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	1341.04	1416.00	

Note: n , mass of propellant gas; \bar{M}_r , average molecular mass of propellant gas; r , specific heat ratio of propellant gas; T_c , isochoric adiabatic flame temperature; I_{sp} , theoretical frozen specific impulse; C^* , characteristic velocity.

收稿日期: 2005-07-03; 修回日期: 2005-11-14

作者简介: 李志良 (1982-), 男, 在读研究生, 从事发射药装药技术研究。

表2 D₁推进剂燃烧与能量性能Table 2 Combustion and energy characteristics of D₁ propellant

	HAN/%	dioxane/%	H ₂ O/%	$I_{sp}/N \cdot s \cdot kg^{-1}$	$C^*/m \cdot s^{-1}$	T_c/K	M_r	$O_b/\%$
1	54.92	10.08	35.00	1994.65	1249.56	1734.04	21.86	-0.0149
2	59.15	10.85	30.00	2040.33	1276.73	1836.81	22.22	-0.0044
3	60.80	11.16	28.04	2057.30	1286.83	1876.77	22.37	-0.0018
4	63.30	11.70	25.00	2270.36	1415.17	2275.73	23.56	-0.166
5	67.60	12.40	20.00	2120.25	1342.38	2037.88	22.98	-0.005
6	71.82	13.18	15.00	2154.82	1345.08	2135.94	23.38	-0.0161
7	59.15	15.85	25.00	2183.01	1365.21	2018.45	21.38	-9.089
8	59.15	20.85	20.00	2303.86	1441.11	2167.49	20.59	-8.17
9	59.15	22.85	18.00	2343.53	1466.32	2212.45	20.30	-21.81
10	64.15	15.85	20.00	2191.86	1370.08	2085.00	21.94	-7.42
11	60.80	19.20	20.00	2264.12	1416.00	2135.36	21.02	-14.625

分析天平、烧杯、玻璃棒、电动搅拌器、酸性滴定管；液体再生式密闭爆发器，中北大学设计制造，经标定，贮液室和燃烧室总体积为 100.5 mL。

3.2 D₁ 溶液配制

按表 2 中序号 2 配方组成配制 D₁，以 HAN 溶液为基准，计算配制 D₁ 溶液所需二氧杂环己烷和去离子水的量，然后将三者混合。在二氧杂环己烷中加入去离子水，玻璃棒搅拌混合均匀；常温下由酸性滴定管加入 HAN 溶液，充分搅拌使各组分混合均匀。

3.3 实验及结果

在液体再生式密闭爆发器中对 D₁ 进行燃烧实验，实验环境温度为常温，点火药为 2[#]NC，点火压力为 9.81 MPa。再生式密闭爆发器结构如图 1 所示。

实验分以下两种情况进行：

(1) 低装填密度 $\Delta = 0.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，点火药质量 0.9530 g，主装药 (D₁) 质量 15.71 g；

(2) 高装填密度 $\Delta = 0.22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，点火药质量 0.9135 g，主装药质量 21.46 g。

两种条件下实测 $p-t$ 曲线如图 2 所示。

4 讨论和分析

4.1 D₁ 低、高装填密度对燃烧性能的影响

由图 2 可以看出，两种装填密度所得到的 $p-t$ 曲线变化规律相似，但低装填密度时，燃烧速度快，达到最大压力的时间为 26.38 ms，最大压力为 168.56 MPa；而高装填密度时，燃烧速度慢，达到最大压力的时间为 41.74 ms，最大压力为 233.11 MPa。

出现这种情况是因为高装填密度时，贮液室几乎被液体充满，只有很少的残留空气。当点火药燃烧产

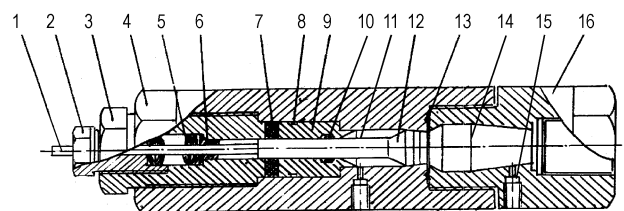
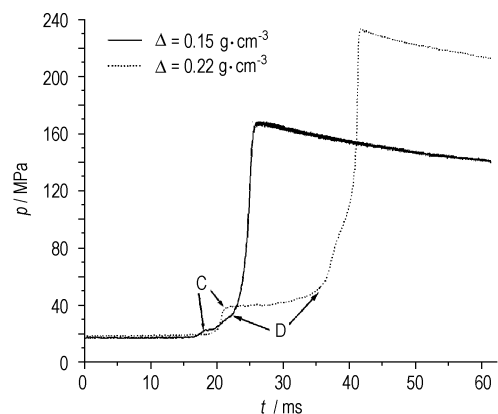


图 1 再生式密闭爆发器结构示意图

1—活塞尾杆，2—紧固塞头，3—固定塞头，4—贮液室本体，5—碟形弹簧，6—缓冲垫圈，7—弹性垫圈，8—O-型密封环，9—密封环，10—Y-型密封圈，11—贮液室，12—活塞，13—密封垫圈，14—燃烧室，15—测压传感器，16—燃烧室本体

Fig.1 Structural schematic figure of the regenerative closed bomb

1—tail rod of piston, 2—clamped nut, 3—fixed nut, 4—liquid room body, 5—dish spring, 6—buffer washer, 7—elastic washer, 8—O-type sealed ring, 9—sealed ring, 10—Y-type sealed cride, 11—liquid room, 12—piston, 13—sealing washer, 14—combustor, 15—manometric sensor, 16—combustor body

图 2 D₁ 低、高装填密度下的 $p-t$ 曲线Fig. 2 $p-t$ curves of D₁ with low and high loading charge density

生的冲击波传到活塞时,活塞只能压缩液体使之喷出、雾化并点燃,由于活塞头部与贮液室内壁的摩擦力和贮液室中液体反作用力的共同作用,活塞阻力较大,运动较慢,液体喷射速率小。在 $p-t$ 曲线上表现为 CD 段压力上升缓慢,延长了燃烧时间。

在两种装填密度下,活塞均在 20 ms 左右开始压缩液体使之喷出、雾化并点燃,反映在 $p-t$ 曲线上,曲线陡度突然变大,说明液体喷射速率增大,燃烧反应快。由于低装填密度时装药量小,能量低,达到的最大压力小。

4.2 能量特性比较与分析

4.2.1 二氧杂环己烷对推进剂能量的影响

由表 1 可以看出,LP1846 比冲为 $2157.99 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$,特征速度为 $1341.04 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,OTTO-II 的比冲为 $2038.52 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ [5];由表 2 第 11 组数据(与 LP1846 组成相同)可看出, D_1 的理论比冲为 $2264.12 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$,特征速度 $1416 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, D_1 的特征速度比 LP1846 的提高 2.17%。

由第 2、7~9 组数据可看出,当 D_1 中 HAN 含量保持 59.15% 不变,随着二氧杂环己烷增加, D_1 氧平衡减少,理论比冲、特征速度、燃气温度都相应增加,燃气平均相对分子质量减小。

由第 5、10、11 组数据可看出,水含量 20.00% 不变,随着二氧杂环己烷的增加, D_1 氧平衡减少,理论比冲、特征速度、燃气温度都相应增加,燃气平均相对分子质量减小。

由表 2 第 2、7~9 组数据, D_1 理论比冲、特征速度都比 LP1846 的大,燃气温度和平均相对分子质量都较 LP1846 的小。第 9 组数据,氧平衡为 -21.81% 时, D_1 理论比冲、特征速度、燃气温度分别为 $2343.53 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1466.32 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 2212.45 K ,燃气平均相对分子质量最小。由此表明,引入二氧杂环己烷可提高推进剂比冲和特征速度。当推进剂达到最大比冲和特征速度时并不是零氧平衡,而是在某一负氧平衡状态下。

由表 2 第 1~6 组数据可以看出,推进剂都略为负氧平衡,随着水含量的减少、HAN 及二氧杂环己烷成比例地增加, D_1 的理论比冲、特征速度、燃气温度都相应增加,而燃气平均相对分子质量先增加后减小。

4.2.2 水对推进剂能量的影响

由表 2 中第 1~6 组及 7~9 组数据可以看出,随着水含量增加,推进剂燃气温度降低。因此水能起到

降低燃气温度的作用。当水含量较大时,推进剂能量降低、蒸汽压大;水含量太低时,推进剂粘度变大。实践中根据能量需要,可在保证推进剂物理性能的情况下酌情调整水的含量。

4.3 水面航迹比较

推进剂燃烧产物是否溶于水产生水面航迹的主要原因,可溶于水的燃烧产物含量越多,水下武器隐蔽性越好。由表 1 的数据可计算出, D_1 水溶性产物占燃气摩尔总数的 77.7%,其中水(可凝结的气体产物)占摩尔总数的 68.3%;LP1846 水溶性产物占燃气摩尔总数的 94.1%,其中水(可凝结的气体产物)占摩尔总数的 80.1%。而 OTTO-II 有近 80% 的大量不溶性气体排出雷外^[6],因此 D_1 和 LP1846 的水面航迹较 OTTO-II 的小,隐蔽性好。从表 1 中可看出,负氧平衡状态下 D_1 中碳元素含量增加,燃烧产物中 CO 含量增加,影响水面航迹。

5 结论

(1) 对 HAN 基单元推进剂中进行的理论计算和实验研究表明,与现有的 LP1846 和 OTTO-II 推进剂相比,引入二氧杂环己烷的 D_1 推进剂的理论比冲和特征速度均有所提高,其水溶性产物占燃气摩尔总数的 77.7%,水面航迹较 OTTO-II 的小,具有较好的隐蔽性。

(2) 当推进剂达到最大比冲和特征速度时,并不是零氧平衡,而是在某一负氧平衡状态下。

参考文献:

- [1] 张续柱,肖忠良. 液体发射药[M]. 第一版. 北京: 中国科学技术出版社,1993.
- [2] 李仁祺. HAN 基液体发射药与 OTTO-II 的比较[J]. 火炸药学报,1996,(4): 26-27.
LI Ren-qi. Comparison of HAN-based liquid propellants with OTTO-II [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1996, (4): 26-27.
- [3] Kurt F, Mueller, Manfred J Cziebla. Monopropellant aqueous hydroxyl ammonium nitrate/fuel[P]. USP 5223057, 1993.
- [4] 曹锡章,吕良质. 无机热力学[M]. 北京: 科学技术出版社,1997.
- [5] 康娟. 高能单组元鱼雷推进剂的应用研究[R]. 西安: 第 705 研究所.
- [6] 米镇涛. 单元水下推进剂的现状及发展趋势[J]. 火炸药学报, 1997,(2): 31.
MI Zhen-tao. The present status and advances of underwater monopropellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1997, (2): 31.

Properties of HAN-based Underwater Monopropellants

LI Zhi-liang, MA Zhong-liang, XIAO Zhong-liang, ZHANG Xu-zhu

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The composition of burning gases and energetic properties of hydroxylamine nitrate (HAN) based underwater monopropellants were calculated by balance constant method, D_1 with formula of HAN/dioxane/water = 59.15/10.85/30.00 were burned in the liquid regenerative closed bomb, and the effects of different charge densities on combustion properties were analyzed qualitatively. The energetic characteristics and surface wake of D_1 propellant were analyzed and compared to that of LP1846 and OTTO-II propellant. The results show that the specific impulse and characteristic velocity of D_1 propellant come up to $2343.53 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $1466.32 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ respectively, higher than LP1846's $2157.99 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, $1341.04 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ and OTTO-II's $2038.52 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$. Moreover, the water-soluble gas products of D_1 propellant come up to 77.7% of the total molar mass of gas products, therefore, the surface wake of D_1 propellant is smaller and concealment characteristic is better than that of OTTO-II propellant.

Key words: physical chemistry; propellant; hydroxylamine nitrate (HAN); balance constant method; dioxane

(上接 88 页)

Combustion Energy Determination of Lead Salt of 4-Hydroxy-3,5-dinitropyridine and its Catalysis for RDX-CMDB Propellant Combustion

ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, HU Rong-zu, SONG Xiu-duo, GAO Yin, LI Shang-wen

(National Defense Key Laboratory of Combustion, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The constant-volume combustion energy $\Delta_c U$ (4HDNPPb, s, 298.15 K) of lead salt of 4-hydroxy-3,5-dinitropyridine (4HDNPPb) was determined as $(-7385.82 \pm 3.14) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ at 298.15 K by a precise rotating bomb calorimeter. The standard molar enthalpy of combustion $\Delta_c H_m^0$ (4HDNPPb, s, 298.15 K) and standard molar enthalpy of formation $\Delta_f H_m^0$ (4HDNPPb, s, 298.15 K) of 4HDNPPb were calculated to be $(-4499.63 \pm 1.92) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $(-796.65 \pm 2.32) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. Moreover, the catalysis of composite catalyst system, 4HDNPPb/energetic copper salt mixture or 4HDNPPb/non-energetic copper salt mixture on the combustion of RDX-CMDB propellant was investigated. The results show that composite catalyst, 2.5%/0.5% $-\omega$ (4HDNPPb)/ ω (2HDNPCu) mixture or 2.5%/0.5% $-\omega$ (4HDNPPb)/ ω (ϕ -Cu, copper phthalate) mixture, has higher catalytic efficiency in catalyzing RDX-CMDB propellant combustion and enables the pressure exponent of the propellant to be less than 0.3.

Key words: applied chemistry; lead salt of 4-hydroxy-3,5-dinitropyridine; energetic catalyst; combustion heat; RDX-CMDB propellant