

УДК 662.216.5:546.26

## ВЛИЯНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НИТРАТА ГИДРОКСИЛАММОНИЯ

М. К. Атаманов<sup>1,2</sup>, Р. Амроусе<sup>3</sup>, К. Хори<sup>3</sup>, Б. Я. Колесников<sup>2</sup>,  
З. А. Мансуров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, 480078 Алматы, Казахстан, amk1310@mail.ru

<sup>2</sup>Институт проблем горения, 480012 Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Японское агентство аэрокосмических исследований, 2525210 Сагамихара, Канагава, Япония

Представлены экспериментальные результаты термического разложения нитрата гидроксил-аммония (НГА) в присутствии активированного угля с высокой удельной поверхностью (до 3000 м<sup>2</sup>/г), полученного путем активации рисовой шелухи гидроксидом калия при температуре во вращающейся сферической печи 700 °С. При добавке активированного угля температура начала разложения состава НГА снижается с 185 до 86 ± 0.5 °С. Скорость горения НГА с добавкой активированного угля увеличивается до 400 мм/с при избыточном давлении 6 МПа. Показано, что добавление активированного угля позволяет уменьшить до 30 % количество производимых при разложении газов группы NO<sub>x</sub>.

Ключевые слова: нитрат гидроксиламмония, активированный уголь, скорость горения, дифференциальный термический анализ, масс-спектральный анализ.

DOI 10.15372/FGV20180308

### ВВЕДЕНИЕ

В аэрокосмической технике в качестве компонента жидких ракетных топлив используется нитрат гидразина, в основном в элементах управления ориентацией спутников. Кинетика термического разложения гидразина и его солей детально изучена как теоретически, так и экспериментально в работах [1, 2]. К сожалению, ракетные топлива на основе гидразина считаются чрезвычайно токсичными [3] из-за большого количества производимых при разложении газов группы NO<sub>x</sub>. Среди возможных заменителей гидразина представляет интерес нитрат гидроксиламмония (НГА), NH<sub>3</sub>OH·NO<sub>3</sub>, который может удовлетворить всем требованиям, предъявляемым к ракетным топливам и их составляющим [4, 5]. НГА представляет собой неорганическое твердое вещество. В твердом состоянии он является нестабильным, поэтому обычно хранится в смеси с водой при концентрации последней 5 ÷ 50 % [6]. НГА разлагается с высокой выработкой газа.

Основные цели работы: (i) экспериментальное исследование влияния активированно-

го угля на характер горения НГА и расчет скорости горения НГА при различных значениях начального давления; (ii) кинетический анализ термического разложения НГА в присутствии активированного угля методом дифференциального термического и термогравиметрического (ДТА-ТГ) анализа; (iii) анализ газообразных продуктов при термическом разложении НГА.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Использовались следующие материалы:

- 1) 95%-й водный раствор нитрата гидроксил-аммония («Nosoya», Токио, Япония), молекулярная масса 96.04 г/моль, плотность 1.84 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 48 °С;
- 2) активированный уголь марки CRH-KOH с высокой удельной поверхностью, полученный из карбонизированной рисовой шелухи (CRH) при ее высокотемпературном пиролизе в среде аргона с последующей химической активацией гидроксидом калия (KOH) при температуре 900 °С [7].

Эксперименты по сжиганию образцов в жидкой фазе проводили в вертикально ориентированной стальной камере высокого давления. Для достижения высокого давления (до 15 МПа) использовался азот из внешнего источ-

© Атаманов М. К., Amrouse R.<sup>1</sup>, Hori K.<sup>1</sup>, Колесников Б. Я., Мансуров З. А., 2018.

<sup>1</sup>Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), 2525210 Sagamihara, Japan.

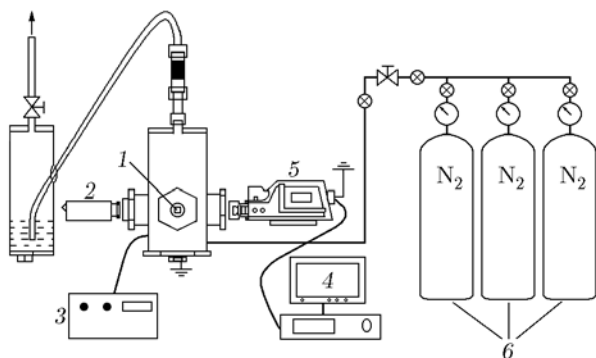


Рис. 1. Схема эксперимента:

1 — образец, 2 — источник света, 3 — воспламенитель, 4 — компьютер, 5 — видеокамера, 6 — источник давления

ника. Процесс снимали высокоскоростной камерой Photron с настройкой до 1000 кадр/с и разрешением  $640 \times 488$  пикселей. Данная аппаратура позволяет регистрировать горение образцов в динамическом режиме от точки инициирования до момента полного сгорания. В дальнейшем по кадрам видеозаписи определяли скорость горения составов. Схема общей экспериментальной установки показана на рис. 1.

Кинетические исследования были проведены методом дифференциального термического анализа. Применялся модулированный ДТА-ТГ прибор RIGAKU TG 8120-TG-DTA, работающий в интервале температур от  $-180$  до  $+725$  °C (с точностью  $\pm 0.05$  °C) со скоростью нагрева  $0.1 \div 25$  °C/мин, допустимая масса образцов до 200 мг. Скорость нагрева в эксперименте варьировалась в диапазоне  $5 \div 10$  К/мин. Для исключения влияния воздуха на получаемые термограммы исследования проводили в среде азота ( $N_2$  —  $100$  см<sup>3</sup>/мин). Образцы помещали в алюминиевые тигли с вертикальной загрузкой.

Продукты разложения исследовали методом прямого пиролиза с использованием масс-спектрометра TSQ 700 с регулируемой скоростью нагрева образцов, который обеспечивал выполнение анализа в режиме ионизации электронным ударом. Ионизация проводилась при энергии электронов 70 эВ, токе 200 мА, в диапазоне сканирования масс  $m/z = 1 \div 200$ . Тестовые образцы загружали в алюминиевые тигли и вставляли в нагреватель, который нагревали со скоростью  $16 \div 128$  К/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Физико-химические характеристики добавок на основе активированного угля

Для улучшения воспламенительных свойств и повышения эксплуатационных характеристик исследуемого энергоемкого вещества НГА использовалась добавка активированного угля марки CRH-KOH. Расчет удельной площади образцов CRH-KOH проведен методом низкотемпературной адсорбции азота на основе результатов работы [8]. Уголь марки CRH-KOH имеет удельную поверхность  $3000$  м<sup>2</sup>/г и абсорбционную емкость по метиллену голубому около  $372$  мг/г. Морфологию и элементный состав угля CRH-KOH изучали на сканирующем электронном микроскопе (SEM) и методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX). Результаты исследований представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что активированный уголь CRH-KOH представляет собой твердое вещество с развитой пористой структурой — множеством ячеек и пустот округлой формы размером  $3 \times 3$  мкм. Как показал элементный анализ, материал состоит из 94 % углерода и 6 % кислорода. Угли на основе рисовой шелухи обладают развитой макро- и микроструктурой, задаваемой исходным материалом.

### Скорость горения нитрата гидросиламмония с добавкой активированного угля в камере высокого давления

На рис. 3 представлены результаты экспериментов по сжиганию 95%-го водного раствора НГА с добавкой активированного угля в массовом соотношении 99 : 1 при значениях избыточного давления  $p_{over} = 2, 4, 6$  МПа.

Видно, что при повышении начального давления усиливается турбулентное движение волны горения. Следует отметить, что 95%-й водный раствор НГА при атмосферном давлении не способен к самоподдерживающемуся горению вплоть до избыточного давления 3 МПа. Но при добавлении только 1 % углерода горение происходит уже при 1 МПа. Данный факт является несомненным плюсом, поскольку на практике применение газогенераторов с рабочим давлением выше 2 МПа требует дополнительного источника давления (сжатый газ либо турбонасос [9]). При начальном дав-

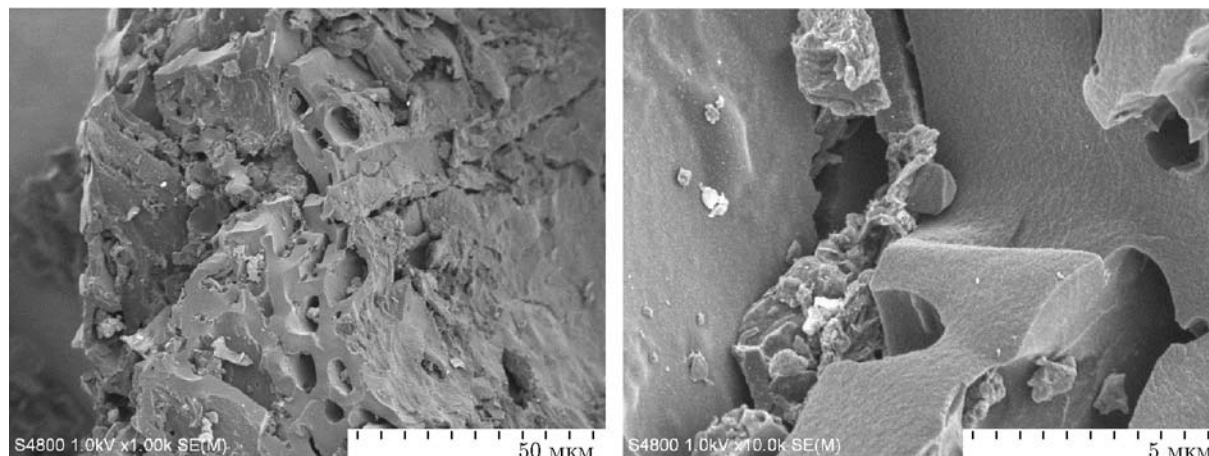


Рис. 2. SEM-фотографии образца активированного угля CRH-KOH

лении  $p_0 = 1$  МПа (рис. 3,а) наблюдается медленное ( $r_b = 0.9$  мм/с) равномерное горение с образованием крупных пузырей и выделением небольшого объема видимого газа. При повышении начального давления до  $p_0 = 3$  МПа увеличивается интенсивность горения НГА ( $r_b = 86$  мм/с) и образования больших пузырей, при дальнейшем схлопывании которых выделяется большой объем плотного газа группы  $\text{NO}_x$  (рис. 3,б).

Присутствующая в составе НГА вода в концентрации не более 5 % также может оказывать влияние на горение. Например, исследование горения системы НГА/ $\text{H}_2\text{O}$  (64/36) в работе [10] показало, что молекулы воды формируются в очень маленькие капли (пена), которые в дальнейшем переходят в парообразное состояние, пенообразование регистрируется лишь при давлениях до 3 МПа. При добавлении углерода образование слоя пены не наблюдалось даже при начальном давлении  $p_0 = 1$  МПа. Наиболее заметно влияние воды на характер горения НГА проявляется в составах с высокой концентрацией воды, описанных в работе [11].

Характер горения НГА схож с процессом в жидкостном газогенераторе и основан на способности НГА к эндотермическим реакциям, сопровождающимся разложением и выработкой большого объема газа. Обычно горение НГА и других однокомпонентных газогенераторов протекает в присутствии катализаторов, которые, как правило, применяют в виде гранул. Наши эксперименты проводились без катализатора, с добавлением дисперсных частиц

активированного угля марки CRH-KOH для промотирования горения НГА. Горение протекает при двух основных фазовых состояниях (жидкость — газ) с промежуточным состоянием, в котором нагретая жидкость формируется в шарики с последующим расширением и переходом в газовую фазу.

На рис. 4 представлены данные по линейной скорости горения чистого 95%-го водного раствора НГА и этого же раствора с добавкой 1 % активированного угля CRH-KOH в зависимости от начального давления. Видно, что при добавке CRH-KOH зависимость экспоненциально возрастает по сравнению с горением чистого НГА, исследованного в работе [11].

Как известно, добавка катализаторов, промотеров, ингибиторов повышает скорость рекомбинации радикалов, где катализаторы выступают как центры рекомбинации, вследствие чего и происходит увеличение скорости горения [12]. На рис. 5 представлены экспериментальные результаты по влиянию концентрации активированного угля CRH-KOH на скорость горения 95%-го водного раствора НГА в диапазоне концентрации углерода  $1 \div 5$  % при  $p_0 = 4 \pm 0.5$  МПа. Установлено, что рост концентрации угля CRH-KOH приводит к заметному увеличению скорости горения системы. Столь заметное увеличение, возможно, обусловлено хорошей активностью и высокой удельной поверхностью угля CRH-KOH. При каталитическом горении основная роль углерода заключается в том, что частицы углерода образуют на поверхности горения каркас, на который равномерно оседают частицы катализатора, при

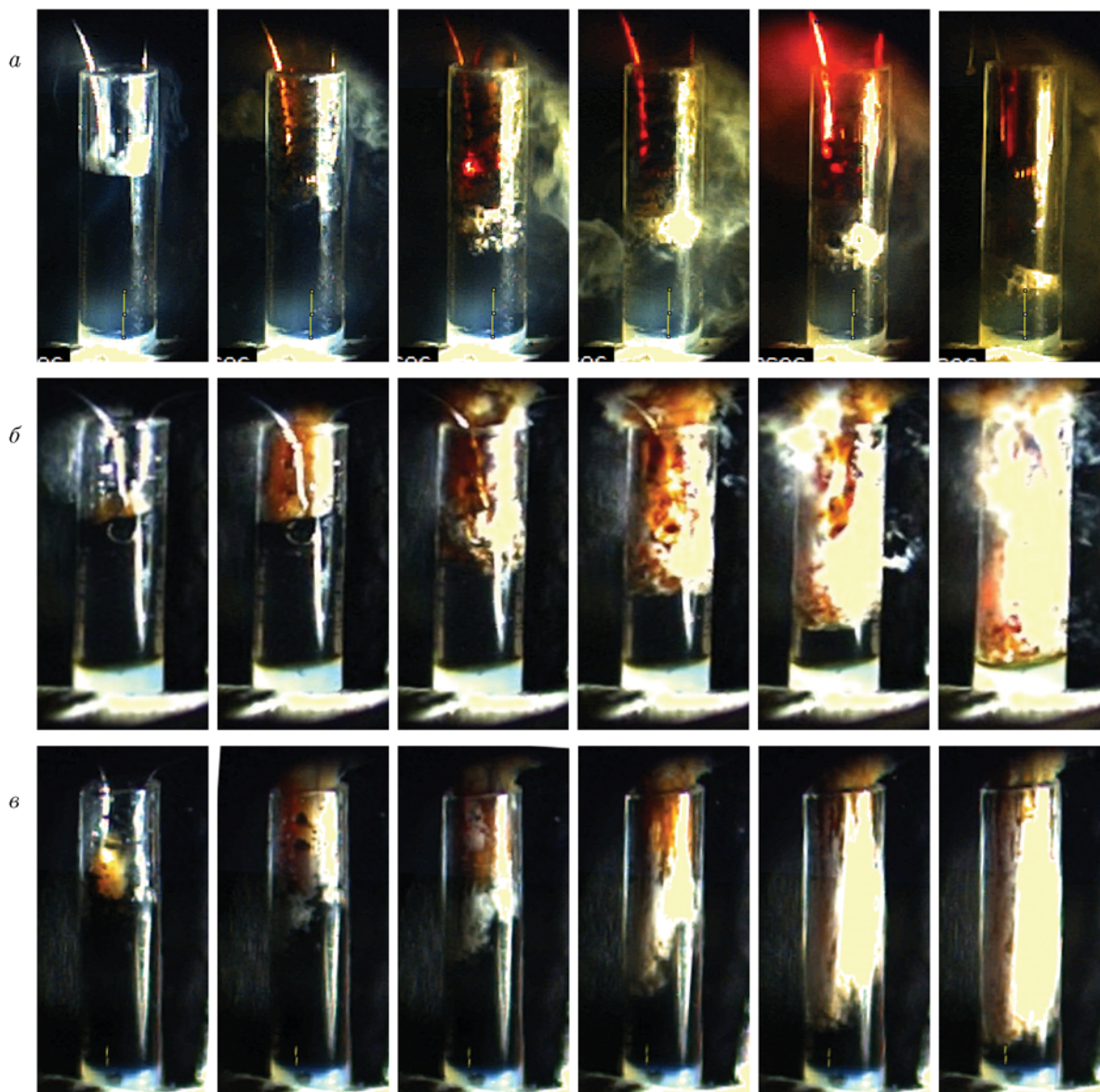


Рис. 3. Распространение волны горения в системе НГА/CRH-КОН в жидкой фазе:

*a* — начальное давление  $p_0 = 1$  МПа, избыточное давление  $p_{over} = 2$  МПа, скорость горения  $r_b = 3.5$  мм/с; *б* —  $p_0 = 3$  МПа,  $p_{over} = 4$  МПа,  $r_b = 119$  мм/с; *в* —  $p_0 = 5$  МПа,  $p_{over} = 6$  МПа,  $r_b = 394.6$  мм/с

этом они не агломерируются [13], что в итоге дает увеличение скорости горения. В нашем же случае на поверхности углерода шло накопление функциональных групп, в частности радикалов ОН [14], образующихся при разложении азотной кислоты (см. ниже уравнение (9)), которые и привели к ускорению химической реакции. Накопление радикалов происходило на поверхности углерода, где имеется множество реакционноспособных центров в виде пор и дефектов, на которых предполагается наличие

неспаренных электронов, в основном на углах и гранях вышеперечисленных структур.

В заключение можно сказать, что активированный уголь марки CRH-КОН имеет хорошую перспективу в качестве добавки для увеличения производительности (высокая скорость, высокий выход выхлопных газов, низкое рабочее давление, необходимое для горения, и низкая коммерческая стоимость добавки) исследуемого однокомпонентного ракетного топлива.

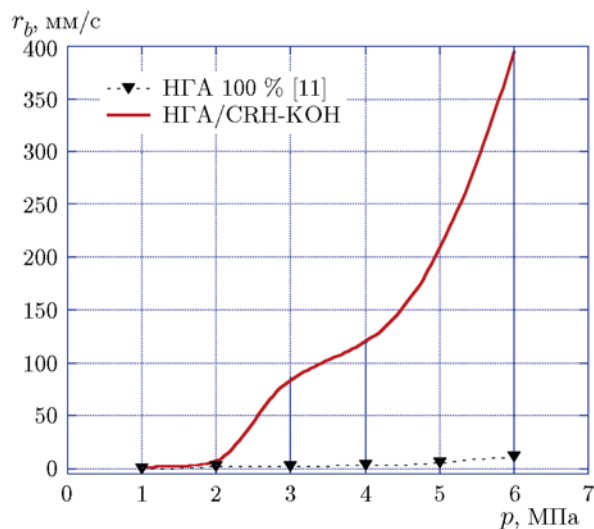


Рис. 4. Зависимость линейной скорости горения от давления

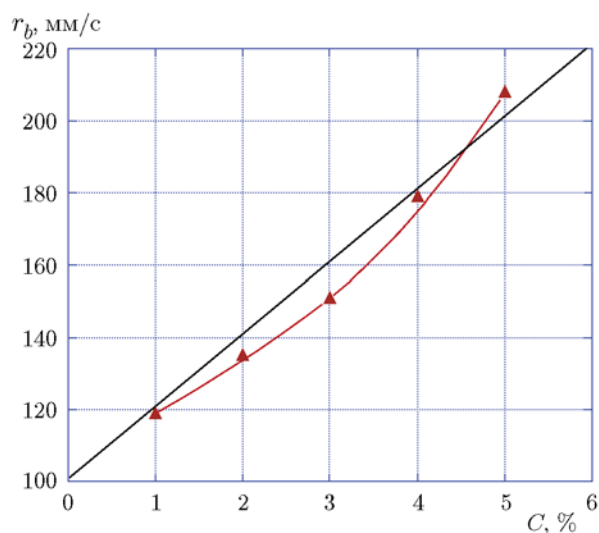


Рис. 5. Влияние концентрации активированного углерода марки CRH-KOH на скорость горения НГА

#### Термический анализ разложения нитрата гидроксиламмония с добавкой активированного угля

Для анализа кинетики термического разложения исследуемого состава НГА/CRH-KOH использовалась широко применяемая методика неизотермического анализа, в которой учитывается изменение по определенному закону температуры рабочей среды с изменением скорости нагрева [15]. Добавка активированного угля CRH-KOH варьировалась от 1 до 10 % от общей массы исследуемого образца. Также про-

веден сравнительный анализ разложения НГА без добавок и разложения НГА в присутствии металлического катализатора на основе иридия в соотношении НГА/Ir-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (90/10).

На рис. 6 представлены результаты изменения массы образца 95%-го водного раствора НГА без добавок, температуры состава и теплового потока в зависимости от времени термического разложения при нагревании образца со скоростью 20 К/мин в среде азота. Кривая ДТА свидетельствует о том, что вначале происходит поглощение тепла, сопровождающееся эндотермической реакцией, соответствующей испарению воды, приводящей к концентрации НГА, близкой к 100 %. С 10-й минуты при температуре  $\approx 185.2$  °С начинается полное разложение состава, чему соответствует резкий рост выделения тепла (первый экзотермический пик), продолжающийся до 13-й минуты в интервале температур 185 ÷ 250 °С. Разложение НГА заканчивается при достижении температуры  $\approx 221$  °С. Стоит отметить наличие второго, меньшего экзотермического пика при температуре 240.1 °С, что свидетельствует о сложном механизме разложения вещества. Данной эффект обсуждался также в работе [16].

Что касается механизма термического разложения водного раствора НГА, в качестве модели, исходя из результатов исследований [17, 18], выбраны следующие основные реакции:

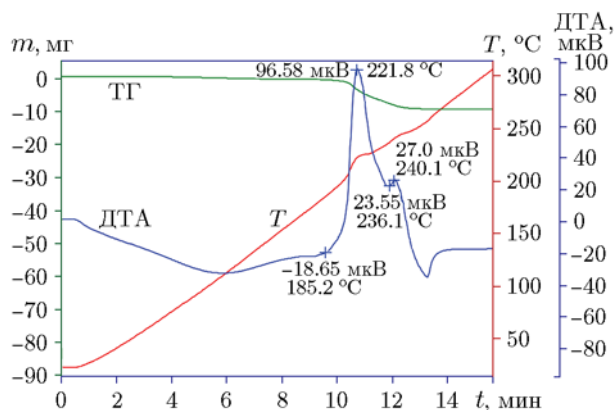
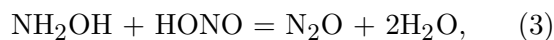
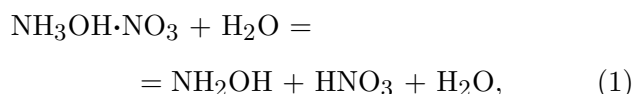
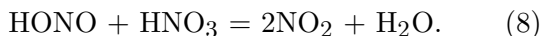
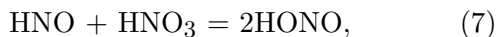


Рис. 6. ДТА-ТГ-анализ термического разложения 95%-го водного раствора НГА



На рис. 7 приведены результаты ДТА-ТГ-анализа термического разложения 95%-го водного раствора НГА в чистом виде и разложения НГА с различными добавками (иридиевый катализатор и активированный уголь) при скорости нагрева 20 К/мин в среде азота. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что добавка катализатора на основе иридия интенсивно влияет на характер термического разложения 95%-го водного раствора НГА. Как видно по кривой ДТА (НГА/Ir-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), характер каталитического разложения водного раствора НГА соответствует описанному в работах [19–21]. Добавка иридиевого катализатора приводит к исчезновению двухстадийного характера разложения НГА и появлению одного экзотермического пика на ДСК-кривой с сильным смещением в сторону низких температур: разложение начинается при температуре 74.3 °С, максимальная температура составила 151.6 °С.

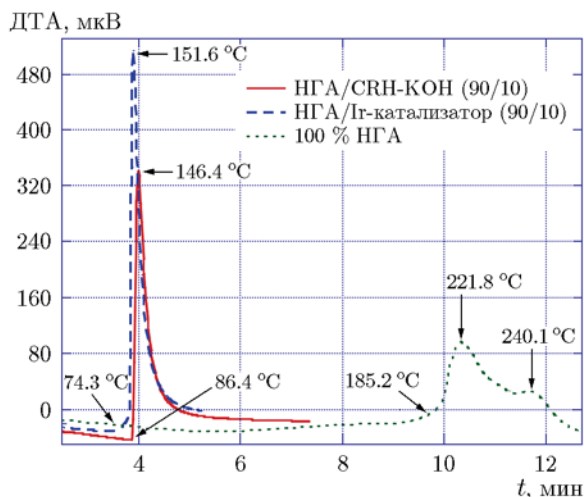


Рис. 7. ДТА термического разложения 95%-го водного раствора НГА с различными добавками

Такой же характер термического разложения 95%-го водного раствора НГА можно наблюдать при добавлении 10 % активированного угля CRH-KOH. Видно значительное по сравнению с чистым НГА снижение начальной температуры разложения — приблизительно 86 °С. Так же, как и при добавке иридия, отсутствует обусловленный испарением воды эндотермический пик, поскольку температуры разложения недостаточно для испарения воды. Температура полного разложения состава около 146.4 °С, что на 6 °С ниже, чем при добавке иридия.

На рис. 8 представлены результаты исследования процесса термического разложения НГА с добавкой CRH-KOH при концентрациях углерода 1, 5, 10 %. Эксперименты проводились в диапазоне температур 24 ÷ 300 °С, скорость нагрева 20 К/мин в среде азота. Из приведенных данных следует, что добавка всего лишь 1 % угля оказывает влияние как на температуру начала полного разложения, так и на максимальную температуру разложения НГА. При повышении концентрации углерода до 10 % происходит значительное снижение температуры полного разложения топлива НГА. Данный факт является очень интересным феноменом и требует более глубокого исследования механизма влияния углерода на исследуемое вещество.

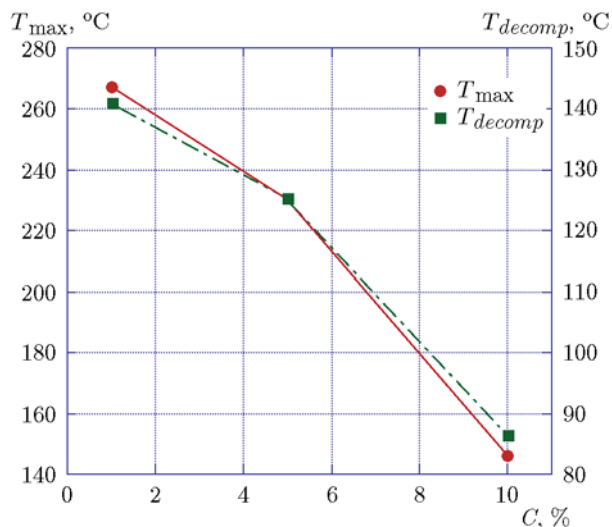


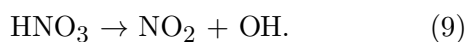
Рис. 8. Зависимости начальной температуры разложения и максимальной температуры от концентрации активированного углерода марки CRH-KOH в составе НГА

В заключение можно сказать, что окисление активированных углей происходит при температурах выше  $250 \div 260$  °С и занимает очень длительное время [22], но, как показывают профили температуры и время термического разложения НГА, нужные значения температуры достигаются редко. Тем самым можно предположить, что влияние активированных углей вызвано не окислительными процессами углерода, а его физическими свойствами, такими как удельная поверхность, морфологическая структура и способность углерода накапливать на поверхности функциональные группы.

### Масс-спектрометрический анализ разложения нитрата гидросиламмония с добавкой активированного угля

Анализ продуктов разложения проводился с помощью масс-спектрометра с системой ионизации электронным ударом. Кинетика термического разложения НГА с добавками углерода изучалась в условиях темпа нагрева  $16 \div 128$  К/мин. В результате ряда экспериментов получены распределения первичных и вторичных газообразных продуктов при термическом разложении исследуемых материалов как в чистом виде, так и с добавкой активированного угля. Первичными продуктами разложения НГА являются  $\text{NH}_2\text{OH}$  ( $m/z = 33$ ) и  $\text{HNO}_3$  ( $m/z = 63$ ), которые в дальнейшем ответственны за образование вторичных продуктов —  $\text{NO}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  и т. д. Результаты исследования в полной мере согласуются с данными работы [18].

На масс-спектре разложения чистого НГА при регистрации масс в диапазоне  $m/z = 29 \div 300$  заметна высокая интенсивность вторичного продукта  $\text{NO}$  ( $m/z = 30$ ). Также присутствуют пики, соответствующие  $\text{O}_2$  ( $m/z = 32$ ) и  $\text{NH}_2\text{OH}$  ( $m/z = 33$ ). Видно образование  $\text{N}_2\text{O}$  ( $m/z = 44$ ) и довольно высокий в сравнении с ним пик  $\text{NO}_2$  ( $m/z = 46$ ). Образование малого количества ионов  $\text{N}_2\text{O}$  обусловлено скоростью процесса, температура не успевает достичь необходимых для его образования значений, и основную долю продуктов при разложении первичного продукта  $\text{HNO}_3$  составляют ионы  $\text{NO}_2$ , возможность образования которого предполагалась в работах [23, 24]:



Следует отметить, что образование радикалов  $\text{OH}$  в этой реакции может иметь важное значение для воспламенения исследуемого объекта.

На масс-спектре разложения 95%-го водного раствора НГА в присутствии  $\text{CRH-KOH}$  при регистрации масс в диапазоне  $m/z = 10 \div 200$  видно, что при добавлении углерода качественно состав продуктов не меняется, а изменяется в основном суммарная интенсивность их образования и их массовая доля. Из первичных продуктов особую интенсивность показывают ионы  $\text{H}_2\text{O}$ , что всегда подкрепляется пиками  $m/z = 18$  и  $19$ . Из вторичных продуктов заметно снижение концентрации ионов  $\text{NO}_2$  ( $m/z = 46$ ).

На рис. 9 представлены результаты масс-спектрометрического анализа основных газообразных продуктов термического разложения 95%-го водного раствора НГА от суммарной интенсивности их образования при скорости нагрева  $16 \div 128$  К/мин. Данный диапазон выбран как оптимальный для точного и детального изучения кинетики разложения. При более высоких скоростях нагрева ( $256 \div 1024$  К/мин) чувствительности используемого прибора недостаточно из-за высокой скорости разложения исследуемого материала.

Как видно из рис. 9, с повышением скорости нагрева интенсивность ионов  $\text{NO}$  растет, а ионов  $\text{NO}_2$  снижается. Данный факт свидетельствует о том, что при высоких скоростях нагрева времени для образования ионов  $\text{NO}_2$  недостаточно ввиду большого количества промежуточных реакций, которые также затрачивают большое количество энергии, что описано в работе [25].

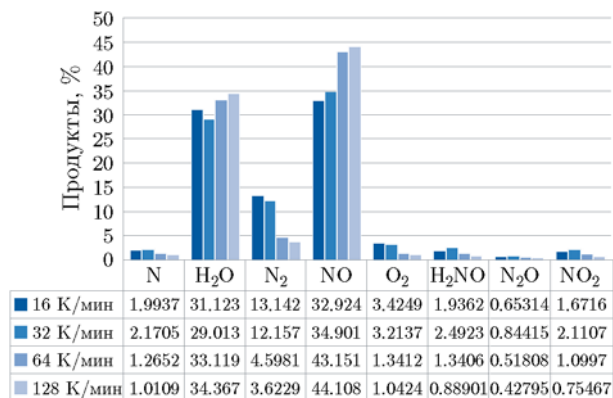


Рис. 9. Влияние скорости нагрева на содержание продуктов разложения НГА с добавкой  $\text{CRH-KOH}$

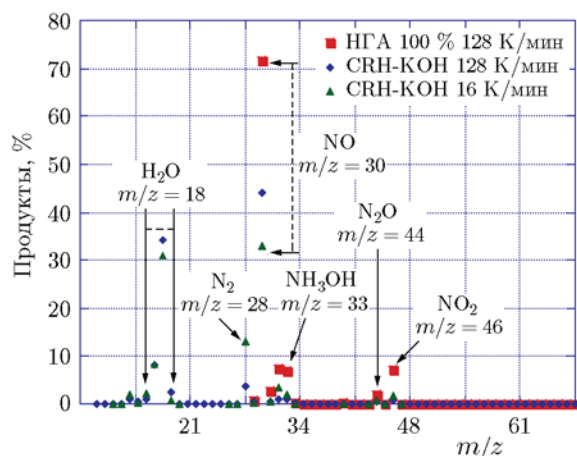


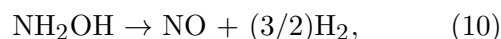
Рис. 10. Сравнительные результаты содержания ионов продуктов термического разложения НГА с добавкой активированного угля КОН

На рис. 10 показаны результаты масс-спектрометрического анализа распределения основных продуктов термического разложения 95%-го водного раствора НГА при скорости нагрева 128 К/мин и разложения 95%-го водного раствора НГА в присутствии активированного угля CRH-KOH при скорости нагрева 16 и 128 К/мин. Видно, что добавление активированного угля значительно уменьшает количество газов  $\text{NO}_x$  в продуктах — почти до 30 %. Так же, как и в ДТА-ТГ-анализе, термическое разложение чистого НГА происходит в малом промежутке времени и в интервале температур  $80 \div 260$  °С, которых недостаточно для окисления углерода до  $\text{CO}$  или  $\text{CO}_2$ .

Механизм снижения выбросов газов  $\text{NO}_x$  при сжигании топлива в присутствии активированного угля является весьма распространенным предметом обсуждения. Например, в [26] сделано предположение, что данный процесс заключается в заполнении газом  $\text{NO}$  микропор активированного угля в результате адсорбции. В работе [27] предполагалось, что адсорбция  $\text{NO}$  происходит с учетом димеров  $\text{NO}$ , которые превращаются в  $\text{N}_2$  и поверхностные оксиды. Самый реальный вариант механизма предложен в [28], где экспериментально было обнаружено, что активированный уголь действует как катализатор окисления  $\text{NO}$  в присутствии кислорода. Окисление  $\text{NO}$  связано с наличием узких микропор и не зависит от площади поверхности, типа углерода и химического состава поверхности. Сорбированные

$\text{NO}/\text{O}_2$  вступают в реакцию в микропорах и образуют  $\text{NO}_2$ . Тем самым можно предположить, что сорбированный в поры углерода газ  $\text{NO}$  окисляется до  $\text{NO}_2$  и остается в порах угля, в результате чего снижается выход газов  $\text{NO}_x$ , регистрируемых масс-спектрометром.

Нужно отметить, что использование иридиевого катализатора показывает обратный результат. Так, например, в работе [29] описано повышение концентрации  $\text{NO}$  при разложении НГА и гидросиламина на иридиевой подложке: при реакции с иридием доля  $\text{NO}$  почти в четыре раза больше, чем в экспериментах на обычной медной пластине. Авторы предполагают, что этот эффект вызван воздействием частиц иридия на удаление водородов из молекулы гидросиламина по следующей реакции:



что приводит к образованию большей концентрации  $\text{NO}$ .

Итак, активированный уголь марки CRH-KOH имеет преимущества перед катализаторами для снижения выбросов  $\text{NO}_x$ .

## ВЫВОДЫ

- Установлено увеличение линейной скорости горения 95%-го водного раствора нитрата гидросиламмония при добавке активированного угля марки CRH-KOH. Зарегистрированы оптимальные скорости самоподдерживающегося горения состава даже при низких начальных давлениях, что снижает энергозатратность при производстве начального давления на стадии практического применения.

- Установлено, что добавление активированного угля CRH-KOH в состав 95%-го водного раствора нитрата гидросиламмония приводит к снижению температуры начала разложения нитрата гидросиламмония с 185 до 86 °С. Данный результат позволяет избежать или уменьшить использование благородных и редких металлов, таких как иридий, с полной или частичной их заменой коммерчески рентабельным материалом — активированным углем.

- Обнаружено влияние активированного угля на интенсивность образования оксидов азота при термическом разложении 95%-го водного раствора нитрата гидросиламмония: резкое снижение концентрации  $\text{NO}_x$  до 30 % при внедрении активированного угля в систему,



которое содействует процессу окисления NO до NO<sub>2</sub>.

Таким образом, применение НГА с активированным углем может переместить его в список веществ «зеленой химии».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ермолин Н. Е., Зарко В. Е., Кайзерс Х. Анализ химических процессов в пламени HNF // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 5. — С. 20–31.
2. Рубцов Ю. И. Кинетика и механизм термического разложения солей гидразония // Горение и взрыв: материалы Третьего Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. — М.: Наука, 1972. — С. 771–774.
3. Amrousse R., Katsumi T., Azuma N., Hori K. Hydroxylammonium nitrate (HAN)-based green propellant as alternative energy resource for potential hydrazine substitution: From lab scale to pilot plant scale-up // Combust. Flame. — 2017. — V. 176. — P. 334–348.
4. Cybulski A., Moulijn J. A. Structured Catalysts and Reactors. — New York: Marcel Dekker, 1993.
5. NASA GPIM. — [https://www.nasa.gov/mission\\_pages/tdm/green/overview.html](https://www.nasa.gov/mission_pages/tdm/green/overview.html). — Accessed January 12, 2017.
6. David L. Space.com GPIM. — <http://www.space.com/32567-nasagreen-propellant-mission-gpim.html>. — Accessed January 12, 2017.
7. Atamanov M. K., Noboru I., Shotaro T., Amrousse R., Tulepov M. Y., Kerimkulova A. R., Hobosyan M. A., Hori K., Martirosyan K. S., Mansurov Z. A. Investigation of combustion and thermal analysis of ammonium nitrate with carbonaceous materials // Combust. Sci. Technol. — 2016. — V. 188, N 11. — P. 1–9.
8. Atamanov M., Mansurov Z., Hori K., Jandosov J., Amrousse R., Prikhodko N., Aliyev E. Thermal analysis of formation of gaseous products from decomposition of the hydroxylamine nitrate and carbonaceous materials by EI-mass spectrometry // 8th Eur. Combustion Meeting, Croatia, April 18–21, 2017: Book of Abstr. — P. 219.
9. Sutton G. P., Biblarz O. Rocket Propulsion Elements. — 7th Ed. — New York: Wiley, 2001. — P. 203–226.
10. Kounalakis M. E., Faeth G. M. Combustion of HAN-based liquid monopropellants near the thermodynamic critical point // Combust. Flame. — 1988. — V. 74, N 2. — P. 179–192.
11. Кондриков Б. Н., Анников В. Э., Егоршев В. Ю., Де Лука Л. Т. Горение нитрата гидроксиламмония // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 1. — С. 135–145.
12. Денисюк А. П., Демидова Л. А. Особенности влияния некоторых катализаторов на горение баллистических порохов // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 3. — С. 69–76.
13. Е Зо Тве, Денисюк А. П., Сизов В. А. Влияние сажи на скорость и параметры волны горения высококалорийного пороха // Вестн. Казан. технолог. ун-та. — 2013. — Т. 16, вып. 8. — С. 100–105.
14. Sabourin J. L., Dabbs D. M., Yetter R. A., Dryer F. L., Aksay I. A. Functionalized graphene sheet colloids for enhanced fuel/propellant combustion // ACS Nano. — 2009. — V. 3, N 12. — P. 3945–3954.
15. Алаев Г. П. Комплексный термический анализ твердого топлива. — Л.: ЛТИЦБП, 1984. — С. 90.
16. Amrousse R., Katsumi T., Bachar A., Brahmi R., Bensitel M., Hori K. Chemical engineering study for hydroxylammonium nitrate monopropellant decomposition over monolith and grain metal-based catalysts // React. Kinet. Mech. Catal. — 2014. — V. 111. — P. 71–88.
17. Oxley J. C., Brower K. R. Thermal decomposition of hydroxylamine nitrate // Proc. SPIE. — 1988. — P. 63–70.
18. Lee H. S., Litzinger T. A. Chemical kinetic study of HAN decomposition // Combust. Flame. — 2003. — V. 135. — P. 151–169.
19. Oommen C., Rajaraman S., Arun R., Rajeev R. Catalytic decomposition of hydroxylammonium nitrate monopropellant // IPCBEE. — Singapore, 2011. — V. 10: 2011 Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Process.
20. Amrousse R., Katsumi T., Sulaiman T., Das B. R., Kumagai H., Maeda K., Hori K. Hydroxylammonium nitrate as green propellant: decomposition and stability // Intern. J. Energy Mater. Chem. Propul. — 2012. — V. 11. — P. 241–257.
21. Amrousse R., Katsumi T., Itouyama N., Azuma N., Kagawa H., Hatai K., Ikeda H. New HAN-based mixtures for reaction control system and low toxic spacecraft propulsion subsystem: thermal decomposition and possible thruster applications // Combust. Flame. — 2015. — V. 162. — P. 2686–2692.
22. Гиндулин И. К., Юрьев Ю. Л., Еранкин С. В., Петров Л. А. Исследование процесса окисления активного древесного угля кислородом воздуха // Химия раст. сырья. — 2007. — № 4. — С. 117–120.
23. Lee Y. J., Litzinger T. A. Combustion chemistry of HAN, TEAN, and XM46 // Combust. Sci. Technol. — 1999. — V. 141. — P. 19–36.
24. Brill T. B., Russell T. P. Rapid-scan infrared/thermal profiling studies of the thermal decomposition of selected nitrate salts of interest for emulsified propellants // Proc. SPIE. — 1988. — P. 40–43.

25. **Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А.** Окисление азота при горении. — М.: Изд-во АН СССР, 1947. — С. 145.
26. **Канеко К.** Anomalous micropore filling of nitric oxide on .alpha.-iron hydroxide oxide-dispersed activated carbon fibers // *Langmuir*. — 1987. — V. 3, N 3. — P. 357–363.
27. **Teng H., Suuberg E. M.** Chemisorption of nitric oxide on char. 2. Irreversible carbon oxide formation // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 1993. — V. 32, N 3. — P. 416–423.
28. **Zhang W. J., Rabiei S., Bagreev A., Zhuang M., Rasouli F.** Study of NO adsorption on activated carbons // *Appl. Catal. B.* — 2008. — P. 63–71.
29. **Chambreau S. D. et al.** Catalytic decomposition of hydroxylammonium nitrate ionic liquid: Enhancement of NO formation // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2017. — V. 8, N 10. — P. 2126–2130.

*Поступила в редакцию 19/IX 2017 г.,  
в окончательном варианте — 1/XII 2017 г.*

---