

КАТАЛИЗ И ИНГИБИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

В. Ф. Комаров

Федеральный научно-производственный центр «Алтай», 659322 Бийск

Представлены результаты исследований, посвященных горению смесового твердого топлива на основе перхлората аммония. Изучено влияние добавок оксидов металлов на процессы высоко- и низкотемпературного разложения, на линейный пиролиз и горение перхлората аммония, разложение HClO_4 , на окисление изобутилена кислородом и хлорной кислотой, а также на горение топлива с различными органическими горючими. Установлена связь эффективности оксидов металлов в реакциях окисления изобутилена и горения топлива с энергией разрыва связи $\text{Me}-\text{O}$ в поверхностном слое оксида или с энтальпией образования этой связи. Наблюдаемый при этом экстремальный характер каталитического влияния оксидов металлов на скорость горения топлива связан с малым временем пребывания частиц оксида в зоне интенсивных реакций окисления — восстановления. По этим причинам топливо с различными органическими горючими индивидуально откликается на одни и те же добавки оксидов металлов, а наиболее эффективный катализатор может подбираться по упрощенному алгоритму. В пользу перспективности воздействия на смесовое твердое топливо через реакции окисления — восстановления в газовой фазе свидетельствует влияние добавок органических источников активных частиц — аминов, галогенидов.

Горению твердого топлива на основе перхлората аммония посвящено огромное количество работ [1–5]. Эра твердых топлив с перхлоратом аммония уходит в прошлое в силу частичной или полной замены перхлората аммония как основного окислителя топлив. Критическое осмысление новых систем требует, на наш взгляд, еще раз вернуться к этой проблеме. Важно это уже хотя бы потому, что выводы, сделанные в работе [2] тридцать лет назад: выделение тепла, обеспечивающего процесс горения, не может быть отнесено к какой-то одной зоне горения (конденсированная, дымогазовая, газовая), не существует завершенной теории, описывающей всю полноту экспериментальных фактов, — остаются справедливыми и на сегодняшний день. Главная прикладная задача — уметь рассчитывать скорость горения твердого топлива по свойствам составляющих его компонентов, заранее называть вещества, способные изменять скорость горения топлива, — по-прежнему не решена. Для удовлетворения практических потребностей необходимо разработать эффективный подход накопления экспериментальных данных. Поиску такого подхода (с привлечением накопленных экспериментальных фактов, в том числе ранее не публиковавшихся автором) посвящена данная работа.

Согласно тепловой теории горения твердых топлив при ведущей роли газофазных реакций выражение для массовой скорости горения $u\rho$ имеет вид

$$u\rho = \sqrt{\frac{2\lambda\Phi_{\max} RT_{\Gamma}^2}{q^2 E}} = \sqrt{\frac{2\lambda\Phi_{\max} RT_{\Gamma}^2}{c(T_{\Gamma} - T_0) E}} \quad (1)$$

где λ — коэффициент теплопроводности газообразных продуктов распада конденсированной фазы топлива; q — теплота реакции взаимодействия продуктов распада; T_{Γ} — температура горения; Φ_{\max} — максимальная скорость тепловыделения в зоне реакции продуктов распада при $T \approx T_{\Gamma}$; T_0 — начальная температура; \bar{c} — средняя теплоемкость.

Согласно Я. Б. Зельдовичу [6] горение происходит за счет передачи тепла, расходуемого на термораспад топлива, из зоны с $T = T_{\Gamma}$ в конденсированную фазу с начальной температурой T_0 . Значение Φ_{\max} зависит от концентрации реагирующих веществ C_i и для реакции n -го порядка $\Phi_{\max} \sim C^n$. Отсюда следует, что Φ_{\max} приближенно зависит и от давления ($u\rho \sim p^{n/2}$), подчиняясь аррениусовской зависимости от температуры: $\Phi_{\max} \sim \exp(-E/RT_{\Gamma})$. В процессе изучения внесен ряд уточнений в эту основополагающую картину. Уточнения связаны с передвижением «зоны влияния» из газовой фазы (через все возможные промежутки) в

конденсированную (см. [7]). При этом во всех случаях для изменения скорости горения требовалось изменить величину Φ_{\max} , а для этого, в свою очередь, определить (выделить) те химические реакции, которые его формируют. Проведем анализ таких возможных реакций.

Смесевые твердые топлива (ТТ) являются композиционным материалом, состоящим из частиц перхлората аммония (ПХА), разделенных прослойками органического горючего вещества с добавлением металла или без него. Горение такой системы происходит за счет разложения ПХА и связующего, смешения и окисления — восстановления продуктов разложения. Как инструмент воздействия на эти процессы рассмотрим оксиды различных металлов, выступающие в качестве катализаторов горения твердых топлив, а также в качестве ингибиторов, — галогеноорганические вещества и амины, успешно используемые в водородных и углеродных смесях с кислородом [8].

Перхлорат аммония. Температура поверхности горящего ПХА, измеренная в широком диапазоне давлений [4, 5], лежит в интервале $T \approx 400 \div 650$ °С, т. е. до этих значений температуры шел процесс газификации ПХА. Термическое разложение ПХА в изотермических условиях заметно уже при $T = 150$ °С. Неизотермический нагрев (режим дифференциально-термического анализа (ДТА)) приводит к полиморфному переходу при $T = 240$ °С и к двум областям экзотермического распада: низкотемпературной (≈ 300 °С) и высокотемпературной (выше 350 °С).

О каталитическом влиянии оксидов металлов на термическое разложение ПХА при температурах ниже температуры полиморфного перехода говорится в ряде работ. В [1, 3] приведен возрастающий ряд активности $MgO > Cr_2O_3 > MnO_2 > Ni_2O_3 > (Cr_2O_3 + Co_3O_4)$ и отмечено химическое взаимодействие Cr_2O_3 с ПХА. В работе [9] указано на каталитическое влияние CuO , NiO , Cr_2O_3 , Co_2O_3 , ZnO , MgO и Fe_2O_3 . Сведения о каталитическом влиянии MnO_2 , Co_2O_3 , CuO и Fe_2O_3 имеются в работах [1, 10, 11] и др., при этом отмечается слабый каталитический эффект Fe_2O_3 .

Влияние оксидов металлов на разложение ПХА зависит от температуры и условий эксперимента. Автор работы [12] разделил такое влияние на четыре группы: оксиды, ускоряющие низкотемпературную стадию разложения (NiO , Cr_2O_3), высокотемпературную стадию

(MnO_2), обе стадии (Cu_2O , CuO , ZnO) и не влияющие на разложение (TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5). В [3, 13] методом дифференциально-сканирующей калориметрии установлено сильное влияние MnO_2 и CoO на распад ПХА и слабое воздействие Fe_2O_3 , а среднеэффективные оксиды выстроены в ряд $CuO > Cr_2O_3 > Co_3O_4$. В то же время по данным [11], полученным весовым методом, Fe_2O_3 сильно ускоряет распад ПХА после полиморфного перехода. По нашим данным влияние Fe_2O_3 в области $T = 270 \div 310$ °С сильнее влияния ферроцена (циклопентодиенил железа) и приводит к 5–7-кратному увеличению скорости горения. В работе [1] на прессованных таблетках ПХА с помощью весового метода наблюдалось очень сильное ускорение распада ПХА (вплоть до вспышки) за счет добавок CuO и хромита меди. В нашей работе (опыты с А. И. Скориком) методом дифференциального термографического анализа в среде азота обнаружено сильное ускорение распада ПХА при добавлении CuO и NiO . При этом увеличение давления выше атмосферного приводит к более раннему по температуре экзотермическому эффекту, а при $p \approx 1$ МПа разложение начинается до полиморфного перехода.

Такое различие в эффектах, оказываемых оксидами металлов в различных условиях эксперимента, связывают с дополнительным тепловыделением за счет распада хлорной кислоты на катализаторе. Так, в [14] приведены ряды активности катализаторов распада ПХА при $T = 360$ °С ($Co_2O_3 > CuO > Fe_2O_3 > MnO_2 > CuCrO_4 > Al_2O_3 > SiO_2$) и распада хлорной кислоты ($Co_2O_3 > MnO_2 > CuO > Fe_2O_3 > CuCrO_4 > Al_2O_3 > SiO_2$); автор считает их аналогичными, так как CuO и $CuCrO_4$ взаимодействуют с ПХА химически. В [15] утверждается, что ряды активности оксидных катализаторов разложения $HClO_4$ и ПХА сильно различаются, так как в проведенных опытах на распад $HClO_4$ наиболее активно влияют Cr_2O_3 , NiO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CuO , менее активно ZnO , TiO_2 и SnO_2 и совсем не активны CdO , MgO и CaO .

Из изложенного выше нельзя вывести единообразную картину влияния оксидов металлов на распад ПХА. В то же время диапазон температур, при которых идет газификация ПХА при горении топлива, не исчерпан вышеназванным. Целесообразно рассмотреть высокотемпературные процессы, такие как воспламенение,

Таблица 1
Влияние оксидов металлов
на критическую температуру воспламенения ПХА

Добавка	$T_{кр}$, °С, по данным работ		
	[16]	[12]	[1]
Отсутствует	—	430	440, 460
CuO	—	258	260, 345
Cu ₂ O	502	269	248 (7)
MnO ₂	610	336	265 (5)
Cr ₂ O ₃	630	374, 250 (4)	251
V ₂ O ₅	—	420	—
ZnO	—	247	224, 240
Ni ₂ O ₃	580	—	—
Co ₂ O ₃ + Co ₃ O ₄	—	—	241
TiO ₂	—	—	269
CdO	—	—	260
SnO ₂	—	—	370 ÷ 400
Хромит меди	—	—	280, 290 (5)

Примечание. Стандартное содержание добавки 1 %, в скобках — повышенное содержание (в процентах).

линейный пиролиз и горение.

Наиболее подробно процесс вспышки изучен в работах [12, 16], где отмечено, что значение критической температуры воспламенения $T_{кр}$ зависит от величины навески ПХА, в отдельных случаях — от содержания катализатора и не зависит от состава окружающей атмосферы. В табл. 1 приведены данные различных авторов, при этом данные [16] экстраполированы к времени задержки воспламенения $\tau_3 \approx 0$.

Линейный пиролиз ПХА изучали преимущественно на нагретой пластине [17–20]. Установлено скачкообразное изменение скорости процесса в диапазоне $T = 470 \div 550$ °С. Скорость пиролиза при низких температурах составляет $\approx 10^{-4} \div 10^{-2}$ см/с, а при высоких (после скачка) $\approx 10^{-1} \div 10^{-2}$ см/с. По данным [18] при этом меняется и энергия активации процесса. Однако скорость пиролиза оказывается на один-два порядка ниже скорости пиролиза ПХА в горящем СТГ [20]. Данные по изменению скорости пиролиза оксидами металлов автору неизвестны, поэтому предлагаем для обсуждения результаты, полученные совместно с Г. В. Ивановым и представленные на рис. 1.

Эксперименты проведены на нагретой массивной вольфрамовой пластине, аппликированной пленкой алюминия. При $T \approx 550$ °С наблюдается скачкообразное изменение скорости пиролиза с уровня $\approx 10^{-3}$ до $\approx 10^{-2}$ см/с. Добавки оксидов металлов приводят к более раннему по температуре скачкообразному пе-

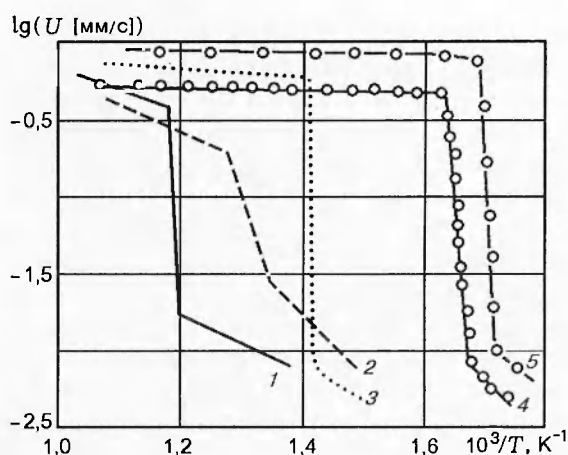


Рис. 1. Зависимость скорости (U) линейного пиролиза ПХА от температуры:

без добавки (1), с добавками 2 % (по массе) Fe_2O_3 (2), ферроцена (3), MnO_2 (4) и CuO (5)

реходу, они располагаются по эффективности в ряд: $CuO > MnO_2 > ферроцен > Fe_2O_3 > ПХА$ без добавки. В то же время при $T = 600$ °С ряд эффективности следующий: $CuO > ферроцен > MnO_2 > ПХА$ без добавки $> Fe_2O_3$, а при $T = 650$ °С — $CuO > ПХА$ без добавки $> ферроцен > MnO_2 > Fe_2O_3$.

При горении ПХА наблюдаются нижний (p_n) и верхний (p_v) пределы по давлению устойчивого горения. Наличие нижнего предела связывают с низким значением T_f , а верхнего — с перераспределением тепловыделения в газовой и конденсированной фазах горящего ПХА [4, 5]. Скорость горения ПХА, как и значение p_n , зависят от диаметра заряда и теплоизоляционной оболочки, плотности, начальной температуры и размера частиц, использованных при прессовании образца. При атмосферном давлении ПХА устойчиво горит при $T_0 > 200$ °С [21] или при воздействии на горящую поверхность тепловым потоком ≈ 10 кал/(см²·с) [22].

Оксиды металлов влияют на горение ПХА. Их эффективность зависит от концентрации, давления, при котором осуществляется горение, и от значения T_0 . Так, для горения ПХА при атмосферном давлении при добавке 0,5 % хромита меди достаточно подачи на горящую поверхность теплового потока в 2 кал/(см²·с) [22]. Добавки 5 % $CuCrO_4$, CuO , Cu_2O , MnO_2 снижают значение p_n до атмосферного [21, 23]. В то же время согласно [3] малые количества $CuCrO_4$, Fe_2O_3 , CuO пони-

жают p_n , а большие — повышают. Практически те же добавки CuCrO_4 , CuO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 сдвигают или устраняют верхний предел по давлению [1, 3, 4].

В [23] при 5 %-й добавке оксидов металлов найдены ряды эффективности при горении ПХА при атмосферном давлении: для $T_0 = 20^\circ\text{C}$ — $\text{Cu}_2\text{O} \geq \text{CuO} > \text{MgO}_2$, для $T_0 = 100^\circ\text{C}$ — $\text{Cu}_2\text{O} \geq \text{CuO} > \text{MnO}_2 > \text{Co}_2\text{O}_3 > \text{ZnO}$, тогда как Fe_2O_3 , NiO , Ni_2O_3 , Cr_2O_3 , CdO и MgO не обеспечивали устойчивого горения в этих условиях. По данным [3] 2 %-ные добавки Fe_2O_3 и Cr_2O_3 ускоряли горение ПХА, а добавка MnO_2 замедляла его. При увеличении добавки до 8 % горение ускорялось оксидами Cr_2O_3 , Cu_2O , CuO , а замедлялось Fe_2O_3 и MnO_2 . В работе [5] приведены ряды активности при $p = 5 \div 10$ МПа ($\text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{без добавки} > \text{V}_2\text{O}_5 \geq \text{Fe}_2\text{O}_3$) и при $p = 100$ МПа ($\text{V}_2\text{O}_5 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{без добавки}$). Ряд активности оксидов: $\text{CuCrO}_4 > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2 > \text{Cr}_2\text{O}_3$ — представлен в [22]. В работах [24, 25] отмечено ускорение горения прессованных образцов ПХА с добавкой Cu_2O в потоке водорода и с добавкой $\text{CuCrO}_4 + \text{CuO}$ в потоке смеси пропилена, пропана и аммиака.

Из приведенного выше не удается найти единообразного объяснения влияния оксидных катализаторов на высокотемпературные процессы распада ПХА.

Твердые топлива. Скорость горения СТТ зависит от давления, начальной температуры, размера частиц ПХА, наличия или отсутствия в составе топлива металла, соотношения окислителя и горючего и химической природы горючего [4]. Последнее может включать зависимость от таких факторов, как теплота сгорания [26], теплота газификации [27] и наличие различных функциональных групп [26, 28]. На фоне этих факторов проявляется каталитическое и ингибирующее действие добавок. Эффективность добавки оксидов металлов зависит от ее удельной поверхности, содержания в топливе и от давления, при котором осуществляется горение. В табл. 2 представлены данные (опыты автора и Г. В. Иванова) по эффективности (Z) влияния 1 %-й добавки оксидов металлов на горение топлив на основе эпоксидной смолы при разных давлениях.

При давлении ниже атмосферного все добавки являются эффективными катализаторами, наиболее активны Fe_2O_3 , Co_2O_3 , NiO . При $p = 1$ МПа эффективность всех катализаторов

Таблица 2
Влияние 1 %-й добавки оксидов металлов на горение топлива на основе эпоксидной смолы ЭД-5

Оксиды	Z при p , МПа		
	0,04	1	4
Fe_2O_3	2,63	1,25	1,51
Co_2O_3	2,17	1,12	1,33
NiO	2,03	1,00	1,02
CuO	1,97	1,25	1,52
MnO_2	1,80	1,08	1,15
PbO_2	1,43	1,00	1,02

Примечание. Z — эффективность влияния добавки, отношение скоростей горения образцов с добавкой и без нее.

резко падает, причем наиболее активными становятся Fe_2O_3 и CuO , а NiO вообще не влияет. С ростом давления до 4 МПа эффективность Fe_2O_3 и CuO растет, а NiO так и остается неактивной добавкой.

Известно каталитическое влияние добавок NiO [29] и Fe_2O_3 [3] на горение топлив на основе полибутадиена; Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , CrO_3 , CuO и NiO — топлив на основе полистирола [3]; MnO_2 и CuO — топлив на основе формальдегидной смолы [30]. В работе [1] для топлив на полиэфирном горючем приведен ряд активности оксидов металлов: $\text{MgO} \approx \text{Cu}_2\text{O} \gg \text{CuO} > \text{CuCrO}_4 \approx \text{ZnO} \approx \text{Co}_2\text{O}_3 \approx \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Fe}_2\text{O}_3$. Для пополнения этого небогатого для анализа материала в табл. 3 представлены данные по эффективности оксидов металлов для пяти различных топлив при $p = 4$ МПа (опыты с Б. М. Анисеевым). Топливо I с исходной скоростью горения $U_4 = 0,67$ см/с изготовлено на основе сополимера изобутилена с изопреном, пластифицированного нефтяным маслом с алюминием; топливо II ($U_4 = 2,7$ см/с) — на основе того же полимера, пластифицированного триметилсилилферроценом с алюминием; топливо III ($U_4 = 0,57$ см/с) — на основе сополимера толуилендиизоцианата с полиэфиром без металла, а топливо IV ($U_4 = 0,66$ см/с) — на той же основе с металлом; топливо V — на основе дивинилизопренового каучука, пластифицированного изопропилдекобориненом ($U_4 = 1,7$ см/с).

Замена углеводородного пластификатора триметилсилилферроценом, богатым железом, приводит к смене порядка эффективности оксидов в топливах I и II. Для составов III и IV независимо от наличия в них алюминия наиболее эффективными остаются SiO_2 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 .

Таблица 3

Влияние 1 %-й добавки оксидов металлов
на горение различных твердых топлив при $p = 4$ МПа

Оксиды	Z для топлив					q_0 , ккал/моль	$\Delta H_f^0/n$, ккал/моль
	I	II	III	IV	V		
CuO	1,07	1,10	1,15	—	1,13	18 ÷ 19	38,0
Cr ₂ O ₃	1,25	—	1,62	1,36	1,14	25 ÷ 26	51,0
Co ₃ O ₄	1,20	—	1,36	—	1,03	15 ÷ 17	52,5
CdO	—	1,03	—	—	1,03	52 ÷ 57	62,0
Fe ₂ O ₃	1,24	1,18	1,49	1,30	1,20	33 ÷ 34	65,0
MoO ₃	1,00	1,21	1,07	0,90	1,04	53	59,0
MnO ₂	—	—	1,38	1,02	—	19 ÷ 20	62,0
NiO	—	1,06	—	—	1,09	19 ÷ 20	57,0
Ni ₂ O ₃	1,19	—	1,17	—	—	—	38,6
SiO ₂	—	—	1,72	1,37	—	—	108,6
TiO ₂	—	1,00	—	—	—	59	112,0
V ₂ O ₅	1,17	1,22	1,29	—	1,25	43	74,0
ZnO	1,19	1,25	1,21	1,02	1,05	53 ÷ 54	83,5

I. Fe₂O₃ ≈ Cr₂O₃ > Co₃O₄ > Ni₂O₃ ≥ ZnO > V₂O₅ > CuO > без добавки ≈ MoO₃

II. ZnO > V₂O₅ ≥ MoO₃ > Fe₂O₃ > CuO > NiO > CdO > без добавки ≈ TiO₂

III. SiO₂ ≥ Cr₂O₃ > Fe₂O₃ > MnO₂ > Co₃O₄ > V₂O₅ZnO > Ni₂O₃ > CuO > MoO₃

IV. SiO₂ ≥ Cr₂O₃ > Fe₂O₃ > MnO₂ ≈ ZnO > без добавки > MoO₃

V. V₂O₅ > Fe₂O₃ > Cr₂O₃ ≈ CuO > NiO > ZnO > Co₃O₄ ≈ CdO ≈ MoO₃

Для топлива V на первое место выходят V₂O₅ и Fe₂O₃. Ни в одном случае оксид меди, активно влияющий на термическое разложение, пиролиз и горение ПХА, не проявился как наиболее активный катализатор. Особенность катализа в СТТ заключается в том, что в силу особенностей технологии изготовления топлив катализатор находится в окружении горючего, т. е. не контактирует непосредственно с ПХА, что может снижать активность топлив [31], хотя имеются сведения [32] о том, что введение катализатора в связующее топлива даже увеличивает его эффективность.

Наблюдаемое разнообразие эффективности оксидов металлов при горении топлив с разными горючими может быть связано с избирательностью действия катализаторов на различные химические реакции продуктов пиролиза топлива. Таковыми можно предполагать реакции окисления аммиака и углеводородных фрагментов горючего хлорной кислотой, многообразные реакции окисления — восстановления между продуктами более глубокого распада и вторичные реакции, протекание которых в пламенах твердых топлив (включая процессы с участием радикалов) установлены многочисленными исследователями [33–38]. Обнаружены радикалы и нетермического происхожде-

ния [34], что делает целесообразным сопоставление с процессами в углеводородных пламенах.

Углеводороды. Приведенные выше данные по влиянию оксидов металлов на распад хлорной кислоты не коррелируют даже приблизительно с влиянием этих соединений на горение твердых топлив. Авторы [39] считают, что такой связи не может и быть, так как, например, скорости горения метана с ClO₂ и HClO₄ близки, и следовательно, распад HClO₄ не лимитирует скорость процесса горения. К такому же выводу приходит автор работы [1], сопоставляя температуры и энергии активации горения газообразных горючих с хлорной кислотой и анализируя ингибирующее влияние галогенированных углеводородов на этот процесс. В то же время пламена метана, этилена, изобутилена, предварительно перемешанных с хлорной кислотой, имеют большую скорость горения, чем смеси этих же горючих с кислородом [1, 40], т. е. HClO₄ более активный окислитель. В [41, 42] при изучении химической структуры пламен хлорной кислоты с метаном (опыты в вакууме) обнаружено, что процесс горения определяется не мономолекулярной реакцией распада хлорной кислоты, а бимолекулярной реакцией ее взаимодействия с радикалом HCO.

В работе [40] изучалось воспламенение аммиака, метана, этилена и изобутилена парами хлорной кислоты в присутствии катализаторов. Установлено, что аммиак при $T_0 = 220$ °С воспламеняется после короткой задержки, изобутилен — после длительной, а CH_4 и C_2H_4 не воспламеняются в этих условиях. При $T_0 = 290$ °С аммиак воспламеняется с задержкой в 2 с, изобутилен — ≈ 30 с, этилен — более 300 с, а метан не воспламеняется и в этих условиях. Хромит меди и Fe_2O_3 сильно снижают время задержки воспламенения аммиака при $T = 200 \div 300$ °С, а SiO_2 , TiO_2 и Al_2O_3 не влияют на процесс горения. В этих же условиях хромит меди наиболее сильно снижает время задержки воспламенения изобутилена, меньше — этилена и не эффективен для CH_4 . Наши опыты [43, 44] по определению температуры воспламенения смеси изобутилена с парами хлорной кислоты дали следующий ряд эффективности оксидов металлов в этом процессе: $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Cr}_2\text{O}_3 \geq \text{NiO} > \text{CuO} > \text{без катализатора} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{MoO}_3 \approx \text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 \approx \text{CdO}$. При этом температура вспышки зависит от способа получения катализатора и его навески, но знак влияния при этом не меняется.

Горение твердых топлив идет через стадию пиролиза (газификации) конденсированной фазы, где помимо хлорной кислоты образуются аммиак и продукты деструкции органического горючего. Последние по мере повышения температуры (удаления от поверхности), вероятно, деструктируют до продуктов более глубокого распада с последующим участием в реакциях окисления — восстановления. Такое представление не противоречит даже новым экспериментальным данным [38]. Температура же воспламенения различных горючих газов сильно отличается и по данным [45] возрастает в ряду $\text{CH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{-CO-C}_6\text{H}_6$. Из опытов на горелках [46] сделан вывод, что скорость горения углеводородных соединений падает с ростом числа атомов в молекуле. Перекиси и альдегиды (особенно в циклических соединениях) горят с большими скоростями, а эфиры и кетоны с меньшими, чем углеводороды, из которых они образовались. Разнообразие же стабильных промежуточных продуктов чрезвычайно велико [47], а катализаторы могут участвовать на многих стадиях процесса [48]. Свой отпечаток накладывает и давление. Так, переход от низких давлений к $p = 1$ МПа заставил авторов работы [49] сделать за-

ключение, что прямая экстраполяция механизма и констант скоростей реакций окисления водорода кислородом из области низких давлений в область высоких не обоснована. Поэтому логично предложение рассмотреть маршрут химических реакций при горении топлива в зависимости от состава газов, температуры, давления и наличия катализаторов или ингибиторов. При этом есть основание ожидать индивидуальное проявление действия катализатора в топливах с различающимися горючими.

Гетерогенный катализ процессов окисления различных органических веществ и аммиака изучен достаточно хорошо. Так, для реакций окисления углеводородов, окиси углерода и водорода авторы работы [50] разделяют оксиды на три группы по величине энергии связи между металлом и кислородом в поверхностном слое катализатора (q_0): $q_0 \leq 20$ ккал/моль, $q_0 > 40$ ккал/моль и среднее между ними значение. В первую группу попадают Co_3O_4 , CuO , NiO и MnO_2 , во вторую — Cr_2O_3 и Fe_2O_3 , а в последнюю — V_2O_5 , ZnO и TiO_2 . Такого же подхода придерживается автор работы [51], сравнивая каталитическую активность с энергией разрыва связи Me-O в катализаторе. Большой объем исследований, обобщенных в работах [52–56], позволяет для такого рода процессов записать ряд $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CuO} > \text{NiO} > \text{MnO}_2 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{ZnO} > \text{MoO}_3$. Во многом аналогичные эффективности оксидных катализаторов получены в реакциях окисления пропилена [57–60], метана [61, 62], олефинов [63] и др. [64, 65]. При этом по группам порядок активности совпадает полностью, но внутри групп наблюдается изменение порядка. Последнее в большей степени, вероятно, связано со степенью диссоциации поверхностного кислорода при приготовлении катализатора, приводящей к возрастанию значения q_0 [50, 52, 55, 64].

В литературе имеются и другие подходы к объяснению каталитической активности оксидов металлов в реакциях окисления — восстановления. Так, в работах [59, 60, 66] эффективность катализатора связывают с энтальпией образования оксида ΔH_f^0 ; в [64] — с энтальпией перехода оксида из высшей валентности в низшую, в [67] — с теплотой окисления низшего оксида в высший [67], а в [58, 59] — даже со скоростью восстановления оксидов. Однако по данным [50] связь каталитической активности с ΔH_f^0 соблюдается в пределах однотипных

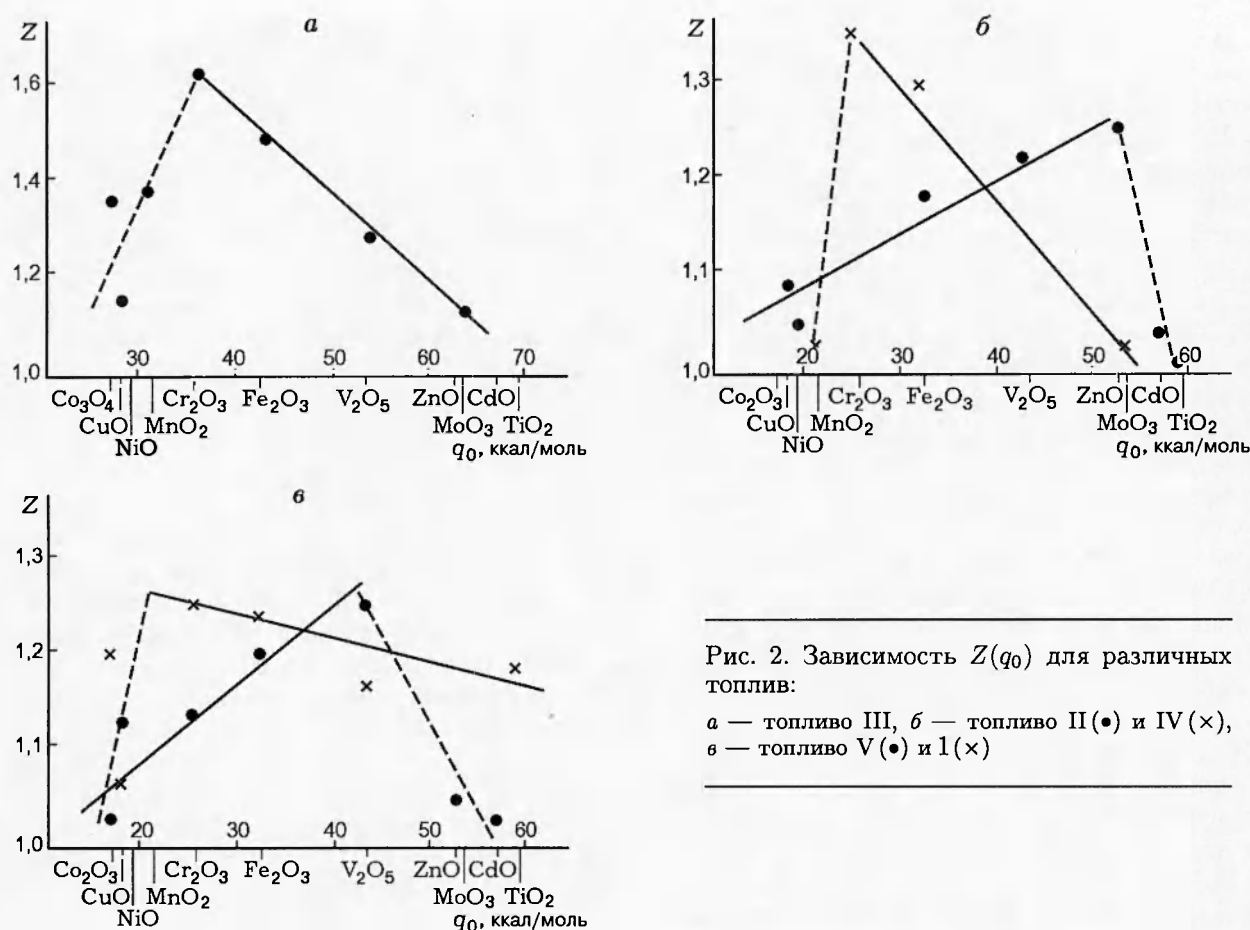


Рис. 2. Зависимость $Z(q_0)$ для различных топлив:

a — топливо III, *б* — топливо II (●) и IV (×),
в — топливо V (●) и I (×)

оксидов и не может быть отнесена к широкой группе оксидов, поэтому для дальнейшего анализа мы останавливаемся на связи каталитической эффективности со значением q_0 .

Окисление аммиака на оксидных катализаторах подробно изучалось в [68–70], где приведен тот же ряд активности катализаторов, что и для окисления углеводородов, и подчеркивается его связь с q_0 . Самую высокую эффективность Co_3O_4 в этом процессе отмечают авторы [71].

Обсуждение. В табл. 3 в двух последних колонках приведены значения q_0 по данным работ [52–55] и энтальпия образования оксида, отнесенная к одному атому кислорода ($\Delta H_f^0/n$), взятая по справочным данным [72]. Для топлива III графическая зависимость $Z = f(q_0)$ имеет максимум в области ≈ 24 ккал/моль (рис. 2, *a*). Аналогичные зависимости для топлив II и IV приведены на рис. 2, *б*, для топлив I и V — на рис. 2, *в*. Вид зависимостей один и тот же, но максимумы лежат в областях $q_0 \approx 20$ (I), 25 (II), 42 (V)

и 53 (IV) ккал/моль. Необходимо ответить на вопрос, с чем это связано.

Максимальную эффективность катализатора обеспечивает не только энергия связи между металлом и кислородом [51, 56]. Хороший катализатор должен образовывать с окисленной молекулой неустойчивую связь, способствуя ее десорбции с поверхности с наименьшими энергетическими затратами. Образовавшийся при этом оксид низкой валентности должен быть окислен для вступления в повторный акт. Для неокислых продуктов окисленной молекулы это должны быть основные или амфотерные оксиды. По крайней мере, чем ниже кислотность катализатора, тем легче идет десорбция, тем активнее катализатор. Такая зависимость для реакции окисления метанола на $\text{Fe}_2(\text{MoO}_3)_3$ приведена в [73]. В силу этого в указанных процессах сложные оксидные системы, состоящие не менее чем из двух разных металлических ионов [56, 58, 71, 74], более эффективны. Например, активность $\text{Fe}_2(\text{MoO}_3)_3$ в реакции окисления метанола выше, чем у MoO_3 ,

Таблица 4

Эффективность катализаторов
в процессе горения топлива I при $p = 4$ МПа
и скорость окисления изобутилена кислородом

Катализатор	Z	$10^3/T_{50}$, град $^{-1}$
—	1,00	2,00
CuO · Cr ₂ O ₃	1,78	4,65
ZnO · Cr ₂ O ₃	1,70	5,56
CuO · Fe ₂ O ₃	1,08	2,27
CuCrO ₄	1,70	4,35
CoCrO ₄	1,64	4,55
Fe ₂ (CrO ₄) ₃	1,36	4,26
Co(VO ₃) ₂	1,07	3,57
CuSiO ₃	1,69	4,88
CoSiO ₃	1,10	3,17

при этом общая кислотность Fe₂(MoO₃)₃ ниже, чем у MoO₃ [73]. Для горения твердых топлив процесс быстрого протекания окисления и десорбции на катализаторе еще более актуален в связи с чрезвычайно малым ($\approx 10^{-5} \div 10^{-4}$ с) временем пребывания катализатора в зоне газофазных реакций.

Сведения по химическим реакциям в газовой фазе при горении твердых топлив отсутствуют или являются предположительными [37, 38], что не позволяет провести прямое сопоставление эффективности гетерогенных катализаторов в процессах горения топлив и окисления продуктов их пиролиза. Однако общие закономерности такого катализа позволяют сделать следующие предположения. Зависимости, представленные на рис. 2, имеют максимумы при определенных значениях q_0 . При этих значениях q_0 реализуются оптимальные для данного окисла соотношения скоростей актов окисления и десорбции реагентов. Дальнейшего повышения эффективности можно достичь за счет увеличения окислительной способности катализатора (уменьшение q_0) или способности к десорбции (увеличение q_0). Тогда двойной оксид (шпинель), содержащий наиболее эффективный из найденных в паре с оксидом с низкой или высокой энергией связи q_0 , должен дать более эффективный катализатор. Им может быть и соль на основе этих двух оксидов.

Для топлива I такие сведения представлены в табл. 4 (получены совместно с Н. К. Егоровым). В ней же имеются данные по эффективности окисления изобутилена кислородом на этих же катализаторах — это обратная температура T_{50} , при которой 50 % изобутилена окисляется за время $\tau = 10$ с.

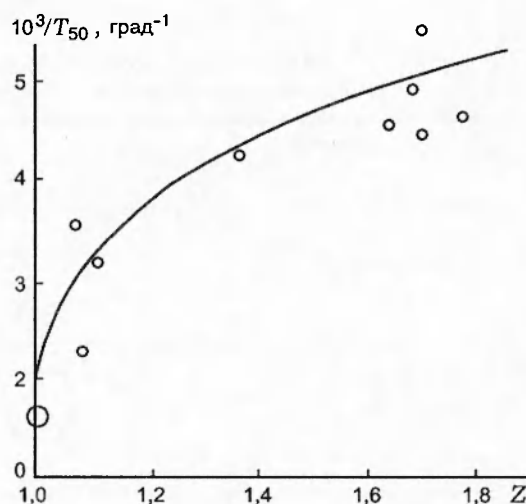


Рис. 3. Связь эффективности катализаторов в процессе горения топлива I с окислением изобутилена кислородом

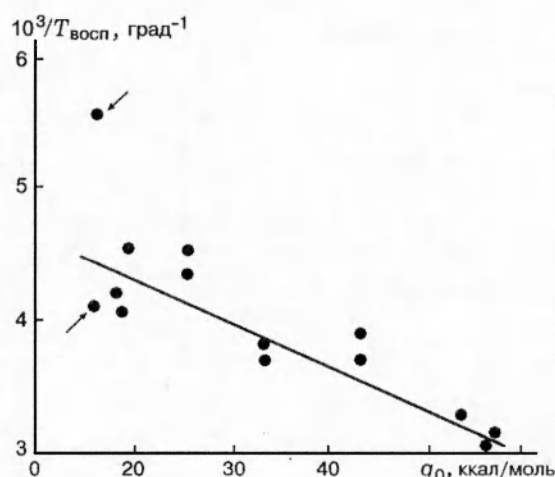


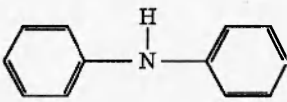
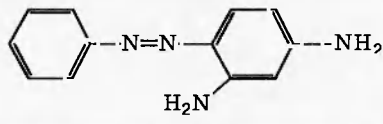
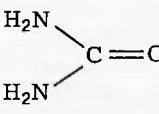
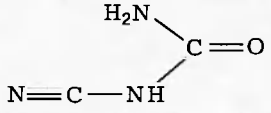

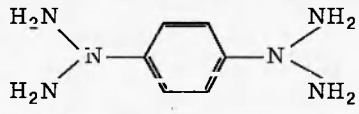
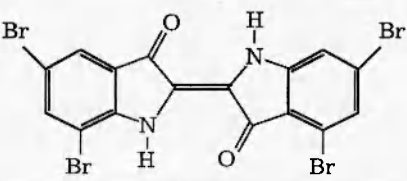
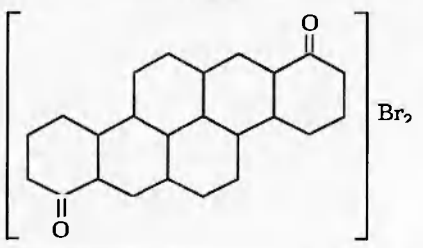
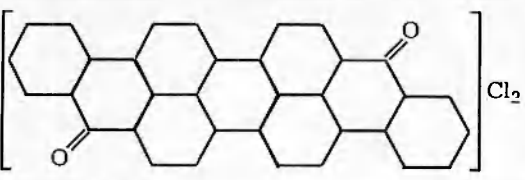
Рис. 4. Зависимость обратной температуры воспламенения $T_{\text{восп}}$ смеси изобутилена с хлорной кислотой от q_0 катализатора

Сравнивая результаты табл. 3 и 4 для топлива I, получаем ряд эффективности CuO · Cr₂O₃ > ZnO · Cr₂O₃ > Cr₂O₃ ≈ Fe₂O₃ > ZnO > CuO · Fe₂O₃, что соответствует нашему предположению. Подобные ряды эффективности получены для топлива III на хроматах CuCrO₄ > ZnCrO₄ > Fe₂(CrO₄)₃ и для топлива V на ванадатах Cu(VO₃)₂ > Co(VO₃)₂ > Cd(VO₃)₂. Сформулированный подход позволяет прогнозировать поиск наиболее эффективных катализаторов горения твердых топлив.

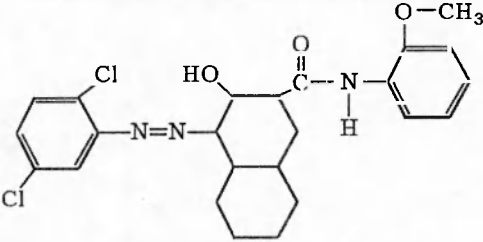
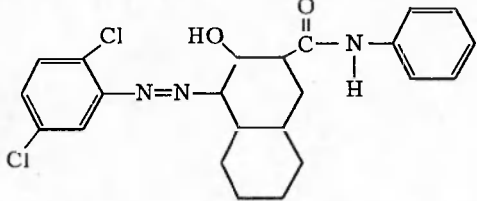
Сополимер изобутилена с изопреном, входящий в состав топлива I, при пиролизе да-

Таблица 5

Эффективность добавок 1 % аминов и галогенидов на скорость горения и показатель степени в законе скорости горения $U = ap^\nu$ (при $p = 4$ МПа)

Добавка	Структурная формула	Z	ν
Амины			
Дифениламин		1,38	0,73
Хризоидин		0,39	0,47
Мочевина		0,16	0,84
Дициандиамин		0,86	0,74
Диаминобензол		0,71	1,00
<i>n</i> -Аминоазобензол		0,58	0,40
Галогениды			
Краситель «броминдиго»		0,52	0,84
Краситель «кубовый золотисто-желтый»		0,64	0,55
Краситель «кубовый ярко-фиолетовый»		0,52	0,80

Продолжение табл. 5

Добавка	Структурная формула	Z	ν
Краситель «пигмент ярко-красный»		0,80	0,61
Краситель «пигмент алый»		0,80	0,57

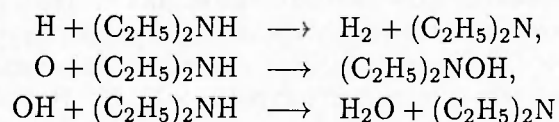
ет изобутилен (в сополимере более 90 % изобутилена), поэтому представляется полезным сравнить эффективность катализаторов при горении топлива и окислении изобутилена. На рис. 3 по данным табл. 4 показана связь этих двух процессов. Связь оказалась нелинейной. Это свидетельствует о том, что при горении топлива протекают и другие процессы окисления — восстановления на этих катализаторах. Таковыми могут быть пары или продукты распада нефтяного масла, аммиак и другие формы окислителя. Так, пламена перхлоратных топлив [33–35] и пламена аммиака [75] имеют близкие эмиссионные спектры. Ламинарная скорость горения пропановоздушных смесей с добавкой аммиака меньше, чем без добавки [76], а ClO_2 в метаноаммиачных пламенах преимущественно реагирует с метаном [77]. Кроме того, необходимо учитывать и цепные реакции при горении.

Обработка результатов по воспламенению изобутилена хлорной кислотой на оксидных катализаторах [44] представлена на рис. 4 в виде линейной зависимости (здесь $T_{\text{восп}}$ — температура воспламенения). Единственная выпавшая точка относится к Co_3O_4 , полученному прокаливанием CoCO_3 при $T = 400^\circ\text{C}$. Катализатор, полученный таким путем при $T = 700^\circ\text{C}$, укладывается в указанную зависимость (обозначены стрелками). Эти результаты не согласуются с эффективностью оксидных катализаторов в реакции распада хлорной кислоты [14, 15], но хорошо вписываются в общую зако-

номерность реакций окисления — восстановления.

Известно явление гетерогенно-гомогенного катализа с образованием на поверхности оксидного катализатора свободных радикалов, вылетом их в газовую фазу и дальнейшим протеканием свободнорадикальной или цепной реакции в газовой фазе [78, 79], а также явление чисто гетерогенного катализа окислительно — восстановительной реакции с радикально-цепным механизмом, например окисление метана [80]. Однако данных по таким процессам мало для проведения сравнения с процессами горения топлив. Зато можно воспользоваться широко известными приемами воздействия галогенсодержащих органических веществ [81–83], аминов [82–84] и фосфорорганических веществ [82, 83] на радикально-цепные процессы в пламенах углеводородов и при горении полимерных композиций.

Основным процессом, определяющим эффективность ингибитора независимо от особенностей обсуждаемых механизмов их участия в радикально-цепном механизме окислительно-восстановительных реакций, является вывод из реакции активных центров. Он может осуществляться как самим ингибитором, так и продуктами его распада [82]. Для горения водорода это можно отразить в виде схемы:



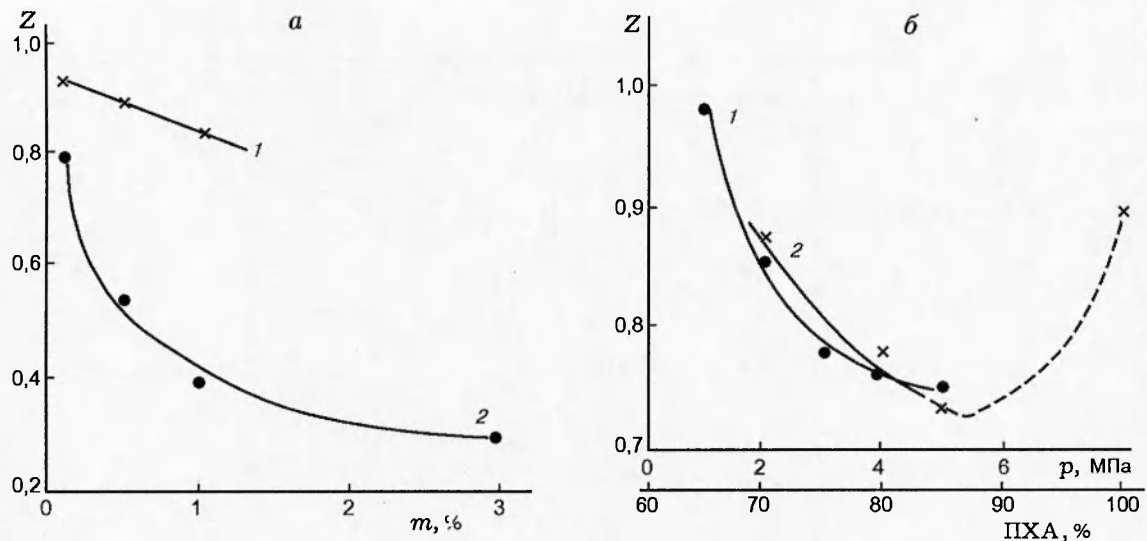
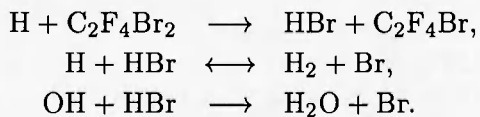


Рис. 5. Изменение скорости горения топлива на основе ПХА и пластифицированного нефтяным маслом сополимера изопрена с изобутиленом:

a — с изменением концентрации хризоидина (m) для топлива с металлическим алюминием (1) и без него (2) при $p = 4$ МПа; *б* — в топливе без металлического алюминия с добавкой 1 % хризоидина при возрастании давления (1) и разном содержании ПХА при $p = 4$ МПа (2)

или



Можно ожидать подобных эффектов и при горении твердых топлив. В связи с почти полным отсутствием таких сведений в литературе воспользуемся нашими данными (опыты с Л. А. Савельевой), полученными в опытах с топливом I без алюминия и представленными в табл. 5. Исследовано влияние добавок аминов и галогеноорганических веществ. Во всех случаях, кроме добавки дифениламина, наблюдается уменьшение скорости горения топлива и одновременное уменьшение показателя степени в законе горения $U = ap^\nu$ (в табл. 5 $\bar{\nu}$ — отношение ν в опытах с добавкой к его значению в опытах без добавки).

Рассмотрим коротко последовательную цепочку возможного влияния аминов на процесс горения твердого топлива. Как уже отмечалось, использование аминов в качестве горючего приводит к увеличению скорости горения топлива [26, 28]. Мы проверили влияние добавки 5 % мочевины и хризоидина на термическое разложение ПХА в области температур $270 \div 310$ °С и скорость линейного пиролиза ПХА в области температур $350 \div 800$ °С. В обо-

их случаях получен эффект ускорения распада ПХА. Горение ПХА с добавкой 2 % хризоидина в интервале $p = 3 \div 5$ МПа замедляется. Влияние добавок различных аминов, в том числе дифениламина, мочевины и дицианадимиона, на горение ПХА исследовано в работе [5], где обнаружено замедление процесса. При этом установлено, что амины ароматического ряда значительно уступают по эффективности аминам жирного ряда.

На рис. 5 приведены экспериментальные данные по ингибирующему влиянию добавки хризоидина в топливо на основе ПХА и пластифицированного нефтяным маслом сополимера изопрена с изобутиленом. С уменьшением концентрации хризоидина в топливе скорость горения уменьшается (см. рис. 5,а) как для топлива, содержащего металлический алюминий (кривая 1), так и для топлива без него (кривая 2). Скорость горения топлива, содержащего 80 % ПХА, при введении 1 % хризоидина уменьшается при увеличении давления от 1 до 5 МПа (кривая 1 на рис. 5,б). Скорость горения топлива с добавкой 1 % хризоидина при $p = 4$ МПа уменьшается по мере увеличения содержания в нем ПХА с 70 до 85 % (кривая 2 на рис. 5,б), но при переходе к горению самого ПХА с добавкой 1 % хризоидина она возрастает.

ет (крайняя правая точка на кривой 2 рис. 5, б). Эти данные свидетельствуют в пользу воздействия аминов, скорее, на радикально-цепные процессы при горении топлива и ПХА, нежели на какие-то иные процессы. Так, при воздействии аминов на газификацию конденсированной фазы снижение скорости горения должно быть максимальным при сжигании ПХА или топлива на основе ПХА с амином в качестве органического горючего, что на самом деле не наблюдается. Ингибирующее влияние добавок органических галогенидов тоже свидетельствует в пользу их воздействия на радикально-цепные процессы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный анализ позволяет считать, что процесс горения, по крайней мере перхлоратных твердых топлив, во многом определяется маршрутом и скоростью реакций окисления — восстановления первичных продуктов газификации топлива. Значимость их выявляется при системном подходе к управлению скоростью таких процессов, для чего пригодны фундаментальные положения теории катализа химических реакций окисления — восстановления. Особенность катализа таких реакций при горении топлива, в отличие от процессов в химическом реакторе, заключается лишь в кратковременности происходящих событий. Поэтому при конструировании катализатора требуется обеспечить возможность быстрой десорбции продуктов окисления. Такой подход позволяет при малых временных и материальных затратах подобрать наиболее эффективные катализаторы горения даже без знания конкретных протекающих реакций, но в то же время с учетом индивидуальности химического состава топлива. Ингибирование горения таких топлив достигается путем изменения маршрута радикально-цепных реакций окисления-восстановления источниками активных частиц.

Из приведенного анализа следует также, что изучение процесса горения твердых топлив с целью управления скоростью их горения, как и дальнейший прогресс в развитии теории горения смесевых твердых топлив, должно быть направлено на исследование механизма (пути) химических реакций окисления продуктов распада горючего продуктами распада окислителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jacobs P. W. M., Whitehead H. M. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate // Chem. Rev. 1969. V. 69, N 4. P. 551; Перевод в сб. «Механизмы, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония». Новосибирск: Наука, 1970.
2. Новиков С. С., Похил П. Ф., Рязанцев Ю. С. Современные представления о механизме горения конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 4, № 4. С. 469–481.
3. Кишоре К., Сунитха М. Р. Влияние окислов переходных металлов на термическое разложение и горение смесевых твердых ракетных топлив // Ракет. техника и космонавтика. 1979. Т. 17, № 10. С. 118–129.
4. Бахман Н. Н., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
5. Глазкова А. П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976.
6. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ // ЖЭТФ. 1942. Т. 12, вып. 11/12. С. 498–524.
7. Моделирование процессов горения твердых топлив / Л. К. Гусаченко, В. Е. Зарко, В. Я. Зырянов, В. П. Бобрышев. Новосибирск: Наука, 1985.
8. Ксандопуло Г. И. Химия пламени. М.: Химия, 1980.
9. Болдырева А. В., Безруков Б. Н., Болдырев В. В. К вопросу о механизме влияния добавок на термический распад перхлората аммония // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8, № 2. С. 299–303.
10. Шидловский А. А., Шмагин Л. Ф., Буланова В. В. Влияние некоторых добавок на термическое разложение перхлората аммония // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1965. Т. 8, № 4. С. 533–538.
11. Шольмоши Ф., Ревес Л. Термическое разложение перхлората аммония в присутствии окиси железа // Кинетика и катализ. 1963. Т. 4, № 1. С. 88–96.
12. Kuratani K. Some studies on solid propellants // Kinetics of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. Pt I. Report Aeronaut. Res. Inst. Univ. Tokyo. 1962. V. 28, N 4. P. 79–101.
13. Santacesaria E., Carra S. Kinetics of ammonium perchlorate decomposition // React. Kinet. Catal. Lett. 1976. V. 5, N 3. P. 317–324.
14. Коробейничев О. П. Кинетика каталитических реакций термического разложения хлорной кислоты и перхлората аммония // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 2. С. 199–204.
15. Solymosi F., Gera L., Börcsök S. Catalytic pyrolysis HClO_4 and its relation to the decomposition and combustion of NH_4ClO_4 //

- 13th Symp. (Intern.) Combust., Salt Lake City, Utah, 1970. Abstr. Pap. Pittsburgh, 1970. P. 154–156.
16. Hermoni (Makovky) A., Salmon A. The thermal explosion of ammonium perchlorate // Bull. Res. Council Israel. A II. 1962. N 3. P. 198–199.
 17. Андерсен В. Х. Комментарии к статье «Значение газовой пленки в линейном пиролизе твердых веществ» // Ракет. техника и космонавтика. 1964. № 2. С. 227.
 18. Guinet M. Vitesse lineaire de pyrolyse du perchlorate d'ammonium en ecoulement unidimensionnel // Rech. Aerospatiale. 1965. № 109. P. 41–49.
 19. Mc Alevy R. F., Cole R. B. Ammonium perchlorate linear pyrolysis by convective surface heating // AIAA Paper. 1969. N 501.
 20. Коутс Р. Л. Изменение скорости линейного пиролиза компонентов ТРТ // Ракет. техника и космонавтика. 1965. Т. 3, № 7. С. 55.
 21. Беляев А. Ф., Лукашья Г. В. Об эффективной температуре горения некоторых взрывчатых веществ // ПМТФ. 1963. № 6. С. 114.
 22. Levy J. B., Friedman R. Further studies on pure ammonium perchlorate deflagration // 8th Symp. (Intern.) on Combustion. Pasadena, Calif., 1960. Baltimore, 1962. P. 663–671.
 23. Шидловский А. А., Шмагин Л. Ф., Буланова В. В. Горение перхлората аммония при атмосферном давлении // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1964. № 5. С. 863–864.
 24. De Luca L., Casic C., Boldrini V. Влияние добавок на скорость горения перхлората аммония // Вопросы ракет. техники. 1971. № 11 (203). С. 56–62.
 25. Inami S. H., Rajapakse Y., Shaw R., Wise H. Solid propellant kinetics: I. The ammonium perchlorate — copper chromite — fuel system // Combust. Flame. 1971. V. 17, N 2. P. 189–196.
 26. Иванов Г. В., Шибаев Г. И., Комаров В. Ф., Болдырев В. В. Горение перхлората аммония в смеси с различными органическими веществами // Физика горения и взрыва. 1967. Т. 3, № 2. С. 315–317.
 27. Брагинский В. И., Бахман Н. Н. О связи теплоты газификации горючих со скоростью горения конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 7, № 3. С. 376–379.
 28. Брагинский В. И. Влияние некоторых функциональных групп в молекуле горючего на скорость горения конденсированных систем // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1972. Т. 15, № 12. С. 1828–1830.
 29. Осада Хидэ, Какиноуги Сэйко. Исследование начального периода горения СТРТ // J. Industr. Explos. Soc. Japan. 1965. V. 26, N 4. P. 200–211; РЖХ. 1966. № 24П262.
 30. Girdhar H. L., Arora A. J. Combustion of phenol-formaldehyde composite propellants // J. Spacecraft and Rockets. 1976. V. 13, N 7. P. 443–445.
 31. Воробьева С. А., Лесникович А. И., Манелис Г. Б. и др. Влияние физического состояния активаторов на горение смесевых ракетных топлив. I. Нанесенные катализаторы // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 6. С. 82–88.
 32. Pearson G. S. The role of catalysis in the ignition and combustion of solid propellants // Combust. Sci. Technol. 1971. V. 3, N 4. P. 155–163.
 33. Petrella R. V., Spink T. L. Flash pyrolysis and kinetic spectroscopy of ammonium perchlorate // J. Chem. Phys. 1967. V. 47, N 4. P. 1488–1490.
 34. Мальцев В. М., Мальцева М. И., Кашпоров Л. Я. Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977. Гл. V.
 35. Selzer H. Über den Verbrennungs mechanismus von compositz — Treibstoffen // Raketentehn. und Raumfahrtforsch. 1963. Bd 7, N 2. S. 41–46.
 36. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Терещенко А. Г., Фомин В. М. Измерение профиля концентраций реагирующих компонентов и температуры в пламенах перхлората аммония // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 1. С. 46–49.
 37. Коробейничев О. П. Динамическая зондовая масс-спектрометрия пламен и процессов разложения конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 5. С. 64–76.
 38. Коробейничев О. П., Терещенко А. Г., Шварцберг В. М. и др. Исследование структуры пламени слоистых систем на основе перхлората аммония // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 2. С. 53–58.
 39. Hall A. R., Pearson G. S. The mechanism of the catalysis of ammonium perchlorate combustion: Effect of preflame heat release on burning velocity of the phase flame // Combust. Flame. 1969. V. 13, N 6. P. 666–668.
 40. Пирсон Г. С., Саттон Д. Воспламенение СТТ: Воспламенение аммиака парами хлорной кислоты // Ракет. техника и космонавтика. 1967. Т. 5, № 2. С. 205.
 41. Коробейничев О. П., Орлов В. Н., Шифон Н. Я. Масс-спектрометрическое исследование химической структуры пламен хлорной кислоты в стехиометрической смеси с метаном // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 6. С. 55–62.
 42. Коробейничев О. П., Орлов В. Н., Шифон Н. Я. Масс-спектрометрическое исследование химической структуры пламен хлорной кислоты в бедных и богатых смесях с метаном // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 5. С. 77–83.
 43. Богданова В. В., Комаров В. Ф., Лесникович А. И., Свиридов В. В. Влияние структурных особенностей индивидуальных и сме-

- шанных окислов меди и железа на их активность в реакции воспламенения смеси изобутилена и хлорной кислоты // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 1. С. 99–101.
44. Лесникович А. И., Свиридов В. В., Комаров В. Ф. и др. Влияние окислов некоторых металлов на самовоспламенение смеси изобутилена и хлорной кислоты // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1975. Т. 18, № 6. С. 880–883.
 45. Лавров Н. В., Шурыгин А. П. Введение в теорию горения и газификации топлив. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
 46. Gibbs G. J., Calcote H. F. Effect of molecular structure on burning velocity // J. Chem. Eng. Data. 1959. V. 4, N 3. P. 226–237; РЖМ. 1960. № 9, 11303.
 47. Басевич В. Я., Когарко С. М. К механизму горения этана // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 8. С. 1728–1734.
 48. Лавров Н. В. Физико-химические основы процесса горения топлив. М.: Наука, 1971.
 49. Палецкий А. А., Куйбида Л. В., Вольшова Т. А. и др. Исследование структуры пламени H_2-O_2 -Ar методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 32, № 3. С. 3–10.
 50. Боресков Г. К., Сазонов В. А., Поповский В. В. Каталитические свойства окислов металлов IV периода и энергия связи кислорода в поверхностном слое // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176, № 6. С. 1331–1334.
 51. Голодец Г. И. О подборе катализаторов для некоторых процессов неполного окисления органических веществ молекулярным кислородом // Докл. АН СССР. 1968. Т. 184. № 6. С. 1334.
 52. Боресков Г. К. Некоторые возможности предвидения каталитической активности твердых катализаторов окислительно-восстановительных реакций // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8, № 5. С. 1020.
 53. Сазонов В. А., Поповский В. В., Боресков Г. К. Каталитическая активность окислов металлов и энергия связи кислорода // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9, № 2. С. 312.
 54. Поповский В. В., Боресков Г. К., Музыкантов В. С. и др. Энергия связи кислорода и каталитическая активность некоторых окислов // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10, № 4. С. 786.
 55. Боресков Г. К., Поповский В. В., Сазонов В. А. Зависимость активности катализаторов окисления от энергии связи кислорода // Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Междунар. конгресса по катализу. М.: Наука, 1970. Т. 1. С. 343–354.
 56. Боресков Г. К. Взаимодействие газов с поверхностью твердых катализаторов // Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1971. Т. 4. С. 3–23.
 57. Рубаник М. Я., Холявенко К. М., Гершингорина А. В., Лазукина В. И. Каталитическая активность окислов металлов в реакции окисления пропилена // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5, № 4. С. 666–673.
 58. Марголис Л. Я., Крылов А. В. О промежуточных формах каталитического окисления углеводов // Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1968. Т. 13. С. 200–216.
 59. Белоусов В. М., Гершингорина А. В. Проблемы подбора окислительных катализаторов и нестационарное состояние их поверхности // Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Междунар. конгресса по катализу. М.: Наука, 1970. Т. 1. С. 260–265.
 60. Кубокава Ю., Адачи Т., Томино Т., Одава Т. Природа активности при хемосорбции пропилена и изомеризации цис-бутена-2 на окислах металлов // Там же. С. 403–409.
 61. Pechanec V. Verbrennungs katalysatoren in organischen Elementaranalyse. I. Katalytischet Verbrennungsaktivität von Metallen und Metalloxiden // Collect. Czech. Chem. Commun. 1973. Bd 38, N 10. S. 2917–2925.
 62. Алхазов Г. Г., Марголис Л. Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985. Гл. 2, 3.
 63. Гельбштейн А. И., Строева С. С., Бахши Ю. М., Мищенко Ю. А. Факторы, определяющие активность и избирательность окислов и их смешанных систем в реакции окисления олефинов // Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Междунар. конгресса по катализу. М.: Наука, 1970. Т. 1. С. 251–259.
 64. Клиссуроки Д. Г. Закономерности подбора окисных катализаторов для реакции типа окисления метанола в формальдегид // Там же. С. 374–379.
 65. Сокольский Д. В., Алексеева Г. К., Друзь В. А., Котова Г. Н. Потенциалы и кинетическая активность окислов металлов и окисных катализаторов в газовой фазе // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203, № 2. С. 398–401.
 66. Есико Моро-ока, Ютака Морикава, Ацуми Озаки. Закономерности каталитических свойств окислов металлов в реакции окисления углеводов // Кинетика и катализ. 1967. Т. 7, N 3. С. 717.
 67. Ройтер В. А., Голодец Г. И., Пятницкий Ю. И. Об использовании термодинамики для предвидения каталитического действия // Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Междунар. конгресса по катализу. М.: Наука, 1970. Т. 1. С. 365–374.
 68. П'chenko N. I., Golodest G. I. Catalytic oxidation of ammonia. I. Reaction kinetics and mechanism // J. Catal. 1975. V. 39, N 1. P. 57–72.
 69. П'chenko N. I., Golodest G. I. Catalytic oxidation of ammonia. II. Relationship between

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. This is essential for ensuring the integrity of the financial statements and for providing a clear audit trail. The records should be kept up-to-date and should be accessible to all relevant parties.

2. The second part of the document outlines the procedures for handling discrepancies. It is important to identify the source of the discrepancy as soon as possible and to take appropriate action to correct it. This may involve reviewing the original documents and consulting with the relevant departments.

3. The third part of the document discusses the role of the internal audit function. The internal auditors are responsible for providing an independent and objective assessment of the internal control system. They should report any weaknesses to the management and recommend appropriate corrective actions.

4. The fourth part of the document discusses the importance of communication. It is essential to keep all relevant parties informed of any changes to the financial reporting process. This may involve holding regular meetings and providing clear and concise reports.

5. The fifth part of the document discusses the importance of training. All staff involved in the financial reporting process should receive appropriate training to ensure that they are up-to-date on the latest developments and best practices.

6. The sixth part of the document discusses the importance of documentation. All transactions should be properly documented and supported by appropriate evidence. This is essential for ensuring the accuracy and reliability of the financial statements.

7. The seventh part of the document discusses the importance of review. All financial statements should be reviewed by the management and the internal auditors before they are published. This is essential for ensuring that the statements are accurate and complete.

8. The eighth part of the document discusses the importance of transparency. It is essential to provide clear and concise information to all stakeholders about the financial performance of the organization. This may involve holding regular meetings and providing clear and concise reports.

9. The ninth part of the document discusses the importance of compliance. The organization must ensure that it is compliant with all applicable laws and regulations. This may involve conducting regular audits and implementing appropriate controls.

10. The tenth part of the document discusses the importance of continuous improvement. The financial reporting process should be regularly reviewed and updated to reflect changes in the business environment and to ensure that it remains effective and efficient.

11. The eleventh part of the document discusses the importance of collaboration. It is essential to work closely with all relevant departments to ensure that the financial reporting process is integrated and effective. This may involve holding regular meetings and providing clear and concise reports.

12. The twelfth part of the document discusses the importance of accountability. All staff involved in the financial reporting process should be held accountable for their actions. This is essential for ensuring the integrity and reliability of the financial statements.

13. The thirteenth part of the document discusses the importance of risk management. The organization should identify and assess the risks associated with the financial reporting process and implement appropriate controls to mitigate these risks.

14. The fourteenth part of the document discusses the importance of ethics. All staff involved in the financial reporting process should be held to the highest standards of ethics and integrity. This is essential for ensuring the accuracy and reliability of the financial statements.

15. The fifteenth part of the document discusses the importance of innovation. The organization should regularly review and update its financial reporting process to reflect the latest developments and best practices. This may involve adopting new technologies and implementing innovative solutions.