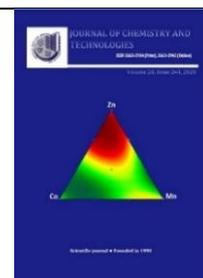




Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 662.3+662.613+629.764

THE ENVIRONMENTAL IMPACT ASSESSMENT OF EMISSION FROM SPACE LAUNCHES: THE PROMISING PROPELLANTS COMPONENTS SELECTION

Olena S. Kositsyna, Mykola M. Dron', Vitaly V. Yemets

Oles Honchar Dnipro National University, Gagarin Avenue 72, Dnipro, 49010, Ukraine

Received 12 July 2020; accepted 10 September 2020; available online 4 November 2020

Abstract

With the increasing accessibility of commercial space flight, the environmental impacts of space launches will become increasingly significant in the coming years. An increasing of space launches has brought the issue of pollution by chlorine-containing combustion products of modern ammonium-perchlorate-based propellants into focus. Here, a review is presented of the environmental impact assessment of solid rocket motor exhaust obtained due to main composite propellants components combustion.

This review highlights the need for further study of the cumulative impacts that frequent space launches have on all areas of the environment, including global climate, ecosystem toxicity, and human toxicity, and with consideration given to all commonly used propellants, to ensure that the impacts are well characterized and well understood before the number of launches greatly increases.

Research and development efforts made in the direction of high energy material technology have brought an array of new materials into prominence.

The new materials, having minimum emissions and significant improvements of the impulse, are under investigation for their use in propellants formulations.

The paper is addressed to the discussion of the technical, process and safety concerns arisen from the use of new ingredients for solid propellant.

Keywords: environmental impact; space launch; ammonium-perchlorate-based propellants; propellants combustion emission; energetic materials

АНАЛІЗ ВПЛИВУ ЕКОЛОГІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ НА ЕТАПІ ВИБОРУ ПЕРСПЕКТИВНИХ КОМПОНЕНТІВ ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ПАЛИВА

Олена С. Косіцина, Микола М. Дронь, Віталій В. Ємець

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Зі збільшенням доступності комерційних космічних польотів вплив космічних запусків на оточуюче середовище ставатиме все більш значним у найближчі роки. Зростання кількості космічних запусків привернуло увагу до проблеми забруднення хлоровмісними продуктами згоряння сучасних твердих ракетних палив на основі амоній перхлорату. У даній статті представлений огляд дії продуктів згоряння основних компонентів твердого ракетного палива на оточуюче середовище. У огляді підкреслюється необхідність подальшого дослідження кумулятивного впливу, який часті космічні пуски справляють на всі ділянки оточуючого середовища, включаючи глобальний клімат, токсичність для екосистем і токсичність для людини для більш детального вивчення цього питання, перш ніж значно зросте кількість космічних запусків. Науково-дослідні та конструкторські роботи в галузі технологій високоенергетичних матеріалів дозволили привернути увагу до нових матеріалів. Нові матеріали, що мають мінімальні викиди та покращені значення питомого імпульсу тяги, знаходяться на стадії дослідження на предмет їх використання у складі ракетних палив. Данна стаття призначена для обговорення технічних, технологічних проблем і проблем безпеки, що виникають при використанні нових компонентів твердого палива.

Ключові слова: вплив на оточуюче середовище; космічні запуски; паливо на основі амоній перхлорату; продукти згоряння ракетного палива; енергонасичені сполуки

*Corresponding author: e-mail: ekositsina84@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082020

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА ЭТАПЕ ВЫБОРА ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

Елена С. Косицина, Николай М. Дронь, Виталий В. Емец

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина

Аннотация

С увеличением доступности коммерческих космических полетов воздействие космических запусков на окружающую среду будет становиться все более значительным в ближайшие годы. Увеличение числа космических запусков привлекло внимание к проблеме загрязнения хлорсодержащими продуктами сгорания современных твердых ракетных топлив на основе перхлората аммония. В данной статье представлен обзор воздействия продуктов сгорания основных компонентов твердого ракетного топлива на окружающую среду. В обзоре подчеркивается необходимость дальнейшего изучения кумулятивного воздействия, которое частые космические запуски оказывают на все составляющие окружающей среды, включая глобальный климат, токсичность для экосистем и токсичность для человека для более детального изучения данного вопроса, прежде чем количество пусков значительно увеличится. Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, предпринятые в области технологий высокоэнергетических материалов, позволили привлечь внимание к новым материалам. Новые материалы, имеющие минимальные выбросы и улучшенные значения удельного импульса тяги, находятся на стадии изучения на предмет их использования в составах ракетных топлив. Данная статья предназначена для обсуждения технических, технологических проблем и проблем безопасности, возникающих при использовании новых компонентов твердого топлива.

Ключевые слова: влияние на окружающую среду; космические запуски; топливо на основе перхлората аммония; продукты горения ракетного топлива; энергонасыщенные соединения.

Введение

Проблема экологической безопасности с каждым годом становится все более актуальной. Последние десятилетия усиливается негативное воздействие человеческой деятельности на окружающую среду [1]. Наблюдается тенденция к увеличению частоты запуска ракет в связи с развитием космических технологий, коммерческим освоением космоса, проведением космических исследований в условиях невесомости на Международной космической станции (МКС) с необходимостью выведения средств ухода космических объектов с низких околоземных орбит для решения актуальной проблемы борьбы с антропогенным загрязнением космического пространства [2–6].

Применение ракетных технологий оказывает влияние на всю биосферу планеты – почву, воздух, воду. Анализ воздействия ракетных технологий на окружающую среду показывает, что такое воздействие происходит на всех этапах: разработке, производстве, эксплуатации и утилизации [1].

Основным источником загрязнения окружающей среды является ракетное топливо. Ракетные твердотопливные двигатели широко используются в качестве маршевых, а также в качестве двигателей вспомогательного назначения в системах разделения ступеней, запуска жидкостных

двигателей, в качестве пороховых аккумуляторов давления в системах минометного старта и т. д. [2; 7; 8].

Твердые ракетные топлива (ТРТ), в зависимости от их химического состава и физической структуры, обычно классифицируются на гомогенные и гетерогенные. Первые содержат топливо и окислители, химически связанные на молекулярном уровне. Компоненты гомогенных ТРТ в основном относятся к одной из четырех категорий: нитрамина (гексоген, октоген, нитроформат гидразина, гексанитрогексаазоизовюрцитан), азиды (глицидилазидполимер, полидиазидометиллоксетан, азидометилметиллоксетан), сложные нитроэфир (нитроглицерин, нитроцеллюлоза, 1,2,4-бутантриолтринитрат, триметиллоэтантринитрат, диэтиленгликольдинитрат) или нитраты (динитрамид аммония, нитрат аммония). К гетерогенным относят топлива, главные компоненты которых – окислитель и связующее – смешаны физически [8–12].

Важным классом гетерогенных ТРТ являются смесевые твердые ракетные топлива (СТРТ) на основе перхлората аммония (ПХА). Типичные композиции представляют собой смеси окислителя (в основном ПХА, 60–80 %), диспергированного в полимерном связующем (например, полибутадиен с концевыми гидроксильными группами НТРВ,

10–15 %), к которому может быть добавлено металлическое горючее (например, алюминий, 15–20 %) [12].

В аэрокосмической области необходимы современные ТРТ, сочетающие безопасность в эксплуатации и безопасность по отношению к окружающей среде. Для оценки безопасности ТРТ прежде всего рассматривают токсичность компонентов топлива и продуктов их термического разложения.

Горение ТРТ включает в себя комплекс сложных физико-химических процессов, зависящих от его состава. Таким образом, важно изучить и охарактеризовать свойства и горение основных компонентов, которые используются в ТРТ [10;13;14].

Основные компоненты традиционных ТРТ и продукты их горения

Окислитель. В качестве окислителя ТРТ используют кристаллические материалы, которые при термическом воздействии распадаются с образованием газообразных фрагментов окислителя. Окислитель является основным компонентом, который производит высокую энергию при сгорании. Одним из наиболее часто используемых окислителей является ПХА. Основными причинами частого использования ПХА являются: а) высокая и регулируемая скорость горения, б) не гигроскопичность, в) отсутствие атомов металла и низкая молекулярная масса продуктов сгорания, г) высокая совместимость с различными связующими, д) высокая производительность, е) доступность [2;10;14]. Аналогов с подобным сочетанием характеристик на данный момент не существует.

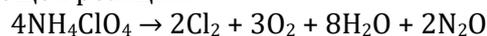
Перхлорат аммония является окислителем с многолетней историей использования в запусках твердотопливных ракет (в том числе в составе твердотопливного ракетного ускорителя Space Shuttle), в боеприпасах, в пиротехнических составах. Он представляет собой неорганическое соединение с химической формулой NH_4ClO_4 , и также известен как соль хлорной кислоты и аммиака.

Оценка токсичности ПХА основывается главным образом на результатах экспериментов на обычных лабораторных животных (мыши, крысы и кролики). Токсикологические исследования показали, что воздействие ПХА приводит к изменению уровней гормонов щитовидной железы и блокированию поглощения йода. Однако

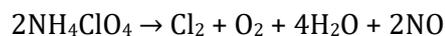
длительное влияние ПХА на деятельность всего организма изучено недостаточно. Основным путем проникновения перхлоратов в окружающую среду является производство боеприпасов и твердотопливных ракетных двигателей. Эти действия привели к загрязнению перхлоратом подземных вод на многих военных объектах и объектах ракетостроения. Другими антропогенными источниками перхлората являются фейерверки, взрывные устройства, взрывчатые вещества, электрохимически синтезированные хлорные продукты [15].

Горение ПХА. Горение ПХА довольно сложное и широко изучено [10;14;16–18]. При температуре 513 К кристаллическая структура ПХА изменяется от орторомбической к кубической. При низких давлениях в диапазоне температур от 670 до 710 К происходит быстрая сублимация ПХА.

При медленном нагревании при температуре 470 К ПХА разлагается по следующей реакции:

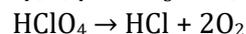
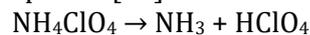


При температуре около 620 К ПХА разлагается в соответствии со следующей реакцией:



При дальнейшем повышении температуры кристаллическая решетка становится нестабильной и плавится при 830 К. При этой температуре происходит сублимация и разложение ПХА с образованием газообразного аммиака и хлорной кислоты, которые впоследствии подвергаются последовательным цепным реакциям с образованием таких конечных продуктов как HCl , Cl_2 , ClO_2 , O_2 , N_2 , NO и N_2O , большая часть которых действуют в качестве основных окислителей в газофазных реакциях. Моделирование структуры конденсированной и газовой фаз ПХА предполагает протекание 107 реакций и наличие 32 газообразных продуктов [10; 14; 16; 17].

При высокой скорости нагревания весь процесс разложения можно описать следующим образом [14]:



Образование токсичного газообразного хлористого водорода и окислов хлора является главным недостатком топлив на основе ПХА. Например, твердотопливные ускорители европейской ракеты-носителя Ariane-5 содержат 476 тонн СТРТ на основе ПХА, который при сжигании превращается в

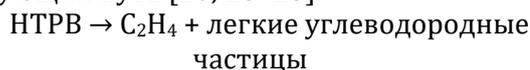
270 тонн концентрированной HCl. Известно [2;8], что во время запуска Space Shuttle выделялось 580 тонн HCl. Газообразный хлористый водород способствует истощению озонового слоя, а при поглощении атмосферной влаги наблюдается выпадение кислотных дождей [8]. Таким образом, продукты сгорания ПХА бесспорно вредны для окружающей среды, в том числе для флоры и фауны [12; 16; 19].

Горюче-связующее. В качестве горюче-связующего используют полимерные материалы, которые условно делят на два типа: инертные и активные. Полимеры связывают твердые компоненты в одну матрицу, обеспечивая необходимые механические свойства, и при термическом разложении генерируют высокие концентрации газообразных фрагментов горючего. В качестве горюче-связующего в последние годы широко используется полибутадиен с концевыми гидроксильными группами (НТРВ), так как он позволяет применять более высокое количество твердых компонентов (суммарное содержание ПХА и Al повышается до 88–90 %) с сохранением высоких физико-механических и реологических свойств [10;14;19].

Термическое разложение НТРВ. Авторами [10;20–25] сообщается, что разложение (пиролиз) НТРВ сильно зависит от скорости нагрева. При низких скоростях нагрева (менее 100 К/мин) пиролиз реализуется в две стадии. Первая стадия включает эндотермическую деполимеризацию с образованием мономера бутадиена, циклопентена, 1,3-циклогексадиена и 4-винилциклогексена в качестве основных газообразных продуктов. Результаты термогравиметрического анализа (TGA) показывают потерю веса на 10–15 % на этой стадии. На второй стадии оставшийся остаток циклизуется, сшивается и подвергается дальнейшей дегградации. При скоростях нагрева выше 100 К/мин преобладает первая стадия с деполимеризацией в качестве основного процесса разложения [21;22].

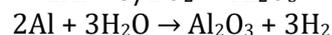
В камере сгорания ракетного двигателя НТРВ подвергается воздействию экстремальных температур (выше 2000 К), давлений (20–100 атм) и скоростей нагрева (до 106 К/с), поэтому для экзотермического сшивания и циклизации остается очень мало времени. Следовательно, деполимеризация становится доминирующим процессом. Авторы [25] определили конечные продукты

разложения, используя метод газовой хроматографии (ГХ). При температуре ниже 770 К основным газообразным продуктом является бутадиен, тогда как при повышении температуры возникает целый ряд продуктов. При 1170 К основным продуктом является этилен, а содержание бутадиена составляет всего 1–2 %. В свете вышеизложенного предполагается, что термическое разложение НТРВ в ракетном двигателе проходит следующий путь [10; 23–25]:



Металлическое горючее. Металлы часто используют в качестве энергетических компонентов ТРТ. Большинство частиц металлов (Li, Mg, Al) смешивается с компонентами окислителя и генерирует при окислении большое количество тепла. Добавление металлического горючего повышает теплоту и температуру сгорания, плотность топлива, и, следовательно, удельный импульс [10;14]. Наиболее распространенным металлом в составе ТРТ является алюминий.

Процессы окисления и горения частиц алюминия. При окислении газообразным окислителем частицы алюминия покрываются слоем твердой окиси алюминия Al_2O_3 , в соответствии с реакцией:



Так как этот окисный слой покрывает всю поверхность частицы, то молекулы окислителя не подаются к лежащей под слоем окисла поверхности непрореагировавшего алюминия. Никаких последовательных реакций окисления и горения не может происходить и, следовательно, имеет место неполное сгорание частиц алюминия. Однако, если непрореагировавший алюминий под слоем Al_2O_3 расплавляется и испаряется за счет тепла, подаваемого через слой Al_2O_3 , то слой окиси алюминия разрушается из-за давления пара расплавленного алюминия. Расплавленный и/или парообразный алюминий затем проталкивается через разрушенный слой окиси алюминия. После такого выгорания частиц алюминия остается много пустых оболочек Al_2O_3 [10;14].

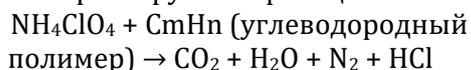
Большое число частиц алюминия агломерирует, образуя крупные частицы окиси алюминия с диаметром порядка от 0.1 до 1 мм. Когда эти частицы рассеиваются из сопел в атмосферу, образуется плотный белый дым по следу полета ракеты [14].

Оксид алюминия встречается в природе в виде различных минералов, таких как боксит, корунд и т.д. Он используется в качестве адсорбента, осушителя и катализатора, а также в производстве зубных цементов и огнеупорных материалов. Согласно стандарту NFPA704, который используется для быстрого определения рисков, связанных с рядом опасных материалов, оксид алюминия может вызвать раздражение слизистых оболочек дыхательных путей, рта и глаз с минимальными остаточными повреждениями [26].

Горение СТРТ на основе ПХА и НТРВ. Поскольку СТРТ на основе ПХА являются высокогетерогенными по своей физической структуре, то структура волны горения также гетерогенная (неоднородная), что обусловлено диффузионным процессом между газообразным окислителем, образовавшимся за счет частиц ПХА, и горючими газами, образовавшимися за счет связующего над поверхностью горения [14].

Сжигание СТРТ на основе ПХА и НТРВ включает в себя множество сложных физико-химических процессов, включая следующие: 1) предварительный нагрев, разложение и фазовый переход в конденсированную фазу; 2) многостадийные реакции в газовой фазе [10].

Механизм горения СТРТ на основе ПХА и НТРВ контролируется диффузией газообразных продуктов разложения частиц ПХА, окруженных НТРВ на поверхности горения. Частицы ПХА разлагаются с образованием хлорной кислоты HClO_4 , а горючее связующее разлагается с образованием углеводородных фрагментов и водорода [14]. Эти газообразные продукты разложения реагируют по реакции:



В результате этой реакции выделяется значительное количество тепла (на поверхности горения и над ней) и газообразных молекул, которые обеспечивают высокий единичный импульс I_{sp} . Если в СТРТ присутствуют частицы алюминия, они отрываются от поверхности и продолжают реагировать в газовом потоке [10;14].

Авторами [27] было исследовано термическое разложение смеси ПХА/НТРВ методами термогравиметрии TG-FTIR и спектроскопии комбинационного рассеяния. Проведенное исследование показало, что термическое разложение можно разделить на две стадии. На первой стадии происходит

медленное низкотемпературное разложение ПХА и НТРВ. Как только заканчивается низкотемпературное разложение, начинается высокотемпературное разложение. Вторая стадия отличается более высокой скоростью разложения компонентов. При этом выделяется большое количество тепла и образуются окисляющие газы (O_2 , HClO_4 , HClO_3 и т.д.). Окисляющие газы могут реагировать с НТРВ и дополнительно выделять тепло, что может еще больше ускорить процесс термического разложения ПХА и НТРВ. Потери массы при этом могут составлять 90 %.

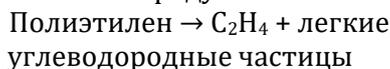
FTIR-кривая газовых продуктов в процессе термического разложения НТРВ/ПХА показывает, что основными продуктами термического разложения являются CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_4H_6 , NH_3 , HCN , HCON , H_2O и HCl . Кроме того, в газовых продуктах могут присутствовать такие инфракрасные неактивные газы, как N_2 , H_2 и O_2 . Состав газовых продуктов позволил авторам [27] предположить, что НТРВ также участвует в реакции термического разложения. С одной стороны, большие углеводородные молекулы разлагаются на маленькие углеводородные молекулы (например, CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_4H_6), которые могут реагировать с продуктами разложения ПХА с образованием CO , CO_2 , HCN , HCON и H_2O . Продукты термического разложения НТРВ/ПХА также содержат некоторое количество углерода.

Таким образом, можно утверждать, что продукты разложения смесевых ТРТ в основном небезопасны для окружающей среды. Сохраняется актуальность поиска новых материалов и ракетных технологий.

Нами ранее [28–31] в качестве новой перспективной технологии была рассмотрена идея автофажных ракет-носителей. Принцип автофажных РН состоит в том, что они не имеют баков как отдельных конструктивных элементов и могут быть реализованы при использовании углеводородного топлива. В качестве перспективного топлива был предложен сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности [32].

Авторами [33] было теоретически и экспериментально изучено термическое разложение полиэтилена высокой плотности. Расчеты позволили предположить, что конечными продуктами должны быть метан, водород, этилен и ацетилен. Однако экспериментальные данные показали, что основным продуктом разложения является этилен (C_2H_4). Доля этилена увеличивается с

45 % до 70 % при повышении температуры от 1250 К до 2000 К. Доля метана при этом уменьшается. Таким образом, полиэтилен высокой плотности и НТРВ имеют подобные продукты разложения, а именно, этилен в качестве основного продукта:



Можно предположить, что автофажные ракеты могут быть более экологически безопасными, чем традиционные ТРТ, однако для этого необходимо использование не содержащих хлор окислителей, таких как динитрамид аммония (АДНА), нитроформат гидразина (HNF), гексанитрогексаазоизовюрцитан (CL-20), октанитрокубан (ОНС), диаминоазодитетразин (ДААТ) [8–11] которые в сочетании с подходящими горючими могут давать высокоэффективные ТРТ.

Выводы

Выбор компонентов топлива на ранних этапах проектирования твердотопливных ракетных двигателей необходимо осуществлять с учетом энергетических свойств для обеспечения максимально высокого удельного импульса тяги, эксплуатационных свойств в сочетании с характеристиками, обеспечивающими безопасность на всех этапах: разработки, эксплуатации и утилизации.

Показано, что для окружающей среды небезопасными являются продукты разложения смесевых твердых ракетных топлив, в связи с чем целесообразно исследование перспективных ракетных топлив на основе полиолефинов и окислителей, не содержащих хлор.

Bibliography

- [1] Матвеев Ю. А. Прогнозирование и управление экологической безопасностью при реализации сложных технических проектов / Ю. А. Матвеев, А. А. Позин, А. И. Юнак. – Москва: Издательство МАИ, 2005. – 368 с.
- [2] Kumar P. An overview on properties, thermal decomposition, and combustion of AND and AND based solid propellants // Defence Technology. – 2018. – Vol. 14, No. 6. – P. 661–673.
- [3] Dron' M. Analysis of ballistic aspects in the combined method for removing space objects from the nearearth orbits / M. Dron', O. Golubek, L. Dubovik, A. Dreus, K. Heti // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – Vol. 2, No. 5 (98). – P. 49–54.
- [4] Estimation of Capacity of Debris Collector with Electric Propulsion System Creation Taking in a Count Energy Response of the Existing Launch Vehicles / M. Dron', P. Khorolskiy, L. Dubovik [et al.] // Program of 63-th International Astronautical Congress, 1 – 5 October, 2012, Naples, Italy. – Naples, 2012. – P. 2694–2698.
- [5] Investigation of aerodynamics heating of space debris object at reentry to earth atmosphere / M. Dron, A. Dreus, A. Golubek, Y. Abramovsky // 69th International Astronautical Congress, 1-5 October 2018, Bremen, Germany. – Bremen, 2018. – IAC-18-A.61.5. – Paper-Nr. IAC-18.A6.IP.39. – P. 3923-3929.
- [6] Дронь Н. М. Пути уменьшения техногенного засорения околоземного космического пространства / Н. М. Дронь, П. Г. Хорольский, Л. Г. Дубовик // Науковий Вісник Національного гірничого університету. – 2014. – № 3 (141). – С. 125–130.
- [7] Проектування і конструкція ракет-носіїв: Підручник / В. В. Близниченко, Є.О. Джур, Р.Д. Краснікова, Л.Д. Кучма, А.К. Линник та ін.; за ред. Акад. С.М. Конюхова. – Д.: Вид-во ДНУ, 2007. – 504 с.
- [8] Trache D. Recent advances in new oxidizers for solid rocket propulsion / D. Trache, T. M. Klapötke, L. Maiz, M. Abd-Elghany, L. T. DeLuca // Green. Chem. – 2017. – Vol. 19. – P. 4711–4736.
- [9] Qi-Long Yan. Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions / Qi-Long Yan, Feng-Qi Zhao, Kenneth K. Kuo, Xiao-Hong Zhang, Svatopluk Zeman, Luigi T. DeLuca // Progress in Energy and Combustion Science. – 2016. – Vol. 57. – P. 75–136.
- [10] Shalini Chaturvedi. Solid propellants: AP/HTPB composite propellants / Shalini Chaturvedi, Pragnesh N. Dave // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 12, No. 8. – P. 2061–2068.
- [11] Hwang K. Nitramine-Group-Containing Energetic Prepolymer: Synthesis, and Its Properties as a Binder for Propellant / K. Hwang, H. Mun, J. Jung, H. Cho, S. Kim, B. Min, H. Jeon, W. Kim // Polymers. – 2019. – Vol. 11. – 1966.
- [12] Frem D. A Reliable Method for Predicting the Specific Impulse of Chemical Propellants // J. Aerosp. Technol. Manag. – 2018. – Vol. 10. – e3318.
- [13] Kumar P. Combustion performance studies of aluminum and boron based composite solid propellants in sub-atmospheric pressure regimes / P. Kumar, M. Varshney, A. Manash // Propulsion and Power Research. – 2019. – Vol. 8, No. 4. – P. 329–338.
- [14] Kubota N. (2015). Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion. 3rd ed. Weinheim. WILEY-VCH. <https://www.wiley.com/en-us/Propellants+and+Explosives%3A+Thermochemical+Aspects+of+Combustion%2C+3rd+Edition-p-9783527331789>
- [15] USACHPPM. 2007. Wildlife Toxicity Assessment for Perchlorate. U.S. Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine (USACHPPM) Project Number 87-MA02T6-05D, Aberdeen Proving Ground, Maryland. https://clu-in.org/download/contaminantfocus/perchlorate/Perc_hlorate-wildlife-toxicity.pdf
- [16] Jacobs P.W.M. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate / P.W.M. Jacobs, H.M. Whitehead // Chem. Rev. – 1969. – Vol. 69, No. 4. – P. 551–590.
- [17] Tanaka M. A Three-Phase Combustion Model of Ammonium Perchlorate / M. Tanaka, M. W. Beckstead // 32nd AIAA Joint Propulsion Conference. - Reston, VA, 1996. - AIAA 96-2888.

- [18] Vara J. A.. Nanomaterials as modifier for composite solid propellants / J. A. Vara, P. N. Dave, V. R. Ram // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2019. – Vol. 20. – 100372.
- [19] Mohamed Abd-Elghany, Thomas M. Klapötke, Ahmed Elbeih. Environmentally safe (chlorine-free): new green propellant formulation based on 2,2,2-trinitroethyl-formate and HTPB // RSC Adv. – 2018. – Vol. 8. – 11771.
- [20] Boldyrev V.V. Thermal decomposition of Ammonium Perchlorate // Thermochim. Acta. – 2006. – Vol. 443, No. 1. – P. 1-36.
- [21] Beck W.H. Pyrolysis studies of polymeric materials used as binders in composite propellants: a review // Combust. Flame. – 1987. – Vol. 70, No. 2. – P. 171-190.
- [22] Chen J.K. Chemistry and kinetics of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) and diisocyanate-TPPB polymers during slow decomposition and combustion-like conditions / J. K. Chen, T. B. Brill // Combust. Flame. – 1991. – Vol. 87. – P. 217-232.
- [23] Guanyu Xu. Flame Dynamics of AP/HTPB Composite Propellant in Unsteady Rocket Motor Based on Multilayer Sandwich Model / Guanyu Xu, Wen Ao, Bingning Jin, Ph. D., Peijin Liu // J. Aerosp. Eng. – 2019. – Vol. 32, No. 5. – 05019001.
- [24] Dennis C. On the combustion of heterogeneous AP/HTPB composite propellants: A review / C. Dennis, B. Bojko // Fuel. – 2019. – Vol. 254. – 115646.
- [25] Radhakrishnan T.S. Thermal decomposition of polybutadienes by pyrolysis gas chromatography / T.S. Radhakrishnan, M. Rama Rao // J. Polymer Sci. – 1981. – Vol. 19, No. 12. – P. 3197-3208.
- [26] ГОСТ 8136-85. Межгосударственный стандарт. Оксид алюминия активный. Технические условия. – На смену ГОСТ 8136-76; введ. 01.07.86. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1986. – 10 с. <https://internet-law.ru/gosts/gost/20355/>
- [27] Wang Y. Thermal decomposition of HTPB/AP and HTPB/HMX mixtures with low content of oxidizer / Y. Wang, L. Liu, L. Xiao, Z. Wang // J. Therm. Anal. Calorim. – 2014. – Vol. 119, No. 3. – P. 1673-1678.
- [28] Autophage Engines: Toward a Throttleable Solid Motor / V. Yemets, P. Harkness, M. Dron' [et al.] // J. Spacecr. Rockets. – 2018. – Vol. 55, No. 4. – P. 984-992.
- [29] The Infinite Staging Rocket – A Progress to Realization / V. Yemets, M. Dron', T. Yemets, O. Kostitsyn // 66-th International Astronautics Congress, Jerusalem, Israel, 12-16 October 2015. – Jerusalem, 2015. – IAC-15, D2,7,7,×28649. – 7 p. <https://iafastro.directory/iac/archive/browse/IAC-15/D2/7/28649/>
- [30] Caseless throttleable solid motor for small spacecraft / M. Yemets, V. Yemets, M. Dron, P. Harkness [et al.] // 69-th International Astronautical Congress, Bremen, Germany, 01-05 October 2018. – Bremen, 2018. – IAC-18, C4,8-B4.5A,13, ×48017. – 10 p. <https://iafastro.directory/iac/paper/id/48017/summary/>
- [31] Yemets V. Autophage Engines: Method to Present Gravity Load of Solid Rockets / V. Yemets, M. Dron', A. Pashkov // Journal of Spacecraft and Rockets. – 2020. – Vol. 57, No. 2. – P. 309-318. <https://doi.org/10.2514/1.A34597>
- [32] Ємець В.В. Оцінка можливостей застосування твердих вуглеводів в автофажних двигунах ракетно-літального класу / В.В. Ємець, М. М. Дронь, О.С. Косіцина // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27, No. 1. – P. 58-64. doi: 10.15421/081906
- [33] Gascoïn N. Detailed kinetic computations and experiments for the choice of a fuel-oxidizer couple for hybrid propulsion / N. Gascoïn, P. Gillard, A. Mangeot, A. Navarro-Rodriguez // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2011. 10.1016/j.jaap.2011.12.002. hal-00649386f <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00649386/document>

References

- [1] Matveev, Yu. A., Pozin, A. A., Yunak, A. I. (2005). [Prediction and management of environmental safety in the implementation of complex technical projects] Moscow, Russian Federation: MAI (in Russian).
- [2] Kumar, P. (2018). An overview on properties, thermal decomposition, and combustion of AND and AND based solid propellants. *Def. Technol.*, 14(6), 661-673. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.03.009>
- [3] Dron', M., Golubek, O., Dubovik, L., Dreus, A., Heti, K. (2019). Analysis of ballistic aspects in the combined method for removing space objects from the near-earth orbits. *East-Eur. J. Enterp. Technol.*, 2 (98). – P. 49-54. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.161778>
- [4] Dron', M., Khorolskiy, P., Dubovik, L., Khitko, A., Velikiy I. (2012). Estimation of Capacity of Debris Collector with Electric Propulsion System Creation Taking in a Count Energy Response of the Existing Launch Vehicles. Prog. of 63-th International Astronautical Congress, 1-5 October, 2012, Naples, Italy, 2694-2698. <https://iafastro.directory/iac/archive/browse/IAC-12/A6/5/13351/>
- [5] Dron, M., Dreus, A., Golubek, A., Abramovsky, Y. (2018). Investigation of aerodynamics heating of space debris object at reentry to earth atmosphere. 16th IAA Symposium on space debris, Bremen. IAC-18,A6,IP,39,×43826, 7. <https://iafastro.directory/iac/archive/browse/IAC-18/A6/IP/43826/>
- [6] Dron', N. M., Khorolskiy, P. G., Dubovik, L. G. (2014). [Ways to reduce technogenic pollution of near-Earth space]. *Naukovyj Visnyk Nacionaljnogo universytetu*, 3(141), 125-130 (in Russian). http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvngu_2014_3_21
- [7] Blyznychenko, V. V., Dzhur, Je. O., Krasnikova, R. D., Kuchma, L.D., Lynnyk, A.K. (2007). [Design and construction of the boosters]. In S.M. Konjukhov (Ed.). Dnipropetrovsk, Ukraine: DNU (in Ukrainian).
- [8] Trache, D., Klapötke, T. M., Maiz, L., Abd-Elghany, M., DeLuca, L. T. (2017). Recent advances in new oxidizers for solid rocket propulsion. *Green Chem.*, 19, 4711-4736. DOI: 10.1039/c7gc01928a
- [9] Yan, Q., Zhao, F., Kuo, K., Zhang, X., Zeman, S., DeLuca, L.T. (2016). Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions. *Prog. in Energy and Combustion Science*, 57, 75-136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.002>
- [10] Chaturvedi, S., Dave, P.D. (2019). Solid propellants: AP/HTPB composite propellants. *Arabian J. Chem.*, 12(8), 2061-2068. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.033>
- [11] Hwang, K., Mun, H., Jung, J., Cho, H., Kim, S., Min, B., Jeon, H., Kim, W. (2019). Nitramine-Group-Containing Energetic Propolymer: Synthesis, and Its Properties as a Binder for Propellant. *Polymers*, 11, 1966. doi:10.3390/polym11121966
- [12] Frem, D. A. (2018). Reliable Method for Predicting the Specific Impulse of Chemical Propellants. *J. Aerosp. Technol. Manag.*, 10, e3318. <https://doi.org/10.5028/jatm.v10.945>

- [13] Kumar, P., Varshney, M., Manash, M. Combustion performance studies of aluminum and boron based composite solid propellants in sub-atmospheric pressure regimes. *Propulsion and Power Research*, 8(4), 329-338. <https://doi.org/10.1016/j.ippr.2019.09.001>
- [14] Kubota, N. (2015). *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*. 3rd ed. Weinheim. WILEY-VCH. <https://www.wiley.com/en-us/Propellants+and+Explosives%3A+Thermochemical+Aspects+of+Combustion%2C+3rd+Edition-p-9783527331789>
- [15] USACHPPM. (2007). Wildlife Toxicity Assessment for Perchlorate. U.S. Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine (USACHPPM) Project Number 87-MA02T6-05D, Aberdeen Proving Ground, Maryland. <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/perchlorate/Percchlorate-wildlife-toxicity.pdf>
- [16] Jacobs, P.W.M., Whitehead, H.M. (1969). Decomposition and combustion of ammonium perchlorate. *Chem. Rev.* 69(4), 551-590. <https://doi.org/10.1021/cr60260a005>
- [17] Tanaka, M., Beckstead, M. W. (1996). A Three-Phase Combustion Model of Ammonium Perchlorate. *32nd AIAA Joint Propulsion Conference*, Reston, VA, AIAA 96-2888. <https://doi.org/10.2514/6.1996-2888>
- [18] Vara, J. A., Dave, P. N., Ram, V. R. (2019). Nanomaterials as modifier for composite solid propellants. *Nano-Struct. Nano-Objects*, 20, 100372. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100372>
- [19] Abd-Elghany, M., Klapötke, T. M., Elbeih, A. (2018). Environmentally safe (chlorine-free): new green propellant formulation based on 2,2,2-trinitroethylformate and HTPB. *RSC Adv.*, 8, 11771. DOI: 10.1039/c8ra01515e
- [20] Boldyrev, V.V. (2006). Thermal decomposition of Ammonium Perchlorate. *Thermochim. Acta*, 443(1), 1-36. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.11.038>
- [21] Beck, W. H. (1987). Pyrolysis studies of polymeric materials used as binders in composite propellants: a review. *Combust. Flame*, 70(2), 171-190. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(87\)90077-0](https://doi.org/10.1016/0010-2180(87)90077-0)
- [22] Chen, J. K., Brill, T. B. (1991). Chemistry and kinetics of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) and diisocyanate-HTPB polymers during slow decomposition and combustion-like conditions. *Combust. Flame*, 87, 217-232. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(91\)90109-0](https://doi.org/10.1016/0010-2180(91)90109-0)
- [23] Guanyu Xu, Wen Ao, Bingning Jin, Peijin Liu. (2019). Flame Dynamics of AP/HTPB Composite Propellant in Unsteady Rocket Motor Based on Multilayer Sandwich Model. *J. Aerosp. Eng.*, 32(5), 05019001. DOI: [10.1061/\(ASCE\)AS.1943-5525.0001054](https://doi.org/10.1061/(ASCE)AS.1943-5525.0001054)
- [24] Dennis, C., Bojko, B. (2019). On the combustion of heterogeneous AP/HTPB composite propellants: A review. *Fuel*, 254, 115646. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115646>
- [25] Radhakrishnan, T.S., Rao, M. Rama. (1981). Thermal decomposition of polybutadienes by pyrolysis gas chromatography. *J. Polymer Sci.*, 19(12), 3197-3208. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.170191214>
- [26] [Active alumina. Specifications]. (GOST 8136-85). Moscow, Russian Federation: Izdatelstvo standartov (in Russian) <https://internet-law.ru/gosts/gost/20355/>
- [27] Wang, Y., Liu, L., Xiao, L., Wang, Z. (2014). Thermal decomposition of HTPB/AP and HTPB/HMX mixtures with low content of oxidizer. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 119(3), 1673-1678. DOI 10.1007/s10973-014-4324-z
- [28] Yemets, V., Harkness, P., Dron', M., Pashkov, A., Worrall, K., Middleton, M. (2018). Autophage Engines: Toward a Throttleable Solid Motor. *J. Spacecr. Rockets*, 55(4), 984-992. <https://doi.org/10.2514/1.A34153>
- [29] Yemets, V., Dron', M., Yemets, T., Kostitsyn, O. (2015). The Infinite Staging Rocket – A Progress to Realization. 66-th International Astronautics Congress, Jerusalem, Israel, 12 – 16 October 2015. IAC-15, D2,7,7,×28649 – 7. <https://iafastro.directory/iac/archive/browse/IAC-15/D2/7/28649/>
- [30] Yemets, M., Yemets, V., Harkness, P., Dron', M., Worall, K., Pashkov, A., Kostrytsyn, O., Yemets, T. (2018). Caseless throttleable solid motor for small spacecraft. 69th International Astronautical Congress, Bremen, Germany, 01-05 October 2018, IAC-18-C4.8-B4.5A,13,×48017,10. <https://iafastro.directory/iac/paper/id/48017/summary>
- [31] Yemets, V., Dron', M., Pashkov, A. (2020). Autophage Engines: Method to Present Gravity Load of Solid Rockets. *J. Spacecr. Rockets*, 57(2), 309-318. <https://doi.org/10.2514/1.A34597>
- [32] Yemets, V.V., Dron', M. M., Kositsyna, O. S. (2019). Estimation of the possibilities for using the solid hydrocarbon fuels in autophage launch vehicle. *Journal of Chemistry and Technologies*, 27(1), 58-64. doi: [10.15421/081906](https://doi.org/10.15421/081906)
- [33] Gascoin, N., Gillard, P., Mangeot, A., Navarro-Rodriguez, A. (2011). Detailed kinetic computations and experiments for the choice of a fuel-oxidizer couple for hybrid propulsion. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 10.1016/j.jaap.2011.12.002. hal-00649386f <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00649386/document>