

# WŁAŚCIWOŚCI, OTRZYMYWANIE ORAZ ZASTOSOWANIE NADTLENKU WODORU 98%+ KLASY HTP

WOJCIECH FLORCZUK, GRZEGORZ RARATA, KAROLINA ROKICKA

Centrum Technologii Kosmicznych, Instytut Lotnictwa, Al. Krakowska 110/114, 02-256 Warszawa  
[wojciech.florczuk@ilot.edu.pl](mailto:wojciech.florczuk@ilot.edu.pl), [grzegorz.rarata@ilot.edu.pl](mailto:grzegorz.rarata@ilot.edu.pl), [karolina.rokicka@ilot.edu.pl](mailto:karolina.rokicka@ilot.edu.pl)

## Streszczenie

Przedstawiono podstawowe, a zarazem dość unikalne, właściwości stężonych roztworów nadtlenu wodoru klasy HTP (High Test Peroxide). Pokazano również zarys historyczny oraz możliwości zastosowania tego związku chemicznego w napędach wraz z uwzględnieniem aktualnych tendencji rozwojowych silników raketowych wykorzystujących nadtlenek wodoru klasy HTP. Zwrócono także uwagę na możliwość wykorzystania dostępnych w Polsce 60%, chemicznie czystych, roztworów nadtlenu wodoru w celu otrzymania roztworów klasy HTP. Dodatkowo, opisano również proces preparatyki nadtlenu wodoru opracowany w Laboratorium Materiałów Pędnych będącego częścią Zakładu Technologii Kosmicznych Instytutu Lotnictwa. Wykazano także konkurencyjność w zakresie jakości oraz kosztów związanych z preparatyką własnego HTP w Instytucie Lotnictwa, w stosunku do aktualnie komercyjnie dostępnego w Europie.

Słowa kluczowe: nadtlenek wodoru, HTP, utleniacz raketowy, materiał pędny.

## 1. WPROWADZENIE

Nadtlenek wodoru klasy HTP – a więc relatywnie bardzo czysty oraz stężony powyżej 80% roztwór – jest jednym z najbardziej uniwersalnych utleniaczy, a zarazem jednoskładnikowym materiałem pędym. Substancja ta znalazła zastosowanie w technice raketowej już w okresie II wojny światowej (np. pociski raketowe V-2, czy też samoloty myśliwskie Me-163). Jeszcze większe znaczenie w napędach raketowych zaczęła ona odgrywać w dwóch pierwszych dekadach zimnej wojny i związanego z nią wyścigu zbrojeń. Oprócz dość unikalnych właściwości nadtlenu klasy HTP oferował relatywnie niskie koszty wytwarzania oraz uniwersalność zastosowania.

Stężone roztwory nadtlenu wodoru służyły początkowo głównie jako niemal idealne medium do napędu turbin oraz turbopomp, zarówno w raketach, jak i w torpedach [1, 2]. Nieco później, bo począwszy od końca lat 50-tych ubiegłego wieku, HTP użyty został jako podstawowy utleniacz w raketach nośnych, np. w brytyjskim programie kosmicznym – rakiety Black Knight oraz Black Arrow [3]. Jednakże wraz z nasileniem się zimnej wojny, zaczęto poszukiwać i stopniowo stosować coraz silniejsze utleniacze oraz jeszcze bardziej wydajne jednoskładnikowe materiały pędne, takie jak hydrazyna i jej pochodne oraz czterotlenek dwuazotu (NTO) [4]. Substancje te są używane do dzisiaj np. w silnikach raketowych systemów kontroli położenia wielu sztucznych satelitów Ziemi [5].

Jednakże należą one do związków chemicznych odznaczających się znaczną korozyjnością, toksycznością (np. hydrazyna posiada m.in. mutagenne oraz rakotwórcze działanie) oraz pewną niestabilnością. Nadtlenek wodoru zaś, także ten klasy HTP, charakteryzuje się względnie bardzo niewielką korozyjnością w stosunku do większości metali i ich stopów oraz jest praktycznie nietoksyczny. Ponadto, w stosunku do pewnych materiałów konstrukcyjnych odznacza się on bardzo dobrą kompatybilnością, a więc w praktyce może pozostawać w kontakcie z nimi przez nieograniczony czas, praktycznie nie tracąc swoich właściwości. W kontakcie zaś z wieloma innymi materiałami wykazuje niestabilność, czyli zdolność do powolnego, samorzutnego, egzotermicznego rozkładu (katalitycznego). Rozkład ten znacząco przyspiesza się w obecności niektórych zanieczyszczeń, np. jonów metali przejściowych, srebra lub niektórych tlenków metali. Dlatego też związki te są podstawą dla heterogenicznych katalizatorów rozkładu HTP.

## 2. „POTRZEBA” LABORATORYJNEGO ZATEŻNIANIA NADTELNIKA WODORU

Do niedawna nabycie, nawet relatywnie niewielkich ilości nadtlenu wodoru klasy HTP do badań laboratoryjnych, np. w dziedzinie napędów, było w Polsce bardzo dużym wyzwaniem. Jest to przede wszystkim skutek niemal całkowitego braku krajowych, a także europejskich dostawców oraz skomplikowanych obwarowań prawno-administracyjnych związanych z zakupem HTP oraz jego transportem w strefie UE. Dlatego też zakup HTP od zagranicznego dostawcy, zwłaszcza paradoksalnie niewielkiej ilości, wiązał się często ze zbyt wysokimi kosztami. Przykładowo, firma Evonik (dawna Degussa), jest obecnie najprawdopodobniej jedynym europejskim dostawcą HTP, jednakże np. nabycie kilku litrowej próbki jej produktu (o stężeniu 87,5% – Propulse™ 875) może w praktyce okazać się kosztem nawet kilku tysięcy euro. Firmy takie najczęściej tłumaczą to względami ekonomicznymi (konfekcjonowanie względnie małych ilości substancji potencjalnie niebezpiecznej jest zawsze kosztowne) oraz bezpieczeństwa (związanego m.in. z kwestiami transportu oraz zagrożeniem jakie potencjalnie może stanowić taka substancja w sytuacji niewłaściwego obchodzenia się z nią). Z drugiej strony faktem jest, że wiele badań laboratoryjnych prowadzi się raczej z użyciem relatywnie niewielkich ilości substancji, bez potrzeby ich kosztownego składowania w ilościach np. hektolitrowych.

Pewną alternatywą dla trudności związanych z zakupem HTP w Europie była, działająca do 2010 roku, szwedzka firma Peroxide Propulsion. Podmiot ten dostarczał dziesiątki litrów HTP wielu ośrodkom badawczo-naukowym oraz pasjonatom techniki raketowej na całym świecie. Dodatkowo, oferował również heterogeniczne katalizatory rozkładu HTP, a wszystko to w relatywnie bardzo przystępnych cenach. Niestety, działalność firmy Peroxide Propulsion zakończyła się latem 2010 roku na skutek awarii i zniszczenia zakładu (w instalacji nastąpił poważny wyciek nadtlenu wodoru, co w konsekwencji spowodowało rozległy pożar).

W związku z powyższym, to jest braku możliwości nabycia HTP w rozsądnej cenie, na przestrzeni ostatnich lat w Instytucie Lotnictwa opracowano metodę otrzymywania nadtlenu wodoru HTP, włącznie z jego najwyższą klasą, tj. HTP 98%+. Obecnie eksploatowana instalacja pozwala na preparatykę nadtlenu wodoru klasy 98%+ HTP w ilości ponad 280 kg w skali roku. Dodatkowo, metoda ta została wdrożona w firmie Jakusz na zasadzie licencji, gdzie została uruchomiona pilotowa instalacja w skali technicznej. Opracowana w Instytucie Lotnictwa metoda preparatyki nadtlenu wodoru klasy HTP została zgłoszona do Urzędu Patentowego RP.

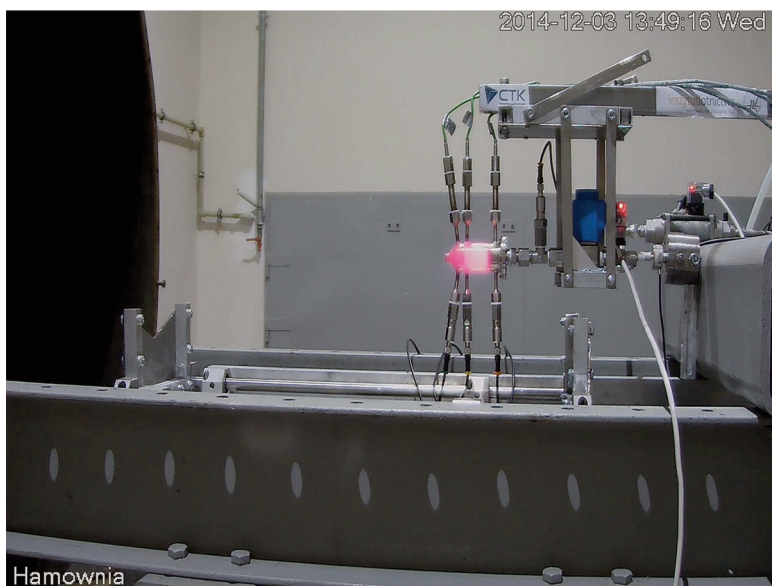
### 2.1. Właściwości fizykochemiczne HTP

W warunkach otoczenia nadtlenek wodoru klasy HTP jest ciężką, przezroczystą cieczą z wyglądu bardzo przypominającą wodę (o lekko jasnoniebieskim zabarwieniu – Rys. 1.).

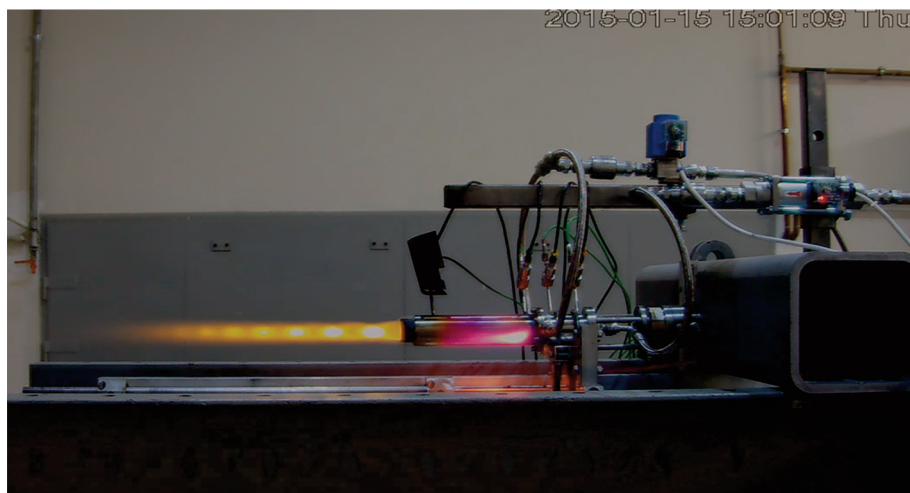


Rys. 1. Próbkę nadtlenku wodoru 98%+ klasy HTP [Rarata, 2014]

W rzeczywistości jednak ciecz ta posiada szereg znaczących, albo wręcz unikalnych, właściwości fizykochemicznych. Przede wszystkim jest silnym utleniaczem, a jednocześnie substancją wysokoenergetyczną. Podczas rozkładu 98%+ HTP wydziela się relatywnie znaczna ilość ciepła (rzędu 98 kJ/mol) oraz produktów gazowych (pary wodnej i tlenu). Z tego powodu HTP jest nadal wykorzystywany w dziedzinie napędów raketowych jako jednoskładnikowy materiał pędny oraz utleniacz raketowy (Rys. 2., Rys. 3.).

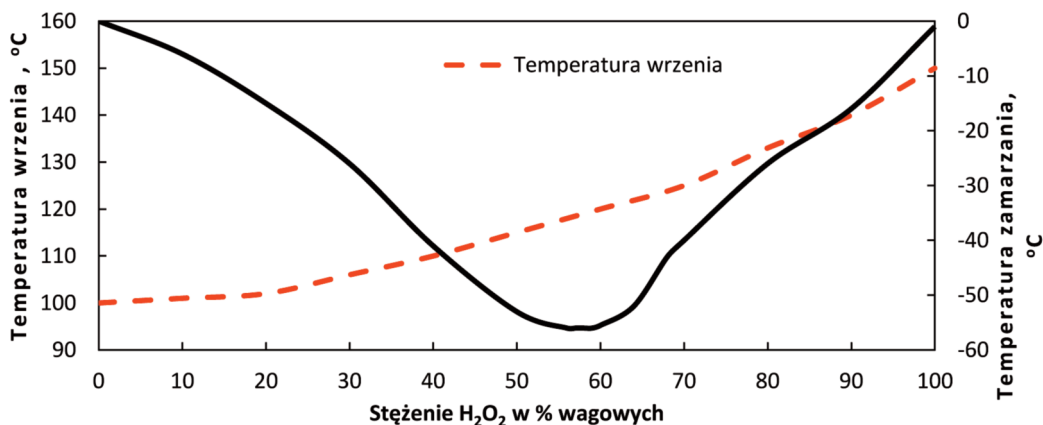


Rys. 2. Test rozkładu katalicznego nadtlenku wodoru 98%+ klasy HTP – widoczna emanacja termiczna rozgrzanego w skutek rozkładu HTP złoża katalicznego [Rarata, 2014]



Rys. 3. Test badawczego silnika raketowego o ciągu 200N na ciekły materiał pędny (nafta), z 98%+ HTP jako utleniacz [Rarata, 2015]

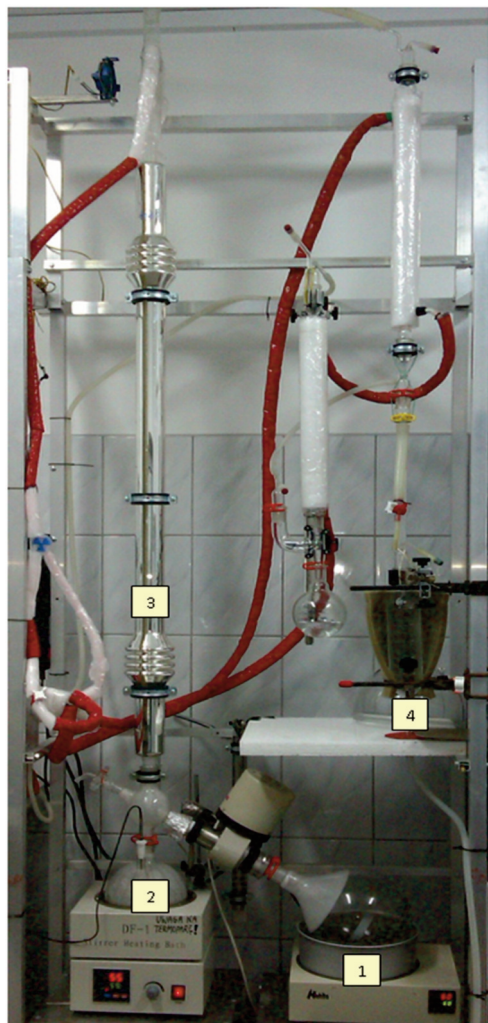
Poza tym jest to diamagnetyczna, kwaśna ( $\text{pH} \leq 2$ ) ciecz. Jej gęstość rośnie wraz ze wzrostem stężenia i w  $20^\circ\text{C}$  100%  $\text{H}_2\text{O}_2$  osiąga  $1,4631 \text{ g/cm}^3$ . Bezwodny nadtlenek wodoru zamarza w temperaturze  $-0,43^\circ\text{C}$ , wrze zaś w  $150,2^\circ\text{C}$ , a jego prężność par w pobliżu punktu potrójnego wynosi zaledwie 0,26 mm słupa rtęci). Temperatura krzepnięcia roztworów  $\text{H}_2\text{O}_2$  obniża się ze wzrostem stężenia (do ok.  $-56^\circ\text{C}$  dla stężenia 60% – tworzy się wówczas mieszanina eutektyczna), a następnie wzrasta do  $-0,43^\circ\text{C}$  dla 100%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Roztwory wodne nadtlenu wodoru mają silne skłonności do tworzenia cieczy przechłodzonych, a roztwory o zawartości powyżej 45% wagowych nadtlenu wodoru zwiększają swoją objętość podczas krzepnięcia, natomiast te o stężeniu powyżej 65% wagowych  $\text{H}_2\text{O}_2$ , zmniejszają swoją objętość (Rys 4.) [7].



Rys. 4. Temperatura topnienia oraz wrzenia roztworów  $\text{H}_2\text{O}_2$  zależnie od ich stężenia [7]

## 2.2. Otrzymywanie

Zatężanie czystych roztworów nadtlenu wodoru (60%, o czystego chemicznie - cz.d.a.) prowadzono w instalacji laboratoryjnej przedstawionej na rysunku 5.



W wyparnej kolbie rotacyjnej (1) umieszcza się odpowiednią objętość wsadu (60% roztwór  $H_2O_2$  o czystości cz.d.a.). Następuje w niej pierwszy etap procesu, czyli odparowanie roztworu (i jednocześnie jego oczyszczanie z zanieczyszczeń lotnych) na drodze wymuszonego parowania (ewaporacji). Pary nadtlenu oraz wody wędrują częściowo do kolby stacjonarnej (2), a częściowo do kolumny frakcyjnej (3), gdzie podlegają separacji. W rezultacie w układzie takim następuje niemal całkowite odparowywanie wody i gromadzenie się jej w odbieralniku (4), produkt czyli czysty nadtlenek wodoru o stężeniu 98%+ znajduje się w kolbie (2), natomiast znaczna część rozpuszczalnych zanieczyszczeń w kolbie (1). Proces prowadzony jest w warunkach przedstawionych w tabeli 1. Dzięki czemu możliwe jest osiągnięcie odpowiedniej wydajności, stężenia, czystości oraz stabilności produktu końcowego.

Rys. 5. Instalacja laboratoryjna do zateżenia 60% nadtlenu wodoru cz.d.a. do stężenia powyżej 98%+ klasy HTP (oznaczenia objaśniono w tekście) [Rokicka, 2015]

Tab. 1. Warunki prowadzenia procesu [Rokicka, 2015]

Parametr	Wartość
Ciśnienie w aparaturze	3 mbar
Temperatura kolba nr 1	60°C
Temperatura kolba nr 2	55°C
Obroty kolba nr 1	70 obr/min

W aparaturze ciśnienie utrzymywane jest na poziomie 3 mbar. Proces jest więc frakcyjną destylacją próżniową. Jednakże wartość podciśnienia podyktowana jest także względami bezpieczeństwa – minimalizuje ryzyko wybuchu par nadtlenu wodoru. Ogrzewanie bowiem roztworów nadtlenu wodoru o stężeniu przekraczającym 74% pod ciśnieniem atmosferycznym powoduje powstanie atmosfery potencjalnie wybuchowej, o stężeniu par przekraczających wartość dolnej granicy wybuchowości [8]. Ponadto, obniżone ciśnienie skutkuje lepszą desorpcją, oraz odparowaniem zanieczyszczeń organicznych, co wpływa na czystość otrzymywanego produktu.

Wreszcie, obniżenie ciśnienia powoduje również spadek temperatury wrzenia destylowanego nadtlenu wodoru, a to z kolei wpływa pozytywnie na stabilność uzyskiwanego produktu (zmniejsza się jego tempo rozkładu termicznego). Nadtlenek wodoru 98%+ odznacza się unikalną czystością, co zostało przedstawione w tabeli 2, gdzie zestawiono rezultaty analizy chemicznej, przeprowadzonej przez Środowiskowe Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Tab. 2. Wyniki analizy HTP 98%+ [Rokicka, 2015]

Pierwiastek	Ag	Ca	Cd	Cr	K	Mg	Mn	Na	P	Zn
Stężenie, ppm	< 0,05	3,80	< 0,05	< 0,05	< 0,50	< 0,20	< 0,05	4,40	< 0,50	< 0,05

Uzyskany produkt przechowywany jest w obniżonej temperaturze (+8°C – aczkolwiek jak najbardziej możliwe jest jego przechowywanie w temperaturze pokojowej). Niekiedy poddawany jest również stabilizacji – zależnie od jego przeznaczenia końcowego (Rys. 6.). Stabilizację tej klasy nadtlenu wodoru realizuje się poprzez dodatek sześćhydroksycynianu sodu oraz azotanu sodu – obydwie odczynniki klasy cz.d.a. w ilości kilkunastu ppm. Pojemniki w których HTP 98%+ poddawany jest przechowywaniu wykonane są z polietylenu wysokiej gęstości (HDPE). Przed pierwszym użyciem poddawane są one specjalnemu myciu (procesowi pasywacji), tak aby maksymalnie zwiększyć ich kompatybilność w stosunku do HTP.



Rys. 6. Przechowywanie HTP 98%+ w chłodziarce (29 litrów, w pasywanych pojemnikach z HDPE z odpowietrzaniem) [Rarata, 2015]

### 2.3. Zastosowanie

Na przestrzeni wielu lat po II wojnie światowej stężone roztwory nadtlenu wodoru (zazwyczaj powyżej 80% wagowych) były stosowane w napędach raketowych jako jednoskładnikowy materiał

pędny systemów ACS platform satelitarnych, zwłaszcza przed wprowadzeniem hydrazyny i jej pochodnych oraz jako utleniacz w silnikach na ciekły, dwuskładnikowy materiał pędny, głównie o charakterze hipergolicznym. Niewątpliwie najbardziej spektakularnym przykładem zastosowaniem HTP jako utleniacza raketowego w połączeniu z naftą RP-1 jako paliwem była realizacja brytyjskiego programu kosmicznego, tj. raket Black Knight i Blach Arrow3).

Nadtlenek wodoru w stężeniu powyżej 80% okazał się również bardzo dobrym medium do napędu turbin, zarówno do napędu torped, generatorów prądu do zasilania silników elektrycznych okrętów podwodnych, czy też turbo-pompowych układów zasilania silników raketowych. Już podczas II wojny światowej stosowano go jako czynnik roboczy do napędu turbo-pompy silnika rakiety A-4 (V-2). Nieco później zaś do napędu turbo-pomp silników RD-107 i RD-108 w raketach balistycznych R-7. Aktualnie każda rakiet Sojuz, będąca wersją rozwojową R-7, zabiera na pokład 7360 kg stężonego do 82,5% nadtlenuk wodoru (Propulse™ 825) do napędu 5 turbo-pomp zmodernizowanych wersji silników RD-107 i RD-108 ([www.spaceflight101.com](http://www.spaceflight101.com) oraz [www.evonik.com](http://www.evonik.com)).

Od kilku ostatnich lat wyraźny jest trend w poszukiwaniu nowych, nietoksycznych materiałów pędnych do zastosowań w napędach kosmicznych, zarówno do raket jak i platform satelitarnych. Podstawową grupę nietoksycznych materiałów pędnych obecnie stanowią związki na bazie dinitroamidu amonowego - ADN (FLP-106 i LMP-103s), azotanu hydroksyloaminy – HAN (AF-M315E), hydrazynonitroformu - HNF oraz HTP. Spośród wspomnianych wyżej związków, wyróżnia się HTP i stanowi on bardzo poważną alternatywę dla hydrazyny i jej pochodnych z wielu powodów. Nadtlenuk wodoru jest obecnie najczęściej stosowanym utleniaczem i zarazem jednoskładnikowym materiałem pędny w projektach finansowanych z funduszy ESA (HYPEROX, GRACE) oraz UE w ramach programów z FP7 SPACE (GRASP, PULCHER), a obecnie z Horizon 2020 SPACE (HYPROGEO).

Dzieje się tak głównie w związku z coraz silniejszymi tendencjami w kierunku zastępowania toksycznych materiałów pędnych, nawet kosztem osiągnięć. Dlatego też HTP, po latach „zapomnienia” znowu niejako wraca do łask środowisk związanych z napędami raketowymi, głównie kosmicznymi. Przykładem może tutaj być Norwegia, gdzie rozwijany jest program budowy niewielkich raket kosmicznych North Star, wykorzystujących właśnie HTP jako utleniacz [9]. Dlatego potencjalnymi odbiorcami HTP 98%+ są m.in. środowiska naukowo-badawcze, zwłaszcza powiązane z Europejską Agencją Kosmiczną (ESA). Co więcej, ESA uruchomiła własny program badawczo-rozwojowy nad „ekologicznymi” materiałami pędny, w ramach którego deklaruje zapotrzebowanie na 98%+ HTP w ilości do 300 kg/rok. Ponadto, małe i średnie przedsiębiorstwa sektorowe związane z rozwojem napędów kosmicznych, dla których budowa nowej infrastruktury dla toksycznych lub kriogenicznych materiałów pędnych jest barierą wejścia na rynek, również deklaruje zapotrzebowanie na HTP 98%+. Potencjalnymi odbiorcami są również podmioty prywatne – hobbyści i modelarze raketowi, którzy konstruują własne rakiety, napędzane raketowymi silnikami hybrydowymi, wykorzystującymi HTP jako utleniacz.

Nadtlenek wodoru 98%+ klasy HTP jest niewątpliwie niemal idealnym medium do napędu turbin, turbopomp, APU (pomocniczych jednostek mocy) oraz utleniaczem dla silników spalinowych w torpedach [10]. Innym jego potencjalnym obszarem zastosowania mogą być ogniwa paliwowe, które w porównaniu do klasycznych ogniwa na wodór i tlen, nie wymagają wówczas wysokociśnieniowych zbiorników o znacznej objętości. Ponadto, HTP 98%+ ma również potencjał aplikacyjny w takich dziedzinach jak lasery chemiczne lub też produkcja komponentów półprzewodników w elektronice. HTP jest również stosowany w autorskich projektach badawczych finansowanych przez DARPA do testowania egzo-szkieletów, których siłowniki zasilane są wysoko stężonym nadtlenukiem wodoru.

### 3. HTP 98%+ JAKO „ZIELONY” MATERIAŁ PĘDNY

Obecnie jednym z najbardziej wszechstronnych materiałów pędnych wykorzystywanych w zastosowaniach kosmicznych (głównie na platformach satelitarnych) jest hydrazyna i jej pochodne. Niemniej jednak, jak już wcześniej zostało to zaznaczone, są to wyjątkowo niebezpieczne substancje, gdyż odznaczają się wysoką toksycznością. Z tego powodu wszelkie wykonywane prace związane z hydrazyną i jej metylowymi pochodnymi wymagają specjalnych wymogów bezpieczeństwa typu PPA (Personal Protective Equipment) na poziomie A. Głównie są to skafandry typu SCAPE (Self-Contained Atmospheric Protective Ensemble). Stąd aktualnie w Europie panuje trend w kierunku całkowitego zakazu stosowania hydrazyny i jej pochodnych – m.in. w ramach rozporządzenia REACH wydanego przez ECHA (European Chemistry Agency) w 2011 roku. Co więcej, jest wysoce prawdopodobne, że zakaz taki zacznie obowiązywać jeszcze w tej dekadzie. Hydrazyna i jej pochodne będą więc docelowo zastąpione przez tzw. green propellants. Stężony i chemicznie czysty nadtlenek wodoru (spełniający wymagania określonej specyfikacji dla HTP) jest jednym z najważniejszych kandydatów do zastąpienia hydrazyny.

Potencjalnym „konkurentem” dla HTP jako „green propellant” na rynku kosmicznym – praktycznie wyłącznie w obszarze małych silników korekcyjnych – jest LMP-103S. Jest to ciekły mono-propellant na bazie ADN (dwunitroamid amonu), opracowany i produkowany przez firmę ECAPS (Szwecja). Osiągami przewyższa on hydrazynę i może być transportowany drogą lotniczą. Jednakże zawiera on w swoim składzie znaczne ilości silnego materiału wybuchowego (ADN), który w prosty sposób jest możliwy do ponownego odzyskania (np. poprzez odparowanie ciekłych składników mieszaniny). Tym samym LMP-103S w wielu krajach podlega takim samym regulacjom prawnym jak dla wojskowych materiałów wybuchowych, tj. wymagana jest koncesja na ich obrót i stosowanie.

Firma Evonik jest jednym z największych producentów nadtlenku wodoru, a w Europie bodaj jedynym, który dostarcza go w klasie dla napędów, w stężeniach od 82,5% do 90% (oznaczany jako PROPULSE 825, 875 i 900). Oferowane przez Evonik produkty HTP o stężeniu do 90%, odpowiednio stabilizowane, nie zawsze spełniają rygorystyczne wymagania, stawiane przez zespoły, zajmujące się napędami kosmicznymi. Często bowiem poszukiwany jest produkt o stężeniu 98% (lub wyższym) o bardzo wysokiej czystości lub też w ogóle nie stabilizowany. Ponadto, wielkoskalowy proces produkcji nadtlenku wodoru, w metalowej aparaturze, nie zawsze skutkuje odpowiednio niskim poziomem zanieczyszczeń. Fakt ten ma znaczenie dla stabilności produktu oraz żywotności niektórych katalizatorów używanych do jego rozkładu. Opracowana zaś w Instytucie Lotnictwa laboratoryjna technologia otrzymywania 98%+ HTP jest wolna od powyższych wad.

HTP, podobnie jak hydrazyna, może być stosowany jako jednoskładnikowy materiał pędny oraz jako składnik - w tym przypadku jako utleniacz -dwuskładnikowego materiału pędny silników raketowych. Oprócz możliwości katalitycznego rozkładu nadtlenku wodoru do wysokotemperaturowej (nawet ~960°C dla 98%+) mieszaniny tlenu i pary wodnej, HTP wykazuje cechy hipergoliczności z wieloma paliwami oraz ich mieszaninami z dodatkami katalitycznymi.

Hipergoliczność utleniacza i paliwa, to najbardziej pożądana cecha wśród materiałów pędnych stosowanych w silnikach raketowych. Termin „hipergoliczny” w terminologii raketowej oznacza samozapłonowy i stosowany jest od określania szybkiego, spontanicznego zapłonu, bez oddziaływania zewnętrznych źródeł ciepła. Silniki raketowe zasilane hipergolicznym materiałem pędny cechują się przede wszystkim wysokimi osiągnięciami, powtarzalnością parametrów pracy, wysoką niezawodnością oraz możliwością wielokrotnego startu w zależności od potrzeb misji. Dzięki stosowanym hipergolicznym materiałom pędny konstrukcje napędów raketowych uległy znacznemu uproszczeniu. Silniki takie nie posiadają specjalnych systemów zapłonowych, dzięki czemu ich masa może być zredukowana, a tym samym zwiększona niezawodność działania.



Hipergoliczne związki paliwa i utleniacza znajdują zastosowanie głównie w napędach kosmicznych wszystkich typów satelitów, jak stacje kosmiczne, teleskopy kosmiczne, próbniki badające najdalsze obszary przestrzeni kosmicznych układu słonecznego, a także używane są w lądownikach planetarnych. Ze względu na ich wysokie i powtarzalne osiągi w ciągu długotrwałej eksploatacji napędy te używa się w systemach ACS do stabilizacji położenia satelitów, do zmiany orbity, do kompensacji oporu aerodynamicznego na niskich orbitach ziemskich typu LEO, do deorbitacji wygaszonych lub uszkodzonych satelitów, a także do precyzyjnych manewrów dokowania ładunków do stacji kosmicznej ISS. Obecnie najczęściej stosowanym hipergolicznym materiałem pędym przez takie koncerny kosmiczne jak AIRBUS D&S jest połączenie MON-1,2,3 (Mixtures of Nitrous Oxides) z hydrazyną lub jej pochodnymi, np. w silniku S-400-15. Innymi, również często stosowanymi utleniaczami są czterotlenek dwuazotu (NTO), czerwony dymiący kwas azotowy (RFNA), czy biały dymiący kwas azotowy (WFNA).

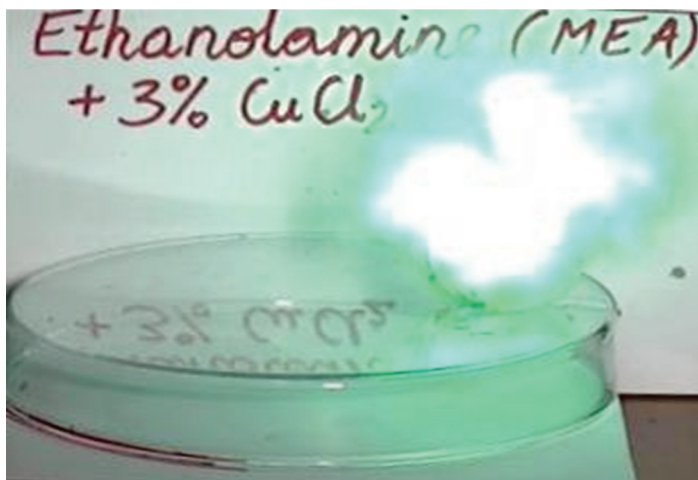
Najistotniejszym parametrem określającym możliwości zastosowania mieszanin hipergolicznych w napędach kosmicznych jest czas opóźnienia samozapłonu (IDT – *Ignition Delay Time*). Parametr ten determinuje możliwość pojawienia się twardego zapłonu w silniku, z j.ang. „*hard start*”, który w ostateczności może doprowadzić do jego zniszczenia. Szereg prac i eksperymentów z hipergolicznymi materiałami pędymi pozwoliły określić graniczną bezpieczną wartość IDT dla silników raketowych, która wynosi 100 ms. Mieszaniny hydrazyny z NTO charakteryzują się czasem na poziomie  $IDT < 3$  ms. Mimo, że są to związki bardzo toksyczne, to od późnych lat 50 ubiegłego stulecia wykorzystuje się je w napędach kosmicznych i stanowią one najbardziej popularny hipergoliczny materiał pędny w technice raketowej. Niemniej jednak na przestrzeni ostatnich dwóch dekad pojawiły się nowe alternatywne związki paliw i utleniaczy. Wśród nich jest niewątpliwie nadtlenek wodoru klasy HTP (98%+). Okazuje się bowiem, że istnieją pewne grupy paliw oraz związków katalitycznych, głównie soli metali przejściowych, które w kontakcie z HTP wykazują właściwości hipergoliczne. Ze względu na lekką kwasowość HTP paliwa te powinny mieć odczyn zasadowy. Dzięki temu, nadtlenek w kontakcie z tymi paliwami staje się mniej stabilny i bardziej podatny na rozkład katalityczny oraz bezpośrednio na reakcje spalania. Grupy paliw zasadowych tworzą głównie organiczne i nieorganiczne związki aminowe, diaminy, związki nienasycone (np. ciekły propyn, alkohol propargilowy), aldehydy, czy też związki z grupami hydroksylowymi.

Obecna wiedza dotycząca paliw posiadających cechy hipergoliczne z HTP pozwala na wydzielenie dwóch podstawowych grup, obie dokładniej opisane przez Palmera i Ruska [12]. Grupy te opierają się na różnych mechanizmach spalania, niemniej jednak sposób ich preparowania jest podobny, a uzyskiwane osiągi zbliżone do obecnie stosowanych hipergoli (IDT na poziomie 10-50ms). Przygotowanie tych paliw polega przede wszystkim na dodawaniu do nich odpowiednich związków katalitycznych polepszających ich reaktywność i palność z HTP, poprzez zmniejszenie energii aktywacji.

Pierwszą grupą paliw hipergolicznych z HTP są, tzw. paliwa hipergoliczne katalitycznie (Catalytic Hypergolic Fuels). Są to głównie związki organiczne jak paliwa węglowodorowe (nafta, izooktan) zmieszane z solami metali przejściowych (np.  $KMnO_3$ ,  $NaMnO_3$ ) lub alkohole ( np. metanol) w połączeniu z chelatami metali przejściowych ( np. 2-etyloheksanian kobaltu (II)). Najbardziej reaktywne sole metali przejściowych z HTP to przede wszystkim związki  $Co^{+2}$ ,  $Co^{+3}$ ,  $Cu^{+1}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $Ag^{+1}$ ,  $Ru^{+2}$ ,  $V^{+2}$ . Mechanizm determinujący szybkość spalania tych paliw polega na wstępnym rozkładzie HTP w wyniku kontaktu z katalizatorem, następnie wydzielana energia prowadzi do podgrzania paliwa doprowadzając do jego odparowania, a w ostateczności do zapłonu z produktami rozkładu HTP (reaktywny tlen i para wodna). Jak widać jest to proces trzy etapowy co sprawia, że czas opóźnienia zapłonu jest na poziomie od kilkadziesiąt do kilkuset milisekund.

Drugą grupą paliw hipergolicznych z HTP są, tzw. paliwa hipergoliczne reaktywne (Reactive Hypergolic Fuels). Paliwa te również są mieszaninami związków organicznych oraz związków lekkich metali jak lit (Li), bor (B), aluminium (Al.), czy sód (Na). Głównie są to wodorki, często również bardziej energetyczne borowodorki i heksawodorki wspomnianych metali. Mechanizm spalania tej grupy paliw polega przede wszystkim na bezpośrednich reakcjach spalania wodorków z HTP prowadząc do odparowania paliwa i jego dopalania w strefie reakcji. Dzięki temu, w wyniku kontaktu wodorków metali lekkich z HTP wyzwolana energia może być nawet 8x większa (446,3 kJ/mol), niż przy reakcjach katalitycznych (54kJ/mol), zwiększając tym samym dynamikę procesu spalania paliwa. Niemniej jednak jedną z głównych wad wodorków i borowodorków jest ich wrażliwość na wodę zawartą w powietrzu. Wodorki wystawione na kontakt z powietrzem o dużej wilgotności reagują z zawartą w niej wodą, wytwarzając przy tym ciepło oraz uwalniając cząsteczki wodoru, tracąc tym samym swoje właściwości redukujące z HTP. Z tego również powodu ich składowanie wymaga dużej ostrożności i odpowiedniego zabezpieczenia przed kontaktem z wodą. Oprócz tego warto również wspomnieć, że w przeciwieństwie do paliw katalitycznie reaktywnych z HTP, paliwa inherentnie reaktywne z nadtlenkiem wykazują właściwości do zwiększania osiągnięć poprzez zwiększanie zawartości wodorków w ich składzie. Paliwa reaktywne katalitycznie w wyniku dużej zawartości soli metali przejściowych powodują generowanie ciężki produktów spalania z produktami rozkładu HTP zmniejszając przez to osiągi silników raketowych.

W ubiegłym roku w Zakładzie Technologii Kosmicznych przeprowadzono szereg testów paliw katalitycznie hipergolicznych z HTP w ramach projektu PULCHER z FP7 SPACE. Paliwami były alkohol propargilowy, etanoloamina, nafta, izooktan i wiele innych związków organicznych. Niemniej jednak najlepsze właściwości palne wykazywały mieszaniny alkoholu propargilowego z chlorkiem żelaza (III) oraz etanoloamina z chlorkiem miedzi (II).



Rys. 7. Samozapłon mieszaniny etanoloaminy z  $\text{CuCl}_2$  [Florczuk,2015]

Pierwsza z nich okazała się być wysoce niestabilna w zakresie wagowej zawartości katalizatora poniżej 5%. Skutkiem tego był zarejestrowany wybuch (najprawdopodobniej detonacja – 2 krople paliwa i jedna kropla 98%+ HTP spowodowały m.in. powstanie wyraźnego krateru w blacie stołu laboratoryjnego). Okazuje się bowiem, że potrójne wiązanie alkoholu propargilowego przy odpowiednim pobudzeniu (w wyniku wydzielanej energii w czasie rozkładu HTP) może być rozrywane prowadząc do zjawiska DDT (detonacji). Zresztą, mieszaniny ze stężonym nadtlenkiem bardziej stabilnych alkoholi, typu metanolu lub etanolu odznaczają się silną podatnością na detonację

[11]. Wyższa zawartość katalizatora zwiększała stabilność mieszaniny, niemniej jednak w czasie zapłonu słyszalny były dość intensywny efekt akustyczny w postaci trzasków.

Druga mieszanina składająca się z etanoloaminy i chlorku miedzi (II) wykazała bardzo dobre właściwości palne. Mieszanina ta została przebadana dla różnej zawartości katalizatora (od 1% do 25%), a najlepsze wyniki były na poziomie 20-22 ms. W trakcie testów (Rys. 7.) nie zarejestrowano żadnych pobocznych efektów jak DDT, czy osadzanie się katalizatora na dnie naczynia z paliwem. Paliwo to jednak wymaga dalszych prac badawczych w skali w pełni funkcjonalnego silnika raketowego, aby określić jego osiągi, tj. impuls właściwy, sprawność spalania, itd.

Uznanie HTP za główny utleniacz dwuskładnikowych ekologicznych materiałów pędnych lub za podstawowy jednoskładnikowy materiał pędny przyszłych napędów kosmicznych z pewnością wymaga jeszcze wiele lat badań. Szczególną barierą są tu problemy kompatybilności materiałów konstrukcyjnych z HTP, z których budowane są zbiorniki i elementy systemu zasilania silników raketowych. Niemniej jednak rejestrowane są pierwsze próby stosowania HTP jako materiał pędny na platformach satelitarnych, np. japoński satelita Hodoyoshi-1, czy planowany PETSAT.

#### 4. PODSUMOWANIE

Podczas realizacji kilkuletnich prac badawczych nad możliwością zateżnienia handlowo dostępnych w Polsce stężonych i czystych chemicznie roztworów nadtlenuku wodoru przeprowadzono szereg frakcyjnych destylacji próżniowych w celu wypracowanie najefektywniejszego sposobu uzyskiwania HTP. Prace te dowiodły poprawności przyjętego podejścia w kierunku jak najprostszego, a zarazem bezpiecznego, sposobu uzyskiwania nadtlenuku wodoru klasy HTP (85-98%) [13]. Laboratoryjna metoda preparatyki oparta o wykorzystanie różnic w prężności par wody oraz nadtlenuku wodoru okazała się najskuteczniejsza. Analiza otrzymanych w tym względzie wyników pozwala stwierdzić, że w pełni zrealizowano pierwotne założenia, uzyskując aktualnie wydajność kilku hektolitrow/rok nadtlenuku wodoru 98%+ klasy HTP.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Stokes, P.R., 1998, „Hydrogen Peroxide for Power and Propulsion”, Science Museum, London.
- [2] Wernimont, E., Ventura, M., Garboden, G. and Mullens P., „Past and Present Use of Rocket Grade Hydrogen Peroxide”, General Kinetics, LLC Aliso Viejo, CA 92656
- [3] Hill, N.C., 2006, *Black Arrow. A Vertical Empire: The History of the UK Rocket and Space Programme, 1950-1971*, London: Imperial College Press.
- [4] Ventura, M. and Garboden, G., „A Brief History of Concentrated Hydrogen Peroxide Uses”, General Kinetics, LLC Aliso Viejo, AIAA-99-2739
- [5] Sutton, G.P. and Biblarz, O., 2001, *Rocket Propulsion Elements*, 7<sup>th</sup> Edition, Canada.
- [6] Patnaik, P., 2002, *Handbook of Inorganic Chemicals*, ISBN 0-07-049439-8.
- [7] Schumb, W.C., Satterfield, C.N. and Wentworth, R.L., 1955, *Hydrogen Peroxide*, ACS Monograph, Reinhold Publishing Corp., New York.
- [8] Davis, D.D., 2005, *Report, Fire, explosion, compatibility and Safety Hazards of Hydrogen Peroxide*, NASA.
- [9] Verberne, C.J., 2014, „The North Star small launcher and supporting technology development”, Nammo Raufoss AS, *First UK Launch Symposium*.
- [10] Ventura, M., Wernimont, E., and Dillard, J., 2007, „Hydrogen Peroxide – Optimal for Turbomachinery and Power Applications”, 43<sup>rd</sup> AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, USA.

- [11] Schreck, A., Knorr, A., Wehrstedt, K.D., Wandrey, P.A., Gmeinwieser, T., and Steinbach, J., 2004, „Investigation of the explosive hazard of mixtures containing hydrogen peroxide and different alcohols”. *J Hazard Mater.*, Apr 30;108(1-2), pp.1-7.
- [12] Palmer, R. K., and Rusek, J. J., 2004, „Low Toxicity Reactive Hypergolic Fuels For Use With Hydrogen Peroxide”, Swift Enterprises ltd., West Lafayette, *Proceedings of the 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion*.
- [13] Wiśniowski W. and Wolański P., 2014, „Rola Instytutu Lotnictwa w badaniach kosmicznych”, *Prace Instytutu Lotnictwa*, Nr 1(234), s. 9-16.

## **PROPERTIES, PREPARATION AND APPLICATIONS OF HYDROGEN PEROXIDE OF 98%+ HTP CLASS**

### **Abstract**

The paper presents potentially “novel” and “green” rocket chemical propellant known as hydrogen peroxide of HTP class. The laboratory technology of obtaining the substance has been developed at IoA. However, the compound already is under extensive experimental research for its practical utilisation within the space propulsion applications. This liquid rocket propellant may be successfully used in various rocket engines. What more, recently has become promising alternative for utilised so far toxic propellants. The novel (in terms of its quality and renewed interest) high-energy liquid green propellant called HTP is 98%+ aqua solution of hydrogen peroxide of high purity (High Test Peroxide). It does not suffer from the disadvantages of typically used rocket propellants. The paper also presents the authors’ work in the field of HTP utilisation within the relevant industry.

Keywords: hydrogen peroxide, HTP, rocket oxidiser, propellant.