

NADTLENEK WODORU 98% KLASY HTP – ALTERNATYWA DLA HYDRAZYNY

GRZEGORZ RARATA, PAWEŁ SURMACZ

Instytut Lotnictwa, Centrum Technologii Kosmicznych

Streszczenie

W artykule zwrócono uwagę na możliwość wykorzystania nadtlenku wodoru (H_2O_2) klasy HTP (do zastosowań napędowych – tzw. „High Test Peroxide” lub też „Rocket Grade Hydrogen Peroxide”) jako atrakcyjnej alternatywy dla obecnie stosowanych materiałów pędnych na platformach satelitarnych. Najpowszechniejszymi materiałami pędnymi aktualnie wykorzystywanymi jako napędy kosmiczne w satelitach są hydrazyna i jej pochodne (paliwa) oraz czterotlenek dwuazotu (utleniacz). Są to substancje odznaczające się bardzo wysoką toksycznością oraz korozyjnością. Zwłaszcza stosowanie hydrazyny poddawane jest coraz ostrzejszym restrykcjom w Europie (Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów – REACH). Rosnące trudności formalne związane z użytkowaniem hydrazyny oraz relatywnie wysokie koszty zabezpieczeń dla personelu naziemnego, sprawiają, że sektor napędów satelitarnych intensywnie poszukuje odpowiednich zamienników tej substancji. Ocenia się, że nadtlenek wodoru klasy HTP o stężeniu 98% jest jednym z najpoważniejszych kandydatów do tego, aby ją skutecznie zastąpić.

Nadtlenek wodoru klasy HTP jest silnym ciekłym utleniaczem i jednocześnie, relatywnie najbezpieczniejszym, raketowym jednoskładnikowym materiałem pędym. Niestety, obecnie substancja ta, zwłaszcza w mniejszych ilościach, jest praktycznie niedostępna na rynku europejskim. Skutkiem tego ośrodki akademickie oraz jednostki naukowo-badawcze, które wykazują zainteresowanie są badaniami z wykorzystaniem HTP, nie są w stanie nabyć nawet niewielkich ilości HTP w rozsądnej cenie. Dlatego też w Instytucie Lotnictwa opracowano technologię uzyskiwania laboratoryjnych do technicznych ilości względnie taniego nadtlenku wodoru o stężeniu powyżej 80% (nawet 98%+) oraz odpowiednio wysokiej czystości.

Słowa kluczowe: Nadtlenek wodoru, hydrazyna, raketowe materiały pędne

WPROWADZENIE

Po II wojnie światowej, z uwagi na relatywnie niskie koszty wytwarzania oraz oferowaną uniwersalność zastosowania wypracowaną zwłaszcza przez niemieckich konstruktorów raketowych, nadtlenek wodoru klasy HTP zaczął odgrywać znaczącą rolę w technice raketowej. Początkowo głównie jako niemal idealne medium do napędu turbin oraz turbopomp, zwłaszcza w raketach oraz torpedach (Stokes, 1998), (Wernimont, Ventura, Garboden, & Mullens,

1999). Nieco później, począwszy od końca lat 50-tych ubiegłego wieku, HTP uzyskuje zastosowanie jako podstawowy utleniacz w raketach kosmicznych (np. w brytyjskim programie kosmicznym – rakiety Black Knight oraz Black Arrow) (Hill, 2006). Jednakże, wraz z nasileniem się wyścigu zbrojeń pomiędzy USA i ZSRR, zaczęto stosować coraz silniejsze utleniacze oraz jeszcze wydajniejsze jednoskładnikowe materiały pędne, takie jak hydrazyna i jej pochodne, nie bacząc na skutki środowiskowe oraz koszty związane z narażeniem personelu naziemnego (Ventura & Garboden, 1999). W większości są one używane do dziś, np. w rakietowych silniczkach systemu kontroli położenia wielu sztucznych satelitów Ziemi (Sutton & Biblarz, 2001).

Hydrazyna oraz jej pochodne należą do substancji odznaczających się znaczną korozyjnością oraz olbrzymią toksycznością (posiadają m.in. mutagenne oraz rakotwórcze działanie) oraz pewną niestabilnością. Nadtlenek wodoru zaś, także ten klasy HTP, charakteryzuje się relatywnie niewielką korozyjnością w stosunku do wielu materiałów konstrukcyjnych (metali, stopów oraz polimerów) oraz, w porównaniu do hydrazyny, niską toksycznością (Tab. 1).

Tab. 1. Dopuszczalne wartości narażenia wg American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) (ACGIH 2003) (NASA, 2005)

Materiał pędny	TLV – TWA* (ppm)
Nadtlenek wodoru (HTP)	1
Dwutlenek azotu (NO ₂)	1
Hydrazyna	0,01
Monometyl Hydrazyny (MMH)	0,01
Niesymetryczny Dimetyl Hydrazyny (UDMH)	0,01
Metanol	200
Etanol	1000
Wodór	nie wyszczególniony
*TLV-TWA = Threshold Limit Value-Time Weighted Average	

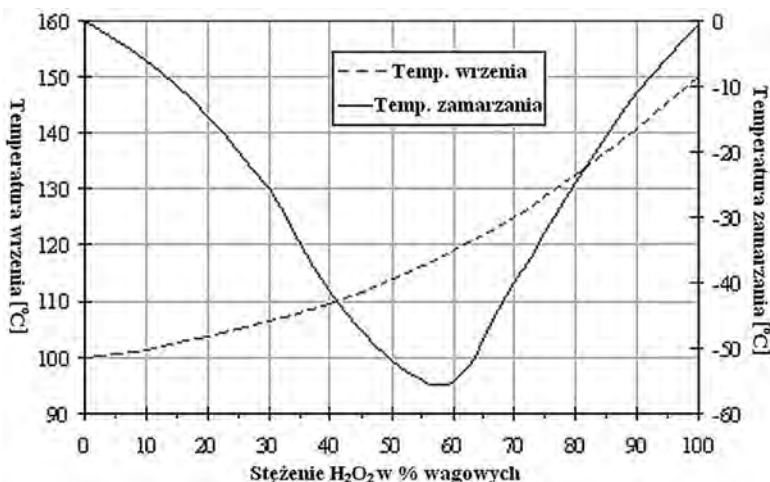
HTP tylko w stosunku do nielicznych materiałów odznacza się kompatybilnością 1, czyli nieograniczonym czasem kontaktu. Jest to jednakże bardziej skutek jego niezwyklej cechy, polegającej na skłonności do egzotermicznego rozkładu pod wpływem niektórych jonów oraz zanieczyszczeń (o katalitycznym działaniu), mogących znajdować się na powierzchniach niektórych materiałów, aniżeli przejaw jego agresywnej natury chemicznej (typowe pH roztworów nadtlenu wodoru wynosi około od 4 do 2 – skutkiem celowego zakwaszenia). Pewną „wadą” HTP jest jego inherentna niestabilność, czyli wspomniana zdolność do bardzo powolnego, samorzutnego rozkładu egzotermicznego, który znacząco przyspiesza w obecności pewnych zanieczyszczeń, np. jonów niektórych metali przejściowych (katalizatorów rozkładu). Jest to jednak cecha, która sprawia, że substancja ta może być (i jest!) z powodzeniem wykorzystywana jako przyjazny środowisku (oraz personelowi), jednoskładnikowy raketowy materiał pędny.

Substancje wykorzystywane w technice raketowej jako materiały pędne, zwłaszcza te jednoskładnikowe, odznaczają się dość specyficznymi cechami (zdolnością do samorzutnego, energetycznego rozkładu) i jako takie wymagają bezwzględного przestrzegania odpowiednich norm w obchodzenia się z nimi. Nieumiejętne stosowanie HTP, podobnie zresztą jak każdej innej substancji o takim charakterze, może prowadzić do katastrofalnych wręcz skutków. Przykładowo, działalność szwedzkiej firmy Peroxide Propulsion zakończyła się latem 2010 roku na skutek dość poważnego wypadku z HTP, któremu uległ jeden z jej współwłaścicieli. Zdarzenie to zostało spowodowane przypadkowym błędem proceduralnym popełnionym podczas

etapu oczyszczania produktu – zignorowano fakt słabej kompatybilności uzyskiwanego HTP z nowym złożem anionitowym, w wyniku czego nastąpił szybki wzrost ciśnienia w kolumnie, a następnie jej rozerwanie, wyciek HTP oraz pożar (Swedish Defence Research Agency, 2010).

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKO-CHEMICZNE HTP

Nadtlenek wodoru (też klasy HTP), pomimo, że wizualnie do złudzenia przypomina wodę, to jednak posiada szereg znacząco różnych od niej właściwości fizyko-chemicznych. Przede wszystkim jest silnym ciekłym utleniaczem (drugi po ciekłym tlenie), generującym podczas swojego egzotermicznego rozkładu katalicznego tlen atomowy *in statu nascendi*. Poza tym czysty nadtlenek wodoru posiada znacznie większą gęstość niż woda ($1,4631 \text{ g/cm}^3$ w temperaturze 20°C) oraz znacznie niższą prężność par, bo jedynie $0,26 \text{ mm Hg}$ w pobliżu swojego punktu potrójnego (dla wody wartość ta wynosi $4,6 \text{ mm Hg}$) (Patnaik, 2003). Dodatkowo, związek ten ma szerszy od wody zakres temperatury pomiędzy swoim punktem potrójnym, a temperaturą wrzenia – czysty H_2O_2 zamarza w temperaturze $-0,43^\circ\text{C}$, wrze zaś w $150,2^\circ\text{C}$ (rys. 1.) (Schumb, Satterfield, & Wentworth, 1953). Temperatura krzepnięcia roztworów H_2O_2 obniża się ze wzrostem stężenia (do ok. -56°C dla stężenia 60% – tworzy się wówczas stop eutektyczny), a następnie znowu wzrasta do $-0,43^\circ\text{C}$ dla 100% (czystego) H_2O_2 . Poza tym roztwory wodne nadtlenku wodoru mają silne skłonności do przechładzania się, co oznacza, że bardzo trudno poddają się np. krystalizacji frakcyjnej. Testy przeprowadzone w Instytucie Lotnictwa z nadtlenkiem wodoru 98% wykazały, że ciecz ta nie ulega zamrożeniu nawet podczas wielogodzinnego przechowywania w temperaturze -25°C . Dodatkowo, roztwory o zawartości powyżej 45% wagowych nadtlenku zwiększają swoją objętość podczas krzepnięcia, natomiast te o stężeniu powyżej 65% wagowych H_2O_2 , zmniejszają swoją objętość (Rys. 1) (Schumb, Satterfield, & Wentworth, 1953).



Rys. 1. Temperatura topnienia oraz wrzenia roztworów H_2O_2 zależnie od ich stężenia (Schumb, Satterfield, & Wentworth, 1953)

OTRZYMYWANIE HTP

Niektóre z powyżej opisanych, zresztą dość unikalnych cech wodnych roztworów H_2O_2 , skutecznie wykorzystuje się w procesach ich zateżnienia oraz oczyszczania, tak aby odpowiadały

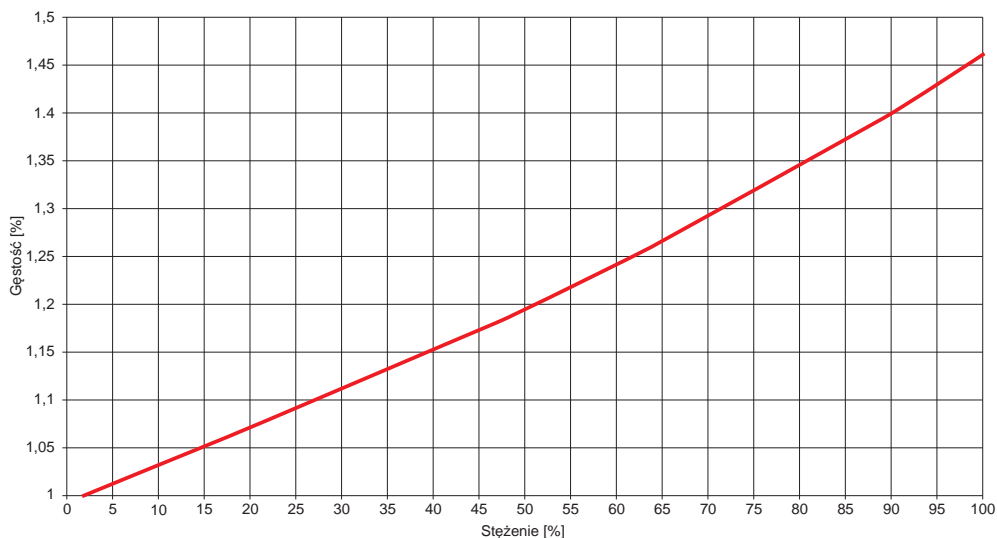
one normom odpowiednim dla celów napędowych (raketowych), czyli klasie HTP. Operacje załadunku oraz oczyszczania najbardziej stężonego roztworu nadtlenu wodoru dostępnego handlowo w Polsce (np. 60% roztwór czysty chemicznie, cz.d.a.) do wartości co najmniej 90% (HTP) są możliwe do realizacji laboratoryjnej na drodze kilku procesów fizyko-chemicznych (odpowiednich technik chemii preparatywnej).

Najbardziej znaną oraz wykorzystywaną dotychczas metodą uzyskiwania HTP w laboratorium jest technika polegająca na destylacji czystego (w sensie minimalnej ilości zanieczyszczeń, zwłaszcza rozpuszczonych soli) wodnego roztworu H_2O_2 w aparaturze szklanej pod obniżonym ciśnieniem (metoda stosowana m.in. przez meksykańską firmę Tecnología Aeroespacial Mexicana, szwedzką Peroxide Propulsion oraz Stuarta Rossa – angielskiego posiadacza tzw. „rocketbelt”) (Patnaik, 2003), (Bengtsson, 2010), (TAM, 2014). Metoda ta nazywana jest frakcyjną destylacją próżniową, i wymaga zastosowania odpowiednio skonfigurowanej aparatury szklanej oraz pompy próżniowej (Gałęcki, 1964).

Kolejnym rozwiązaniem stosowanym zarówno przez indywidualnych badaczy jak i jednostki profesjonalne (np. przez szwajcarską firmę Petrochem Switzerland) jest przedmuch wstępnie stężonego (30-50%) czystego roztworu H_2O_2 czystym gazem obojętnym, np. azotem, który usuwa w ten sposób składnik bardziej lotny, a więc wodę (tzw. purging) (Swiss Rocketman, 2014).

Inna metoda, opracowana na przestrzeni ostatnich lat w NASA, polega na wykorzystaniu specjalnych membran polimerowych (posiadające w swojej strukturze jonowymiennie grupy funkcyjne – sulfonowe lub karboksylowe), które są o wiele bardziej przepuszczalne dla wody aniżeli nadtlenu wodoru (tzw. proces perwaporacji) (Parrish, 2004).

Niezależnie jednak od zastosowanej metody, uzyskanie określonych ilości bardzo stężonego (90% i więcej) nadtlenu wodoru, to często jedynie połowa sukcesu (pozostaje uzyskanie odpowiednio dużego poziomu czystości). Najprostszym sposobem określania stężenia uzyskiwanego nadtlenu wodoru jest pomiar jego ciężaru właściwego (np. za pomocą areometru lub też elektronicznego miernika gęstości – Rys. 3) i odczytanie wartości stężenia z wykresu zależności stężenia roztworu H_2O_2 od jego gęstości, pokazanego na Rys. 2 (U.S. Peroxide, 2014).



Rys. 2. Zmiana gęstości roztworów H_2O_2 w temperaturze $20^{\circ}C$ w zależności od ich stężenia (U.S. Peroxide, 2014)



Rys. 3. Elektroniczny, precyzyjny miernik gęstości używany wyłącznie do pomiarów z HTP

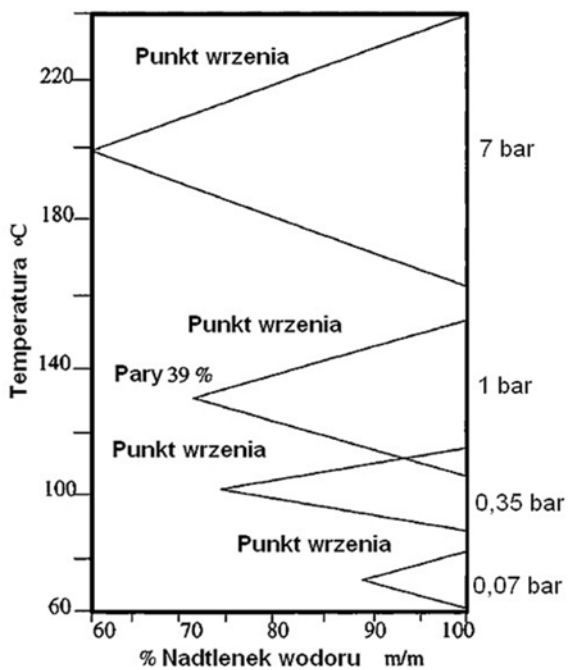
Jak już wspomniano, kolejną niezmiernie ważną kwestią w preparatyce HTP, jest odpowiednio wysoka czystość uzyskanego roztworu, tak aby spełniał on wymogi normy dla nadtlenu wodoru do celów napędowych (np. MIL-PRF-16005F z 2003r.). Większość stężonych i dostępnych handlowo w Polsce roztworów nadtlenu wodoru nie nadaje się do przygotowywania z nich próbek HTP. Podstawową przyczyną jest zbyt wysoka zawartość w nich stabilizatorów (np. fosforanów – rzędu nawet 450 ppm dla roztworów technicznych). Poza tym roztwory takie zawierają również znaczne ilości innych zanieczyszczeń, typu siarczany, azotany, sole cyny, itp. Proces ewaporacyjnego zateżnienia takiego nadtlenu dodatkowo zwiększa stężenie tych substancji. Tymczasem większość specyfikacji nadtlenu klasy HTP określa dopuszczalny poziom fosforanów na nie więcej niż 200 ppb (0,2 ppm) (Military Specifications, 2003). Wyższe stężenia fosforanów powodują bardzo szybką dezaktywację (zatrucie) większości katalizatorów rozkładu HTP (zwłaszcza katalizatory srebrne są bardzo czułe na zanieczyszczenia fosforanami).

Podczas laboratoryjnej preparatyki HTP stosowane są generalnie dwa podejścia w kierunku wyeliminowania problemu obecności fosforanów i innych zanieczyszczeń w roztworach wyjściowych nadtlenu wodoru. Po pierwsze należy użyć możliwie najczystszej produktu wyjściowego (roztworu cz.d.a. lub nadtlenu wodoru przeznaczonego dla przemysłu elektronicznego). Jednakże produkt taki po zateżnieniu może nie spełniać wymogi klasy HTP w kwestii dopuszczalnej ilości zanieczyszczeń.

Laboratoryjna technologia uzyskiwania HTP o stężeniu 98%+ opracowana w Instytucie Lotnictwa oparta jest o wykorzystanie frakcyjnej destylacji próżniowej, połączonej z jednoczesnym etapem oczyszczania ewaporacyjnego. Całość procesu zachodzi w jednym aparacie szklanym (Rys. 4). Podczas rutynowego tygodnia pracy możliwe jest uzyskanie 2,5 do 3 litrów nadtlenu wodoru o stężeniu powyżej 98%, który spełnia wymogi specyfikacji roztworów używanych do celów raketowych (np. MIL-P-16005E).



Rys. 4. Aparatura do uzyskiwania nadtlenku wodoru 98%+ dla celów rakietowych



Rys. 5. Zakres potencjalnie wybuchowych stężeń par nadtlenku wodoru z zależności od ciśnienia oraz stężenia roztworu

Cały proces wytwarzania (preparatyki) roztworów nadtlenu wodoru klasy HTP do napędów został dokładnie zdefiniowany i skomercjalizowany. Odpowiednie procedury bezpieczeństwa zostały wypracowane i zdrożone.

Wykres fazowy potencjalnie niebezpiecznego (wybuchowego) stężenia par nadtlenu wodoru przedstawiono na Rys. 5. Stężenie par H_2O_2 powyżej 39% masowych, przy ciśnieniu atmosferycznym, jest potencjalnie wybuchowe (należy wówczas bezwzględnie unikać źródeł zapłonu, np. iskrzenia wewnątrz aparatury destylacyjnej).

98%+HTP VS. HYDRAZYNA

Tab. 2 przedstawia porównanie najważniejszych cech nadtlenu wodoru o stężeniu 98% oraz hydrazyny (Rarata, Surmacz, & Florczuk, 2013).

Tab. 2. Zestawienie najważniejszych cech nadtlenu wodoru o stężeniu 98% oraz hydrazyny.

Cecha/parametr	98% HTP	HYDRAZYNA
Wzór chemiczny	H_2O_2	N_2H_4
Postać	bezbarwna ciecz	bezbarwna ciecz
Zapach	ledwo wyczuwalny, lekko drażniący	amoniakalny
Zawartość aktywnego tlenu [%]	46	-
Temperatura wrzenia w 760 mm Hg [°C]	149	113
Temperatura krzepnięcia [°C]	-3*	1
Gęstość w 25°C [g/cm ³]	1,431	1,01
Prężność par w 30°C [mm Hg]	3	19
Temperatura zapłonu [°C]	powyżej 75°C rozkład	~ 40
Temperatura samozapłonu [°C]	gwałtowny rozkład powyżej 122°C	270
Granice palności [% w powietrzu]	brak	4 ÷ 100



Rys. 6. a) Operacja napełniania zbiornika hydrazyną (Astrium), b) przelewanie 98%+ HTP (ILot)

Wszelkie operacje sektora naziemnego z hydrazyną prowadzone są z uwzględnieniem szeregu kosztownych zabezpieczeń, takich m.in. jak specjalne kombinezony z integralnym systemem oddychania (Rys. 6a). Podyktowane jest to bardzo wysoką toksycznością tego materiału pędnego. Tymczasem obchodzenie się z 98% HTP wymaga również ścisłego przestrzegania odpowiednich reguł, jednakże koszty z tym związane są znacząco niższe.

PODSUMOWANIE

Dotychczasowe doświadczenie oraz analiza dostępnych danych wyraźnie wskazują, że jednoskładnikowy materiał pędny w postaci 98% HTP wydaje się być niemal idealnym kandydatem do zastąpienia hydrazyny zwłaszcza w przypadku napędu relatywnie niewielkich satelitów. Twierdzenie to odnosi się zarówno do niewielkich silników korekcyjnych na jednoskładnikowy materiał pędny, jak również do nieco większych, na dwuskładnikowy materiał pędny, gdzie 98%+ HTP może służyć jako utleniacz. Systemy napędowe oparte o wykorzystanie 98% HTP oferują wówczas relatywnie dobre osiągi przy znacznej redukcji kosztów związanych z obsługą. Redukcja kosztów związana z użyciem 98% HTP będzie miała swoją przyczynę przede wszystkim w:

- a) wyeliminowaniu potrzeby stosowania specjalnych osłon oraz ubiorów dla zachowania bezpiecznej atmosfery podczas pracy z materiałem pędnym (tzw. Self-Contained Atmospheric Protective Ensembles, SCAPE),
- b) brak potrzeby przestrzegania bardzo rygorystycznych oraz kosztownych norm pracy, takich jak powstrzymywanie się od wykonywania równoległych prac podczas operacji tankowania,
- c) w przypadku silnika na dwuskładnikowy materiał pędny, wysoki stosunek paliwa do utleniacza w przypadku 98% HTP, będzie minimalizował ilość potrzebnego paliwa,
- d) wysoka gęstość 98% HTP będzie kluczowa dla redukcji masy całej platformy satelitarnej, zwłaszcza w przypadku relatywnie małych satelitów,
- e) 98% HTP produkowany w odpowiednio dużej skali jest atrakcyjny cenowo w porównaniu do innych ciekłych raketowych materiałów pędnych.

LITERATURA

- [1] Bengtsson, G. (2010). Peroxide Propulsion. Pobrano z lokalizacji <http://www.peroxidepropulsion.com>
- [2] Gałęcki, J. (1964). *Preparatyka Nieorganiczna - Czyste Odczynniki Chemiczne*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- [3] Hill, N. (2006). „Black Arrow”. A Vertical Empire: The History of the UK Rocket and Space Programme, 1950-1971. London.
- [4] Military Specifications. (2003). Performance Specification; Propellant: Hydrogen Peroxide, MIL-PRF-16005F Rev. F.
- [5] NASA. (2005). Fire, Explosion, Compatibility and Safety Hazards of Hydrogen Peroxide.
- [6] Parrish, C. (2004). Patent nr 7122166. USA.
- [7] Patnaik, P. (2003). *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill.
- [8] Rarata, G., Surmacz, P., & Florczuk, W. (2013). Potential Risk Concerning the Use of Hydrogen Peroxide. *STO-MP-AVT-210 Risk and Reliability Assessment and Validation for Small Spacecraft*. NATO STO.
- [9] Rocketbelt Ltd. (2011). *Rocket Belt*. Pobrano z lokalizacji <http://www.rocketbelt.co.uk>
- [10] Schumb, W. C., Satterfield, C. N., & Wentworth, R. L. (1953). *Hydrogen Peroxide*. Massachusetts Institute of Technology.
- [11] Stokes, P. (1998). Hydrogen Peroxide for Power and Propulsion. London.
- [12] Sutton, G. P., & Biblarz, O. (2001). *Rocket Propulsion Elements Seventh Edition*. John Wiley & Sons, Inc.
- [13] Swedish Defence Research Agency. (2010). GRASP Workshop. Neapol.

- [14] Swiss Rocketman. (2014). *Swiss Rocketman*.
Pobrano z lokalizacji <http://www.swissrocketman.com>
- [15] TAM. (2014). TAM - Tecnologia Aeroespacial Mexicana.
Pobrano z lokalizacji <http://tecaeromex.com/ingles/destilai.htm>
- [16] U.S. Peroxide. (2014). *H₂O₂ Physical & Chemical Properties*. Pobrano z lokalizacji <http://www.h2o2.com/technical-library/physical-chemical-properties/>
- [17] Ventura, M., & Garboden, G. (1999). A Brief History of Concentrated Hydrogen Peroxide Uses. *35th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*. Los Angeles: AIAA.
- [18] Wernimont, E. J., Ventura, M., Garboden, G., & Mullens, P. (1999). Past and Present Uses of Rocket Grade. *2nd International Hydrogen Peroxide Propulsion Conference*. West Lafayette.

HYDROGEN PEROXIDE 98% HTP-CLASS – AN ALTERNATIVE FOR HYDRAZINE

Abstract

The paper presents modern approach as well as the potential of “novel” chemical “green” rocket propellant for satellite applications known as hydrogen peroxide of HTP class. The technology of obtaining the substance has been fully developed at IoA. However, the compound already is under experimental research for its practical utilisation within space propulsion applications. This liquid rocket propellant may be successfully used in thrusters and engines in RCS’s. 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 (High Test Peroxide). It does not suffer from the disadvantages typical for currently used rocket propellants and is now being extensively tested in many other space propulsion research centres around the world. The paper also presents the potential connected to the use of 98% HTP, also with comparison to the other liquid currently commonly used and very toxic propellant - hydrazine. Additionally, the authors try to prove that 98% HTP enables, due to low costs, the extensive research for alternative “green” propulsion systems may not always have to be done by the relevant industry itself but also by academia, research institutes and smaller private companies.

Keywords: hydrogen peroxide, hydrazine, rocket propellant