

# NADTLENEK WODORU KLASY HTP JAKO UNIWERSALNE MEDIUM NAPĘDOWE ORAZ UTLENIACZ

Grzegorz Rarata, Paweł Surmacz  
Instytut Lotnictwa

## Streszczenie

*Aktualnie w dziedzinie napędów, zresztą nie tylko kosmicznych, trwają intensywne poszukiwania nietoksycznych, bezpiecznych, tanich, dających się magazynować oraz posiadających dużą gęstość energii, jednoskładnikowych materiałów pędnych oraz utleniaczy. Takim związkiem chemicznym, będącym jednocześnie jednoskładnikowym materiałem pędnym oraz wydajnym utleniaczem jest znany już od blisko 200 lat nadtlenek wodoru. Pomimo faktu, że na przestrzeni ostatnich trzech dekad rozwoju napędów raketowych pojawiło się wiele innych napędowych układów chemicznych, oferujących znaczne osiągi (stałe kompozytowe materiały pędne znalazły zastosowanie zarówno w pociskach, jak i w cywilnej eksploatacji przestrzeni kosmicznej, pojawiła się też kolejna generacja wysokoenergetycznych materiałów pędnych oraz wydajne katalizatory rozkładu hydrazyny oraz zaawansowane konstrukcje silników na ciekłe materiały pędne) to zainteresowanie nadtlenkiem wodoru oraz prace nad jego aplikacjami w technice raketowej uległy obecnie wręcz gwałtownej eskalacji. Wpływ na to bez wątpienia mają też popularniejsze ostatnio ogólnoswiatowe trendy poszukiwania „ekologicznych” czy też „zielonych” paliw. Inżynierowie od napędów, i nie tylko, ponownie zwracają uwagę na ten nietoksyczny, bezpieczny, tani, dający się magazynować oraz posiadający dużą gęstość energii, jednoskładnikowy materiał pędny i wydajny utleniacz zarazem.*

## WAŻNIEJSZE SKRÓTY I OZNACZENIA

- **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
- **RFT** Reaktywne Formy Tlenu (czyli wolne rodniki oraz związki chemiczne odznaczające się silnymi właściwościami utleniającymi)
- **in statu nascendi** (łac. w trakcie tworzenia) – termin odnosi się do produktów przejściowych reakcji chemicznej, które pojawiają się podczas jej przebiegu, nie dając się tym samym wyizolować
- **wolny rodnik atom** (lub cząsteczka) mogący samodzielnie istnieć, posiadający przy tym jeden lub więcej niesparowanych elektronów
- **HTP** (High Test Peroxide lub High Test Purity) handlowe oznaczenie roztworów  $H_2O_2$  do celów napędowych, tzw. propellant (rocket) grade hydrogen peroxide
- **EPA** (Environmental Protection Agency) Agencja Ochrony Środowiska w USA, organizacja rządowa

- **RGHP** (Rocket Grade Hydrogen Peroxide) inne oznaczenie  $H_2O_2$  klasy HTP, przeznaczonego wyłącznie dla techniki napędów raketowych
- **NTO** (Dinitrogen Tetroxide) czyli czterotlenek dwuazotu,  $N_2O_4$ , utleniacz raketowy
- **HDPE** (High Density PolyEthylene) tworzywo polimerowe na bazie polietylenu wysokiej gęstości
- $\Delta H_r$  Standardowa entalpia reakcji – równa różnicy sum entalpii tworzenia produktów i sum entalpii tworzenia substratów (dla stechiometrycznych ilości)
- **ICP-MS** (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej
- **RATO** (Rocket Assisted Take Off) raketowy pomocniczy silnik startowy (określany też jako JATO – Jet-fuel Assisted Take Off)
- **LEO** (Low Earth Orbit) niska orbita okołozemska, powyżej 200 km od powierzchni Ziemi (do pasów Van Allena)
- **MEMS** (Micro-Electromechanical System) system miniaturowych raketowych silników korekcyjnych, najczęściej na jednoskładnikowy materiał pędny, do pozycjonowania miniaturowych satelitów

## WSTĘP

W kwietniu 2007 roku Polska, jako nowy kraj członkowski Unii Europejskiej, podpisała Porozumienie o Europejskim Państwie Współpracującym (PECS). Program PECS zakłada kooperację naszego kraju w uzgodnionych z Europejską Agencją Kosmiczną projektach rozwijania technologii kosmicznych i ich stosowaniu w praktyce. Niewątpliwie fakt ten jest ważnym krokiem Polski na drodze do pełnego członkostwa w Europejskiej Agencji Kosmicznej. Będąc zaś członkiem ESA mamy szerokie możliwości współpracy z Agencją w dziedzinie technik raketowych, a tym samym stania się partnerem w tworzeniu innowacyjnych przedsiębiorstw działających w obszarze przemysłu kosmicznego. Już teraz więc warto przygotowywać się do przyszłej kooperacji, m.in. poprzez zaznajamianie się z kosmicznymi technologiami napędowymi.

Wśród wielu znanych obecnie związków chemicznych zaliczanych do grupy utleniaczy, istnieje względnie niewielka liczba związków znanych i wykorzystywanych od dawna. Z całą pewnością do substancji takich należy zaliczyć związek chemiczny znany już od prawie 200 lat, jakim jest nadtlenek wodoru. Pod wieloma względami jest to dość niezwykły, i pomimo faktu, że formalnie znany od początku XIX wieku, to nadal szerzej nieznan, w zakresie swoich rzadkich właściwości, nawet w kręgach zawodowych chemików. Ten popularnie zwany „wodą utlenioną” związek, zależnie od swojego stężenia oraz czystości, znajduje coraz szersze zastosowania.

Dość wcześnie, bo już na początku lat 30. ubiegłego wieku, przedsięwzięto prace w kierunku praktycznego wykorzystania potencjału stężonych roztworów nadtlenu wodoru, jako źródła energii do napędu pojazdów oraz pocisków. Okres II wojny światowej skutkowało praktycznym wykorzystaniem roztworów nadtlenu wodoru, jako uniwersalnego, jednoskładnikowego medium napędowego. Powojenny zaś rozwój technik raketowych to także dalsze praktyczne wykorzystanie tego związku chemicznego, m.in. jako wydajnego utleniacza.

Na przestrzeni zwłaszcza ostatnich trzech dekad rozwoju napędów raketowych pojawiło się wiele innych, wydajnych napędowych układów chemicznych, oferujących znaczne osiągi. Stałe kompozytowe materiały pędne znalazły zastosowanie zarówno w pociskach jak i w cywilnej eksploatacji przestrzeni kosmicznej. Pojawiła się też kolejna generacja wysokoenergetycznych materiałów pędnych oraz wydajne katalizatory rozkładu hydrazyny. Zainteresowanie nadtlakiem wodoru oraz prace nad jego aplikacjami w technice raketowej uległy wówczas znacznemu spowolnieniu lub wręcz przerwaniu. Dopiero coraz popularniejsze ostatnio trendy poszukiwania

„ekologicznych” czy też „zielonych” paliw niejako ponownie zwracają uwagę na ten nietoksyczny, bezpieczny, tani, dający się magazynować oraz posiadający dużą gęstość energii, jednoskładnikowy materiał pędny i utleniacz raketowy zarazem.

Od początku bieżącego stulecia, aż do chwili obecnej, odbyło się już kilka międzynarodowych konferencji poświęconych nadtlenu wodoru (np. International Hydrogen Peroxide Propulsion Conferences). Znane organizacje rządowe takie jak NASA, ESA czy Rosyjska Federalna Agencja Kosmiczna oraz szereg innych instytucji badawczych na całym świecie, otwarcie przyznają, że ze stężonym nadtlenu wodoru związane są nowe, obiecujące perspektywy jego intensywnego wykorzystania w ciągle postępujących pracach w dziedzinie udoskonalania raketowych technik napędowych.

W Polsce produkcja nadtlenu wodoru, zwłaszcza w porównaniu do innych, wysokorozwiniętych krajów, rozpoczęła się dosyć późno, bo dopiero w 1995 roku (w Zakładach Azotowych w Puławach). Niestety, zakłady te nadal nie posiadają w swojej ofercie produkcyjnej nadtlenu wodoru klasy HTP. Rynek zaś obrotu  $H_2O_2$  klasy HTP w Europie, jak i na świecie zresztą, jest niemal całkowicie zdominowany przez działania zaledwie kilku wielkich koncernów chemicznych, takich jak Degussa AG (Evonik). Prowadzi to do znacznego zawyżania cen tego produktu, oraz związanych z tym ogromnych trudności w jego zakupie, zwłaszcza np. mniejszych ilości (niezbędnych przecież do prowadzenia jakichkolwiek badań naukowych). Zapewne winę za taki stan rzeczy można częściowo przypisać powszechnemu, i niestety, zupełnie błędnemu przekonaniu, jakoby stężone roztwory  $H_2O_2$  były bardziej niebezpieczne aniżeli inne, równie silne utleniacze, czy też jednoskładnikowe materiały pędne. Tymczasem prawda, poparta wynikami wieloletnich badań oraz praktyką, prezentuje zupełnie inny stan rzeczy. Owszem, stężone roztwory  $H_2O_2$  to substancje bezwzględnie wymagające odpowiedniego obchodzenia się z nimi, ale też nie są one bardziej niebezpieczne, aniżeli np. niektóre stężone kwasy utleniające lub też gazowy, sprężony tlen.

Tak więc  $H_2O_2$  klasy HTP, jak niemal każda inna substancja stosowana w aplikacjach raketowych, posiada pewne cechy, które sprawiają, że wymaga ona ścisłego przestrzegania odpowiednich norm bezpiecznego postępowania z nią.

Niniejsza publikacja powstała więc m.in. w celu przybliżenia czytelnikowi, ciągle słabo znanego, zwłaszcza w polskiej literaturze fachowej, zagadnienia nie w pełni wykorzystywanych (z wielu przyczyn) zalet, jakie oferuje stosowanie nadtlenu wodoru w szeroko pojętych aplikacjach związanych z technikami raketowymi. Wiedza przedstawiona w tej monografii to szereg danych fizycznych, doświadczalnych oraz specjalistycznych opinii. Część z nich jest owocem własnych poszukiwań autorów, m.in. związanych z pracą badawczo-rozwojową, prowadzoną w Instytucie Lotnictwa oraz na Politechnice Warszawskiej.

## **1. NADTLENEK WODORU – WŁASNOŚCI**

### **1.1. Właściwości fizyczne**

Nadtlenek wodoru w normalnych warunkach jest diamagnetyczną, słabo kwaśną cieczą o lekko jasnoniebieskim zabarwieniu oraz gęstości i lepkości zbliżonej do tej jaką posiada woda (zależnie od stężenia  $H_2O_2$ ). Dlatego też roztwory nadtlenu wodoru, nawet te o znacznym stężeniu, z wyglądu do złudzenia przypominają czystą wodę. Czysty  $H_2O_2$  to związek chemiczny o masie cząsteczkowej równej 34,015. Najpowszechniej jednak znany jest 3% roztwór  $H_2O_2$ , określane mianem „wody utlenionej” – używany m.in. do dezynfekcji ran oraz przy rozjaśnianiu włosów. Równie często stosowane są, zwłaszcza w przemyśle, roztwory o jeszcze większym stężeniu, a wśród nich 30% roztwór zwany perhydrolem (nazwa zastrzeżona handlowo). Nazwa systematyczna  $H_2O_2$  według IUPAC to dioksydan (łac. Hydrogenii peroxydum).

Jest to więc związek chemiczny wodoru i tlenu, i dość paradoksalnie (wbrew powszechnemu mniemaniu), nie należy on do substancji rzadko spotykanych w przyrodzie – jednakże z reguły

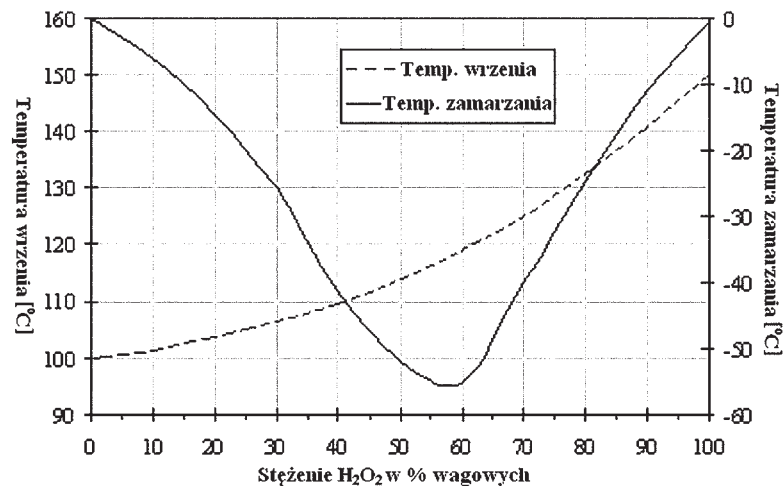
występuje we względnie niskich stężeniach. Występuje m.in. w komórkach żywych, także człowieka, jako tzw. RFT, czyli reaktywna forma tlenu (skutek procesów oddychania oraz metabolizmu). Ocenia się, że stężenie  $H_2O_2$  jest różne w zależności od tkanki (więcej jest go na przykład w mózgu, wątrobie i mięśniu sercowym). Przy pH zbliżonym do obojętnego  $H_2O_2$  może utleniać grupy tiolowe, fenolowe, indolowe, amidazolowe, metionylowe i tioestrowe oraz jony metali przejściowych ( $Fe^{2+}$  do  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^+$  do  $Cu^{2+}$ ). Może także inicjować kaskadę reakcji prowadzących do uszkodzenia DNA [1].

Bardzo niskie stężenia  $H_2O_2$  można również wykryć np. w powietrzu, zwłaszcza po burzy z wyładowaniami atmosferycznymi (rzędu ułamka  $mg/dm^3$ ) [2]. Substancja ta pojawia się także w wodach powierzchniowych (w wyniku reakcji zachodzących pod wpływem promieniowania słonecznego oraz tlenu atmosferycznego), gdzie być może odpowiada za ich lepszą jakość poprzez powstrzymywanie rozwoju bakterii beztlenowych.

Dotychczasowe badania eksperymentalne dowodzą, że zarówno stężone roztwory nadtlenu wodoru oraz  $H_2O_2$  bezwodny odznaczają się, o ile są pozbawione zanieczyszczeń oraz przechowywane w pojemniku z odpowiedniego materiału, względnie bardzo dobrą stabilnością, nawet w podwyższonych temperaturach (rzędu  $50^\circ C$ ) [3]. Poza tym miesza się z wodą w każdym stosunku, rozpuszcza się również w wielu rozpuszczalnikach organicznych (np. alkoholu etylowym). Nie tworzy z wodą mieszaniny azeotropowej, dlatego też może być zatężany na drodze destylacji pod obniżonym ciśnieniem (jest to najefektywniejszy sposób otrzymywania  $H_2O_2$  o stężeniu rzędu do 90%). Raczej słabo rozpuszcza się w eterze dietylowym oraz chinolinie. Praktycznie nie rozpuszcza się w rozpuszczalnikach niepolarnych (węglowodorowych), takich jak benzen czy też eter naftowy. Odznacza się absorpcją światła w zakresie nadfioletu, zwłaszcza w paśmie 240 nm oraz 230 nm. Z porównania potencjałów normalnych wynika, że czysty  $H_2O_2$  jest lepszym utleniaczem, aniżeli np. anionorodnik nadtlenu ( $O_2^{\cdot-}$ , anion rodnika wodoronadtlenkowego), jednakże nie bez znaczenia (zwłaszcza biologicznego) jest fakt jego stosunkowo niskiej reaktywności oraz obojętności elektrycznej.

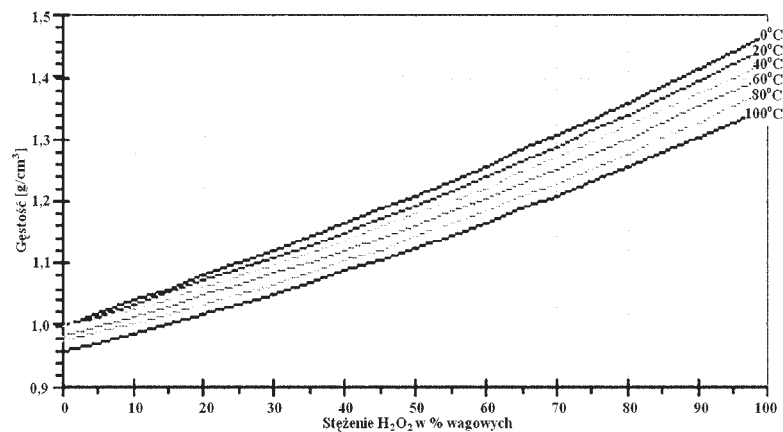
Z ważniejszych wrażeń organoleptycznych należy jeszcze raz podkreślić wizualne podobieństwo nadtlenu wodoru do wody, zwłaszcza w przypadku jego rozcieńczonych roztworów. Poza tym posiada wyraźny, cierpko-kwaśny smak oraz bardzo charakterystyczny zapach, zbliżony do zapachu kwasu azotowego. Jego stężone roztwory mają lekko parzące działanie – w zetknięciu z naskórkiem powodują powstawanie białych, swędzących plam, które jednak znikają całkowicie po pewnym czasie. Roztwory nadtlenu wodoru same nie są oczywiście palne, lecz mogą (przede wszystkim przy zwiększonych stężeniach) spowodować zapłon materiałów palnych (np. organicznych).

W chemicznie czystej postaci (bezwodny), a więc 100%  $H_2O_2$  zamarza w temperaturze  $-0,43^\circ C$ , zaś wrze w  $150,2^\circ C$  [4]. Zarówno temperatura wrzenia, jak i zamarzania, wodnych roztworów czystego  $H_2O_2$  zmienia się w dość szerokim zakresie (rys.1). Generalnie należy zaznaczyć, że temperatura wrzenia wodnych roztworów wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia i dla 100%  $H_2O_2$  wynosi ponad  $150^\circ C$ . Temperatura krzepnięcia dla stężeń do około 60% wagowych obniża się ze wzrostem stężenia (do około  $-56^\circ C$ ) a następnie znowu wzrasta do  $-0,43^\circ C$  dla 100%  $H_2O_2$ . Roztwory wodne mają silne skłonności do przechładzania się. Dodatkowo, roztwory o zawartości powyżej 45% wagowych nadtlenu zwiększają swoją objętość podczas krzepnięcia, natomiast te powyżej 65% wagowych  $H_2O_2$ , zmniejszają swoją objętość.



**Rys. 1. Zmiana temperatury topnienia oraz wrzenia  $H_2O_2$  zależnie od jego stężenia [5]**

Największą gęstość posiada bezwodny, 100% nadtlenek wodoru ( $1,4631 \text{ g/cm}^3$  w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ ). Przykładowo, do niedawna najbardziej dostępny handlowo w Europie roztwór  $H_2O_2$  klasy HTP o stężeniu 87% (oferta Evonik Industries) posiada gęstość  $1,4 \text{ g/cm}^3$ , co jest wartością porównywalną do tej jaką posiada stężony kwas azotowy lub też  $N_2O_4$ , zaś zdecydowanie wyższą niż gęstość ciekłego tlenu. Zmiana gęstości roztworów  $H_2O_2$  od temperatury wykazuje zdecydowanie bardziej regularny przebieg (w odróżnieniu od wykresu zmian temperatury zamarzania od stężenia  $H_2O_2$ ) zbliżony do liniowego (rys. 2).



**Rys. 2. Zmiana gęstości roztworów  $H_2O_2$  w zależności od ich temperatury [5]**

Roztwory nadtlenu wodoru odznaczają się wspomnianą wyżej, kontrakcją objętości, w zależności od swojego stężenia. Ich rozszerzalność objętościowa może zostać opisana za pomocą następującego wzoru empirycznego:

$$V_{T_2} = V_{T_1}[1 + b(T_2 - T_1)].$$

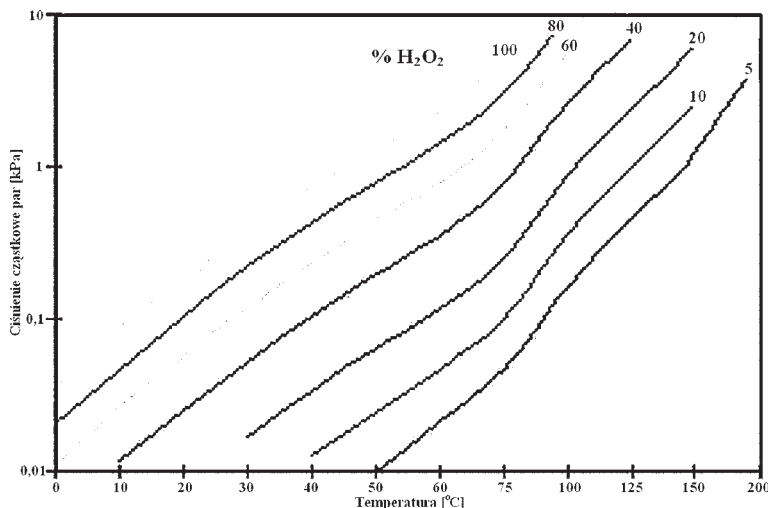
Oznacza to, że w celu obliczenia objętości właściwej ( $V_{T_2}$ ) roztworu  $H_2O_2$  w temperaturze  $T_2$ , w odniesieniu do znanej objętości właściwej w temperaturze ( $V_{T_1}$ ), należy wprowadzić współczynnik rozszerzalności objętościowej ( $b$ ) (tab. 1).

**Tab. 1. Wartości średniego współczynnika rozszerzalności objętościowej roztworów  $H_2O_2$  [6]**

Średni współczynnik rozszerzalności objętościowej ( $b$ ); w $^\circ\text{C} \times 10^{-4}$																					
% $H_2O_2$ masowy	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
0–25 $^\circ\text{C}$	0,83	1,97	2,92	3,61	4,21	4,70	5,14	5,50	5,83	6,11	6,36	6,57	6,77	6,95	7,11	7,26	7,40	7,53	7,65	7,75	7,85
25–96 $^\circ\text{C}$	5,25	5,57	5,91	6,26	6,56	6,82	7,05	7,26	7,46	7,64	7,80	7,93	8,04	8,15	8,24	8,34	8,44	8,50	8,53	8,56	8,58

Jak wynika z analizy powyższej tabeli, współczynnik rozszerzalności objętościowej dla roztworów  $H_2O_2$  jest większy aniżeli dla czystej wody. Poza tym warto zauważyć, że objętość roztworów nadtlenu wodoru o masowej zawartości  $H_2O_2$  mniejszej niż 45% ulega zwiększaniu w czasie zamarzania, podczas gdy tych o zawartości  $H_2O_2$  powyżej 65%, kontrakcji.

Kolejną, niemniej istotną cechą fizyczną roztworów nadtlenu wodoru, jest zależność ciśnienia cząstkowego jego par od temperatury (rys. 3). Okazuje się, że stężone roztwory  $H_2O_2$  posiadają względnie niskie ciśnienie par. W porównaniu do NTO czy też ciekłego tlenu, wartość ciśnienia cząstkowego par nadtlenu wodoru klasy HTP jest co najmniej rząd wielkości niższa, co pozwala z kolei na np. stosowanie niższych ciśnień w układach zasilania.



**Rys. 3. Wykres prężności cząstkowej par  $H_2O_2$  dla jego roztworów w zależności od temperatury**

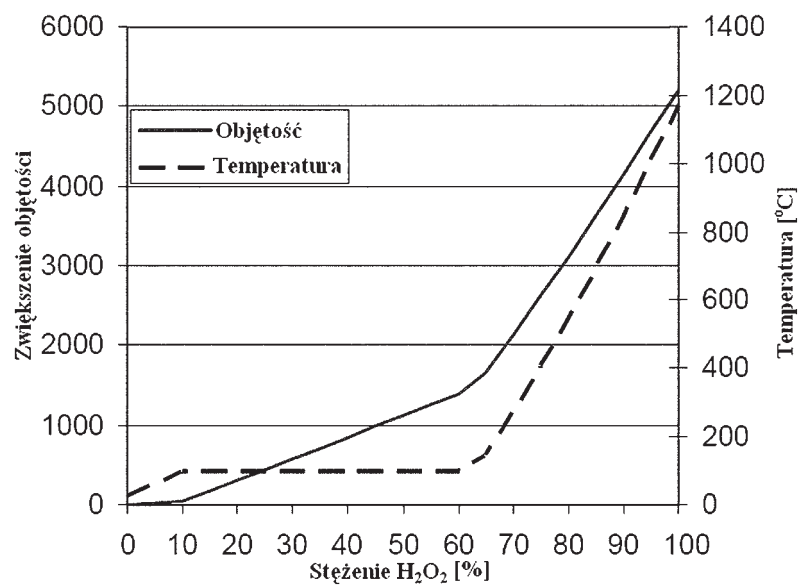
W tabelach oraz na rysunkach poniżej (tab. 2–3, rys. 4–5) przedstawiono, w zależności od stężenia  $H_2O_2$ , obliczoną temperaturę jego adiabatycznego rozkładu, udział odparowanej w czasie tego rozkładu wody oraz objętości wydzielających się przy tym gazów (przeliczone wg prawa obowiązującego dla gazów idealnych na temperaturę rozkładu). Zaś na rysunku 5 zobrazowano w postaci odpowiednich wykresów zdolność roztworów  $H_2O_2$  do uwalniania tlenu, w zależności od ich stężenia.

**Tab. 2. Teoretyczna zawartość wody, tlenu oraz średnia masa molowa dla różnych stężeń  $H_2O_2$**

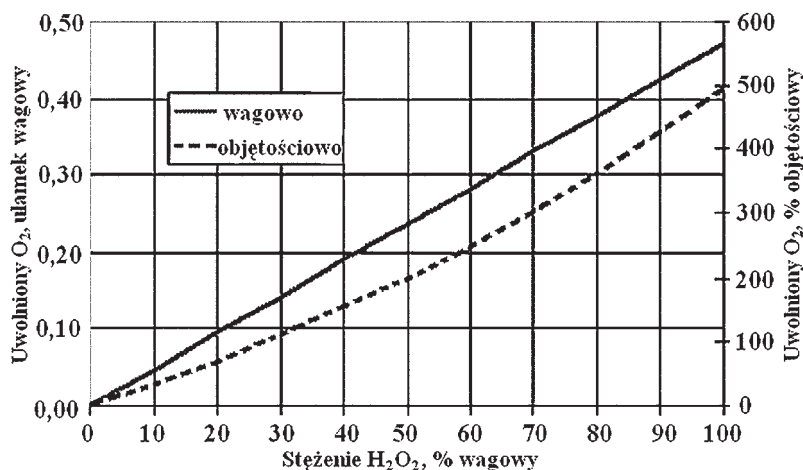
$H_2O_2$ (% wagowy)	ułamek molowy		% wagowy		średnia masa molowa
	$H_2O_2$	$O_2$	$H_2O_2$	$O_2$	
0	1	0	100	0	18,016
10	0,973	0,027	95,3	4,7	18,395
20	0,945	0,055	90,6	9,4	18,789
30	0,915	0,085	85,88	14,12	19,2
40	0,884	0,115	81,19	18,81	19,63
50	0,852	0,148	76,48	23,52	20,08
60	0,819	0,181	71,78	28,22	20,55
70	0,784	0,216	67,08	32,92	21,044
80	0,747	0,254	62,38	37,62	21,561
90	0,708	0,292	55,67	42,33	22,105
100	0,666	0,333	52,97	47,03	22,678

**Tab. 3. Obliczona zależność  $T_{ad}$  rozkładu  $H_2O_2$ , zależnie od stężenia, wraz z objętością wydzielających się gazów oraz procentem odparowanej wody**

$H_2O_2$ [% wag.]	$T_{ad}$ [°C]	odparowana woda [%]	uwolniony $O_2$ oraz $H_2O$ [ $dm^3/kg$ ]
10	89	0	44
20	100	12,1	276
30	100	27,9	542
40	100	45,5	808
50	100	65,5	1076
60	100	88,3	1347
65	109	100	1508
70	233	100	1974
75	360	100	2439
80	487	100	2893
85	613	100	3331
90	740	100	3761
95	867	100	4179
100	996	100	4592



**Rys. 4. Efekt adiabatycznego rozkładu  $H_2O_2$  (temperatura oraz liczba litów gazu generowanego przez 1 litr  $H_2O_2$ )**



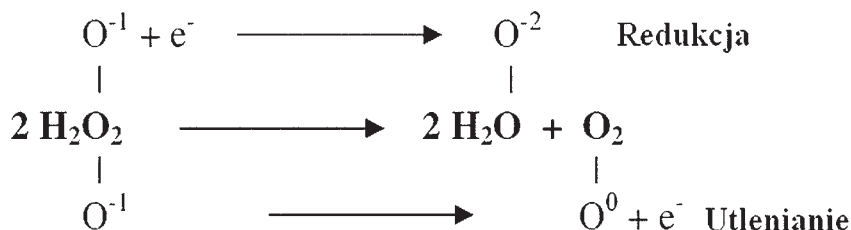
Rys. 5. Wielkość uwalnianego tlenu (w stosunku masowym oraz objętościowym) przez roztwory H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## 1.2. Właściwości chemiczne

Nadtlenek wodoru jest dość unikalnym związkiem chemicznym, gdyż zawiera atomy tlenu, których formalny stopień utlenienia wynosi  $-1$  ( $O^{-1}$ ). Tlen zaś najpowszechniej występuje na skrajnych stopniach utlenienia, tj.  $0$  ( $O^0$ ) lub  $-2$  ( $O^{-2}$ ). W takim ujęciu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> powstaje w wyniku dwuelektronowej redukcji cząsteczki tlenu (1):



W związku z tym, że tlen w cząsteczce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zajmuje niejako pośredni stopień utlenienia ( $-1$ ), związek ten można potraktować dwojako: zarówno jako częściowo utleniony, jak i zredukowany. Dlatego też H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dość łatwo (np. w obecności niektórych jonów) ulega reakcji dysproporcjonowania (rys. 6).



Rys. 6. Schemat reakcji dysproporcjonowania H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Jedną z najważniejszych cech, która sprawia, że nadtlenek wodoru ma zastosowanie jako jednoskładnikowy materiał pędny, jest jego skłonność do energetycznego rozkładu, a przy tym wysoka stabilność oraz brak reakcji chemicznej ze składnikami atmosfery. Nadtlenek wodoru w postaci czystej oraz stężonych roztworów jest związkiem silnie endotermicznym, a przez to nietrwałym, mogącym w temperaturze otoczenia podlegać reakcji rozkładu do gorących produktów, tj. wody oraz tlenu atomowego (tzw. tlen in statu nascendi).

Uwalniany zaś w reakcji rozkładu tlen atomowy jest tym „właściwym” utleniaczem (2).



Powstający w powyższej reakcji (reakcja 2) tlen atomowy nazywany jest też rodnikiem tlenowym. Jest to atom, który posiada jeden niesparowany elektron ( $O^*$ ). Konfigurację elektronową rodnika tlenowego można więc zapisać jako: (2, 7). W takim ujęciu również cząsteczki tlenu azotu czy też dwutlenku azotu należą do wolnych rodników [7]. Stężony, 90% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, zawiera 42,3% aktywnego tlenu (uwalnianego podczas jego rozkładu) (rys. 4).

W praktycznym ujęciu podatność roztworów H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na rozkład oznacza ich obniżoną trwałość. Dotyczy to zwłaszcza chemicznie czystego H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, który może ulegać bardzo gwałtownej reakcji



(ale nie wybuchowi) rozkładu, i przez to wymaga m.in. odpowiedniej stabilizacji chemicznej (np. poprzez dodatek fosforanów) lub też zachowania wysokiej czystości podczas jego produkcji, przechowywania oraz użytkowania.

Nadtlenek wodoru oraz jego roztwory wodne odznaczają się słabymi własnościami kwasowymi, wynikającymi z dysocjacji elektrolitycznej, której zapis przedstawia poniższe równanie (3):



Stała dysocjacji dla powyższej reakcji, w temperaturze 20°C, wynosi jedynie około  $1,5 \cdot 10^{-12}$  (niektóre źródła podają wartość  $K_1 = 2 \cdot 10^{-12}$ , dla temperatury pokojowej). Jednakże własności korozyjne  $\text{H}_2\text{O}_2$  (jego kompatybilność materiałowa) wynikają przede wszystkim z jego podatności na rozkład katalityczny oraz faktu, że należy do silnych utleniaczy chemicznych.

W obecności innych silnych środków utleniających (takich np. jak nadmanganian potasu,  $\text{KMnO}_4$  czy też tlenkiem srebra (I),  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) nadtlenek wodoru zachowuje się jak reduktor, ulegając reakcji rozkładu (do  $\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{O}_2$ ). Wartości potencjałów normalnych (tab. 4) pozwalają porównać „moc” utleniającą nadtlenku wodoru. Wynika z niej, że  $\text{H}_2\text{O}_2$  jest lepszym utleniaczem, natomiast gorszym reduktorem, niż np. kwas azotowy. W reakcjach z cyjankami zachowuje się z kolei jak słaby utleniacz (względnie mała szybkość reakcji). Pod względem chemicznym należy do silnych utleniaczy, jednakże w wielu reakcjach odznacza się relatywnie niewielką reaktywnością (steżony  $\text{H}_2\text{O}_2$  zapala substancje organiczne).

**Tab. 4. Wartości standartowych potencjałów systemów redox [8]**

Rodzaj utleniacza	Reakcja redox	Potencjał standard. [V]
kwas ksenowy (VIII)	$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	3
fluor	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{F}^-$	2,87
rodnik hydroksylowy	$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,81
tlen atomowy	$\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,42 – 2,43
ozon	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
nadtlenek wodoru	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,76 – 1,78
manganian (VII)	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68 – 1,70
rodnik wodoronadtlenkowy	$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44 – 1,70
tlenek chloru (IV)	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \leftrightarrow \text{ClO}_2^-$	1,07 – 1,57
kwas jodowy (I)	$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,45
chlor	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
tlen	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
kwas azotowy	$\text{HNO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96

Nadtlenek wodoru, jako słaby kwas, wchodzi w reakcje z niektórymi metalami oraz zasadami nieorganicznymi, tworząc odpowiednie nadtlenki oraz wodoronadtlenki. Znane są także jego odpowiednie pochodne organiczne.

Nadtlenek wodoru w reakcjach z metalami przejściowymi np. żelazem ulega tzw. reakcji Fentona, w której powstaje bardzo reaktywna forma tlenu, a mianowicie rodnik hydroksylowy (4):



Powyższa reakcja (4) ma duże znaczenie w procesach starzenia się komórek żywych oraz zaawansowanych metodach utleniania zanieczyszczeń organicznych [33].

### 1.3. Sposoby wytwarzania

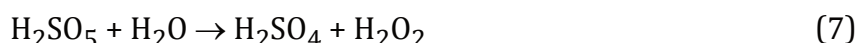
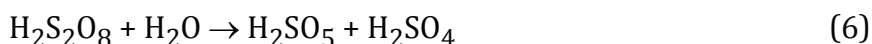
Wiele zakładów nadal produkuje nadtlenek wodoru metodą antrachinonową poprzez utlenianie 2-etylo-9,10-antracenodiolu gazowym tlenem przepuszczanym przez roztwór tego związku w mieszaninie odpowiednio dobranych rozpuszczalników. Pierwszym zaś, dziś już historycznym sposobem, otrzymania laboratoryjnych ilości nadtlenu wodoru (przez francuskiego chemika Louisa Jacquesa Thenarda w 1818 roku), był sposób polegający na zakwaszeniu roztworu nadtlenu baru kwasem azotowym [9]. W swoich późniejszych pracach uznał, że zastosowanie kwasu chlorowodorowego pozwala na uzyskiwanie jeszcze bardziej stężonego  $H_2O_2$  (5):



Od czasu uzyskania przez Thenarda pierwszych ilości  $H_2O_2$  do chwili obecnej zaproponowano oraz wykorzystano w praktyce co najmniej kilka istotnych sposobów uzyskiwania tej substancji. Sam Thenard przetestował wiele układów nadtlenu metali alkalicznych oraz kwasów mineralnych, uzyskując w sumie znaczną wiedzę na temat nowego związku chemicznego (opublikował, również jako pierwszy, m.in. prace dotyczące katalitycznego rozkładu  $H_2O_2$ ) [3]. Niektóre z wczesnych metod w praktyce okazały się nieprzydatne do produkcji nadtlenu wodoru na większą skalę. Jako pierwszy sposób, który pozwolił na „masową” produkcję  $H_2O_2$ , należałoby uznać modyfikację metody Thenarda (wprowadzoną w 1832 roku) polegającą na zastąpieniu kwasu chlorowodorowego kwasem fluorokrzemowym. Był to jednakże typowy proces wsadowy, wymagający dodatkowo od pracowników dużych umiejętności w zakresie kontroli stanu reagujących składników.

Niemal do końca XIX wieku powyższą metodą wytwarzano nadtlenek wodoru, który sprzedawano w stężeniu około 3% (głównie w USA). Dopiero w latach 80. XIX wieku zostały otwarte większe fabryki, zarówno w USA jak i w Europie (Anglii), w których możliwa była produkcja tejże substancji na jeszcze większą skalę – głównie za sprawą rosnących potrzeb przemysłu tekstylnego. W latach 20. ubiegłego wieku produkcja uległa dalszej intensyfikacji, jak również zaczęto sprzedawać produkt bardziej stężony (27,5%) oraz o większej czystości [10].

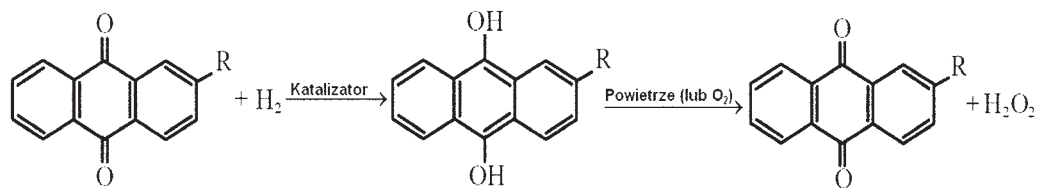
Kolejnym krokiem milowym w produkcji  $H_2O_2$  było wprowadzenie w tym okresie elektrolitycznego procesu produkcji tego utleniacza, zwłaszcza przez Buffalo Electro-Chemical Company w USA. Polegał on na praktycznym wykorzystaniu elektrochemicznej reakcji związku nieorganicznego, jakim jest kwas peroksodisiarkowy. Tlen tworzący się na platynowych anodach (podczas procesu elektrolizy kaskadowej) utlenia kwas siarkowy do peroksodisiarkowego (6,7):



Istniało pewne ulepszenie powyższej metody, w którym to wykorzystywało się elektrolizę roztworu wodorosiarczynu amonowego z kwasem siarkowym (tzw. metoda Pietzcha i Adolfa). Proces ten dominował do lat 80. ubiegłego wieku. Wraz ze spadkiem zapotrzebowania na  $H_2O_2$  klasy HTP (pod koniec lat 1970) główni wytwórcy tego związku (Dupont, Shell oraz FMC) sięgnęli po tańsze metody jego wytwarzania (czyli metodę antrachinonową, obejmującą etapy naprzemiennego uwodorniania i utleniania antrachinonów i tetrahydroantrachinonów w roztworze roboczym).

Najpowszechniejszej ze względu na niskie koszty, jak dotąd eksploatowanym sposobem przemysłowej produkcji  $H_2O_2$  jest więc tzw. metoda antrachinonowa. Najogólniej ujmując polega ona na utlenianiu związku organicznego, czyli 2-etylo-9,10-antracenodiolu gazowym przepuszczanym przez roztwór tego związku w mieszaninie odpowiednio dobranych rozpuszczalników. oddziela się poprzez z wodą, zaś pozostały w roztworze 2-etyloantrachinon poddaje się regeneracji poprzez gazowym do 2-etylo-9,10-antracenodiolu, katalizowaną związkami palladu lub Raneya. Cykl obu reakcji (utleniania i redukcji) można prowadzić wielokrotnie, powstały zaś

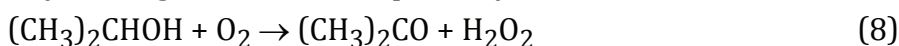
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> poddaje się procesowi zateżania na drodze destylacji pod obniżonym ciśnieniem (rys. 7) [11].



Rys. 7. Schemat produkcji nadtlenu wodoru metodą antrachinonową

Aktualnie ocenia się, że globalne możliwości produkcyjne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wynoszą blisko 2 mln ton rocznie (ogólnodostępne dane literaturowe). Jednak, co wydaje się najistotniejsze, to fakt, że zapotrzebowanie na tą substancję rokrocznie wzrasta o blisko 8%, głównie z powodu coraz szerszego wykorzystywania tego związku nie tylko w przemyśle chemicznym czy elektronicznym, ale także, np. w ochronie środowiska (sozotechnice). Zakłady Azotowe w Puławach w powyższy, „kołowy” sposób (bazując na licencji szwedzkiej firmy Chematur Engineering AB) w 1995 roku rozpoczęły produkcję nadtlenu wodoru. Aktualna produkcja wynosi około 10 tys. ton na rok w przeliczeniu na 100% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (najbardziej stężony H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oferowany przez spółkę to produkt o stężeniu 60%) [12].

Kolejnym sposobem wytwarzania H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jest metoda oparta o utlenianie propanu bądź też izopropanolu, w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury (8):



Jak wynika z powyższego zapisu reakcji, w procesie takim oprócz nadtlenu wodoru, powstaje również aceton, będący ważnym surowcem rynkowym.

Wszystkie z wymienionych dotychczas sposobów produkcji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pozwalają na otrzymywanie końcowego produktu o maksymalnym stężeniu około 30%. Oznacza to, że aby tak uzyskany H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mógł zostać użyty do celów napędowych (w technice raketowej) musi wcześniej zostać poddany procesom zateżania oraz oczyszczania.

Proces zateżania oraz oczyszczania H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tak aby nadawał się on do celów raketowych, stanowi dość ważną i zasadniczo odrębną kwestię, jako że może on być przeprowadzany niezależnie, przez samego odbiorcę produktu. Tak naprawdę to proces zateżania roztworu nadtlenu wodoru chemicznie czystego, (np. dostępnego w Polsce handlowo, 60% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) do wartości co najmniej 90% (HTP) jest możliwy do realizacji na drodze kilku procesów fizyko-chemicznych. Jednakże sukces ostateczny, którym będzie uzyskanie określonych ilości stężonego i czystego nadtlenu wodoru, gwarantuje jedynie przeprowadzenie destylacji w ściśle określonych warunkach, tj. obniżonego ciśnienia i temperatury (na specjalnej kolumnie rektyfikacyjnej) – wszystko to ze względów bezpieczeństwa. W laboratorium bardzo stężone roztwory H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> można więc uzyskać wykorzystując jedną z najpowszechniejszych metod w chemii preparatywnej, a mianowicie destylację próżniową. W tym celu wystarczy niewielką ilość chemicznie czystego, 30% nadtlenu wodoru (np. 180 dm<sup>3</sup> perhydrolu cz.d.a.) oddestylować przez dłuższy czas (około 3,5 godziny), w temperaturze 45, 50°C, pod ciśnieniem 16÷22 mm Hg. Oddestylowaniu ulegnie wówczas głównie woda (130÷140 cm<sup>3</sup>), w kolbie zaś pozostanie zateżony 85÷90% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [13].

Uzyskany w powyższy sposób produkt finalny docelowo może zostać wykorzystany jako jednoskładnikowy materiał pędny (silniki raketowe, turbopompy, gazogeneratory) lub też jako silny utleniacz (np. dla paliw raketowych lub jako czynnik czyszczący, używany np. przy produkcji półprzewodników). Jednakże pewne dane, m.in. dostępne w sieci internet, wskazują jednoznacznie, że na świecie istnieje zaledwie kilka niewielkich, wyspecjalizowanych firm, które posiadają odpowiednie doświadczenie, aparaturę oraz personel do produkcji odpowiednio stężonych roztworów (nadtlenu wodoru klasy HTP) we własnym zakresie (z dostępnego handlowo 30% perhydrolu), np. szwedzka firma Peroxide Propulsion (rys. 8) [14].



**Rys. 8. Nadtlenek wodoru wysokiej czystości klasy HTP (30 kg opakowanie z HDPE) – produkt zateżenia handlowo dostępnego  $H_2O_2$ , oferowany przez szwedzką firmę Peroxide Propulsion [13]**

Jako ciekawostkę wypada wspomnieć, że w latach 60. ubiegłego wieku praktykowano wykorzystywanie krystalizacji frakcyjnej w celu zateżenia roztworów  $H_2O_2$ . Sposobem tym firma Becco Chemical Division już w 1955 roku potrafiła zateżyć nadtlenuk wodoru do wartości 99,7%, a więc w rzeczywistości uzyskać niemal bezwodny produkt [15]. Jeszcze inny (zaniechany ze względów bezpieczeństwa, jako, że powodował także powstawanie wybuchowych nadtlenuków organicznych) sposob polegają na frakcyjnej destylacji próżniowej w obecności eteru dietylowego [16].

Wraz z ponownym wzrostem zainteresowania nadtlenukiem wodoru (począwszy od lat 90. ubiegłego wieku) jako użytecznego utleniacza oraz jednoskładnikowego materiału pędnego w technice raketowej, stwierdzono, że jest on niemal niedostępny na rynku (oprócz niewielkich zapasów, głównie wojskowych oraz 70%  $H_2O_2$  dla przemysłu elektronicznego). Najwięksi producenci nadtlenuku wodoru, wraz ze spadkiem popytu na produkt klasy HTP, po prostu zaprzestali jego produkcji. Dlatego też nawet w pierwszych latach po roku 2000 żaden z liczących się producentów  $H_2O_2$  nie posiadał w swojej ofercie produktu o stężeniu większym aniżeli 90%. Przyczyniło się to m.in. do znacznego zawyżenia cen  $H_2O_2$  klasy HTP przez tych wytwórców, którzy zaczęli oferować taki produkt. Przykładowo, firma Degussa (obecnie Evonik Industries), będąca niemal światowym monopolistą w dziedzinie produkcji nadtlenuku wodoru, 4 litrową próbkę produktu oznaczonego symbolem handlowym PROPULSE 875 HTP ( $H_2O_2$  o stężeniu ~ 87%), wyceniała w roku 2008 na sumę 5000 euro, plus dodatkowe 2000 euro jako specjalne opłaty depozytowe za użytkowanie naczynia (jest to odpowiedź na zapytanie o cenę próbki, jaką w lutym 2008 roku otrzymał współautor niniejszego publikacji, od przedstawiciela firmy Evonik Degussa GmbH z siedzibą w Hanau-Wolfgang w Niemczech).

Posiadając dostęp do dużych ilości wstępnie zateżonego (najwyżej do 60%, do nabycia w hurtowniach chemicznych w Polsce), przez to dość jeszcze taniego, nadtlenuku wodoru, ciągle zauważa się jednocześnie dotkliwy brak możliwości szybkiego (oraz taniego) zakupu niewielkich ilości tej substancji o stężeniu odpowiednim do prowadzenia naukowych badań nad napędami raketowymi. W pracach takich niezbędne jest stosowanie  $H_2O_2$  o co najmniej 80% stężeniu. Sytuację taką obserwuje się również w innych krajach, w których prowadzone są prace naukowe tego typu. O ile wiele z dużych i znanych instytucji naukowo-badawczych może sobie pozwolić na ponoszenie znacznych kosztów związanych z zakupem materiałów służących do badań, o tyle szereg mniejszych jednostek badawczych, akademickich, ale też firm prywatnych, stara się maksymalnie zredukować swoje wydatki związane z zakupem surowców niezbędnych do prowadzenia prac rozwojowych. Doprowadziło to do tego, że obecnie istnieje już na świecie kilka firm prywatnych (takich jak wspomniana powyżej firma Peroxide Propulsion), które wyspecjalizowały się w produkcji oraz sprzedaży  $H_2O_2$  klasy HTP, czy też urządzeń służących do zateżenia handlowo dostępnego nadtlenuku wodoru (np. firmy Tecnologia Aeroespacial Mexicana, Exotic Thermo Engineering oraz Petrochem Switzerland) (rys. 8). Często ich odbiorcami są nie tylko

osoby prywatne, które amatorsko eksperymentują w dziedzinie napędów raketowych, lecz także i profesjonalne, rządowe ośrodki naukowo-badawcze. Przykładowe zdjęcia dostępnych w tym zakresie instalacji technicznych przedstawiono na rysunku 9.



Rys. 9. Dostępne komercyjnie instalacje do zateżnienia  $H_2O_2$  o stężeniu 30% do klasy HTP [14,17]

#### 1.4. Nadtlenek wodoru do celów napędowych

Nadtlenek wodoru klasy HTP (czyli High-test hydrogen peroxide, HTP), jak już zostało to zaznaczone, obecnie zyskuje (ponownie, po okresie kiedy był intensywnie wykorzystywany w NASA oraz siłach zbrojnych, głównie w USA) coraz większą uwagę jako obiecujący, jednoskładnikowy materiał pędny oraz wydajny utleniacz w dwuskładnikowych układach raketowych typu paliwo-utleniacz. Zapis globalnej reakcji jego rozkładu przedstawia równanie poniżej (z uwzględnieniem rekombinacji rodników tlenowych) (9) [3]:



Jedną z najważniejszych cech nadtlenku wodoru klasy HTP jest jego kompatybilność materiałowa oraz zawartość substancji śladowych. Obydwie te cechy były przedmiotem wieloletnich badań, prowadzonych głównie przez NASA oraz amerykańskie i brytyjskie siły powietrzne. W toku wieloletnich testów opracowano normy, dotyczące zarówno dopuszczalnych poziomów zawartości poszczególnych substancji śladowych w nadtlenku wodoru o przeznaczeniu do celów raketowych, jak też zostały ustalone odpowiednie klasy materiałów, które mogą mieć określony (np. czasowy) kontakt z tą substancją.

Testy materiałowe z udziałem  $H_2O_2$  klasy HTP pozwoliły określić odpowiednie normy, dotyczące poszczególnych metali oraz stopów, które można używać do konstrukcji danych elementów systemu napędowego, pracującego w kontakcie z tą substancją. Kompatybilność taka została podzielona na cztery klasy, z których najbardziej preferowaną (najlepiej zgodna materiałowo z  $H_2O_2$ ) jest klasa 1 [3]. Jako kryterium kompatybilności zastosowano procentową stratę tlenu aktywnego w okresie jednego tygodnia (percent active oxygen loss per week, %AOL/wk) [3]:

$$\%AOL/wk = 100(W_1C_1 - W_2C_2)/W_1C_1,$$

gdzie  $W_1$  oraz  $W_2$  reprezentują początkową oraz końcową masę roztworu HTP.  $C_1$  oraz  $C_2$  z kolei oznaczają odpowiednio początkową oraz końcową wartość ułamka masowego  $H_2O_2$ . Uznano, że próbki metali oraz stopów, które odznaczają się indeksem %AOL/wk równym lub mniejszym niż 5 należą do 1 (pierwszej) klasy kompatybilności. Materiały zaś mieszczące się w przedziale 5÷80 to druga klasa, a te poniżej 80 to trzecia klasa kompatybilności.

W latach 60. ubiegłego wieku w USA zostały opracowane pierwsze dokładne specyfikacje, dotyczące m.in. dopuszczalnych zawartości poszczególnych substancji w nadtlenu wodoru klasy HTP. Norma o symbolu MIL-P-16005E odnosi się do HTP o stężeniu 90 oraz 98% jako jednoskładnikowego materiału pędnego oraz utleniacza do zastosowań w technice raketowej [18]. Norma zaś oznaczona jako MIL-H-22868 dotyczy 70 oraz 90% HTP do napędu torped, i charakteryzuje się przede wszystkim dopuszczeniem znacznie większego poziomu substancji stabilizujących, w porównaniu do tej pierwszej [19]. Na przestrzeni następných lat, aż do chwili obecnej, istnieje kilka innych norm, wydanych głównie przez poszczególnych producentów HTP (np. Air Liquide dla 85% HTP, a Degussa, Du Pont, Shell oraz FMC dla 90% HTP) nadal brak zaś w tym względzie jednolitego, międzynarodowego standardu (tab. 5).

**Tab. 5. Porównanie specyfikacji jakościowej  $H_2O_2$  klasy HTP wg poszczególnych norm (producentów)**

	<b>MIL-P-16005</b>	<b>Du Pont</b>	<b>Shell</b>	<b>FMC</b>
procent wagowy $H_2O_2$	90 do 91	90,7	90,7	90,8
%AOL/wk	2,0 max	0,9	0,3	1,1
węgiel (C), mg/dm <sup>3</sup>	200 max	11	150	0
pozostałość, mg/dm <sup>3</sup>	20 max	15	15	15
chlorki (Cl <sup>-</sup> ), mg/dm <sup>3</sup>	1,0	0,2	< 0,10	0,2
fosforany (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ), mg/dm <sup>3</sup>	0,2 max	0,1	0,04	0,07
azotany (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), mg/dm <sup>3</sup>	3,0 do 5,0	3	3,6	3,5
siarczany (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), mg/dm <sup>3</sup>	3,0 max	0,3	< 3,0	0,02
cyna (Sn), mg/dm <sup>3</sup>	1,4 do 4,0	1,8	1,8	1,9
amoniak (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ), mg/dm <sup>3</sup>	3,0 max	0,3	< 3,0	0,03
glin (Al), mg/dm <sup>3</sup>	0,5 max	0,2	0,2	0,07
cząstki stałe, mg/dm <sup>3</sup>	1,0 max	< 1,0	< 1,0	< 1,0

Wynikiem takiego stanu rzeczy jest m.in. to, że część z dostępnego nadtlenu wodoru klasy HTP nie spełnia bodaj dotychczas najbardziej adekwatnej dla HTP dla celów raketowych, amerykańskiej normy MIL-P-16005E, mając np. za wysoki poziom dodatków stabilizujących (tak jak ma to miejsce w przypadku 90% HTP, który oferuje Degussa) [20]. Poza tym w niektórych obecnie istniejących specyfikacjach nie ma wyraźnie określonych metod pobierania oraz analizy zanieczyszczeń, tak jak precyzował to standard MIL-P-16005E. Dlatego też najczęściej do oznaczania metali w  $H_2O_2$  klasy HTP stosuje się obecnie ICP-MS, zaś jony oznacza się przy użyciu np. chromatografii jonowej.

Jeszcze raz należy zaznaczyć, że brak uznanego, międzynarodowego standardu, który obecnie określałby dokładną specyfikację nadtlenu wodoru klasy HTP skutkuje nie tylko zamieszaniami co do „bezpiecznego” poziomu niektórych dodatków względem danego rodzaju katalizatora rozkładu, lecz także przyczynia się do innych trudności. Dotyczy to zwłaszcza możliwości swobodnej wymiany oraz porównywania danych doświadczalnych (jako że z reguły różni użytkownicy HTP posiadają/stosują różne specyfikacje, bądź też w ogóle nie podlegają żadnym) czy też jasnych, międzynarodowych regulacji np. kwestii transportowych. W jakiś sposób taki stan rzeczy przyczynia się także do możliwości zakupu mniejszych ilości  $H_2O_2$  klasy HTP oraz jego ceny. Pół wieku temu substancja ta, przynajmniej w krajach bloku zachodniego, a zwłaszcza w USA, była

dostępna w każdej niemal ilości. Przykładowo, w roku 1967 siły powietrzne USA (US Air Force) płaciły tylko 23 centy na funt  $H_2O_2$  klasy HTP [34]. Jak wynika, nie tylko zresztą z doświadczenia autorów, te dni niestety minęły bezpowrotnie. Obecnie  $H_2O_2$  klasy HTP jest bardzo trudno dostępny (zwłaszcza dla akademickich jednostek badawczych, które chciałyby zużywać względnie niewielkie ilości tej substancji) oraz bezzasadnie drogi. Poza tym jakość  $H_2O_2$  (rodzaj i ilość dodatków oraz zanieczyszczeń) wydaje się mieć największe znaczenie dla jego praktycznych osiągnięć. Znane są bowiem przypadki, kiedy poziom stabilizujących substancji (cynianu sodu czy też fosforanów) był znacznie większy, aniżeli wynikałoby to ze specyfikacji danego HTP. W konsekwencji przyczyniało się to do znacznie szybszej dezaktywacji złoża katalitycznego. Poza tym zdarzało się, że poziom dodatków znacznie różnił się nawet w obrębie tej samej dostawy – np. jedna beczka zawierała znacznie wyższy poziom stabilizatora, aniżeli kolejna [34].

Produkowany od połowy lat 90. ubiegłego wieku w Puławach  $H_2O_2$  o najwyższym, dostępnym obecnie w kraju stężeniu, tj. 60%, generalnie nie nadaje się do celów napędowych z dwu powodów; po pierwsze zbyt małego stężenia, a po drugie zbyt dużego poziomu dodatku fosforanów celem stabilizacji (rzędu 450 ppm). Jedyną opcją dla aktualnie prowadzonych w kraju prac badawczych, wymagających stosowania  $H_2O_2$  klasy HTP, jest zakup tej substancji za granicą, lub też własna produkcja. Ta druga opcja, oprócz znajomości odpowiedniej metody preparatyki chemicznej wymaga również stosowania czystego półproduktu (np. klasy „food grade” lub też „electronic grade”), tak aby możliwe było uprzednie usunięcie fosforanów na odpowiednim złożu jonitowym (do poziomu rzędu 0,15 ppm).

### **1.5. Bezpieczne magazynowanie oraz obchodzenie się z nadtlenkiem wodoru klasy HTP**

Praca z nadtlenkiem wodoru klasy HTP oraz sposoby jego magazynowania i utylizacji wymagają ścisłego przestrzegania odpowiednich norm bezpiecznego postępowania. Jest to silny utleniacz oraz związek potencjalnie stwarzający zagrożenie pożarowe, a nawet wybuchowe. Prawdopodobnie m.in. dlatego (oraz z powodu wykorzystywania go w technice raketowej oraz do produkcji niektórych materiałów wybuchowych), nadtlenek wodoru stężony do wartości odpowiedniej dla celów napędowych (powyżej 70%), jest trudno dostępny na rynku, zwłaszcza w niewielkich ilościach (odpowiednich do laboratoryjnych prac badawczych). Wysoko stężony zaś (powyżej 90% – Rocket Grade Hydrogen Peroxide, zwany także jako HTP czyli High Test Peroxide) jest niemal niedostępny na wolnym rynku, nawet w USA. Tak więc dostępność handlowa czystego, 90% i powyżej stężonego, nadtlenu wodoru jest bardzo ograniczona, gdyż prawo większości krajów Europy oraz USA zabrania nim handlować ze względów bezpieczeństwa. W handlu ogólnodostępne są maksymalnie 70% roztwory tego związku, zaś najczęstszą handlową jego postacią jest tzw. perhydrol (czynnik wybielający), czyli jego 30% wodny roztwór. Nadtlenek wodoru o stężeniu 50% i powyżej, według dyrektywy Unii Europejskiej 96/82/EC „SEVESO”, zaliczany jest do utleniaczy, i podlega specjalnym przepisom odnośnie transportu oraz magazynowania.

W Polsce możliwy jest zakup czystego (w sensie braku śladowych zanieczyszczeń mineralnych) nadtlenu wodoru o stężeniu do celów przemysłowych (a więc do wartości 60%), który w większości zakłady produkcyjne zużywają jako czynnik wybielający pulpę drzewną (produkcja papieru) oraz odtłuszczający (produkcja komponentów elektronicznych – głównie półprzewodników). Szereg innych zastosowań to, m.in. jego rosnący udział w produkcji domowych środków wybielających, kosmetyków, surowców chemicznych (np. tlenku propylenu), oczyszczaniu ścieków przemysłowych (np. dezodoryzacja, usuwanie cyjanów) oraz szerokiej gamy tworzyw sztucznych.

Jednakże ciągle pokutuje, nawet w środowisku chemików, wiele przekłamań oraz nieprawdziwych poglądów dotyczących nadtlenu wodoru. Tymczasem, nawet w bardzo wysokich stężeniach, nadtlenek wodoru należy do trwałych, stabilnych związków chemicznie (o ile przechowywany jest w odpowiedni sposób). W postaci ciekłej nie ulega wybuchowemu rozkładowi,

jest też substancją niepalną. Jedynie jego stężone pary mogą ulec wybuchowemu rozkładowi, ale i w takim przypadku wymagane jest względnie silne źródło inicjacji. Podobnie jak w przypadku pracy z czystym tlenem, instalacje mające kontakt ze stężonym  $H_2O_2$  muszą być względnie czyste od jakichkolwiek zanieczyszczeń, zwłaszcza organicznych (dlatego też materiały, z którymi ma mieć kontakt – nawet klasa 1 kompatybilności – muszą wcześniej przejść proces odpowiedniej pasywacji chemicznej). Tak więc wymagany jest odpowiedni poziom doświadczenia, zwłaszcza w przestrzeganiu tzw. dobrej praktyki laboratoryjnej oraz po prostu rozsądek.

Faktem jest więc, że 80÷98% roztwory nadtlenu wodoru mogą, i w istocie są, bezpiecznymi oraz wydajnymi jednoskładnikowymi materiałami pędnymi lub też wydajnymi utleniaczami raketowymi. Jednakże zawsze należy mieć na uwadze to, że muszą być bezwzględnie spełnione warunki odpowiedniego zaprojektowania instalacji, jej wykonania, oraz obsługi przez wykwalifikowany personel. Co więcej, ultra czyste technologie produkcji  $H_2O_2$ , będące dziś w użyciu (HTP o wysokiej czystości) pozwalają sądzić, że stabilność nadtlenu wodoru klasy HTP jest obecnie 2 do 10 razy większa, aniżeli ta, którą substancja ta prezentowała sobą w latach jej intensywnego użycia, czyli 60. ubiegłego wieku [21].

Na rozkład  $H_2O_2$  wywierają wpływ przede wszystkim takie czynniki jak obecność niektórych zanieczyszczeń, temperatura przechowywania oraz stężenie i wartość pH roztworu nadtlenu wodoru. Objawy rozkładu przechowywanego  $H_2O_2$  to oczywiście wydzielanie się gazu (tlenu), a przy nie wystarczającym odprowadzeniu ciepła, pojawia się także wzrost temperatury roztworu. W przypadku zachowania zalecanej wartości pH (<3) oraz wykluczeniu obecności zanieczyszczeń działających rozkładowo, handlowy nadtlenek wodoru wykazuje bardzo dobrą stabilność, nawet w podwyższonych temperaturach.

Najsilniejszy, ujemny, wpływ na trwałość przechowywanych roztworów  $H_2O_2$  (w tym także tego klasy HTP) posiadają niektóre rodzaje zanieczyszczeń, nawet gdy występują one w najniższych stężeniach (śladowych, rzędu ppm). Rozkład może zostać wywołany także przez jony o działaniu katalitycznym. Szczególną aktywność wykazują przy tym względnie takie metale jak: żelazo, miedź, mangan, nikiel oraz chrom. Rozkład  $H_2O_2$  możliwy jest także na styku ze stałą powierzchnią (także ściankach naczyń). Szczególnie silnie działają w tym względnie tlenki i wodorotlenki manganu, żelaza, kobaltu, niklu, ołowiu, baru oraz rtęci. Najwyższą zaś aktywność spośród metali wykazują metale szlachetne, takie jak: platyna, osm, iryd, pallad, rod, srebro, kobalt oraz złoto.

Podwyższenie temperatury generalnie sprzyja rozkładowi roztworów  $H_2O_2$ . Powszechnie uważa się, że statystyczny wzrost szybkości reakcji rozkładu  $H_2O_2$  określa współczynnik 2,2 na każde  $10^\circ C$  przyrostu temperatury. Dla handlowego nadtlenu wodoru względna szybkość rozkładu w temperaturze pokojowej wynosi nie więcej niż 2% w skali roku. W temperaturze zaś  $95\div 100^\circ C$  może sięgać już około 2% dziennie. Stabilizatory, takie jak cyna, fosforany, krzemiany czy też azotany, wywierają tylko nieznaczny (inhibujący) wpływ na szybkość rozkładu  $H_2O_2$  w podwyższonej temperaturze. Bez odprowadzenia ciepła rozkład ma przebieg samo przyspieszający się, dlatego też roztwory nadtlenu wodoru podczas składowania podlegają obserwacji oraz przechowywane są w zbiornikach z wentylami upustowymi.

Nadtlenek wodoru o wysokim stopniu czystości rozkłada się tylko w niewielkim stopniu, przy czym stabilność wzrasta nawet wraz ze wzrostem jego stężenia. Rozcieńczenie na ogół zmniejsza stabilność nawet wtedy, gdy woda rozcieńczająca jest najwyższej czystości. W praktyce jednak nadtlenek wodoru jest przez wodę dodatkowo zanieczyszczony oraz zmniejsza się dodatkowo stężenie stabilizatorów. Jednakże znakomita większość handlowo dostępnych roztworów  $H_2O_2$  zawiera znaczne ilości dodatków stabilizujących (czynników chelatujących lub też sekwestrujących) mających za zadanie powstrzymywanie rozkładu podczas transportu oraz składowania. Dla pewnych aplikacji jest to pożądane, natomiast w przypadku HTP używanego w technice raketowej, liczy się przede wszystkim jego stężenie oraz czystość. Do czynników



chelatujących (sekwestrujących w przypadku fosforanów organicznych) zaliczyć należy przede wszystkim dodatki fosforanów, cynianów oraz krzemianów.

Z czysto teoretycznego punktu widzenia wyraźnie wynika, że tendencja do samorzutnego rozkładu absolutnie czystych chemicznie roztworów  $H_2O_2$  do wody oraz tlenu, jest po prostu pomijalna (zaniedbywalnie znikoma). Jednakże kwestie transportu, magazynowania oraz wymogów technicznego wykorzystania roztworów  $H_2O_2$  wręcz narzucają stosowanie ww. dodatków stabilizujących. Największą czystością (najniższym poziomem dodatków stabilizujących) odznaczają się roztwory  $H_2O_2$  klasy HTP przeznaczone dla przemysłu elektronicznego (tzw. „high purity tests” lub też „high purity grades”). Podstawowym, obecnie stosowanym, dodatkiem stabilizującym jest koloidalna postać cyny (używana w formie mikroskopijnych ziarenek dwutlenku cyny,  $SnO_2$ ). Najczęściej jest ona dodawana w postaci cynianu metalu alkalicznego, np. jako sześćhydroksycynian sodu,  $Na_2Sn(OH)_6$ . Okazuje się jednak, że dodatnio naładowane jony takich metali jak magnez, wapń czy też glin posiadają tendencję do koagulowania w roztworze, i w konsekwencji usuwają znaczną zawartość cyny na drodze strącania. Z kolei jony o ładunku ujemnym, takie jak fosforany (pochodzące z dodatku fosforanu sodu) są znanym czynnikiem peptyzującym, i dlatego dodawane są w celu poprawienia stabilności koloidalnej zawiesiny dwutlenku cyny. Również organiczne kwasy fosforowe mogą być z powodzeniem stosowane jako stabilizatory stężonych roztworów  $H_2O_2$ . Działają one wówczas jako czynnik chelatujący wolne atomy metali, które katalizują rozkład  $H_2O_2$ . Z najczęściej stosowanych tego typu substancji należałoby wymienić kwas aminotrimetyleno-fosfonowy, oznaczany jako ATMP ( $C_3H_{12}NO_9P_3$ ), EDTMP (kwas etylenodiaminometyleno-fosfonowy) oraz HEDP (kwas 1-hydroksyetano-1,1-difosfonowy). Azotany zaś najczęściej dodawane są jako inhibitor korozji.

Również wartość pH wywiera wpływ na stabilność roztworów nadtlenu wodoru. Zakres optymalnych, skorygowanych wartości pH dla odpowiedniego przechowywania  $H_2O_2$  wynosi od 3,5 do 4,5. W zanieczyszczonym nadtlenu wodoru właśnie w tym zakresie pH może jednak dochodzić do specjalnych efektów rozkładu spowodowanych osadami wodorotlenków metali. Powyżej wartości pH 5 rozkład  $H_2O_2$  szybko wzrasta, dlatego handlowe roztwory na ogół nastawia się na pH poniżej 5, stosując przeważnie w tym celu kwas ortofosforowy.

Nadtlenek wodoru może się rozkładać z różną szybkością, w zależności od stężenia oraz rodzaju zanieczyszczeń jakie znajdują się w jego roztworze. Ze względu na to, że istniejące urządzenia odpowietrzające zbiorniki nie są w stanie bezpiecznie odprowadzić produktów bardzo silnego rozkładu, trzeba koniecznie rozpoznawać rozkład oraz podejmować kroki zmniejszające to zjawisko. W przeciwnym razie, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze, może dojść do takiej szybkości rozkładu, że wytworzy się ciśnienie mogące w skrajnym przypadku rozerwać zbiornik.

Zwykle jednak proces tego rodzaju rozkładu przebiega wolno i daje się w porę rozpoznać po stałym wzroście temperatury. Jako środek zapobiegawczy jest dlatego konieczna ciągła kontrola temperatury. Tylko w przypadku zanieczyszczeń bardzo silnie katalizujących rozkład (np. sole wymienionych wyżej metali) już w ciągu kilku godzin przybiera rozmiar wręcz krytyczny, tak że nie może już przeciwdziałać temu stanowi ani chłodzenie, ani rozcieńczanie, ani też dodatek substancji stabilizującej. Roztwory nadtlenu wodoru mogą także ulegać rozkładowi pod wpływem światła (zwłaszcza promieni ultrafioletowych) oraz niektórych enzymów.

Pomieszczenia, w których przechowywany jest nadtlenek wodoru muszą być dobrze przewietrzane. Niekiedy, przy większych ilościach  $H_2O_2$ , wymagany jest montaż typowej wentylacji technicznej. Jej przewody wywiewne powinny być tak poprowadzone, by nie przechodziły przez miejsca, w których przebywają pracownicy. Podłogi zaś w pomieszczeniach roboczych oraz magazynowych nie powinny być wykonane z materiałów palnych, lecz z odpowiednich, szczelnych powłok np. z tworzywa sztucznego odpornego na  $H_2O_2$ , tak aby były nienasiąkliwe oraz zapewniały swobodny odpływ w razie wycieku.

Wstęp na instalację i do tych części zakładu, w których nadtlenek wodoru stosowany jest do celów technologicznych w niebezpiecznych stężeniach lub też ilościach, dozwolony jest tylko zatrudnionym tam pracownikom, posiadającym na sobie odpowiednie wyposażenie ochronne BHP. Inne osoby mogą tam wejść tylko za zezwoleniem kierownika zakładu lub upoważnionego przez niego pracownika. Należy rozwiesić odpowiednie tablice informacyjne. Należy także wprowadzić takie metody pracy, by jeśli to możliwe, unikać kontaktu skóry zatrudnionego z nadtlenkiem wodoru. Muszą być ponadto dostępne urządzenia umożliwiające natychmiastowe przepłukanie wystarczającą ilością wody miejsc zwilżonych nadtlenkiem wodoru. Dodatkowo, należy przygotować dostateczną ilość wyraźnie oznaczonych natrysków i buteleczek do przemywania oczu. Jeśli już dojdzie do przypadkowego kontaktu stężonego  $H_2O_2$  ze skórą, to na skórze poszkodowanego natychmiast pojawią się białawe, swędzące plamy. Należy natychmiast przemyć poparzone miejsca wodą. Plamy takie wówczas relatywnie szybko znikają, praktycznie bez żadnych następstw (inaczej aniżeli np. w przypadku poparzeń stężonym kwasem azotowym, który powoduje trudno gojące się rany, z martwicą koagulacyjną włącznie).

Nadtlenek wodoru klasy HTP można przechowywać tylko oryginalnych pojemnikach lub profesjonalnie wykonanych i zamontowanych instalacjach magazynowych, najwyżej w temperaturze pokojowej. Pojemniki transportowe, a w szczególności wykonane z przezroczystych materiałów, powinny być, na ile jest to możliwe, chronione przed oddziaływaniem promieni słonecznych (tak aby uniknąć rozkładu wywołanego promieniowaniem ultrafioletowym) w zadanych pomieszczeniach, bezpiecznych pod względem pożarowym. Należy regularnie kontrolować temperaturę w zbiornikach magazynowych oraz ich szczelność. Nadtlenek wodoru klasy HTP należy składować w oryginalnych pojemnikach z odpowiednimi, oryginalnymi zamknięciami, których kołpaki są wyposażone w zawory zapobiegające wypływowi, ale umożliwiające odlot gazów. W żadnym przypadku nie wolno raz pobranej, nawet najmniejszej ilości  $H_2O_2$ , ponownie nalewać do zbiornika magazynowego. Z pojemników takich (magazynowych) można pobierać nadtlenek wodoru tylko przez ostrożne wylewanie lub przy użyciu odpowiednich urządzeń (tj. pompki z polietylenu lub stali szlachetnej, które wolno stosować tylko do nadtlenu wodoru i których stan czystości należy sprawdzać przed każdym użyciem. Należy przy tym unikać rozpryskiwania oraz rozlewania roztworu  $H_2O_2$ . Pojemniki zaś używane do przenoszenia roztworów  $H_2O_2$ , nie mogą być pod żadnym pozorem napełniane jakąkolwiek inną substancją. Opróżnione pojemniki należy natychmiast przepłukać dużą ilością wody destylowanej i oznaczyć jako czyste. Zanieczyszczone zaś zbiorniki należy odseparować, ich zawartość rozcieńczyć dużą ilością wody i spuścić do ścieków. Pozostałe chemikalia, a w szczególności zasady, sole metali i ich roztwory oraz wszelkiego rodzaju substancje organiczne (paliwa) należy bezwzględnie składować z dala od nadtlenu wodoru klasy HTP, ewentualnie należy odizolować takie substancje przed możliwością jakiegokolwiek kontaktu z  $H_2O_2$ .

Wspomniana w poprzednim rozdziale korozyjność  $H_2O_2$  klasy HTP jest generalnie dużo mniejsza aniżeli większości stężonych kwasów, zwłaszcza utleniających, takich jak siarkowy czy azotowy, jednakże przy długotrwałym działaniu prowadzi do degradacji konstrukcyjnych materiałów. Prowadzi to z kolei do obniżania ich walorów użytkowych, nie wspominając o możliwości przedwczesnego, niekontrolowanego rozkładu  $H_2O_2$  na skutek jego zanieczyszczenia. Na szczęście istnieją (względnie niewielka liczba) metale oraz stopy metaliczne, które wykazują doskonałą wręcz kompatybilność z nadtlenkiem HTP (zaliczane do pierwszej klasy kompatybilności – a więc o nieograniczonym czasie kontaktu). Znajdują się tutaj przede wszystkim specjalne stopy aluminium (np. typ 5254A), tytan, stal nierdzewną (np. typ 304L lub 316L) oraz cyrkon (tab. 6).

**Tab. 6. Objętość uwolnionego gazu podczas 20-dniowego kontaktu próbki danego metalu (stopu) z 30% roztworem  $H_2O_2$  w temperaturze 25°C [22]**

metal lub stop	objętość uwolnionego gazu (cm <sup>3</sup> )
stal nierdzewna 304	130
stal nierdzewna 316L	475
żelazo	290
chrom	100
nikiel	150
aluminium	475
cyrkon	2

Jak wynika, m.in. z danych przedstawionych w tabeli 5, zbiorniki zawierające większą ilość  $H_2O_2$  klasy HTP (powyżej ilości kilku litrów, które można przechowywać w naczyniach polietylenowych typu Jerrycans), typu kanistry, beczki, cysterny, itp. muszą być wyposażane w urządzenia do upustu zbierającego się gazu (tlenu).

## 2. HISTORIA ZASTOSOWANIA NADTLENUK WODORU W TECHNICIE NAPĘDOWEJ

### 2.1. Początki oraz apogeum

Historia stosowania nadtlenuku wodoru w szeroko pojętych technikach związanych z napędami liczy sobie już blisko 70 lat. Odkrywca  $H_2O_2$ , Thenard, jako pierwszy zatężył tę substancję do stopnia, który dziś określa się mianem HTP. On także jako pierwszy zbadał i opisał proces jego rozkładu (znana i wykorzystywana obecnie reakcja katalitycznego rozkładu  $H_2O_2$ ). Pomimo faktu, że udało mu się otrzymać (na drodze destylacji pod obniżonym ciśnieniem) bardzo stężone roztwory  $H_2O_2$ , to w owych czasach (napoleońskich) widział on zastosowanie tej substancji jedynie w medycynie oraz jako czynnik wybielający.

W okresie kilkudziesięciu lat od odkrycia Thenarda zaproponowano kilka różnych sposobów uzyskiwania  $H_2O_2$  (patrz pkt. 1). Pod koniec lat 60. XIX wieku po raz pierwszy zaczęto produkować  $H_2O_2$  (w postaci 3% roztworu) na sprzedaż. Jednakże, jak to już zostało zaznaczone wcześniej, wielkoskalowa produkcja tak naprawdę rozpoczęła się dwie dekady później, głównie w USA oraz Anglii. W okresie międzywojennym w Niemczech również produkowano  $H_2O_2$ . Po dojściu Hitlera do władzy (1933 roku) opracowano tam bezpieczny sposób produkcji oraz stabilizacji 80% roztworów  $H_2O_2$  [23]. Bazując na tym nowym, obiecującym utleniaczu, niemiecki koncern Hellmuth Walter Kommanditgesellschaft (HWK), znany jako , w 1935 roku rozpoczął intensywne prace nad jego wykorzystaniem w praktyce. Już w 1936 roku firma ta opracowała pierwszy startowy silnik pomocniczy (RATO) o ciągu 1000 kg oraz 400 konną turbinę dla okrętów podwodnych (pracującą na zasadzie wtrysku  $H_2O_2$  oraz roztworu nadmanganianu potasu, sodu lub wapnia, jako katalizatora rozkładu). W 1938 roku opracowany przez Walter-Werke silnik R1 (RATO) zastosowano w samolocie raketowym He 176, który pracując około 30 sekund, pozwolił na zbliżenie się do ówczesnego rekordu prędkości [24].

W okresie tuż poprzedzającym wybuch II wojny światowej, oraz w jej pierwszych latach, niemieccy konstruktorzy opracowali bardzo wiele konstrukcji napędowych, które wykorzystywały rozkład 80%  $H_2O_2$  (plus dodatek hydroksylowej pochodnej chinoliny jako stabilizator – T-Stoff) oraz roztwór nadmanganianu potasu lub sodu (Z-Stoff) jako katalizator tegoż procesu [25]. Z samolotów raketowych najbardziej udaną konstrukcją niemiecka tamtych czasów okazał się Me 163 Komet, napędzany ulepszoną wersją silnika raketowego R1. Z kolei na okręcie podwodnym V 80 Walter zastosował z powodzeniem turbinę napędzaną  $H_2O_2$ . Pod koniec wojny Niemcy wprowadzili nowy rodzaj napędu swoich okrętów podwodnych (typu 18-X), który wykorzystywał spalanie nafty z  $H_2O_2$  [23]. Równolegle wprowadzono wówczas kilka rozwiązań, wykorzystujących  $H_2O_2$  do napędu torped, będących na uzbrojeniu U-botów.

Najbardziej chyba jednak znanym zastosowaniem produkowanego wówczas w Niemczech  $H_2O_2$  było jego wykorzystanie do napędu pocisków latających, a zwłaszcza w raketowym pocisku z głowicą burzącą A4 (V-2). Walter wyprodukował kilkaset katapult do wyrzucania latających pocisków-samolotów V-1, które wykorzystywały rozkład  $H_2O_2$ . Zastosowanie zaś rozkładu tego samego medium do napędu wydajnej turbopompy o mocy 675 KM w rakiecie V-2 przyczyniło się do tego, że po II wojnie światowej nadtlenek wodoru zyskał ogromne znaczenie w technice raketowej (rys. 10). Stało się tak głównie z tego powodu, że po zakończeniu wojny Wernher von Braun przechwycony został przez Amerykanów. Konstrukcja zaś rakiety V-2 stała się dosłownie podstawą do dalszego rozwoju pocisków balistycznych w USA, ZSRR, Chinach oraz Francji.



**Rys. 10. Start jednej z wielu przejętych przez Amerykanów rakiet A4/V-2, na poligonie White Sands w Nowym Meksyku (<http://history.nasa.gov/SP-4312/ch2.htm>)**

Po zakończeniu II wojny światowej Anglicy przejęli znaczne zapasy niemieckiej produkcji  $H_2O_2$ , które z powodzeniem wykorzystali do opracowywania własnych rozwiązań w dziedzinie RATO. W następnym okresie opracowali także własny sposób produkcji 85%  $H_2O_2$  (przez La-Porte, obecnie Solvay Interlox). Posłużył on do napędu silników typu RATO o nazwie Sprite oraz Super Sprite, produkowanych przez firmę Havilland Engine Co., i wykorzystywanych przez ówczesne samoloty, takie jak pierwszy samolot pasażerski z napędem odrzutowym, tj. de Havilland Comet oraz bombowce klasy V.

W 1952 roku Anglicy zaczęli opracowywać koncepcję raketowego silnika Spectre do napędu samolotów Saunderson SR 53 oraz SR 177. Silnik ten wykorzystywał  $H_2O_2$  klasy HTP oraz naftę. Poza tym równolegle prowadzili pracę nad kolejnymi systemami pomocniczego startu typu RATO (np. programy Gamma 2 oraz Gamma 201), które także wykorzystywały  $H_2O_2$  oraz opracowali systemy turbopomp dla napędu okrętów podwodnych i torped.

Angielski program budowy rakiety badawczej Black Knight, zainicjowany w połowie lat 50. ubiegłego wieku przez Royal Aircraft Establishment oraz Saunders-Roe, bez wątpienia należy do najbardziej udanych przedsięwzięć wykorzystujących  $H_2O_2$  klasy HTP w technice raketowej. Rakieta wykorzystywała silniki serii Gamma, spalające naftę oraz HTP. W sumie odbyło się 22 udanych startów tych rakiet w latach 1958, 1965 w Woomera w Australii [26]. Ostatecznie program zawieszono w związku z pracami na rzecz jeszcze większego przedsięwzięcia, jakim okazał się brytyjski program budowy rakiety kosmicznej do wynoszenia własnych satelitów – czyli Black Arrow. Koncepcja rakiet Black Arrow rozwijana była przez całe lata 60. ubiegłego wieku,

i zaowocowała m.in. wyniesieniem sztucznego satelity przez UK. Zarówno pierwszy jak i drugi stopień tych raket wykorzystywał silniki serii Gamma pracujące na  $H_2O_2$  oraz nafcie (RP-1/HTP). Program został ostatecznie zakończony na początku lat 1970, zaś dwustopniowa rakiet Black Arrow jak dotąd pozostaje jedyną taką konstrukcją, która wykorzystując  $H_2O_2$  jako utleniacz (i to w obydwu swoich stopniach), była zdolna do wynoszenia sztucznych satelitów (o masie 135 kg na LEO) (rys. 11) [27].



**Rys. 11. Rakiet Black Arrow na stanowisku startowym w Woomera w Australii ([www.spaceuk.org](http://www.spaceuk.org))**

Podobnie w Stanach Zjednoczonych po zakończeniu II wojny światowej został zainicjowany gwałtowny rozwój technik raketowych, w początkowym etapie głównie na użytek wojska, w których  $H_2O_2$  odgrywał kluczową rolę. Substancja ta stała się w USA podstawowym, jednoskładnikowym materiałem pędnym, wykorzystywanym w napędach raketowych (też w systemach kontroli położenia statku kosmicznego). Najbardziej znane obiekty tamtych czasów, wykorzystujące 90%  $H_2O_2$  klasy HTP (wyprodukowany przez Bell Aircraft Co.), to przede wszystkim samoloty o napędzie raketowym X-1 oraz X-15 [23]. W następnych latach intensywnego rozwoju technologii kosmicznych w USA,  $H_2O_2$  klasy HTP stanowił główne źródło napędu szeregu różnorodnych turbopomp (np. w raketach Redstone, Jupiter oraz Viking), na wzór swojej pierwotnej aplikacji w pocisku raketowym A4/V-2. Warto w tym miejscu ponownie zauważyć, że HTP jest niezwykle atrakcyjnym medium do napędu układów typu turbopompy, jako że jego rozkład generuje produkty gazowe o temperaturze zbliżonej do dopuszczalnej dla łopatek niechłodzonej turbiny. Poza tym temperaturę tego gazu łatwo można kontrolować poprzez zawartość wody w roztworze  $H_2O_2$ . W praktyce pozwala to uzyskać odpowiednią temperaturę gazu dla danej turbiny, unikając jej przegrzewania się.

Poza znaczącymi zastosowaniami, w których używano relatywnie duże ilości  $H_2O_2$  klasy HTP (w przypadku kiedy związek ten używany był jako utleniacz lub jednoskładnikowy materiał pędny), istniały także jego mniej znane aplikacje. Z ciekawszych warto wymienić choćby szybki system generowania próżni o nazwie Hyprox, opracowany przez firmę Thiokol, i z powodzeniem wykorzystywany na wielu stanowiskach badawczych [27]. Podobnie jak to miało miejsce w UK, także U.S. Navy w połowie lat 50. ubiegłego wieku, także wykorzystywała  $H_2O_2$  (70%) do napędu torped MK 16. Firma General Electric zaś jako pierwsza po II wojnie światowej, na tak dużą skalę, prowadziła zaawansowane prace nad wykorzystaniem  $H_2O_2$  klasy HTP w raketowych silnikach hybrydowych [28].

Oczywiście  $H_2O_2$  klasy HTP stosowano po II wojnie światowej w znacznych ilościach również w innych krajach, które pracowały nad rozwojem technik raketowych. Na pewno miało to miejsce w byłym ZSRR, i zapewne nadal substancja ta jest użytkowana w dzisiejszej Rosji, która ma przecież znaczący potencjał raketowy (zarówno kosmiczny jak i militarny). Brak jednakże jednoznacznych i przejrzystych danych na ten temat. Bez wątplenia zaś HTP służy do napędu turbopomp w rosyjskich kosmicznych raketach nośnych typu Sojuz.

W latach 1974, 87 w DLR Lampoldshausen w Niemczech wykonano serię badań nad silnikami hybrydowymi, w których stosowano m.in.  $H_2O_2$  klasy HTP jako utleniacz [29].

Należy zaznaczyć, że w okresie zimnej wojny osiągi materiału pędnego były dużo bardziej ważne, aniżeli kwestie kosztów operacyjnych, aspektów ochrony środowiska czy też bezpieczeństwa (toksyczności). Dlatego też, począwszy od końca lat 1960, trwały intensywne prace nad zastosowaniem coraz wydajniejszych układów napędowych, także i na polu nie kriogenicznych materiałów pędnych. W tej swoistej rywalizacji  $H_2O_2$  niejako „przegrał”, zwłaszcza w militarnych aplikacjach, z takimi związkami chemicznymi jak NTO oraz hydrazyna (układ hipergoliczny). Skutkiem takiego stanu rzeczy  $H_2O_2$  coraz rzadziej uwzględniano w powstających układach napędowych. Ostatecznie, w latach 1980  $H_2O_2$  pozostał już jedynie w niszowych zastosowaniach, tj. takich, w których inne materiały pędne nie mogły być użyte, np. ze względu na drastyczne ograniczenia przestrzeni oraz narażenie załogi (okręty podwodne).

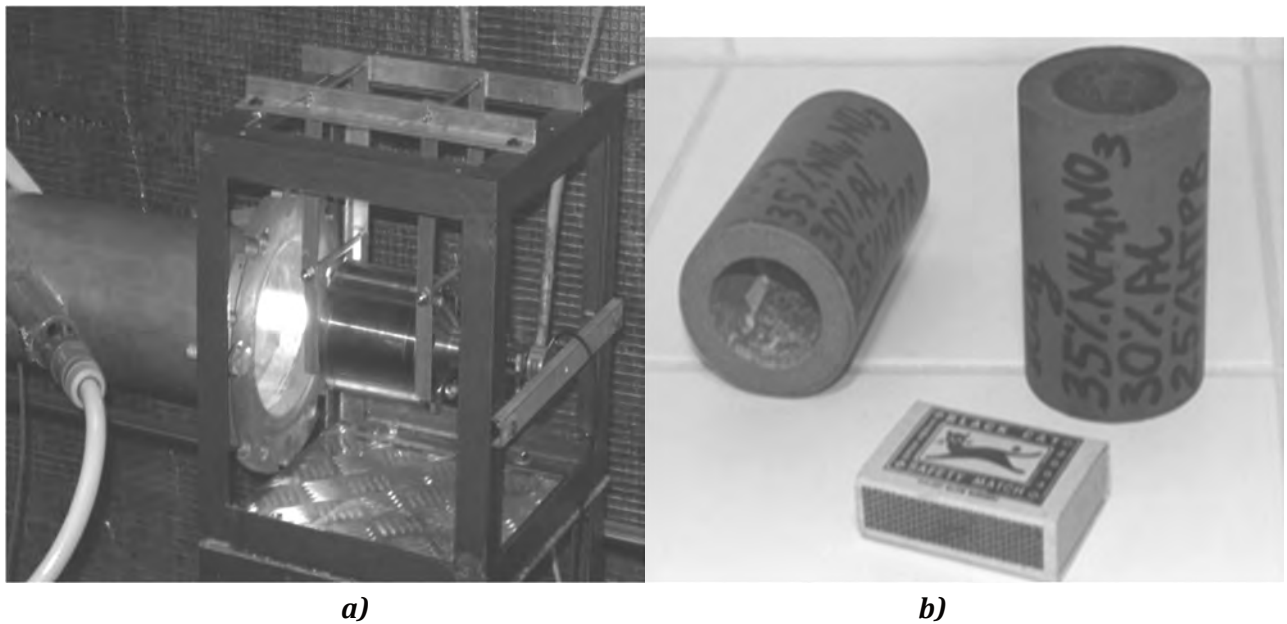
Pod koniec lat 1980  $H_2O_2$  stał się niemal zapomnianym materiałem pędnym również i w USA. Przy braku zamówień, większość jego dostawców wstrzymała produkcję  $H_2O_2$ . Ostatnim znaczącym amerykańskim programem, w którym HTP znalazł jeszcze zastosowanie, był program budowy raket kosmicznych Scout, zastopowany w 1982 roku [23].

## 2.2. Aktualne trendy

Począwszy od końca lat 1990, aż do chwili obecnej, niejako „ponownie” wzrasta zainteresowanie  $H_2O_2$  klasy HTP jako bezpiecznym (także dla środowiska naturalnego), łatwo przechowywalnym oraz wydajnym materiałem pędym, który de facto może służyć zarówno jako utleniacz (zwłaszcza w silnikach hybrydowych, ale też w sozotechnice) oraz wygodny, jednoskładnikowy materiał pędny. Do tej pory odbyło się już kilkanaście ważnych, międzynarodowych konferencji poświęconych tematyce  $H_2O_2$  oraz zastosowań tego związku, nie tylko zresztą w dziedzinie napędów.

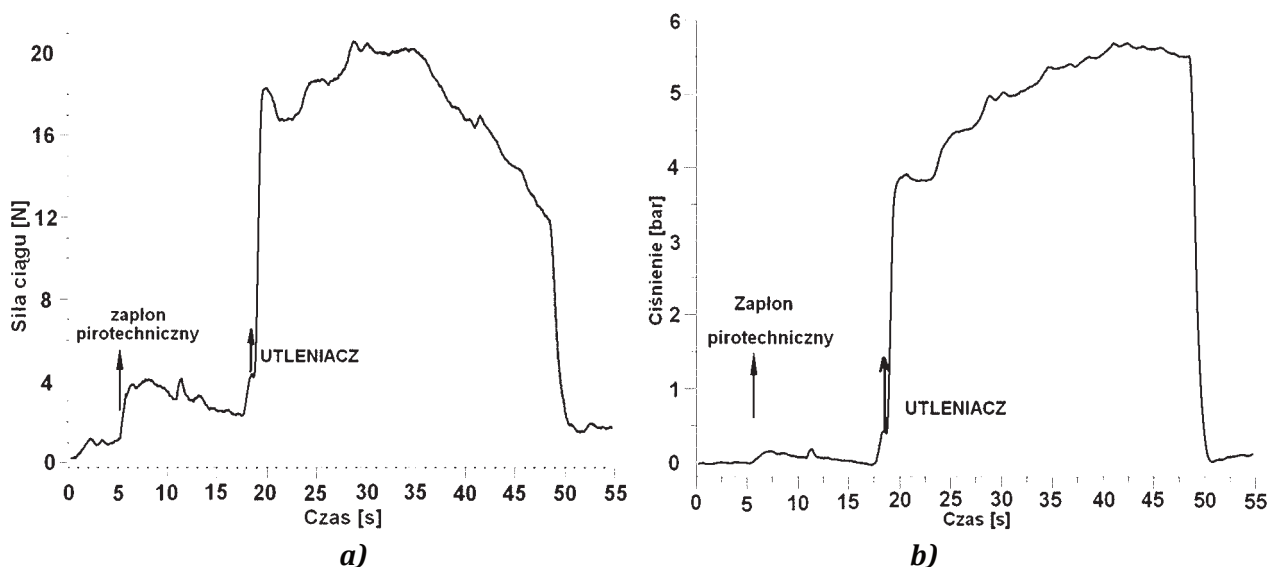
## 2.3. Udział prac własnych

Autorzy wzięli udział w pracach badawczych nad raketowym silnikiem hybrydowym, które zostały przeprowadzone w listopadzie i grudniu 2007 roku w Instytucie Techniki Ciepłej w Politechnice Warszawskiej. Do najważniejszych celów badań należało sprawdzenie własnej koncepcji silnika oraz porównanie wyników doświadczeń z obliczeniami projektowymi. Koncepcja polegała na zastosowaniu ziarna materiału pędnego, w którego skład wchodził: sproszkowany glin, HTPB oraz azotan amonu. Zgodnie z założeniem, masowy udział polimeru był niewielki – nie przekraczał 30% i służył przede wszystkim jako matryca dla pozostałych składników. Udział glinu zawierał się w przedziale 30÷50%. Dziesięć procent stanowiły dodatki: plastyfikator, katalizator (rys. 12). Azotan amonu posłużył do zainicjowania reakcji podpowierzchniowych i w rezultacie wzrostu prędkości spalania oraz redukcji niskoczęstotliwościowych pulsacji ciśnienia w komorze.



**Rys. 12. Test silnika hybrydowego (a) oraz materiał pędny użyty podczas badań (b) [28]**

Docelowym utleniaczem miał być stężony nadtlenek wodoru (HTP). Jednak z powodu braku dostępności substancji w rozsądnej cenie, badania rozpoczęto od zastosowania gazowego tlenu. Wykonano również testy z nadtlenkiem wodoru 60% – było to wówczas największe stężeniem  $H_2O_2$ , jakie można było zdobyć w Polsce. Zgodnie z przewidywaniami, próby zakończyły się niepowodzeniem. Użyteczne dla celów napędowych stężenie nadtlenku wodoru nie powinno być niemniejsze niż 80%. Doświadczenia z gazowym tlenem były natomiast udane. Wykresy ciągu i ciśnienia w komorze, uzyskane podczas jednej z przeprowadzonych prób, przedstawia rysunek 13 [28].



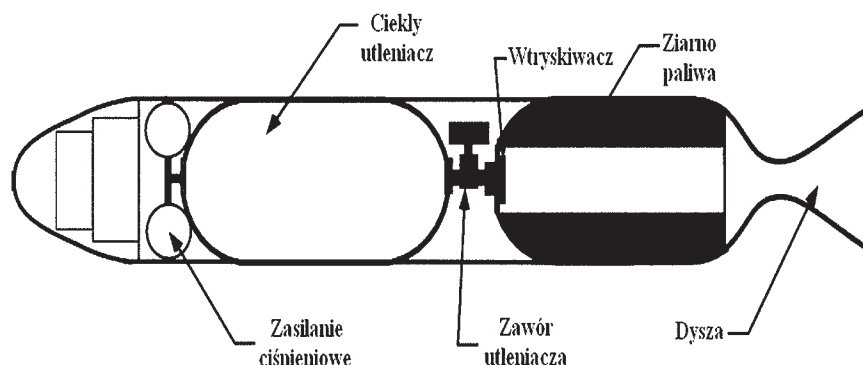
**Rys. 13. Wyniki testu silnika hybrydowego: siła ciągu (a) oraz ciśnienie w komorze (b) [28]**

W badania i rozwój rakietowych silników hybrydowych włącza się również Instytut Lotnictwa. Obecnie powstają projekty i koncepcje, mające na celu wybór ścieżki rozwoju: zastosowanie napędu, materiały pędne, współpraca, plany badań.

### 3. SILNIKI HYBRYDOWE NA $H_2O_2$

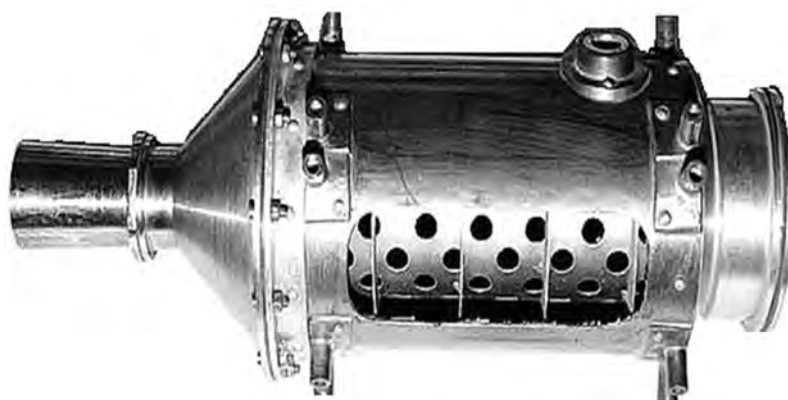
#### 3.1. Historia rozwoju silników hybrydowych

Koncepcja hybrydowego silnika raketowego, w ogólnych zarysach, polega na fizycznym rozdeleniu utleniacza oraz paliwa, które dodatkowo występują w różnych fazach (najczęściej paliwo jest w fazie stałej, zaś utleniacz występuje w postaci ciekłej lub też gazowej). Mamy więc do czynienia w takim przypadku ze spalaniem heterogenicznym. Silnik taki jest więc jakby pośrednią konstrukcją, pomiędzy rozwiązaniami, które pracują wyłącznie na materiałach ciekłych, a silnikami na paliwo stałe, i przez to łączy w sobie wady i zalety tych dwu grup napędów raketowych (rys. 14).



**Rys. 14. Typowa konfiguracja raketowego silnika hybrydowego**

Pierwszy w historii raketowy silnik hybrydowy został użyty w latach 1932, 1933 w radzieckiej rakiecie GIRD-9, której twórcami byli S. Korolow i M. K. Tichonrawow (rys. 15). Do napędu zastosowano ciekły tlen oraz półpłynną benzynę (otrzymaną poprzez rozpuszczenie kalafonii w benzynie). Był to przełom w technice raketowej: pierwszy na świecie silnik hybrydowy oraz pierwsza rakietka radziecka, w której użyto ciekłego materiału pędnego. Pierwszy start odbył się pod Moskwą 17 sierpnia 1933 roku. Rakietka osiągnęła wysokość 400 metrów. W styczniu 1934 roku GIRD-9 wzniosła się na wysokość 1500 metrów. Ciąg silnika, równy 500 N był osiąganym przez 15 sekund [30].



**Rys. 15. Silnik rakietki GIRD-9**

W latach 1937÷39 prace nad raketowym napędem hybrydowym prowadzili Niemcy. I. G. Farben testował silniki hybrydowe, w których paliwem był węgiel, natomiast utleniaczem – podtlenek azotu. W tym samym czasie H. Oberth wykonywał doświadczenia z ciekłym tlenem oraz mieszaniną smoły, drewna i saletry potasowej. Również w Stanach Zjednoczonych na przełomie lat 30. i 40. dwudziestego wieku, odbywały się prace eksperymentalne z zakresu raketowego napędu hybrydowego. Organizacja Californian Rocket Society, testowała silniki na węgiel i gazowy tlen. W 1947 roku Pacific Rocket Society pracowała nad kombinacją drewna i ciekłego tlenu.



Kolejnym etapem w historii raketowego napędu hybrydowego było zapoczątkowanie w 1951 roku przez General Electric prac badawczych nad zastosowaniem polietylenu i nadtlenku wodoru 90%. W tym samym roku Rocket Missile Research Society w Kalifornii dokonała udanej próby uruchomienia silnika hybrydowego z samoczynnym zapłonem. Użyto mieszaniny kwasów oraz asfaltu i chloranu potasu. Również Europa włączyła się w latach 1950 w rozwój napędu hybrydowego. Francuska ONERA dokonała pierwszego startu rakiety z silnikiem hybrydowym 25 kwietnia 1964 roku, uzyskując ciąg 10 kN. Do 1967 roku francuskie rakiety LEX, stosujące napęd hybrydowy, osiągały wysokość 100 km. W latach 1965, 71 Szwedzi wynosili ładunki o masie 20 kg na wysokość 80 km za pomocą raket meteorologicznych FLGMOTOR, napędzanych silnikami hybrydowymi.

W latach 1979, 83 w Stanach Zjednoczonych zrealizowano program budowy i eksploatacji latających celów, opartych na napędzie hybrydowym: Sandpiper, HAST, Firebolt. Do budowy obiektów wykorzystane zostały silniki, których rozwój firma UTC (United Technologies Corp.) rozpoczęła w 1961 roku. Stosowanymi tam materiałami pędnymi były: plexiglas oraz tlen. W latach 1981, 85 firma Starstruck opracowała raketę meteorologiczną Dolphin, startującą z platformy wodnej. Ciąg startowy silnika hybrydowego wynosił 175 kN, natomiast materiałami pędnymi były HTPB i ciekły tlen. Start rakiety odbył się 3 sierpnia 1984 roku. Był to kolejny przełom w dziedzinie transportu raketowego: pierwszy lot dużej rakiety komercyjnej i jednocześnie pierwsza próba w locie dużego silnika hybrydowego.

W latach 1974, 87 w DLR Lampoldshausen w Niemczech wykonywano doświadczenia spalania z zastosowaniem czterotlenku azotu, kwasu azotowego, nadtlenku wodoru oraz polimerów, również z dodatkiem proszków metali (magnez, glin).

James C. Benett – twórca i fundator przedsiębiorstwa Starstruck, w 1985 roku został współzałożycielem American Rocket Company (AMROC). Organizacja zajmowała się między innymi budową i testowaniem silników hybrydowych o ciągu do 324 kN. W 1995 roku AMROC upadła. Cztery lata później firma SpaceDev przejęła jej prawa do technologii raketowych silników hybrydowych.

W 1995 roku NASA wspólnie z DARPA rozpoczęły program HPDP (Hybrid Propulsion Demonstration Program). W ramach projektu został opracowany i przetestowany największy dotychczas zbudowany silnik hybrydowy, o ciągu 1,1 MN uzyskiwanym przez 15 sekund. Ponadto, w ramach HPDP, powstało kilka wersji rakiety Hyperion, której silnik hybrydowy spalał HTPB w podtlenku azotu. Były to pierwsze loty systemów hybrydowych realizowane dla NASA. Rakieta Hyperion 1A wykonała cztery loty, osiągając każdorazowo wysokość 36 km. Projekt Hyperion 2 przewiduje zastosowanie silnika o ciągu 890 kN. Rakieta ma osiągnąć wysokość 150 km.

W 2002 roku Lockheed opracował i wykonał udaną próbę w locie rakiety HYSR, wyposażonej w silnik hybrydowy HTPB/LOX o ciągu startowym 300 kN. Dalszy intensywny rozwój współczesnych raketowych napędów hybrydowych przypisuje się firmie SpaceDev.

Na przestrzeni zaś ostatnich lat zauważalne są zaawansowane badania (przy współpracy z NASA) prowadzone przez amerykańskiego uniwersytetu Purdue w dziedzinie rozwoju nowoczesnych silników hybrydowych, pracujących m.in. na  $H_2O_2$  klasy HTP [31]. Jednym z ich efektów ma być powstanie rakiety napędzanej silnikiem hybrydowym na bazie 90%  $H_2O_2$ , która byłaby zdolna osiągać wysokość 100 km oraz zabierać sprzęt do prowadzenia badań w warunkach mikrogravitacji [32].

### **3.2. Perspektywy rozwoju raketowych silników hybrydowych na bazie $H_2O_2$**

Raketowe silniki hybrydowe na bazie  $H_2O_2$  klasy HTP stanowią obecnie przedmiot zainteresowania wielu wiodących w dziedzinie napędów raketowych ośrodków badawczo-rozwojowych. Sama koncepcja wykorzystania  $H_2O_2$  w silniku hybrydowym nie jest novum. Podobnie zresztą jak zastosowanie polimerowego paliwa typu HTPB. Jednakże w praktyce, w dziedzinie hybrydowych silników raketowych, istnieją wyraźne, ciągle widoczne braki, przede wszystkim

w zakresie: sprawdzonych rozwiązań konstrukcyjnych, modelu spalania, wpływu dodatków (katalizatorów) na osiągi oraz sprawności rozkładu samego  $H_2O_2$ , jednolitej i przejrzystej normy odnośnie stężenia i czystości  $H_2O_2$  klasy HTP, itp.). Tak więc ogólnie można stwierdzić, że technologia raketowych silników hybrydowych nadal nie osiągnęła swojej dojrzałości. Co więcej, wyraźnie zauważalny jest brak, zwłaszcza w Europie (o Polsce nie wspominając) wyspecjalizowanej kadry technicznej w tej branży (w odróżnieniu od np. napędów raketowych opartych o silniki na paliwo stałe czy też ciekłe).

Jednocześnie jest obecnie oczywistą kwestią, że w także w dziedzinie napędów raketowych trwają intensywne prace badawcze nad wydajnymi materiałami pędnymi o minimalnym oddziaływaniu na środowisko naturalne (np. projekt GRASP). Nadtlenek wodoru wręcz idealnie wpisuje się w taką strategię, stąd też zresztą ogólny powrót do technologii napędowych opartych o to medium.

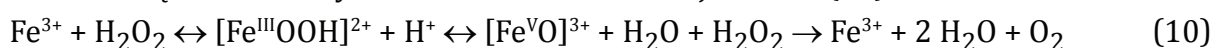
Badania związane z preparatyką ziarna paliwa dotyczą wytwarzania próbek nowoczesnych, funkcyjnych polimerów sieciowanych. Rozkład zaś  $H_2O_2$  na odpowiednim łożu katalitycznym jest oddzielną kwestią badawczą współczesnej katalizy. Na świecie zaś istnieje kilka ważnych ośrodków badawczo-naukowych, które aktualnie zajmują się tematyką hybrydowych silników raketowych z  $H_2O_2$  jako utleniaczem (np. Uniwersytet Purdue, USA). Główny nacisk obecnie prowadzonych w nich prac położony jest na kluczowe kwestie w tym zakresie, takie jak stabilność spalania (próba stworzenia odpowiedniego modelu tego zjawiska), optymalizacja geometrii oraz składu ziarna paliwa, dobór utleniacza, katalizatorów (np. spalania, rozkładu, a w przypadku stosowania  $H_2O_2$  także katalizator jego rozkładu), itp. Działania takie w praktyce angażują najbardziej zaawansowane narzędzia naukowe (zarówno obliczeniowe jak i laboratoryjne) i dotyczą styku takich dziedzin nauk specjalistycznych, jak: spalanie, mechanika płynów, wymiana ciepła, chemia, inżynieria materiałowa, itp.

## 4. $H_2O_2$ JAKO JEDNOSKŁADNIKOWY MATERIAŁ PĘDNY

### 4.1. Zjawisko rozkładu $H_2O_2$

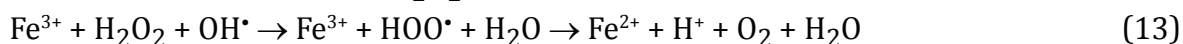
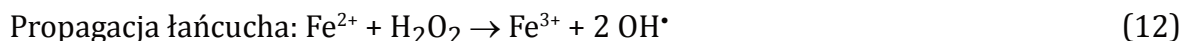
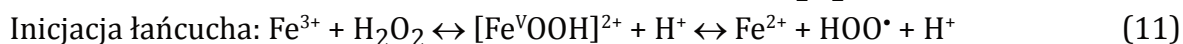
Jednoskładnikowe raketowe materiały pędne mają relatywnie długą, bo ponad wiekową, historię zastosowań w technice napędów raketowych (np. proch nitrocelulozowy). Jak już zostało wspomniane w przedstawionym wcześniej rysie historycznym, w historię tę już od lat międzywojennych wpisuje się  $H_2O_2$ . Najintensywniejsze wykorzystanie roztworów  $H_2O_2$  w roli jednoskładnikowego materiału pędnego nastąpiło w okresie tuż przed II wojną światową w Niemczech.

Nadal prowadzone są prace w kierunku opracowania teoretycznego odpowiednich mechanizmów reakcji rozkładu  $H_2O_2$ . Mechanizm ten bowiem bezpośrednio zależy od wielu czynników, spośród których najważniejsze są takie jak stężenie oraz postać  $H_2O_2$ , rodzaj katalizatora, faza reagenta i katalizatora, itp., stąd można wyróżnić proces homogenicznej, heterogenicznej oraz enzymatycznej reakcji rozkładu  $H_2O_2$ . Kationy żelaza (III) wykazują jeden z najwyższych potencjałów do rozkładu  $H_2O_2$ , są zatem przykładem katalizatora homogenicznego. Zasadniczo katalityczny efekt jonów  $Fe^{3+}$  można wytłumaczyć za pomocą dwóch różnych mechanizmów reakcji, bazujących na częściowo wspólnym przejściu typu redox, a mianowicie;  $Fe(III)/Fe(V)$  (mechanizm Kremer-Stein) oraz  $Fe(III)/Fe(II)$  (mechanizm Haber-Weiss) [40]. Stosownie do mechanizmu zaproponowanego przez Kramera oraz Steina, przejściowa forma w postaci kompleksu tlenu i żelaza na V stopniu utlenienia, powstaje w początkowej fazie reakcji pomiędzy  $Fe^{3+}$  oraz  $H_2O_2$ . Kompleks ten wchodzi następnie w reakcję z kolejną cząsteczką  $H_2O_2$ , prowadząc do powstania cząsteczek wody i tlenu oraz odtworzenia jonu  $Fe^{3+}$  (10)



Stosownie zaś do mechanizmu zaproponowanego przez Habera i Weissa, to jony  $Fe^{3+}$  inicjują reakcję rodnikową, po której reakcja łańcuchowa prowadzi do zużywania  $H_2O_2$ . Wydaje się, że

mechanizm ten lepiej tłumaczy duże szybkości reakcji rozkładu  $H_2O_2$  (11,12,13).



Istnieje również, bardzo ważna z punktu widzenia biochemicznego, także dla procesów zachodzących w organizmach ludzkich, kataliza enzymatyczna rozkładu  $H_2O_2$ . W porównaniu do homogenicznej katalizy chemicznej, za ten rodzaj rozpadu  $H_2O_2$  odpowiedzialne są duże (w porównaniu z rozmiarami np. jonów  $Fe^{3+}$ ) cząsteczki białek (o rozmiarach rzędu 10 do 100 nm), najczęściej rozproszone w postaci koloidalnej zawiesiny. Okazuje się, że nadtlenek wodoru jest co-produktem wielu reakcji biochemicznych zachodzących w żywych komórkach. Zwłaszcza komórki (mikroorganizmy) beztlenowe wykształciły skuteczne mechanizmy obronne przeciwko  $H_2O_2$ , jako reaktywnej, szkodliwej formie tlenu. Należą do nich przede wszystkim odpowiednie enzymy z grupy katalaz. Także i organizmy wyższe, z człowiekiem na czele, posiadają takie zdolności (największy poziom katalazy nadtlenkowej obserwuje się w wątrobie człowieka oraz czerwonych ciałkach krwi). Również w świecie roślinnym powszechnie występują enzymy rozkładające  $H_2O_2$ , znajdując się przeważnie w największej ilości w organach pełniących funkcje magazynujące dla rośliny, takich jak np. bulwy ziemniaka.

Szczegóły budowy molekularnej katalazy różnią się, w zależności od grupy organizmów z której dany enzym pochodzi, jednakże pewne cechy budowy czwartorzędowej struktury białek są analogiczne jak w przypadku hemoglobiny (tetrameryczna struktura, każdy z polipeptydów składa się z więcej niż 500 aminokwasów, zawiera pierścień porfirynowy z centrycznym jodem żelaza). Jednakże w odróżnieniu od hemoglobiny, centralny atom żelaza w katalazie znajduje się na drugim stopniu utlenienia. Enzym ten wykazuje bardzo wysoką (wyższą aniżeli swobodne jony  $Fe^{3+}$  w roztworze) aktywność katalityczną.

Doskonałym katalizatorem heterogenicznego rozkładu  $H_2O_2$  jest niewątpliwie dwutlenek manganu ( $MnO_2$ ). Zwłaszcza rozdrobniona postać  $MnO_2$  zapewnia doskonałą, zwiększoną powierzchnię kontaktu oraz środowisko do rozkładu katalitycznego  $H_2O_2$ . Jakkolwiek, mechanizm rozkładu  $H_2O_2$  na  $MnO_2$  nie jest jeszcze w pełni wyjaśniony.

Inna, również badana obecnie opcja, polega na wykorzystaniu zjawiska samoistnego rozkładu  $H_2O_2$  w miarę podwyższania jego temperatury, a więc tzw. termicznego rozkładu  $H_2O_2$  (85% HTP uwalnia 2453,5 J/g ciepła w 25°C) [41]. Wykorzystanie tego zjawiska w praktyce być może umożliwiłoby stosowanie lżejszych i tańszych zarazem konstrukcji, gdyż nie istniałaby konieczność instalowania w układzie łoża katalitycznego (które, dodatkowo, jest silnie podatne na zatrucie oraz w przypadku srebra, stąpienie się). Jakkolwiek, aby możliwym stało się wykorzystywanie tego zjawiska w pełni, należy znaleźć dogłębne wyjaśnienie mechanizmu reakcji chemicznych odpowiedzialnych za nie, w szerokim zakresie temperatur oraz ciśnień. Przede wszystkim należy zidentyfikować pierwsze, elementarne reakcje, prowadzące w szeregu następujących, rodnikowych reakcji, do ostatecznego powstawania tlenu oraz wody w danych warunkach ciśnienia oraz temperatury.

**Tab. 7. Podstawowe reakcje elementarne, odpowiedzialne za rozkład  $H_2O_2$  (stałe przedstawiono w formie zgodnej z równaniem Arrheniusa, dane te pochodzą z kodu numerycznego GRI-Mech 3.0) [41]**

	Reakcje	A	n	Ea/R	DH
1	$2O + M \leftrightarrow O_2 + M$	0.120E+12	-1.00	0.0	-4.9832E+08
2	$O + H + M \leftrightarrow OH + M$	0.500E12	-1.00	0.0	-4.2780E+08
3	$O + H_2 \leftrightarrow H + OH$	0.387E+02	2.70	0.32E+04	8.1700E+06
4	$O + HO_2 \leftrightarrow O_2 + OH$	0.200E+11	0.00	0.0	-2.2237E+08
5	$O + H_2O_2 \leftrightarrow OH + HO_2$	0.963E+04	2.00	0.20E+04	-6.1392E+07
6	$O_2 + H + M \leftrightarrow HO_2 + M$	0.280E+13	-0.86	0.0	-2.0543E+08
7	$2O_2 + H \leftrightarrow O_2 + HO_2$	0.208E+14	-1.24	0.0	-2.0543E+08
8	$O_2 + H + H_2O \leftrightarrow HO_2 + H_2O$	0.113E+14	-0.76	0.0	-2.0543E+08
9	$O_2 + H \leftrightarrow O + OH$	0.265E+14	0.67	0.86E+04	-7.0519E+07
10	$2H + M \leftrightarrow H_2 + M$	0.100E+13	-1.00	0.0	-4.3597E+08
11	$2H + H_2 \leftrightarrow 2H_2$	0.900E+11	-0.60	0.0	-4.3597E+08
12	$2H + H_2O \leftrightarrow H_2 + H_2O$	0.600E+14	-1.25	0.0	-4.3597E+08
13	$H + OH + M \leftrightarrow H_2O + M$	0.220E+17	-2.00	0.0	-4.9914E+08
14	$H + HO_2 \leftrightarrow O + H_2O$	0.397E+10	0.00	0.34E+03	-2.2319E+08
15	$H + HO_2 \leftrightarrow O_2 + H_2$	0.448E+11	0.00	0.54E+03	-2.3054E+08
16	$H + HO_2 \leftrightarrow 2OH$	0.840E+11	0.00	0.32E+03	-1.5185E+08
17	$H + H_2O_2 \leftrightarrow H_2 + HO_2$	0.121E+05	2.00	0.26E+04	-6.9562E+07
18	$H + H_2O_2 \leftrightarrow OH + H_2O$	0.100E+11	0.00	0.18E+04	-2.8458E+08
19	$OH + H_2 \leftrightarrow H + H_2O$	0.216E+06	1.51	0.17E+04	-6.3171E+07
20	$2OH + M \leftrightarrow H_2O_2 + M$	0.740E+08	-0.37	0.0	-2.1456E+08
21	$2OH \leftrightarrow O + H_2O$	0.357E+02	2.40	-0.11E+04	-7.1341E+07
22	$OH + HO_2 \leftrightarrow O_2 + H_2O$	0.145E+11	0.00	-0.25E+03	-2.9371E+08
23	$OH + H_2O_2 \leftrightarrow HO_2 + H_2O$	0.200E+10	0.00	0.21E+03	-1.3273E+08
24	$OH + H_2O_2 \leftrightarrow HO_2 + H_2O$	0.170E+16	0.00	0.15E+05	-1.3273E+08
25	$2HO_2 \leftrightarrow O_2 + H_2O$	0.130E+09	0.00	-0.82E+03	-1.6097E+08
26	$2HO_2 \leftrightarrow O_2 + H_2O_2$	0.420E+12	0.00	0.60E+04	-1.6097E+08
27	$OH + HO_2 \leftrightarrow O_2 + H_2O$	0.500E+13	0.00	0.87E+04	-2.9371E+08

Mechanizm reakcji przedstawiony w powyższej tabeli (tab. 6) przedstawia szereg reakcji, których szybkość silnie zależy od wartości ciśnienia. Dlatego też modelowanie termicznego rozkładu  $H_2O_2$  w rzeczywistości wymagać będzie ustalenia szeregu istotnych parametrów, takich jak choćby właśnie wartości szybkości reakcji względem ciśnienia (szczególnie dla reakcji silnie zależnych od ciśnienia). Przykładowo, jedną z najważniejszych reakcji, umieszczonych w powyższej tabeli (tab. 7) jest reakcja nr 20. Reprezentuje ona pierwszy etap rozkładu  $H_2O_2$  – powstanie dwóch rodników  $OH^\bullet$ . Rodniki te następnie inicjują kolejne reakcje oraz powstawanie kolejnych produktów przejściowych, takich jak rodnik wodoronadtlenkowy,  $HOO^\bullet$  oraz atomowy tlen i wodór. Reakcje te, w stopniu dotychczas w pełni nieokreślonym, silnie zależą m.in. od ciśnienia.

## 4.2. Praktyczne aplikacje

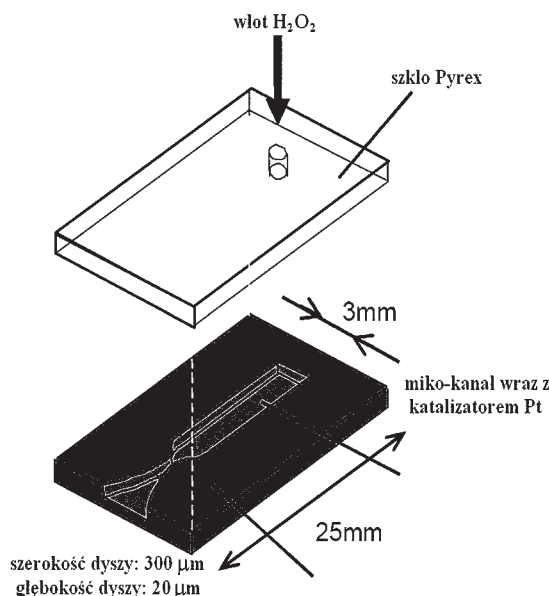
Gazy powstałe w wyniku rozpadu katalitycznego  $H_2O_2$  klasy HTP mogą być wyrzucane bezpośrednio przez dyszę, co zapewnia odpowiedni ciąg. Zjawisko to było i jest podstawą wykorzystania  $H_2O_2$  jako jednoskładnikowego materiału pędnego, począwszy już od prac zespołu badawczego Wernhera von Brauna (rozdział 2.1). Już w 1936 roku rozpoczęto instalowanie silników raketowych opartych o rozkład  $H_2O_2$  do napędu samolotów. Rezultaty eksperymentów Brauna zainteresowały przedstawicieli niemieckiego przemysłu lotniczego m. in Heinkla i Messerschmitta. W 1939 roku Heinkel He 176 został pierwszym samolotem napędzonym silnikiem zasilanym wyłącznie przez ciekły, jednoskładnikowy materiał pędny, czyli  $H_2O_2$  klasy HTP.

Zwłaszcza na przestrzeni ostatnich lat, pojawiają się coraz to nowsze, zróżnicowane pod względem sfery swoich zastosowań (związane nie tylko z techniką napędową), innowacyjne rozwiązania technologiczne, bazujące na rozkładzie  $H_2O_2$  jako medium roboczym.

Poza techniką raketową technologie angażujące użycie stężonych roztworów  $H_2O_2$  mogą być stosowane również w awaryjnych rozrusznikach (np. w rozrusznikach odrzutowych silników statków powietrznych – zamiast toksycznej hydrazyny). Poza tym w przypadku większych konstrukcji zbiorników z  $H_2O_2$  jako materiałem pędnym (czy też utleniaczem) można z powodzeniem wykorzystać jego zdolność do zapewnienia odpowiedniego ciśnienia zasilania (zużywając jego relatywnie bardzo małą część), bez potrzeby instalowania dodatkowego układu z gazem obojętnym.

Tak więc obecnie postulowane są, oraz wdrażane, coraz to nowsze, bardziej innowacyjne, w stosunku do powszechnie znanych, aplikacje  $H_2O_2$  klasy HTP. Oczywiście większość z nich nadal dotyczy niemal „standardowej” roli jaką  $H_2O_2$  dotychczas odgrywał w technice napędowej, czyli uniwersalnego, jednoskładnikowego materiału pędnego. Pojawiają się również konstrukcje wykorzystujące  $H_2O_2$  w mikroukładach napędowych (tzw. micro-thrusters) dla mikrosatelitów (technologie typu MEMS, rys. 16) [43, 44].

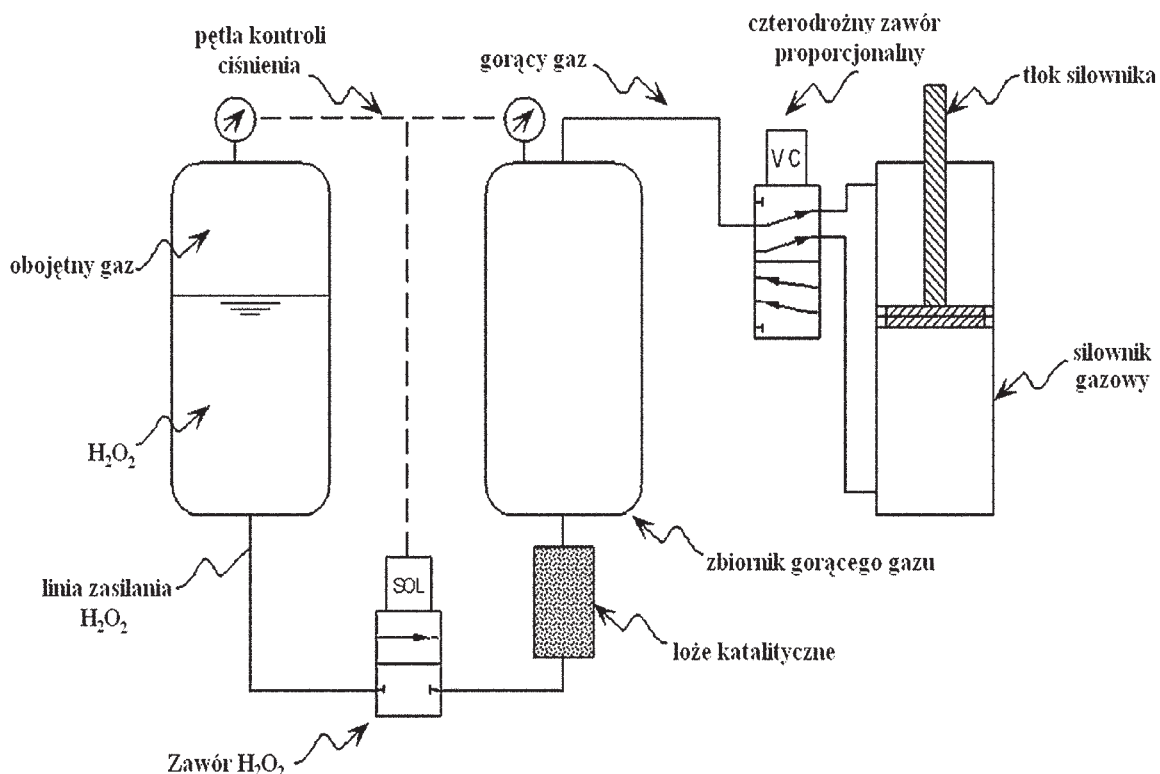
**Rys. 16. Schemat budowy mikro-układu napędowego typu MEMS [44]**



Nadtlenek wodoru klasy HTP jest podstawowym reagentem, umożliwiającym działanie Airborne Laser (ABL), (Laser lotniczy) – elementu amerykańskiego systemu obrony antybalistycznej, którego zadaniem jest zwalczanie wrogich pocisków balistycznych (SRBM i ICBM), w pierwszej atmosferycznej fazie ich lotu, do momentu zaprzestania pracy silników napędzających pocisk balistyczny (Boost Phase Defense). Głównym zadaniem ABL ma być dotarcie do dowolnego miejsca na ziemi w ciągu mniejszym od doby i patrolowanie granic państw przez 18 godzin oraz niszczenie wystrzelonych w sąsiedni kraj pocisków balistycznych, poprzez podgrzanie powłoki ich zbiorników z paliwem.

Zainstalowany na pokładzie specjalnej wersji samolotu Boeing 747-400F tlenowo-jodowy laser Chemical Oxygen Iodine Laser (COIL) o mocy trzech megawatów z lustrem o średnicy 1 m i zasięgiem 700 kilometrów do zwalczania pocisków rakietowych z paliwem ciekłym, lub ponad 300 km dla paliwa stałego, mogący na jednym naładowaniu wykonać 40 wystrzałów wraz z samolotem tworzy system ABL (Airborne Laser) ma być elementem walki w tzw. Boost Phase zintegrowanym z pozostałymi elementami amerykańskiego systemu Missile Defense. Poza niszczeniem pocisków balistycznych krótkiego i międzykontynentalnego zasięgu ABL może „przepalać” czujniki satelitów umieszczonych na niskiej orbicie okołoziemskiej czy niszczyć myśliwce oraz wystrzelone z nich pociski powietrze-powietrze. Sam ABL przechodzi fazę testów, jednak laser chemiczny był do tej pory testowany jedynie na lądzie. Do początku 2007 roku przeprowadzono około 70 próbnych strzałów z lasera. W kwietniu 2009 roku rozpoczęto testy kompletnie wyposażonego systemu w powietrzu. W lutym 2008 roku Missile Defense Agency poinformowała, iż ukończono instalacje kompletnego sześciu modułów lasera chemicznego COIL na pokładzie wysoko zmodyfikowanego samolotu 747-400F. W grudniu zaś tego samego roku przeprowadzono pierwsze udane próbné lądowe strzelanie z lasera zintegrowanego już w samolocie ABL, a nie jak wcześniej, zamontowanego osobno na specjalnej konstrukcji. Pierwsza próba zestrzelenia pocisku balistycznego w fazie startowej odbyła się w 2009 roku. W 2011 roku USAF ma posiadać 7 ABL.

Inne, nowatorskie zastosowania technologii katalitycznego rozkładu  $H_2O_2$  to robotyka oraz wdrażanie endoszkieletowych protez, czyli biorobotyka, oparta o siłowniki napędzane „gorącą parą”. Intensywne prace w tym obszarze prowadzone są zwłaszcza przez amerykański uniwersytet Vanderbilt University, który realizuje program finansowany z funduszy DARPA (rys. 17) [39, 42].



**Rys. 17. Schemat siłownika napędzanego za pomocą  $H_2O_2$  klasy HTP [42]**

Pierwsze prace w tym względzie wyraźnie udowodniły, że  $H_2O_2$  klasy HTP posiada niezaprzeczalne zalety względem, np. stosowanych do tej pory w tego typu rozwiązaniach zestawów konwencjonalnych baterii. Napęd bowiem tego typu urządzeń za pomocą  $H_2O_2$  klasy HTP oferuje możliwość wykorzystania w praktyce znacznie większych gęstości energii, a przez to obniżenie masy jednostki zasilającej (rys. 18).



**Rys. 18. Schemat protezy przedramienia napędzanej za pomocą H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> klasy HTP [39]**

Poza tym H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> klasy HTP (lub też RGHP) zaczyna być coraz intensywniej badany jako obiecujące medium do wytwarzania odpowiedniego natężenia rodników (tlenu singletowego) do rozkładu toksycznych wyziewów z spalinowych elektrowni węglowych (w tzw. radical injectors). Technologie tego typu badane są m.in. przez KSC (Kennedy Space Center), Phoenix Systems International oraz Swift Enterprises [35, 36, 38]. Przeprowadzone w tym względzie przez Phoenix Ltd. badania w instalacji pilotowej dowiodły m.in., że możliwe jest niemal 100% usunięcie NO z gazów odlotowych (poprzez utlenienie NO do NO<sub>2</sub> a następnie związanie chemiczne powstałego dwutlenku azotu do związku, który można wykorzystać jako nawóz.



Powyższe reakcje przedstawiają typowy zapis rozkładu katalitycznego nadtlenu wodoru. Równania (15) oraz (16) odpowiadają zapisowi reakcji łańcuchowych, co oznacza, że powstałe w wyniku rozpadu katalitycznego H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (reakcja 14) rodniki hydroksylowe (HO<sup>•</sup>) są w ich wyniku powielane, aż do momentu kiedy ulegną rekombinacji na cząstkach np. zanieczyszczeń lub też wzajemnej rekombinacji (reakcja 17). Dlatego też reakcja (14) jest kluczową dla zajścia początkowej fazy rozkładu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. W praktyce zaś okazuje się, że wystarczający jest nawet relatywnie niewielki udział części rozłożonego H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (zaledwie kilka procent) do tego, aby wystąpiła znaczna konwersja obecnego w spalinach NO do NO<sub>2</sub>. Powstały w wyniku powyższych reakcji NO<sub>2</sub> może z kolei zostać utleniony w wodnym roztworze H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do HNO<sub>3</sub> (18)



Kwas azotowy podlega odseparowaniu w odpowiednio w tym celu zaprojektowanym skrubrze.

W testowej instalacji firma Phoenix Systems International zastosowała 70% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> klasy HTP oraz odpowiedni katalizator do jego rozkładu. Ostatnie zaś wspólne testy polowe z NASA wykazały jeszcze lepszą skuteczność w usuwaniu NO, m.in. poprzez zastosowanie wydajniejszych katalizatorów rozkładu nadtlenu HTP (poza tym EPA potwierdziła bardzo wysoką skuteczność nowego systemu oczyszczania dymów spalinowych w usuwaniu innych zanieczyszczeń, takich jak tlenki siarki oraz rtęć) [35].

Bardzo obiecujące są również prace badawcze nad wykorzystaniem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> klasy HTP w szybko przepływowych ogniwach paliwowych (tzw. High Flow Fuel Cells), prowadzone m.in. przez firmę Swift Enterprises oraz Jet Propulsion Laboratory [36,37]. Wyniki uzyskane przez zespół z Jet Propulsion Laboratory z California Institute of Technology (oraz programu DARPA) sugerują, że miniaturowe ogniwa paliwowe, bazujące na technologii bezpośredniego wykorzystania w nich metanolu (tzw. DMFC – direct methanol fuel cell) oraz 70% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pozwolą w najbliższej przyszłości na uzyskiwanie gęstości energii powyżej 50 Wh/kg [37].

## LITERATURA

- [1] **Puzanowska-Tarasiewicz H., Kuźmicka L., Tarasiewicz M.:** *Wpływ reaktywnych form azotu na organizm człowieka*. Pol. Merk. Lek., 2009, XXVII, 162, 496.
- [2] **Gierżatowicz R., Pawłowski L.:** *Nadtlenek wodoru w sozotechnice – perspektywy wykorzystania*. Politechnika Lubelska, 1996.
- [3] **Schumb W. C., Satterfield C. N., Wentworth R. L.:** *Hydrogen Peroxide* – Report No. 45. A monograph Prepared with Support from the Office of Naval Research Contract No. N5ori-07819 NR – 092 – 008, 1953.
- [4] **Patnaik P.:** *Handbook of Inorganic Chemicals*. ISBN, 2002.
- [5] <http://www.h2o2.com/technical-library/physical-chemical-properties/>
- [6] **Schumb W. C., Satterfield C. N., Wentworth R. L.:** *Hydrogen Peroxide*. ACS Monograph, Reinhold Publishing Corp., New York, 1955.
- [7] **Bartosz G.:** *Druga twarz tlenu – Wolne rodniki w przyrodzie*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003.
- [8] *Advance Oxidation Processes*. Department of Chemical Technology, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology.
- [9] **Thénard L. J.:** *Annales de chimie et de physique*. 8, 1818.
- [10] **Andrews D.:** *Advantages of Hydrogen Peroxide as a Rocket Oxidant*. Journal of the British Interplanetary Society, Vol. 43, No. 7, London, 1990.
- [11] **Kirk-Othmer:** *Encyclopaedia of Chemical Technology*. 4<sup>th</sup> Edition, 1993, vol. 13, 1993.
- [12] <http://www.zapulawy.pl/index.php>
- [13] **Gałecki J.:** *Preparatyka nieorganiczna – czyste odczynniki chemiczne*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1964.
- [14] <http://www.peroxidepropulsion.com>
- [15] **Hellmuth W.:** *Experience with the Application of Hydrogen Peroxide for Production of Power Jet Propulsion, unknown date*.
- [16] **Dove J. E., Riddick J.:** *Concerning the preparation of anhydrous hydrogen peroxide*. Department of Chemistry, University of Toronto, 1967.
- [17] <http://www.swissrocketman.com/perochem/index.html>
- [18] *Military specification propellant, Hydrogen Peroxide, MIL-P-16005E, USA, 1968.*
- [19] *Military specification, Stabilized 70% and 90% Hydrogen Peroxide for Torpedo Use, MIL-H-22868, Bureau of Naval Weapons, USA, 1961.*
- [20] **Wernimont E., Ventura M.:** *Review of Hydrogen Peroxide Specification MIL-P-16005E*. General Kinetics, LLC, 2001.
- [21] **Ventura M. C.:** *Long Term Storability of Hydrogen Peroxide*. 41<sup>st</sup> IAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Tucson, 2005.
- [22] **Chang W.:** *Zirconium in Hydrogen Peroxide Applications*. Allegheny Technologies, Technical Data Sheet, USA, 2003.
- [23] **Wernimont E., Ventura M., Garboden G., Mullens P.:** *Past and Present Uses of Rocket Grade*



*Hydrogen Peroxide*. General Kinetics, LLC Aliso Viejo, CA 92656.

- [24] **Stokes P. R.:** *Hydrogen Peroxide for Power and Propulsion*. Science Museum, London, 1998.
- [25] **Ford R.:** *Germany's Secret Weapons in World War II*. Amber Books Ltd, 2000.
- [26] <http://www.spaceuk.org/bk/bk.htm>
- [27] **Hill N. C.:** **Black Arrow. A Vertical Empire: The History of the UK Rocket and Space Programme, 1950-1971**, London: Imperial College Press., 2006.
- [28] **Rarata G., Surmacz S.:** *Rozwój i zastosowanie raketowych napędów hybrydowych*. Prace Instytutu Lotnictwa 2009, nr 198.
- [29] *The 3rd International Conference on Green Propellant for Space Propulsion in combination with the 9th International Hydrogen Peroxide Propulsion Conference*, Poitiers, France, 2006.
- [30] **Karabeyoglu A.:** *Hybrid Rocket Propulsion for Future Space Launch*. Department of Aeronautics and Astronautics, Stanford University, Aero/Astro 50th Year Anniversary, 2008.
- [31] <https://engineering.purdue.edu/AAE/Research/ByProfessor/Propulsion>
- [32] **Tsohas J., Appel B., Rettenmaier A., Walker M., Heister S. D.:** *Development and Launch of the Purdue Hybrid Rocket Technology Demonstrator*. 45<sup>th</sup> AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Denver, 2009.
- [33] **Lewkiewicz-Małysa A., Rogowska-Kwas R., Winid B.:** *Redukcja zanieczyszczeń węglowodorowych w procesie utleniania chemicznego*. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2008.
- [34] **Sellers J. J., Brown R., Malcolm P.:** *Practical Experience with Hydrogen Peroxide Catalysts*. 2<sup>nd</sup> International Hydrogen Peroxide Propulsion Conference, Purdue University, 1999.
- [35] **Chung L., Huang H. S.:** *Phoenix-NASA Low Temperature Multi-Pollutant (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> and Mercury) Control System for Fossil Fuel Combustion*. International Conference for Power Engineering, Hangzhou, China, 2007.
- [36] **Rusek J. J.:** *Hydrogen Peroxide for Propulsion and Power Applications: A Swift Perspective*. Swift Enterprises, Ltd., West Lafayette, Indiana.
- [37] **Valdez T. I., Narayanan S. R.:** *Hydrogen Peroxide Oxidant Fuel Cell systems for Ultra-Portable Applications*. Jet Propulsion Laboratory, Pasadena.
- [38] **Parrish C. F.:** *High temperature decomposition of hydrogen peroxide*. National Aeronautics and Space Administration, USA.
- [39] [http://research.vuse.vanderbilt.edu/cim/research\\_monopropellant.html](http://research.vuse.vanderbilt.edu/cim/research_monopropellant.html)
- [40] **Winterbourn C. C.:** *Toxicity of iron and hydrogen peroxide: the Fenton reaction*. Toxicology Letters, 82/83, 1995.
- [41] **Sengupta D., Mazumder S., Cole J. V. Lowry S.:** *Controlling Non-Catalytic Decomposition of High Concentration*. CFD Research Corporation, 215 Wynn Drive, Huntsville, USA.
- [42] **Goldfarb M., Barth E. J., Gogola M. A., Wehrmeyer J. A.:** *Design and Energetic Characterization of a Liquid-Propellant-Powered Actuator for Self-Powered Robots*. IEEE/ASME Transactions on Mechatronics, vol. 8, no. 2, June 2003.
- [43] **Chih-Kuang K., Guan-Bang Ch., Yei-Chin Ch.:** *Development of a High Test Hydrogen Peroxide (HTP) Micro-Thruster*. Institute of Aeronautics and Astronautics, National Cheng Kung University Tainan, Taiwan.
- [44] **Takahashi K., Ikuta T., Dan Y., Nagayama K., Kishida M.:** *Catalytic Porous Microchannel for Hydrogen Peroxide MEMS Thruster*. Proceedings of the 23<sup>rd</sup> Sensor Symposium, 2006.

**HYDROGEN PEROXIDE HTP CLASS AS A UNIVERSAL MEDIUM  
FOR PROPULSION AND OXIDISER**

***Abstract***

*Nowadays space propulsion technologies are urgent for less toxic, storable and environmentally friendly propellants and oxidizers – to replace nitrogen tetroxide (NTO) and hydrazine in certain applications. Hydrogen peroxide is a very attractive replacement oxidizer and monopropellant as well. The history of its use proves that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> has high specific impulse, is cheap, safe and possesses desirable storage properties. It is commonly misunderstood that hydrogen peroxide cannot be stored for long periods of time. But it can, and It also can be utilized with success as a hypergolic fuel oxidizer combination and in such systems it would be highly desirable for virtually any high energy-density applications such as small but powerful gas generating systems, attitude control motors (hybrid ones for example), or main propulsion systems. These systems would be implemented on platforms ranging from guided bombs to replacement of environmentally unfriendly existing systems to manned space vehicles. Besides, hydrogen peroxide is a currently used as a storable, acceptable propellant which is finding use in various emerging systems, not only in propulsion technologies.*