

ZAPŁON HIPERGOLICZNY STABILIZOWANEGO NADTLENKU WODORU Z WĘGLOWODORAMI PROMOWANYMI KATALITYCZNIE

GRZEGORZ RARATA, PAWEŁ SURMACZ
Instytut Lotnictwa

Streszczenie

W artykule zwrócono uwagę na możliwość wykorzystania stężonych, stabilizowanych roztworów nadtlenu wodoru (H_2O_2) w celu wypracowania jak najprostszej oraz skutecznej metody zapłonu węglowodorów ciekłych. Zastosowanie odpowiednio stężonego, stabilizowanego fosforanami, nadtlenu wodoru jako utleniacza (o stężeniu 85% i powyżej) oraz stałego katalizatora jego rozkładu (np. w postaci jego zawiesiny w paliwie) pozwala na uzyskanie samozapłonu spełniającego cechy tzw. zapłonu hipergolicznego (ang. hypergolic). Rzeczywiste układy hipergolowe (np. dwuskładnikowy układ ciekłego paliwa raketowego oraz utleniacza) ulegają samoczynnemu zapłonowi w chwili, gdy ich składniki ulegną wymieszaniu. Są one jednak dość kłopotliwe w przechowywaniu i transporcie, ale raczej niezawodne w użytkowaniu w silniku raketowym – gdyż nie wymagają dodatkowych systemów zapłonowych. W określonych warunkach stężony nadtlenek wodoru również może stanowić ciekły utleniacz, który posiada jednocześnie cechy hipergolika w stosunku do odpowiednio spreparowanych paliw węglowodorowych. Jedną z metod wykorzystywaną w tym celu może być dodatek katalizatora do paliwa węglowodorowego w postaci jego drobnokrystalicznej soli. Dalsze prace badawcze wymagane są w kierunku określenia różnic w zachowaniu się układu przy zastosowaniu HTP (zamiast silnie stabilizowanego H_2O_2) czy też w warunkach odpowiadających pracy prawdziwego silnika raketowego.

WSTĘP

Po II wojnie światowej, z uwagi na relatywnie niskie koszty wytwarzania oraz oferowaną uniwersalność zastosowania, silnie stężone roztwory czystego nadtlenu wodoru (tzw. klasy HTP–High Test Peroxide) zaczęły odgrywać znaczącą rolę w technice raketowej. Początkowo w większości używane były jako niemal idealne medium do napędu turbin oraz turbopomp – zarówno tych w raketach jak i w torpedach [1, 2]. Od końca lat 50. ubiegłego wieku HTP zaczęto także używać w roli utleniacza w raketach kosmicznych z silnikami na ciekłe materiały pędne (np. brytyjski program kosmiczny – rakiety Black Knight oraz Black Arrow) [3]. Jednakże wraz z nasileniem się zimnej wojny, zaczęto coraz powszechniej stosować coraz silniejsze

utleniacze oraz wydajniejsze jednoskładnikowe materiały pędne, takie jak hydrazyna i jej pochodne [4]. W większości są one zresztą używane do dziś, np. w raketowych silnikach systemu sterowania położeniem (tzw. Reaction Control System) niemal każdego sztucznego satelity Ziemi [5]. Jednakże hydrazyna oraz jej pochodne należą do substancji odznaczających się znaczną korozyjnością, a zwłaszcza toksycznością (posiada m.in. mutagenne oraz rakotwórcze działanie) oraz niestabilnością. Nadtlenek wodoru zaś, także ten klasy HTP, wykazuje względnie niewielką aktywność korozyjną w stosunku do większości metali oraz ich stopów, natomiast w porównaniu do hydrazyny jest praktycznie nietoksyczny. W kontakcie zaś z niektórymi materiałami konstrukcyjnymi HTP odznacza się kompatybilnością 1, czyli w praktyce możliwością nieograniczonego czasu kontaktu bez żadnych widocznych interakcji chemicznych.

Na przestrzeni ostatnich lat można zaobserwować wyraźny, niejako ponowny, wzrost zainteresowania HTP jako uniwersalnym medium napędowym dla techniki raketowej. W większości jest to spowodowane ogólną tendencją poszukiwania tzw. „zielonych materiałów pędnych” („green propellants”), które odznaczałyby się niską toksycznością oraz niewielkim obciążeniem dla środowiska naturalnego [6, 7]. Nadtlenek wodoru HTP niemal idealnie spełnia powyższe cechy. Poza tym HTP w określonych, kontrolowanych warunkach ulega egzotermicznemu rozkładowi, który praktycznie nie podlega żadnym ograniczeniom termodynamicznym. Jakkolwiek szybkość takiego rozkładu może być kontrolowana poprzez zastosowanie odpowiednich katalizatorów (zarówno homo- jak i heterogenicznych). Nadtlenek HTP, zależnie od swojego stężenia, podczas adiabatycznego rozkładu katalitycznego generuje gazowe produkty (H_2O oraz O_2) o temperaturze ponad 950°C (98%). Jeśli HTP wykorzystywany jest jako jednoskładnikowy materiał pędny, wówczas te gorące gazy bezpośrednio wypływają przez dyszę, wytwarzając ciąg. Z chemicznego punktu widzenia, powstający podczas katalitycznego rozkładu tlen (wraz z parą wodną) należy zaliczyć do tzw. tlenu atomowego (tzw. tlen in statu nascendi). Po pewnym czasie atomy rekombinują, i powstają wzbudzone cząsteczki O_2 (tzw. tlen singletowy, $^1\text{O}_2$). Uwalniany w najbardziej początkowej fazie reakcji rozkładu H_2O_2 tlen atomowy jest tym „właściwym” utleniaczem (reakcja 1), który pozwala wykorzystywać HTP jako wydajny utleniacz raketowy.



Powstający w powyższej reakcji tlen atomowy nazywany jest też rodnikiem tlenowym. Jest to atom, który posiada jeden niesparowany elektron (O^\bullet). Konfigurację elektronową rodnika tlenowego można więc zapisać jako: (2, 7). Stężony, np. 90% H_2O_2 , zawiera 42,3% aktywnego tlenu (uwalnianego podczas jego rozkładu) (tabela 1). W najbardziej początkowej chwili rozkładu H_2O_2 (np. przez dodatek MnO_2) mamy rzeczywiście do czynienia z tlenem atomowym, jednakże niemal natychmiast ulega on reakcji rekombinacji do wzbudzonego (singletowego) tlenu, a więc formy cząsteczki tlenu bez niesparowanych elektronów, $^1\text{O}_2$ (o ile oczywiście wcześniej nie wejdzie w reakcję z „utlenianym” substratem – paliwem).

Tab. 1. 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	O_2	H_2O	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

Powyzsza cecha HTP (uwalnianie goracych gazow, w tym aktywnego tlenu), sprawia, ze substancja ta moze byc (i jest) z powodzeniem wykorzystywana jako przyjazny srodowisku (oraz personelowi), wydajny utleniacz rakietowy, nadajacy sie do stosowania w typowej dla silnika rakietowego na ciekle materiały pędne konfiguracji paliwo-utleniacz. Oczywiście koniecznym warunkiem dla takiego układu jest obecność substancji mającej dużą aktywność katalityczną w kierunku rozkładu H_2O_2 (np. obecność złoża katalitycznego). W takim ujęciu układ ten formalnie nie odpowiada typowym parom hipergolicznym (np. H_4N_2 i HNO_3), których zapłon w chwili ich wzajemnego kontaktu jest skutkiem reakcji chemicznej, i nie wymaga stosowania dodatkowych katalizatorów rozkładu któregośkolwiek ze składników. Jednakże pewne konfiguracje pozwalają pominąć aspekt wymaganej obecności katalizatora w postaci złoża katalitycznego wcześniejszego rozkładu HTP. Okazuje się bowiem, że układ złożony z nadtlenu wodoru o stężeniu odpowiadającym HTP, lecz silnie stabilizowanego oraz promowane katalitycznie paliwo węglowodorowe zachowuje się w chwili wzajemnego kontaktu analogicznie do innych, właściwych układów hipergolicznych, podlegając tym samym charakterystycznym zjawiskom, z których najważniejszym jest tzw. opóźnienie zapłonu (samozapłonu). Choć nadtlenek wodoru o takich parametrach nie spełnia wymogów klasy HTP (nie może być stosowany do celów napędowych przy zastosowaniu typowych łóż katalitycznych) to jednak posiada również pewne potencjalnie pozytywne cechy, takie choćby jak jego łatwość użytkowania i przechowywania – ze względu na mniejszą podatność na zanieczyszczenia. Obecność zaś wysokiego poziomu stabilizatorów w postaci fosforanów wydaje się nie mieć większego wpływu na pojawianie się zapłonu w kontakcie z paliwem silnie promowanym katalitycznie.

ZAPŁON HIPERGOLICZNY – TEORIA ORAZ EKSPERYMENT

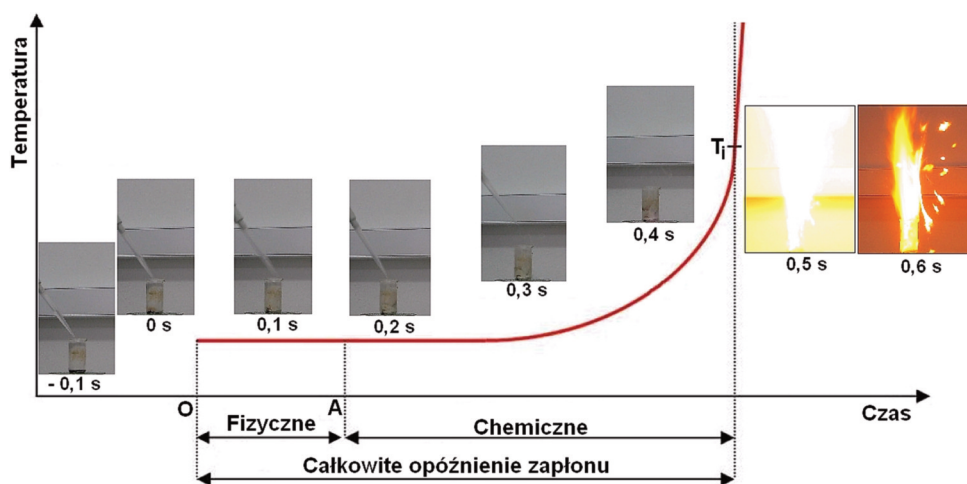
Jedną z cech charakterystycznych spalania (procesu samoistnego utleniania paliwa) jest konieczność jego zapoczątkowania przez zapłon, czyli dostarczenie pewnej porcji progowej energii, takiej, aby płomień mógł swobodnie propagować. Szybkość procesu zależy od bardzo wielu czynników związanych bezpośrednio z rodzajem paliwa oraz utleniacza, formą ich występowania, a także od warunków zewnętrznych – temperatury i ciśnienia.

Zapłon w praktyce technicznej może być zainicjowany na bardzo wiele sposobów, z których najczęstszymi są: zewnętrzny impuls energetyczny, np. iskra, płomień lub drut żarowy oraz samoczynny zapłon gorącej mieszaniny.

Podczas procesu zapłonu przez np. iskry, niewielka objętość mieszaniny palnej zostaje poddana działaniu silnego, zlokalizowanego źródła wysokiej temperatury. Jeśli temperatura jest wystarczająco wysoka, czyli jej źródło posiada odpowiednią energię, wówczas wywołana zostaje reakcja w najbliższej objętości. Zarówno powyższe rodzaje zapłonu, jak i samozapłon występujący w chwili wzajemnego kontaktu dwóch składników układu hipergolicznego paliwo-utleniacz, generalnie podlegają opisowi podanemu przez Semenowa w jego teorii zapłonu termicznego z 1928 roku [8].

Zjawisko opóźnienia zapłonu dla danego układu paliwa z utleniaczem najprościej można zdefiniować jako zaobserwowaną różnicę pomiędzy czasem, w którym paliwo uległo wymieszaniu (kontaktowi) z utleniaczem, a momentem pojawienia się zapłonu (płomienia). Takie całościowe podejście do zagadnienia opóźnienia zapłonu można następnie rozdzielić na opóźnienie fizyczne oraz chemiczne. W takim ujęciu chemicznym opóźnieniem samozapłonu będzie przedział czasowy od momentu zapoczątkowania reakcji chemicznej do chwili inicjacji płomienia (zależny bezpośrednio od wartości potencjału chemicznego danej reakcji). Stąd fizyczne opóźnienie zapłonu będzie różnicą pomiędzy całkowitą zwłoką zapłonu i jego chemicznym aspektem. I jak sama nazwa na to wskazuje, w większości wynika ono z fizycznych cech składników układu utleniacz-paliwo, takich jak lepkość, napięcie powierzchniowe, czy też zdolność wzajemnego mieszania się.

Semenov zauważył, że procesy wymiany ciepła w układzie w chwili zapłonu przebiegają bardzo szybko w porównaniu do strat ciepła oddanych przez cały układ otoczeniu. Na tej podstawie opracował teorię pozwalającą wytłumaczyć zjawisko samozapłonu, w której jako pierwszy zawarł możliwość występowania tzw. reakcji łańcuchowych. Dla procesu zapłonu, w którym występują reakcje łańcuchowe, aktywne cząsteczki, zwane wolnymi rodnikami, pojawiają się względnie bardzo szybko. Ich liczba rośnie błyskawicznie wskutek rozgałęziania się łańcuchów cząsteczkowych. Jest wysoce prawdopodobne, że pojawienie się nawet jednego wolnego rodnika (będącego np. wynikiem termolizy) jest już warunkiem wystarczającym do tego, aby zapoczątkować powstawanie następnych, a w konsekwencji doprowadzić do szeregu reakcji łańcuchowych, czyli indukcji zapłonu. Niewątpliwie proces taki zachodzi w fazie chemicznego opóźnienia samozapłonu w przypadku mieszanin z H_2O_2 (rys. 1).



Rys. 1. Graficzna wizualizacja faz opóźnienia samozapłonu (na podstawie własnych testów ze stężonym, 87% H_2O_2 , oraz katalitycznie promowanym węglowodorem, 1-dodecenenem z $KMnO_4$)

Temperatura strefy reakcji na powyższym schemacie została przedstawiona w funkcji czasu, począwszy od momentu tuż przed wtryskiem utleniacza (H_2O_2). Wziąwszy pod uwagę brak wzajemnej rozpuszczalności utleniacza z paliwem, odcinek OA reprezentuje czas fizycznego wymieszania się obydwu składników (wejścia we wzajemny kontakt), a więc tym samym okres fizycznego opóźnienia. W okresie tym oczywiście nie występuje żaden wzrost temperatury, nie można również zaobserwować jakichkolwiek oznak zachodzenia reakcji chemicznej. Począwszy jednak od chwili oznaczonej jako A na osi czasu, rozpoczyna się egzotermiczna reakcja chemiczna, która powoduje nagły wzrost temperatury reagującej mieszaniny. Widoczną oznaką tego etapu jest pojawianie się par paliwa (węglowodoru). Kiedy temperatura osiągnie wartość temperatury samozapłonu tych par, T_i , następuje pojawienie się płomienia (samozapłon par węglowodoru). W takich bowiem warunkach (temperatura w strefie reakcji przekracza wartość T_i) szybkość reakcji chemicznej wzrasta wykładniczo, zgodnie ze znanym równaniem Arrheniusa.

Główne szlaki przebiegu reakcji prowadzących do zapłonu wielu węglowodorów zostały w dość dokładny sposób wyznaczone [9]. Wynika z nich, że dla niektórych węglowodorów mechanizm reakcji prowadzących do ich samozapłonu polega przede wszystkim na formowaniu się wielu utlenionych związków, takich jak: alkohole, aldehydy lub kwasy organiczne [10]. W warunkach relatywnie niewysokich temperatur w momencie indukcji samozapłonu (rzędu 1000 K), jest niemal pewne, że to właśnie rodniki O stają się odpowiedzialne za rozgałęzianie się łańcuchów reakcji, przez co mechanizm reakcji staje się znacząco odmienny od tego, jaki występuje w przypadku „zwykłego” samozapłonu temperaturowego. Zapłon oraz okres indukcji są kontrolowane interakcją pomiędzy tempem rozgałęziania się reakcji rodnikowych a ich zanikaniem. Jakkolwiek, jeśli zapłon został już zainicjowany, to propagacja płomienia następuje zawsze w wyniku ataku rodnikowego na cząsteczki paliwa (węglowodoru).

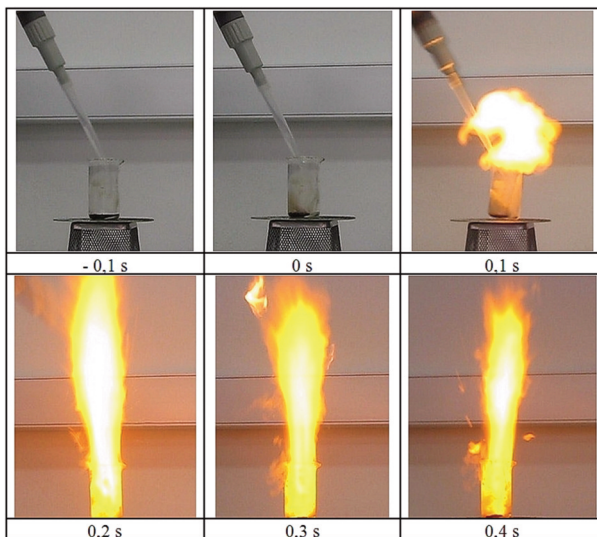
Zmianę szybkości danej reakcji chemicznej od temperatury najwłaściwiej opisuje wspomniana już empiryczna zależność, podana po raz pierwszy przez Arrheniusa. W praktyce jednak pojawia się szereg trudności w wyznaczeniu poszczególnych parametrów dla obliczenia takiego równania dla odpowiedniej reakcji, odpowiedzialnej za samozapłon danego układu paliwo-utleniacz. Nie istnieje bowiem dokładny wyznacznik momentu przejścia procesu fizycznej dyfuzji cieczy, zachodzącej przecież w czasie wtrysku nadtlenu wodoru do ciekłego węglowodoru, w reakcję chemiczną w tejże fazie ciekłej. Dla przykładu, w przeprowadzonych przez autora testach, jako początek fazy chemicznego opóźnienia samozapłonu, przyjęto moment, w którym zaczynają pojawiać się wyraźnie widoczne pary nad cieczą (rys. 2). Jakkolwiek, autor zdaje sobie sprawę, że tak przyjęte kryterium początku chemicznej fazy opóźnienia samozapłonu (na podstawie wizualnej obserwacji) jest dość subiektywne. Dlatego też wydaje się, że istnieje potrzeba wypracowania bardziej wiarygodnych kryteriów (testów) dla tego typu oznaczeń.



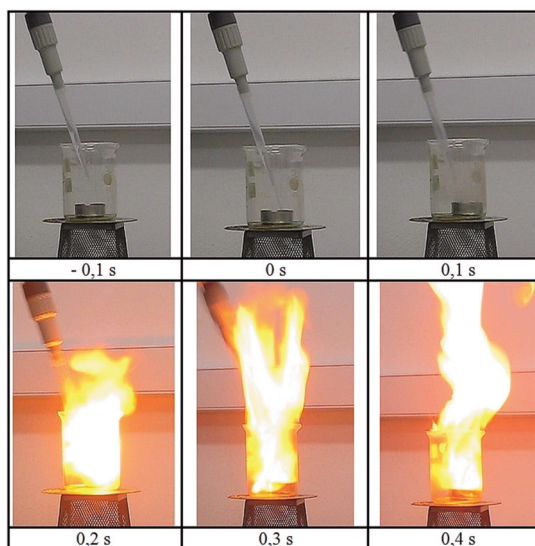
Rys. 2. Wizualizacja poszczególnych etapów procesu samozapłonu terpentyny (0,5 ml) wzbogaconej dodatkiem katalizatora (KMnO_4), wywołanego przez wtrysk 88% H_2O_2 (2 ml) (autorzy)

PRACE DOŚWIADCZALNE

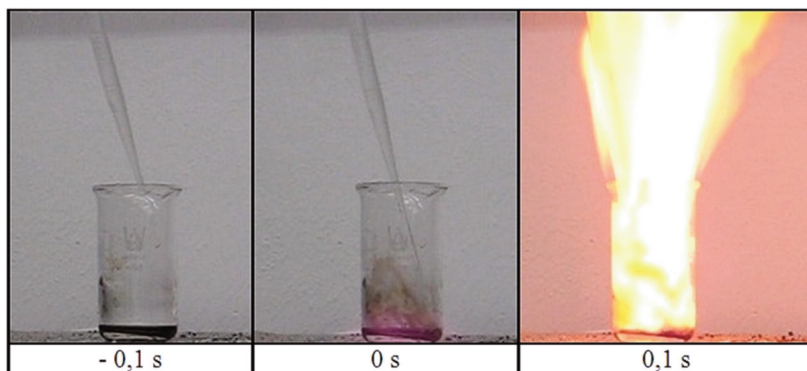
Przeprowadzono wstępne testy nad zjawiskiem opóźnienia samozapłonu wybranych węglowodorów, promowanych dodatkiem kilkudziesięciu miligramów katalizatora w postaci sproszkowanej soli manganu (KMnO_4). Dozowanie stężonego, silnie stabilizowanego (ponad 500 ppm fosforanów), nadtlenu wodoru przeprowadzono za pomocą pipety automatycznej. Były więc to typowe, jakościowe testy kroplowe samozapłonu substancji chemicznych (tzw. drop-on-drop ignition tests). W przebadanej grupie węglowodorów zaobserwowano znaczny rozrzut wielkości całkowitego czasu opóźnienia samozapłonu (od poniżej 0,1 s dla długołańcuchowych n-alkanów do ponad 1 s dla mieszaniny terpenów). W przypadkach, w których całkowity czas opóźnienia zapłonu był wystarczająco długi, można stwierdzić, że fizyczna faza opóźnienia zapłonu trwa o rząd wielkości krócej, aniżeli faza chemiczna (rys. 2). Dla porównania poniżej przedstawiono wyniki testów z kolejnymi węglowodorami, w postaci serii fotografii, na których przedstawiono fazy opóźnienia samozapłonu w odstępach czasowych 0,1 s (rys. 3, 4, 5). Wszystkie testy przeprowadzono w warunkach otoczenia, a więc zbliżonych do normalnych.



Rys. 3. Wizualizacja poszczególnych etapów procesu samozapłonu n-undekanu (0,5 ml z dodatkiem katalizatora, KMnO_4), wywołanego przez wtrysk 87% H_2O_2 (2 ml) (autorzy)



Rys. 4. Wizualizacja poszczególnych etapów procesu samozapłonu n-undekanu (0,5 ml z dodatkiem katalizatora, KMnO_4), wywołanego przez wtrysk 88% H_2O_2 (2 ml) (autorzy)



Rys. 5. Wizualizacja poszczególnych etapów procesu samozapłonu *n*-dodekanu (0,5 ml z dodatkiem katalizatora, $KMnO_4$), wywołanego przez wtrysk 87% H_2O_2 (2 ml) (autorzy)

PODSUMOWANIE

Wstępne, proste testy badawcze z użyciem stężonych, stabilizowanych roztworów nadtlenu wodoru oraz paliw węglowodorowych silnie promowanych dodatkiem soli o działaniu katalitycznym, wykazały, że możliwe jest uzyskanie quasi-hipergolicznego zapłonu takiego układu. Ponadto, testy takie pozwalają w prosty oraz skuteczny sposób wyselekcjonować węglowodory, które można poddać dalszym, bardziej szczegółowym badaniom, w kierunku znalezienia odpowiednich kandydatów, które spełniałyby kryteria układu hipergolicznego ze stężonym, stabilizowanym H_2O_2 . Niewątpliwie znaczącym czynnikiem dla takich układów, oprócz oczywiście warunków otoczenia oraz rodzaju węglowodoru (jego natury chemicznej), będzie samo stężenie H_2O_2 , które powinno być jak najwyższe (dla uzyskania jak najniższej wartości czasu opóźnienia samozapłonu).

Dlatego też przyszłe prace eksperymentalne, zdaniem autora, powinny skupić się na przeprowadzeniu testów w układach badawczych, które symulowałyby warunki zbliżone do tych, jakie występują w niewielkich silnikach rakietowych na ciekły materiał pędny. Pozwoliłyby one m.in. ustalić pewną minimalną wartość stężenia nadtlenu wodoru oraz poziom i rodzaj dodatku katalizatora w paliwie, tak aby zapłon odpowiadał swoimi parametrami (a zwłaszcza czasem opóźnienia) typowym układom hipergolicznym.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. R. Stokes, "Hydrogen Peroxide for Power and Propulsion", Science Museum London, 1998.
- [2] E. Wernimont, M. Ventura, G. Garboden, P. Mullens, "Past and Present Use of Rocket Grade Hydrogen Peroxide", General Kinetics, LLC Aliso Viejo, CA 92656.
- [3] N. C. Hill, "Black Arrow". A Vertical Empire: The History of the UK Rocket and Space Programme, 1950-1971, London: Imperial College Press., 2006.
- [4] M. Ventura, G. Garboden, "A Brief History of Concentrated Hydrogen Peroxide Uses", General Kinetics, LLC Aliso Viejo, AIAA-99-2739.
- [5] G. P. Sutton, O. Biblarz, "Rocket Propulsion Elements", 7th Edition, Canada, 2001.

- [6] A. Pasini, L. Torre, L. Romeo, A. Cervone, L. d'Agostino, J. Propuls. Power 24, 507-515, 2008.
- [7] A. Russo Sorge, M. Turco, G. Pilone, G. Bagnasco, J. Propuls. Power 20, 1069-1075, 2004.
- [8] A. E. Shilov, N. N. Semenov and the chemistry of the 20th century (to 100th anniversary of his birth), Pure & Applied Chemistry, vol. 69, No. 4, pp. 857-863, 1997.
- [9] V. N. Kondrat'ev, Gas-Phase Reactions: Kinetics and Mechanisms, Springer-Verlag, 1980.
- [10] N. M. Emanuel, Journal of Physics and Chemistry, USSR, vol. 19, 1945.

GRZEGORZ RARATA, PAWEŁ SURMACZ

THE HYPERGOLIC IGNITION OF STABILIZED HYDROGEN PEROXIDE AND CATALYTICALLY PROMOTED HYDROCARBONS

Summary

The paper presents a simple and effective approach towards receiving the hypergolic ignition of a potential environmentally friendly liquid propellant consisting of stabilized hydrogen peroxide as a oxidizer (with a concentration of 85% or higher) and hydrocarbon fuels for use in rocket engines. Simple tests conducted up to now prove positive effect of relatively small amount of metal salt catalyst in fuels for elicitation of the hypergolic ignition. Such bipropellant formulation may be utilized in a real rocket engine environment – for instance in a pressure-fed liquid propellant rocket engine. However, to establish such technology more tests are needed to perform to find what kind of effects exerts the amount of catalyst and the initial temperature of the fuel on the ignition delay of such hypergolic bipropellants. An experimental program aimed at determining the effects of initial ambient pressure, initial ambient gas properties, and hydrogen peroxide concentration on ignition delay. Results show that ignition delay can be reduced by increasing the hydrogen peroxide concentration. The applicability of traditional vaporization and ignition theories to the ignition of a catalytically promoted fuel with rocket grade hydrogen peroxide are shortly discussed as well. However, the paper emphasizes that there are also many other important issues that must be taken into account, such as the level of stabilizers in the H₂O₂ or the difference between the ignition delay times from open cup tests and those from rocket engine static firings. Keywords: Hypergolic ignition; Hydrogen peroxide; Hydrocarbons; Liquid propellant; Rocket engine