

بررسی عوامل موثر بر ماندگاری سوخت دی متیل هیدرازین نامتقارن

محمود گرجی*

دانشگاه صنعتی مالک اشتر

*Email: gorji@mut.ac.ir

(تاریخ وصول: ۹۰/۱۱/۸، تاریخ پذیرش: ۹۱/۲/۸)

چکیده

یکی از مشکلات سوخت‌های مایع نگهداری طولانی مدت آن‌ها است، زیرا این سوخت‌ها نیز همانند سایر مواد شیمیایی به علت تمایل به انجام واکنش‌های مخرب، پس از گذشت مدت زمانی ویژگی‌های خود را از دست می‌دهند. این تغییر خصوصیات سوخت، بر خواص شیمی فیزیکی و در نتیجه عملکرد احتراقی آن تأثیرگذار است. این موضوع در انبارداری طولانی مدت سوخت، حائز اهمیت است. به همین دلیل لازم است تا عوامل موثر بر ماندگاری و انبارداری هر سوخت تعیین شود و با کنترل و یا کاهش این عوامل، زمان ماندگاری سوخت افزایش یابد. از سوخت‌های مهم مورد استفاده در موشک‌ها، سوخت دی متیل هیدرازین نامتقارن می‌باشد. مطالعات نشان می‌دهد که اکسیژن، دما و جنس مخزن نگهداری سوخت، از جمله عوامل موثر بر ماندگاری آن می‌باشند. با توجه به شرایط انبارداری، اکسیژن مهم‌ترین عامل موثر بر ماندگاری این سوخت می‌باشد. به همین دلیل تأثیر اکسیژن بر ماندگاری این سوخت به صورت تجربی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که ماندگاری این سوخت به شدت تابع اکسیژن است. محصولات عمده واکنش اکسیداسیون، شامل فرمالدئید دی متیل هیدرازون، دی متیل آمین، آمونیاک و آب می‌باشد. با فرض واکنش‌های مرتبه صفر و مرتبه اول برای اکسیداسیون این سوخت، ثوابت سرعت واکنش‌های مذکور در دمای انبارداری (۲۵ درجه سانتی‌گراد) به ترتیب $0.11 \text{ mol.lit}^{-1}.\text{min}^{-1}$ و 0.23 min^{-1} به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: ماندگاری، دی متیل هیدرازین نامتقارن، اکسیژن، واکنش اکسیداسیون.

۱- مقدمه

دیگر است و این ضعف بسیار بزرگ هیدرازین است که امکان استفاده از آن را در شرایط جوی سرد مشکل می‌کند (سوخت هیدرازین در ارتفاع ۲۸۸۰ متری یخ می‌زند). برای پایین آوردن نقطه انجماد هیدرازین، مواد افزودنی به آن می‌افزایند تا بتواند به عنوان سوخت موشک در شرایط معمولی استفاده شود. با این حال مشاهده می‌شود که چنین افزودنی‌هایی ضربه ویژه سوخت را پایین آورده و در نتیجه

از میان خانواده هیدرازین، سه ترکیب هیدرازین، مونو متیل هیدرازین و دی متیل هیدرازین نامتقارن به عنوان سوخت‌های خالص در موشک‌های سوخت مایع استفاده می‌شوند. در این سه ترکیب، هیدرازین بیشترین میزان ضربه ویژه^۲ و دانسیته را دارد زیرا در ساختمان آن کربن وجود ندارد و وجود کربن میزان ضربه ویژه را پایین می‌آورد. از طرفی نقطه انجماد این ترکیب بالاتر از دو ترکیب

پیشراهنای مایع نیز همانند سایر مواد شیمیایی تاریخ انقضاء دارند که تعیین دقیق این تاریخ بسیار حائز اهمیت است. تاریخ انقضاء معیاری از تمایل سوخت به انجام واکنش‌های مخرب است که می‌تواند بر خواص سوخت و در نتیجه عملکرد احتراقی آن تاثیر بگذارد. این موضوع به علت نیاز به انبار داری طولانی مدت سوخت حائز اهمیت است. در چنین شرایطی برای هر سوخت مایع یک محدوده زمانی تعریف می‌شود که در طول این مدت خواص احتراقی سوخت بدون تغییر بماند. این مدت را اصطلاحاً "دوره ماندگاری" می‌نامند. در این تحقیق مدت زمانی که طول می‌کشد تا سوخت دی متیل هیدرازین نامتقارن مشخصات مورد نظر خود را طبق استاندارد حفظ کند، برای تعیین زمان ماندگاری به کار می‌رود. جدول (۲) مشخصات محصول دی متیل هیدرازین نامتقارن طبق استاندارد نظامی را نمایش می‌دهد [۲].

بازده موتور کاهش می‌یابد. از این رو، هیدرازین به ندرت به صورت خالص در موشک‌های سوخت مایع استفاده می‌شود. خواص مونو متیل هیدرازین بین هیدرازین و دی متیل هیدرازین نامتقارن است. دانسیته مونو متیل هیدرازین بیشتر از دی متیل هیدرازین نامتقارن است و میزان ضربه ویژه حاصل از واکنش مونو متیل هیدرازین با اکثر اکسید کننده‌ها کمی بیشتر از دی متیل هیدرازین است. با این حال میزان سمیت مونو متیل هیدرازین بیشتر از دی متیل هیدرازین نامتقارن است. همچنین نقطه انجماد مونو متیل هیدرازین بالاتر از دی متیل هیدرازین نامتقارن است. لذا به دلیل سمیت کمتر دی متیل هیدرازین نامتقارن و نیز قیمت پایین‌تر آن نسبت به مونو متیل هیدرازین، مصرف دی متیل هیدرازین نامتقارن از مونو متیل هیدرازین متداول‌تر است. جدول (۱) مقایسه برخی خواص این سه ترکیب هیدرازینی را نشان می‌دهد [۱]. مشاهده می‌شود که اختلاف بین این سه نوع هیدرازین مربوط به حضور گروه‌های متیلی است.

جدول ۱- خواص سه نوع سوخت هیدرازینی متداول [۱].

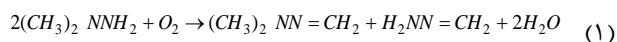
خاصیت فیزیکی	هیدرازین	مونو متیل هیدرازین	دی متیل هیدرازین نامتقارن
دانسیته در 25°C (g/cc)	۱/۰۰۴	۰/۸۷۴	۰/۷۹۱
نقطه انجماد ($^{\circ}\text{C}$)	۱/۵۳	-۵۲/۴	-۵۸
نقطه جوش در 760mmHg ($^{\circ}\text{C}$)	۱۱۳/۵	۸۷/۵	۶۳/۹
ویسکوزیته در 25°C (Cp)	۰/۹	۰/۸۵۵	۰/۵۶
ضربه ویژه با اکسیدایزر N_2O_4 (sec)	۲۹۲	۲۸۸	۲۸۵
ضربه ویژه با اکسیدایزر اسید نیتریک دود کننده (sec)	۲۷۹	۲۷۴	۲۷۲
ضربه ویژه با اکسیدایزر فلوتور (sec)	۳۶۵	۳۵۰	۳۴۸

جدول ۲- مشخصات محصول دی متیل هیدرازین نامتقارن طبق استاندارد نظامی [۲].

اجزاء یا خواص	خواص
دی متیل هیدرازین نامتقارن	حداقل ۹۸٪ (وزنی)
آمین‌ها	حداکثر ۱/۵٪ (وزنی)
آب	حداکثر ۰/۳٪ (وزنی)
نیتروزو دی متیل آمین	حداکثر ۰/۰۱٪ (وزنی)
کلرید	حداکثر ۰/۰۰۳٪ (وزنی)
دانسیته (mg/L) در 15°C	۰/۷۹۷ - ۰/۷۹۵
ذرات معلق (mg/L)	حداکثر ۱۰

شده است. هر چند که محصولات واکنش اکسیداسیون دی متیل هیدرازین خالص نیز، مانند محصولات اکسیداسیون آن در حلال‌ها می‌باشد. ماچر و همکارش [۳] اکسیداسیون دی متیل هیدرازین نامتقارن با اکسیژن مولکولی را در حلال‌های دی اتیل اتر و سیکلو هگزان و در دمای ۲۰، ۲۵ و ۳۰ سانتی‌گراد مطالعه کردند. محصول اصلی واکنش تحت شرایط ذکر شده، فرمالدئید دی متیل هیدرازون بود. آب، ۱ و ۴-تترامتیل-۲-تترازن^۱، نیتروژن^۱، متان، آمونیاک، فرمالدئید متیل هیدرازون^۲، ۱ و ۴-تترا متیل تترازن^۳ و ۴-دی متیل تترازین^۴ و نیتروزو دی متیل آمین^۵ نیز به عنوان محصولات مشخص شدند. چهارده محصول دیگر نیز توسط آنالیز کروماتوگرافی گازی و طیف سنجی جرمی تشخیص داده شد. مکانیسم تشکیل محصولات مختلف نیز پیشنهاد شد [۳]. آن‌ها فرض کردند که سرعت واکنش فاز مایع دی متیل هیدرازین نامتقارن با اکسیژن مولکولی نسبت به دی متیل هیدرازین نامتقارن، مرتبه اول باشد. سپس با رسم نمودار لگاریتم غلظت برحسب زمان، ثوابت سرعت واکنش را در دماهای ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد محاسبه کردند. با در نظر گرفتن رابطه آرنیوس برای ثابت سرعت و رسم نمودار لگاریتم ثابت سرعت بر حسب $1/T$ ، انرژی فعال‌سازی واکنش برای هر دو حلال حدوداً 100 kJ/mol محاسبه شد. ثوابت سرعت واکنش اکسیداسیون درحلال‌های دی اتیل اتر و سیکلو هگزان در دمای ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد، به ترتیب معادل $1/4 \times 10^{-6}$ ، $3/8 \times 10^{-6}$ ، 7×10^{-6} و $1/8 \times 10^{-6}$ ، $2/2 \times 10^{-6}$ و $6/4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ گزارش شده است [۳].

اکسیداسیون خود به خود مایع دی متیل هیدرازین نامتقارن با اکسیژن محلول در سوخت (بدون حباب دهی اکسیژن)، موجب تشکیل فرمالدئید دی متیل هیدرازون و فرمالدئید هیدرازون می‌شود [۴ و ۵]:



این واکنش کلی از طریق تشکیل یک ترکیب واسطه دی متیل هیدرازین $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ = \text{N}^-$ پیش می‌رود. محصولات گازی در این واکنش وجود نداشتند. مرتبه واکنش نسبت به هر دو واکنشگر از مرتبه اول است. ثابت واکنش تابع فعالیت یون OH^- می‌باشد. در pH معادل ۱۲/۸۹ و محدوده دمایی ۲۸۸ تا ۳۰۸ کلوین، تابعیت سرعت واکنش به دما توسط رابطه آرنیوس بیان می‌شود:

$$k = 4.42 \times 10^7 \exp\left[\frac{-58.9}{RT}\right] \quad (2)$$

در نگهداری دی متیل هیدرازین نامتقارن باید توجه داشت که تماس این ماده با مواد متخلخل مثل چوب یا پارچه در معرض هوا یا عوامل اکسید کننده نظیر پرکلرات‌ها و یا نیترات‌ها موجب آتش سوزی می‌شود. این ماده همچنین با فلزاتی مثل مس، برنج، آهن، جیوه، اسید نیتریک دود کننده و پراکسید هیدروژن سازگار نیست. هر چند در منابع مطلبی در مورد تاثیر نور خورشید بر ماندگاری سوخت مشاهده نشد، ولی شواهد تجربی نشان می‌دهد که سوخت‌های قرار گرفته در فضای باز طول عمر کمتری نسبت به سوخت‌های قرار گرفته در انبار دارند. مطالعات نشان می‌دهد که مهم‌ترین عوامل موثر بر تخریب سوخت در شرایط انبارداری شامل اکسیژن، دما و فلزات (جنس ظرف) می‌باشند. از طرفی وجود نمک‌های معدنی نیز در ماندگاری سوخت موثرند که به دلیل عدم وجود این نمک‌ها در سوخت تولیدی، اهمیتی در ماندگاری انبار ندارند. در نتیجه به علت شرایط انبارداری سوخت، ماندگاری در شرایط انبارداری تابع جنس ظرف نگهداری، دمای شرایط انبارداری، و گاز موجود روی سوخت در ظرف می‌باشد. به همین دلیل اثر اکسیژن (به علت موجود بودن در هوا و در نتیجه در ظرف نگهداری سوخت)، دما و جنس ظرف با ذکر مراجع در ادامه به تفصیل بیان می‌شوند.

هدف از این تحقیق بررسی عوامل موثر و چگونگی تأثیر این عوامل بر روی ماندگاری سوخت‌های هیدرازینی و به خصوص دی متیل هیدرازین نامتقارن در شرایط انبار داری می‌باشد. برای این منظور عوامل موثر بر ماندگاری این سوخت‌ها ذکر می‌شوند و نحوه تأثیر این عوامل، داده‌های تجربی و سایر داده‌های موجود در این زمینه به تفصیل بیان می‌شود. سپس تأثیر اکسیژن بر دی متیل هیدرازین نامتقارن و محصولات تولیدی این واکنش بر حسب زمان و سرعت واکنش مربوطه در دمای محیط، به صورت تجربی بررسی می‌شود.

۲- عوامل موثر بر ماندگاری سوخت دی متیل هیدرازین نامتقارن

همان‌طور که بیان شد، مهم‌ترین عوامل موثر بر ماندگاری سوخت در شرایط انبارداری شامل اکسیژن، دما و جنس ظرف می‌باشند که در این قسمت به تفصیل بیان می‌شوند.

۲-۱- اکسیژن

در مورد اکسیداسیون فاز مایع دی متیل هیدرازین خالص، در منابع مطلبی ذکر نشده و فقط اکسیداسیون آن در بعضی حلال‌ها بررسی

1-1,4,4-Tetramethy-2-tetrazene
2-Formaldehyd dimethylhydrazone
3-Tetramethyl-2-tetrazone
4-4-Dimethyltetrazine
5-Nitrosodimethylhydrazine

کاملاً تجزیه می‌شود، ادامه می‌یابد. محصولات اصلی شامل اسید سیانیدریک، نیتروژن و آمونیاک هستند [۸]. تجزیه حرارتی دی متیل هیدرازین نسبت به هیدرازین و مونو متیل هیدرازین پیچیده‌تر است. یکی از این پیچیدگی‌ها، تشکیل دوده می‌باشد. کوردز تجزیه حرارتی دی متیل هیدرازین را در محدوده دمایی ۳۵۰ تا ۴۵۰ سانتی‌گراد، در شرایط دما ثابت و در یک راکتور لوله‌ای از جنس پیرکس، مطالعه کرد. وی ثابت سرعت درجه اول را به صورت زیر بیان کرد [۹]:

$$k = 10^{7.8} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

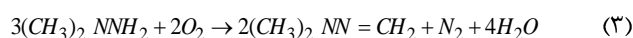
که در آن $E=28/68$ kcal/mol می‌باشد. محصولات این تجزیه حرارتی عمدتاً شامل متان، نیتروژن و مقادیر کمی هیدروژن و مقدار ناچیزی آمونیاک، دی متیل آمین، اتان، پروپان و متیلن متیل آمین بود و هیچ نوع سیانیدی در بین این محصولات مشاهده نشد. او نتیجه گیری کرد که تجزیه حرارتی در فاز گاز اتفاق می‌افتد، زیرا این تجزیه هیچ وابستگی قابل توجهی به سطح ویژه (سطح به حجم) راکتور نشان نداد. ثوابت سرعت مشاهده شده در تجزیه حرارتی در دماهای $632/2$ تا 726 کلوین، معادل $6/14 \times 10^{-4}$ تا $1/56 \times 10^{-1} s^{-1}$ گزارش شده است [۹].

گری دریافت که دی‌متیل هیدرازین در دمای ۴۰۰ تا ۵۰۰ سانتی‌گراد سریعاً تجزیه می‌شود. او زمان نیمه عمر دی‌متیل هیدرازین را در دمای ۴۲۰ و ۴۶۰ سانتی‌گراد، به ترتیب ۲/۵ و ۱/۵ دقیقه گزارش کرد. فیشر پیرولیز دی‌متیل هیدرازین را بررسی کرد و با اندازه گیری پتانسیل یونیزاسیون، حضور رادیکال " $(CH_3)_2N$ " را در دمای ۸۰۰ سانتی‌گراد گزارش کرد. ابرستین پیرولیز دی متیل هیدرازین را در دمای ۶۴۰ سانتی‌گراد بررسی کرد. محصولات اصلی واکنش شامل هیدروژن، آمونیاک، متان و اسید سیانیدریک بود [۸].

۲-۳- جنس ظرف (فلزات)

در خانواده سوخت‌های هیدرازینی، هیدرازین به عنوان سوخت تک پیشران به کار می‌رود که روی بستر ثابت کاتالیستی واکنش می‌دهد. این سوخت به علت فعالیت بالاتر نسبت به مونو متیل هیدرازین و دی متیل هیدرازین نامتقارن، در مجاورت کاتالیست‌های فلزی واکنش می‌دهد. فعالیت دی متیل هیدرازین نامتقارن کمتر از هیدرازین می‌باشد ولی حضور فلزات در تسریع واکنش‌های تخریب سوخت بی تاثیر نیست. فلزات به دو صورت یون‌های فلزی محلول در سوخت (اثر کاتالیستی همگن) و بستر فلزی جامد مجاور با سوخت (اثر کاتالیستی ناهمگن) می‌توانند فرآیند اکسیداسیون هیدرازین‌ها را تسریع نمایند. بررسی‌های انجام شده توسط محققین بر تاثیر فلزات بر ماندگاری دی

که در آن $E=58/9$ kcal/mol و ثابت سرعت واکنش بر حسب لیتر بر مول ثانیه می‌باشد. اکسیداسیون مایع دی متیل هیدرازین با حباب دهی اکسیژن (بدون حلال)، شامل محصولات نیتروژن، متان، فرمالدئید دی متیل هیدرازون، دی متیل نیتروزایلن^۱ و تترامتیل ۲- تترازن می‌باشد که مشابه محصولات تولید شده در حالت اکسیداسیون با حلال می‌باشد [۵]. به نظر می‌رسد مکانیسم اکسیداسیون خود به خود هیدرازین‌ها در فاز بخار تا حدودی با مکانیسم‌های مشاهده شده در محلول‌های آبی متفاوت باشد، گرچه محصولات نهایی اغلب یکسان هستند. معمولاً مشکل است که بین اکسیداسیون فاز مایع و گاز تفاوت قائل شد زیرا در حالت گاز سیستم به ندرت کاملاً خشک می‌باشد و لایه‌های میعان شده روی سطوح، ممکن است ترکیب درصد‌های یکسانی با اکسیداسیون خود به خود فاز مایع داشته باشد. بر اساس گزارش محققان، واکنش اکسیداسیون خود به خود دی متیل هیدرازین نسبت به دی متیل هیدرازین و اکسیژن به ترتیب از مرتبه یک و صفر می‌باشد. فرض شده است که این واکنش موجب تشکیل فرمالدئید دی متیل هیدرازون، نیتروژن و آب به عنوان محصولات اصلی شود [۶ و ۷]:



محصولات آمونیاک، دی متیل آمین، نیتروزو دی متیل آمین، دیازو متان^۲، اکسید نیتروژن، متان، دی اکسید کربن و فرمالدئید نیز به مقدار کم تولید می‌شوند.

۲-۲- دما

واضح است که افزایش دما باعث افزایش ثابت سرعت و در نتیجه سرعت واکنش می‌شود. تابعیت ثابت سرعت واکنش با دما توسط رابطه آرنیوس به صورت زیر بیان می‌شود:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

که در آن k ثابت سرعت واکنش، k_0 مقداری ثابت، E_a انرژی فعال سازی واکنش و T دما بر حسب کلوین می‌باشد. تاثیر دما بر ماندگاری سوخت در شرایط محیطی، توسط واکنش‌های با سرعت نسبتاً پایین انجام می‌شود که در آن ترکیب درصد و خواص مولکولی سوخت تغییر پیدا می‌کنند. این تاثیر در دماهای بالا، با واکنش‌های نسبتاً سریع تخریب حرارتی نمایانگر می‌شود. طبق گزارش مارتینگون و همکارانش، تجزیه حرارتی دی متیل هیدرازین در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۳۰۰ سانتی‌گراد شروع می‌شود و تا دمای ۸۰۰ سانتی‌گراد که

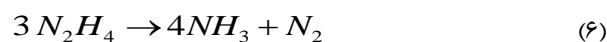
1-Dimethyl nitroxylene
2-Diazomethane

متیل هیدرازین نامتقارن در زیر بیان شده است. لوسین بر هم کنش تجزیه حرارتی فاز مایع و فاز گاز هیدرازین را بررسی کرد [۱۰]. برای این منظور، لوله‌های پیرکس با قطر ۳ تا ۷ میلی‌متر را در آزمایش‌ها خود به کار برد. وی مقدار وزن شده‌ای از مایع هیدرازین را روی یک قاب جیوه قرار داد، تا از ایجاد حباب‌های گاز جلوگیری کند. جابه‌جایی ستون جیوه به صورت تابعی از زمان، دما، افزودنی، و فشار اندازه‌گیری شد. چون حجم اولیه اشغال شده توسط گاز صفر بود، حجم بخار ایجاد شده، ناشی از تجزیه مایع هیدرازین بود. پس از ایجاد فضای بخار، تجزیه در هر دو فاز انجام می‌شد. پس از گذشت یک مدت زمان، سرعت تجزیه ثابت باقی ماند، در حالی که سطح در تماس با فاز بخار به صورت پیوسته تغییر پیدا می‌کرد. سرعت تجزیه مستقل از قطر لوله بود. لوله‌ها می‌توانستند در یک محفظه تحت فشار قرار گیرند، تا فشار بخار هیدرازین را جبران کنند. سرعت تجزیه در محدوده دمایی ۱۷۵ تا ۲۵۰ سانتی‌گراد، از 10^{-4} تا ۱ درصد در ساعت افزایش یافت. با رسم نمودار آرنیوس با داده‌های موجود، انرژی فعال‌سازی $304/2 \text{ kJ/mol}$ به دست آمد. این مقدار نسبت به سایر مقادیر به دست آمده برای فاز بخار، به صورت قابل ملاحظه‌ای بزرگ‌تر بود. این اختلاف به احتمال زیاد مربوط به مکانیسم‌های مختلف تجزیه فازهای مایع و بخار بود. تولید حباب کوچک گاز در شرایط این آزمایش‌ها، به صورت شرایط شبه خود کاتالیزوری عمل می‌کرد. تجزیه فاز بخار نیز سریع‌تر از فاز مایع انجام می‌شد. این پدیده با تأثیر فشار روی تجزیه هیدرازین بیان شد. به طوری که با افزایش فشار از $20/7$ به $29/6 \text{ bar}$ در دمای ۲۲۲ سانتی‌گراد، سرعت تجزیه هیدرازین از $1/8$ به $0/04$ درصد در ساعت کاهش یافت. با افزایش فشار، زمان محلول ماندن گازهای حاصل از تجزیه افزایش می‌یافت و تشکیل حباب به تأخیر می‌افتاد. افزایش آمونیاک نیز باعث کند شدن تجزیه هیدرازین می‌شد. در دمای ۲۲۲ سانتی‌گراد و فشار $7/20 \text{ bar}$ ، سرعت تجزیه هیدرازین با افزایش $2/5$ درصد آمونیاک، از $1/8$ به $0/4$ درصد در ساعت کاهش یافت. وی ذکر کرد که نسبت نیتروژن به هیدروژن تابع زمان واکنش، فشار و غلظت آمونیاک بود و با تمام این متغیرها نسبت عکس داشت. با توجه به استوکیومتری تجزیه فاز مایع هیدرازین، واکنش تجزیه عمدتاً توسط واکنش زیر انجام می‌شد:

متیل هیدرازین صحتی نشده است. او بیان کرد که تجزیه هیدرازین توسط بسیاری از فلزات کاتالیز می‌شود و اثر کاتالیزوری جیوه روی هیدرازین قابل صرفه نظر کردن نیست [۱۰]. بنت و همکارانش در محدوده دمایی ۳۴۳ تا ۳۶۳ کلوین، سرعت‌های آزاد شدن گاز در سوخت را اندازه‌گیری کردند [۱۱]. سپس با رسم نمودار آرنیوس، انرژی فعال‌سازی را در شیشه، آلومینیوم و فولاد ضد زنگ، به ترتیب $63/3$ ، $61/1$ ، و $50/6 \text{ kJ/mol}$ به دست آوردند. طبق اظهار نظر یکی از محققان، بیان این مطلب که هیدرازین مایع در دماهای کمتر از 300 درجه سانتی‌گراد نسبتاً پایدار است، صحیح نیست [۱۲]. در منبع مورد استفاده وی در این اظهار نظر، اشاره شده است که هیدرازین بدون آب در دماهای بالاتر از 300 سانتی‌گراد، در غیاب اکسیژن و با گرمایش تجزیه می‌شود [۱۳].

حد بالای دما برای قابلیت ذخیره سازی تا حد زیادی به جنس ظرف، اندازه مخزن و نسبت سطح به حجم بستگی دارد. بر اساس تست‌های ذخیره سازی ۱۰ ساله در تجهیزات تمام شیشه‌ای توسط محققین دیگر، سرعت تجزیه هیدرازین در دمای 316 کلوین و در غیاب سطح فلزی و آلودگی‌های کاتالیزتی، معادل $0/015$ درصد در سال می‌باشد [۱۴]. در حضور خنثی‌ترین نمونه‌های فلزی، سرعت تجزیه به $0/15$ درصد در سال افزایش یافت. در تست مشابه، تجزیه مونو متیل هیدرازین فقط $0/2$ تا $0/1$ درصد در سال بود. سرعت آزاد شدن گاز در یک ظرف شیشه‌ای حاوی سوخت هیدرازین توسط محققان دیگر، در 294 تا 305 کلوین کمی بیشتر از $3/67 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{g}\cdot\text{sec}$ گزارش شد [۱۵].

سرعت آزاد شدن گاز برای مونو متیل هیدرازین و دی متیل هیدرازین نامتقارن در همین مرتبه بود. با رسم نمودار لگاریتم سرعت آزاد شدن گاز بر حسب عکس دما برای سوخت هیدرازین، شیب منحنی در دمای 300 کلوین ناگهان تغییر پیدا کرد و در دماهای بالاتر شیب بیشتری نشان داد. تست‌هایی که توسط آکسورسی [۱۶] در ظروف شیشه‌ای آب بندی شده انجام شده بود، بعدها با نسبت‌های سطح به حجم کمتر ظرف، در مرکز تحقیقات استنفرد تکرار شد [۱۷]. گرچه آزمایش‌ها وی نشان داد که سطح شیشه اثر تسریع‌کنندگی کمی روی تجزیه هیدرازین با درجه بندی نظامی دارد و یا بی اثر است، ولی تجربیات مرکز تحقیقات استنفرد با فقط 6 درصد سطح، سرعت تجزیه 10% داشت. در 448 کلوین و پس از 572 ساعت، $2/55$ درصد هیدرازین تجزیه شد. محصولات تجزیه شامل $78/8$ درصد آمونیاک، $17/8$ درصد نیتروژن، و $3/4$ درصد هیدروژن بود. سرعت متوسط تجزیه نیز $4/5 \times 10^{-3}$ درصد در ساعت بود.



وی مقادیر کمی هیدروژن نیز مشاهده کرد که آن را به واکنش زیر ربط داد:



وی نتیجه‌گیری کرد که هیدرازین تحت شرایط ذکر شده، نسبتاً پایدار است. در این مقاله در مورد امکان تراکنش جیوه و

۲-۴- انتخاب مهم ترین عامل موثر بر ماندگاری انبار

همان طور که بیان شد، مطالعات نشان داده است که وجود اکسیژن باعث اکسیداسیون دی متیل هیدرازین نامتقارن، حتی به صورت محلول در حلال هایی نظیر دی اتیل اتر و یا سیکلو هگزان و در دماهای نسبتاً پایین و مشابه با شرایط انبارداری (۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه سانتی گراد) می شود. این واکنش باعث تشکیل محصولات گوناگونی می شود که مهم ترین آن ها فرمالدئید دی متیل هیدرازون می باشد. تجاوز میزان موجود این ماده در سوخت از یک مقدار مجاز، باعث خارج شدن محصول دی متیل هیدرازین از مشخصات و یا کاهش زمان ماندگاری آن می شود. همچنین اکسیداسیون خود به خود دی متیل هیدرازین نامتقارن با اکسیژن حل شده در فاز همگن بدون حباب گاز در دماهای مشابه با شرایط انبارداری (۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی گراد)، موجب تشکیل محصولات مشابه با حالت قبل می شود. از طرفی تاثیر دما در دماهای پایین با سرعت های نسبتاً پایین نمایانگر می شود و تاثیر دما بیشتر در دماهای بالا می باشد. همچنین با انتخاب جنس مناسب برای نگهداری سوخت های هیدرازینی، این سوخت ها نسبتاً پایدار می باشند.

بنابراین با توجه به این که شرایط انبارداری در دمای محیط (دمای نسبتاً پایین) می باشد و تاثیر دما در مقایسه با اکسیژن در این شرایط نسبتاً کم است، و از طرفی جنس، مناسب و سازگار با سوخت انتخاب می شود، اکسیژن مهم ترین عامل موثر بر ماندگاری سوخت در شرایط انبار می باشد. به همین دلیل تاثیر اکسیژن بر ماندگاری این سوخت در دمای محیط به صورت تجربی بررسی شد تا با تشخیص چگونگی و میزان تاثیر آن، تمهیدات لازم برای کنترل آن و افزایش ماندگاری سوخت انجام شود.

۳- بخش تجربی

۳-۱- مواد و تجهیزات

نمونه اولیه سوخت دی متیل هیدرازین نامتقارن تولید شده در کشور، با خلوص ۹۸/۵ درصد تهیه شد. اکسیژن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد نیز به صورت کپسول اکسیژن از شرکت آراد گاز تأمین شد. برای انجام آزمایش ها از ظرف شیشه ای مجهز به همزن مغناطیسی استفاده شد. برای آنالیز محصولات واکنش نیز از دستگاه کروماتوگرافی ستون گاز ساخت شرکت Agilent مدل HP6890 استفاده شد. شناساگر به کار رفته از نوع شناساگر بر اساس هدایت گرمایی^۱ بود.

۳-۲- روش کار

در مطالعات تجربی این تحقیق، تاثیر اکسیژن بر دی متیل هیدرازین نامتقارن و محصولات تولیدی این واکنش و سرعت واکنش مربوطه در دمای محیط بررسی شده است. برای این منظور، گاز اکسیژن به

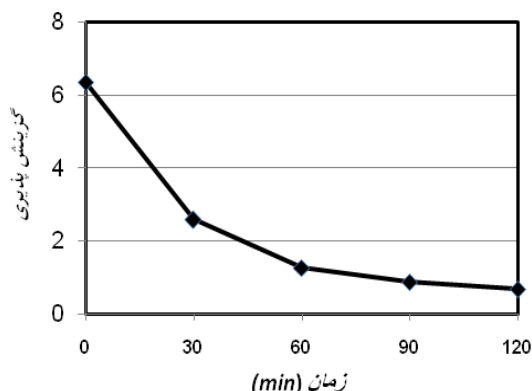
صورت مستقیم از کف ظرف شیشه ای به نمونه دی متیل هیدرازین نامتقارن با دمای ۲۵ °C تزریق و ترکیب درصد دی متیل هیدرازین نامتقارن بر حسب زمان اندازه گیری شد. در طی انجام واکنش، سوخت موجود در ظرف توسط یک همزن مغناطیسی به صورت همگن نگه داشته شد. نمونه گیری از ظرف توسط پیپت با فواصل زمانی حدود ۳۰ دقیقه انجام شد و محصولات واکنش آنالیز شدند. روش آنالیز درصد خلوص دی متیل هیدرازین نامتقارن و ناخالصی ها طبق استاندارد نظامی انجام شد.

۴- نتایج و بحث

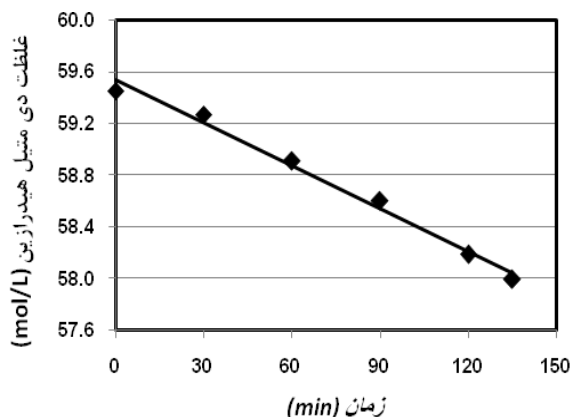
نتایج آزمایش ها نشان داد که محصولات عمده اکسیداسیون دی متیل هیدرازین نامتقارن که بر ماندگاری سوخت موثرند شامل، فرمالدئید دی متیل هیدرازون، دی متیل آمین، آمونیاک و آب می باشد. از طرفی نتایج نشان داد که در زمان های اولیه واکنش (زمان های کمتر از ۳۰ تا ۴۰ دقیقه)، فرمالدئید دی متیل هیدرازون عمده ترین محصول واکنش و مهم ترین عامل موثر بر ماندگاری سوخت می باشد که باعث زرد شدن رنگ سوخت می شود. شکل (۱) تغییرات غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن را با زمان را نمایش می دهد. مطابق شکل، در صورت وجود اکسیژن در سوخت دی متیل هیدرازین نامتقارن، پس از گذشت زمانی کمتر از حدود یک ساعت، غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن از مشخصه مورد نظر استاندارد خارج می شود. همچنین آزمایش ها نشان داد که پس از گذشت زمان حدود دو ساعت غلظت فرمالدئید دی متیل هیدرازون به حدود ۱/۵ درصد وزنی می رسد. شکل (۲) نمودار غلظت محصولات فرمالدئید دی متیل هیدرازون و آمونیاک حاصل از واکنش اکسیداسیون دی متیل هیدرازین نامتقارن بر حسب زمان را نمایش می دهد. مطابق شکل در زمان های اولیه واکنش، فرمالدئید دی متیل هیدرازون عمده ترین محصول واکنش می باشد و غلظت آمونیاک ناچیز است ولی با پیشرفت واکنش غلظت آمونیاک افزایش می یابد و در زمان های بیش از حدود ۶۰ دقیقه، غلظت آن افزایش شدیدی دارد. شکل (۳) نمودار گزینش پذیری محصول فرمالدهید دی متیل هیدرازون نسبت به آمونیاک در دمای ۲۵°C را نمایش می دهد. منظور از گزینش پذیری محصول فرمالدهید دی متیل هیدرازون نسبت به آمونیاک، نسبت مولی فرمالدهید دی متیل هیدرازون به آمونیاک در محصول می باشد. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود، با گذشت زمان، گزینش پذیری فرمالدهید دی متیل هیدرازون کاهش می یابد.

علت این موضوع این است که محصولات تولید شده توسط واکنش اکسیداسیون سوخت، با گذشت زمان خود نیز اکسید می شوند و محصول این اکسیداسیون (محصولات) عمدتاً آمونیاک و گازهای فراری مثل نیتروژن می باشد.

1 - Thermal conductivity detector(TCD)



شکل ۳- گزینش پذیری محصول فرمالدهید دی متیل هیدرازون نسبت به آمونیاک در واکنش اکسیداسیون دی متیل هیدرازین نامتقارن بر حسب زمان در دمای 25°C .



شکل ۱- تغییرات غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن با زمان برای واکنش اکسیداسیون دی متیل هیدرازین نامتقارن در دمای 25°C .

بنابراین با توجه به تأثیر شدید اکسیژن بر ماندگاری سوخت دی متیل هیدرازین، سرعت واکنش تخریب این سوخت با اکسیژن مورد بررسی قرار گرفت. برای به دست آوردن سرعت واکنش اکسیداسیون دی متیل هیدرازین نامتقارن ابتدا فرض می‌شود که واکنش اکسیداسیون نسبت به دی متیل هیدرازین نامتقارن، مرتبه صفر باشد. بنابراین رابطه سرعت واکنش به صورت زیر می‌باشد:

$$-\frac{dC}{dt} = k \quad (8)$$

که در آن C غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن در زمان t و k ثابت سرعت واکنش می‌باشد. پس از انتگرال‌گیری از رابطه سرعت واکنش (8) می‌توان رابطه مورد نظر برای محاسبه مدت زمان مورد نیاز برای اینکه غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن از غلظت اولیه C_0 به C کاهش یابد را به صورت زیر به دست آورد:

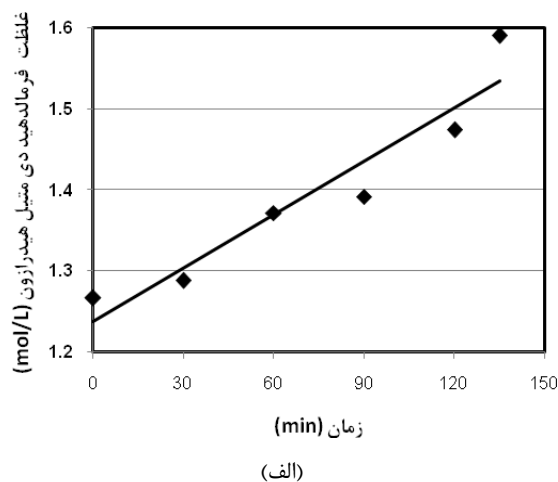
$$C = C_0 - kt \quad (9)$$

با رسم نمودار تغییرات غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن با زمان مطابق رابطه (9) و محاسبه شیب خط مربوطه مطابق شکل (1)، ثابت سرعت واکنش معادل $1/1 \times 10^{-2} \text{ mol.lit}^{-1} \text{ min}^{-1}$ محاسبه شد. از طرفی با فرض این که واکنش اکسیداسیون نسبت به دی متیل هیدرازین نامتقارن درجه اول باشد، رابطه سرعت واکنش به صورت زیر می‌شود:

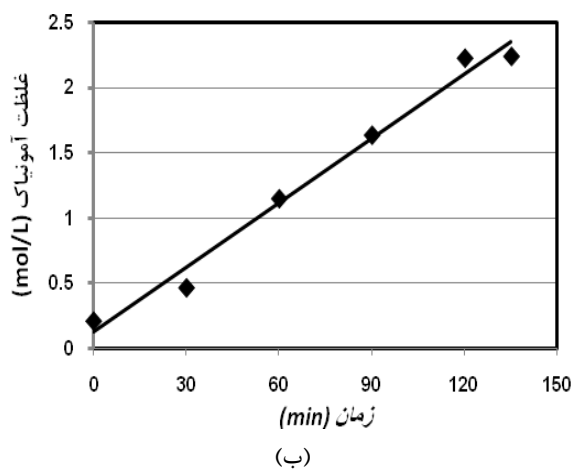
$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (10)$$

پس از انتگرال‌گیری از رابطه سرعت واکنش رابطه (10) به طریق مشابه، می‌توان رابطه بین غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن بر حسب زمان را به صورت زیر به دست آورد:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (11)$$



(الف)

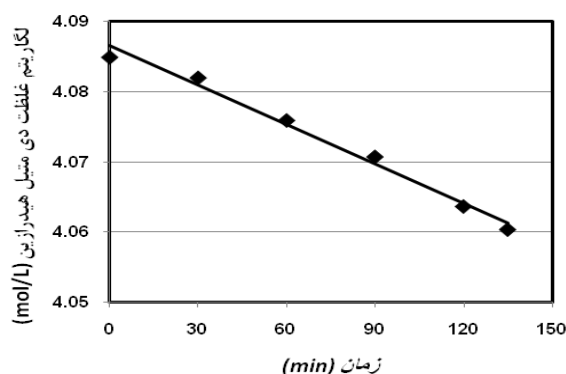


(ب)

شکل ۲- تغییرات غلظت محصولات واکنش اکسیداسیون دی متیل هیدرازین نامتقارن با زمان در دمای 25°C . الف) فرمالدهید دی متیل هیدرازون ب) آمونیاک.

و تأثیر دما در مقایسه با اکسیژن در این شرایط نسبتاً کم است، اکسیژن مهم‌ترین عامل موثر بر ماندگاری سوخت در شرایط انبار می‌باشد. بنابراین با شناخت چگونگی تأثیر این عامل و کنترل آن، می‌توان زمان ماندگاری سوخت را افزایش داد. به همین دلیل، تأثیر اکسیژن بر ماندگاری این سوخت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به صورت تجربی بررسی شد. نتایج نشان داد که ماندگاری این سوخت به شدت تابع مدت زمان تماس سوخت با اکسیژن است و پس از گذشت زمان کمتر از یک ساعت، غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن در تماس با اکسیژن خالص، از مشخصه مورد نظر استاندارد خارج می‌شود. در زمان‌های اولیه واکنش یعنی زمان‌های کمتر از حدود ۳۰ دقیقه، فرمالدئید دی متیل هیدرازون عمده‌ترین محصول واکنش بود و باعث زرد شدن رنگ سوخت شد. با گذشت زمان در واکنش اکسیداسیون دی متیل هیدرازین نامتقارن، گزینش پذیری محصول فرمالدئید دی متیل هیدرازون نسبت به آمونیاک کاهش یافت. دلیل این کاهش را این‌گونه می‌توان توجیه نمود که محصولات تولید شده توسط واکنش اکسیداسیون سوخت، با گذشت زمان خود نیز اکسید شده و محصولات اکسیداسیون به طور عمده آمونیاک و گازهای فرار نظیر نیتروژن می‌باشند. محصولات عمده واکنش شامل فرمالدئید دی متیل هیدرازون، آمونیاک، دی متیل آمین، آمونیاک و آب بودند. برای محاسبه ثابت سرعت واکنش اکسیداسیون این سوخت، واکنش‌های مرتبه صفر و مرتبه اول نسبت به غلظت دی متیل هیدرازین در نظر گرفته شد و ثوابت سرعت به دست آمد. برای دمای مذکور (۲۵ درجه سانتی‌گراد) که دمای انبارش سوخت دی متیل هیدرازین نامتقارن می‌باشد، ثوابت سرعت واکنش در صورتی که واکنش نسبت به دی متیل هیدرازین از درجه صفر و درجه اول باشد، به ترتیب معادل $1 \times 10^{-2} \text{ mol.lit}^{-1} \text{ min}^{-1}$ و $2/3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ به دست آمد.

که در آن C غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن در زمان t، C_0 غلظت اولیه دی متیل هیدرازین نامتقارن، و k ثابت سرعت واکنش می‌باشد. با رسم نمودار تغییرات لگاریتم غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن با زمان مطابق رابطه (۱۱) و محاسبه شیب خط مربوطه مطابق شکل (۴)، ثابت سرعت واکنش معادل $2/3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ محاسبه شد.



شکل ۴- تغییرات لگاریتم غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن با زمان برای واکنش اکسیداسیون دی متیل هیدرازین نامتقارن در دمای 25°C .

۵- نتیجه گیری

در این تحقیق عوامل موثر بر ماندگاری سوخت‌های هیدرازینی، به‌ویژه دی‌متیل هیدرازین نامتقارن، بررسی شد. مهم‌ترین این عوامل عبارت از اکسیژن، دما و جنس ظرف بود که با کنترل عوامل موثر ذکر شده، می‌توان زمان ماندگاری سوخت را بالا برد. برای این منظور تأثیر اکسیژن، دما و جنس ظرف بررسی شد. مقایسه عوامل موثر نشان داد که به علت انتخاب جنس مناسب و سازگار با سوخت (مانند فولاد ضد زنگ)، و با توجه به این که شرایط انبارداری در دمای محیط می‌باشد

مراجع

- [1] Schmidt, E.W. "Hydrazin and its Derivatives, Preparations, Properties and Applications."; John Wiley and sons. Inc., New York, 2001.
- [2] Military standard, MIL-P-25604E, 1997.
- [3] Mathur, M.A.; Sisler, H. "Oxidation of 1,1- dimethyl hydrazine by oxygen."; Inorg. Chem., 1981, 20, 246-249.
- [4] Bens, E.M. "Auto oxidation of 1,1-dimethylhydrazine", NOTS-TP-3903, 1965.
- [5] Delalu, H.; Marchand, A. "Kinetics of the reaction of UDMH in homogeneous aqueous solution."; J. Chim. Phys., 1984, 81(3), 149-156.
- [6] Urry, W.H. "Auto-oxidation of UDMH, Naval ordnance test station", NOTS-TP-3903, 1965.
- [7] Elizarova, G.L. "Catalytic oxidation of 1,1-dimethyl hydrazine with air in diluted aqueous-solutions."; Kinetics and catalysis, 1998, 39, 44-50.
- [8] Martignon, P. "The thermal and catalytic decomposition of methyl hydrazines", US army missile command, 1972.
- [9] Cordes, H.F. "The thermal decomposition of 1,1-dimethyl hydrazine."; J. Phys. Chem., 1961, 65, 1473-1477.
- [10] Lucien, H.W. "Thermal decomposition of hydrazine."; J. Chem. Eng. Data, 1961, 6.
- [11] Bennet, C.R. "Laboratory Tests at elevated temperature for the prediction of rates of pressure rise in hydrazine tanks at normal storage temperatures."; J. Haz. Mat., 1980, 4.
- [12] Heubach, H. "The compatibility of stainless steel with nitrogen tetroxide and hydrazine", AIAA paper, 1990, 36.
- [13] Clark, C.C. "Hydrazine."; US Patent 2686673, 1953.
- [14] Moore, H.J. "Surface Materials of the Viking Landing sites."; J. Geophys. Res., 1977, 82.
- [15] Koshar, M. "A study of the effects of gas evolution in a hydrazine-base heterogeneous suspension."; CPIA publ., 1967, 72(2).
- [16] Axworthy, A.E. "Research on hydrazine decomposition."; Rocket dyne, AFRPL-TR-67-273, 1967.
- [17] Ross, D.S. "Study of the basic kinetics of decomposition of MMH and MHF and the effects of impurities on their stability."; SRI-7982-FR, 1971.