

بررسی تجربی حلالیت و خنثی سازی بخارهای سوخت JPX

محمود گرجی^{۱*}، جواد دیده‌ور اصل^۲

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۹۱/۰۸/۲۱، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۱/۱۸)

چکیده

سوخت موشک JPX مخلوطی از سوخت دی متیل هیدرازین نامتقارن و یک سوخت هیدروکربنی تقریباً سبک می‌باشد. با توجه به وجود دی متیل هیدرازین نامتقارن و ترکیبات هیدروکربنی الفینی در سوخت JPX، انتشار بخارهای سوخت در هنگام شارژ باک موشک می‌تواند برای پرسنل مخاطره آمیز باشد. از طرفی پس از شارژ سوخت، جداره داخلی خطوط لوله و تجهیزات به سوخت مایع JPX آلوده می‌شود که از نظر ایمنی و زیست محیطی مشکل زا است. به همین دلیل امحا یا خنثی سازی بخارها و شستشوی تجهیزات شارژ توسط یک حلال مناسب ضروری است. با بررسی حلال‌های مختلف برای شستشوی تجهیزات، محلول ۵٪ اتانول در آب برای این کار انتخاب شد. برای امحا و خنثی‌سازی بخارها نیز اکسید کننده‌های مختلف بررسی شدند و در نهایت پرمنگنات پتاسیم انتخاب گردید نتایج نشان داد که واکنش اکسیداسیون مذکور شامل دو مرحله می‌باشد که واکنش اول احیای پرمنگنات به دی اکسید منگنز و واکنش دوم، واکنش احیای دی اکسید منگنز به یون منگنز (II) بود. نسبت مولی اکسید کننده پرمنگنات پتاسیم به سوخت دی متیل هیدرازین برای امحای بخارهای دی متیل هیدرازین ۰/۵۰۶ به دست آمد. با فرض واکنش مرتبه دوم اکسیداسیون نسبت به دی متیل هیدرازین نامتقارن، ثابت سرعت واکنش مذکور در دمای ۲۵ سانتی‌گراد $618 \text{ lit.mol}^{-1}\text{min}^{-1}$ به دست آمد. محصولات عمده واکنش اکسیداسیون شامل فرمالدهید دی متیل هیدرازون، دی‌متیل آمین، آمونیاک و آب بود.

واژه‌های کلیدی: سوخت موشک JPX، انحلال، اکسیداسیون، خنثی سازی، دی متیل هیدرازین نامتقارن.

۱- مقدمه

تحقیقات سرطان شناسی آمریکا و سازمان بهداشت جهانی توجه خاصی به هیدرازین و مشتقات آن داشته‌اند و در گزارشات آرایه شده از طرف این سازمان‌ها، دی‌متیل هیدرازین در گروه B، یعنی خطر سرطان‌زایی در انسان، طبقه‌بندی شده است. میزان حد مجاز تماس انسان با دی متیل هیدرازین نامتقارن در محیط کار برای مدت دو ساعت، 0.15 mg.m^{-3} تعیین شده است [۲ و ۳]. از طرفی سوخت هیدروکربنی موجود در سوخت مخلوط JPX دارای ترکیبات الفینی و آروماتیکی می‌باشد که این ترکیبات نیز می‌توانند سبب آلودگی‌های محیط زیستی شوند و باید به طریق مناسبی امحا شوند. به همین دلیل در رابطه با شارژ موشک دو موضوع اهمیت دارد: خنثی سازی و انهدام

سوخت JPX مورد بررسی در این تحقیق، مخلوطی از سوخت دی متیل هیدرازین نامتقارن و یک سوخت هیدروکربنی پایه الفینی می‌باشد [۱]. با توجه به نقطه جوش پایین سوخت دی متیل هیدرازین نامتقارن، این ترکیب در هنگام کاربرد می‌تواند وارد محیط شود و ایجاد آلودگی کند. همچنین این ماده سمی است و به راحتی می‌تواند جذب سیستم‌های تنفسی شود و خسارات جبران ناپذیری به اندام‌های زنده از جمله ریه، کبد، و سیستم‌های عصبی وارد نماید. میزان خطر سرطان‌زایی دی‌متیل هیدرازین نامتقارن قابل ملاحظه است به طوری که موسسه بین‌المللی

* E-mail: gorji_2001@yahoo.com

۱- استادیار
۲- کارشناس ارشد

بخارهای منتشر شده در محیط در هنگام شارژ موشک، و شستشوی جداره داخلی خطوط و تجهیزات آلوده به سوخت مایع توسط یک حلال مناسب پس از شارژ موشک.

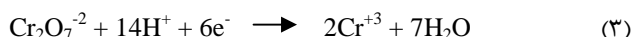
دی متیل هیدرازین یک ترکیب آلی قطبی که نه تنها در حلال‌های آلی بلکه در حلال‌های آبی نیز حل می‌شود. بنابراین با توجه به ماهیت قطبی دی متیل هیدرازین، آب بهترین حلال برای این سوخت است. حلال آب از نظر هزینه و سازگاری با محیط زیست مناسب می‌باشد و با دی متیل هیدرازین نامتقارن کاملاً امتزاج پذیر است. ولی چون آب نمی‌تواند ترکیبات هیدروکربنی را در خود حل کند، باید همراه با یک حلال مناسب محلول در آب که قابلیت انحلال ترکیبات هیدروکربنی را هم داشته باشد، استفاده شود. از طرفی با توجه به ماهیت غیر قطبی سوخت‌های هیدروکربنی، حلال‌های آلی برای انحلال این ترکیبات مناسب می‌باشند. هگزان، بنزن، تولوئن و زایلن از جمله حلال‌های آلی هستند که بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴-۶]. در منابع مختلفی استفاده از مخلوط حلال‌ها مانند استون-هگزان و استون-تولوئن نیز پیشنهاد شده است. این حلال‌ها به خصوص برای انحلال ترکیبات هیدروکربنی که گام نامحلول تشکیل می‌دهند، مفید می‌باشند [۶]. این حلال‌ها به راحتی می‌توانند ترکیبات هیدروکربنی را در خود حل کنند ولی با توجه به این که این حلال‌ها ترکیبات خطرناک و آلاینده‌ای می‌باشند، استفاده از این حلال‌ها مناسب به نظر نمی‌رسد. حلال‌های آلی قطبی مانند اتانول، متانول، استون نیتریل، اتیلن گلیکول، دی و تری اتیلن گلیکول، و یا حلال‌های آلی محلول در آب مانند استون و دی متیل اتر نیز می‌توانند به راحتی ترکیبات هیدروکربنی را در خود حل کنند. از بین این حلال‌ها، اتانول به دلیل دسترسی آسان، قیمت پایین، فشار بخار مناسب و عدم ایجاد مسمومیت و خطرات محیط زیستی نسبت به دیگر حلال‌های ذکر شده به خصوص متانول و استون که حلال‌های سمی و دارای فشار بخار بالایی می‌باشند، مناسب‌تر است [۷-۱۲]. بنابراین مخلوط آب و اتانول به عنوان حلال منتخب برای انحلال سوخت JPX و انجام تست‌های تجربی انتخاب شد.

مسئله قابل توجه دیگر در طی فرایند شارژ و نقل و انتقال سوخت JPX، انتشار بخارهای دی‌متیل هیدرازین نامتقارن به محیط می‌باشد که سبب آلودگی و مخاطرات زیست محیطی می‌شود. روش‌های مختلفی برای امحای این بخارها وجود دارد که بهترین روش، خنثی‌سازی به وسیله ترکیبات اکسید کننده می‌باشد. برای انتخاب اکسید کننده مناسب به منظور اکسیداسیون بخارهای دی‌متیل هیدرازین موجود در سوخت JPX، پرمنگنات پتاسیم، دی‌کرومات پتاسیم، یدات پتاسیم، و هیپوکلریت پتاسیم [۱۳] از نظر تئوری مورد بررسی قرار گرفتند که در ادامه معایب و مزایای هر یک بیان می‌شود. البته روش‌های اکسیداسیون کاتالیستی نیز برای این منظور وجود دارد. به عنوان مثال، ایسموگیلو و همکارانش [۱۴-۱۶] از روش بستر کاتالیستی ناهمگن برای

اکسایش دی متیل هیدرازین نامتقارن استفاده کردند. کولینکو و همکارانش [۱۷] نیز روش اکسیداسیون فتوکاتالیستی را برای اکسیداسیون بخارهای دی متیل هیدرازین نامتقارن ارائه کردند. با توجه به الزام حمل و نقل تجهیزات، و ساده و ارزان قیمت بودن روش خنثی سازی، در این تحقیق به روش‌های کاتالیستی پرداخته نمی‌شود. اولین اکسید کننده مورد نظر برای خنثی سازی بخارهای سوخت، پرمنگنات پتاسیم می‌باشد که مطابق واکنش‌های (۱) و (۲)، واکنش اکسایشی این اکسید کننده شامل دو مرحله است که پتانسیل اکسایش مرحله اول آن ۱/۶۹ ولت می‌باشد. با توجه به پتانسیل اکسایشی بالاتر پرمنگنات پتاسیم نسبت به دیگر اکسید کننده‌ها، این ترکیب گزینه مناسبی برای اکسایش بخارهای دی متیل هیدرازین نامتقارن می‌باشد.



ترکیب اکسید کننده دیگر، دی‌کرومات پتاسیم می‌باشد که دارای پتانسیل اکسایش نسبتاً پایین ۱/۳ ولت با واکنش اکسایشی زیر می‌باشد:



مطابق واکنش (۳)، در طی واکنش اکسیداسیون با این اکسید کننده، یون بسیار خطرناک Cr^{3+} تولید می‌شود که به راحتی از طریق پوست جذب می‌شود. این جذب باعث مسمومیت شدید می‌شود. به همین دلیل استفاده از این ترکیب پیشنهاد نمی‌شود. هیپو کلریت پتاسیم یا کلسیم نیز یک ترکیب اکسید کننده قوی می‌باشد که دارای پتانسیل اکسایشی ۱/۶ است. هر چند این ترکیب دارای پتانسیل اکسایشی مناسبی است ولی به علت تولید گاز کلر در واکنش اکسایش مذکور و خوردگی مخازن نگهداری این محلول (به خصوص مخازن از جنس فولاد ضد زنگ) توسط گاز کلر، این ترکیب مناسب نمی‌باشد [۱۹] و [۱۸]. واکنش اکسایشی این اکسید کننده به صورت زیر می‌باشد:



گزینه دیگر برای اکسیداسیون بخارهای سوخت، یدات پتاسیم می‌باشد. این اکسید کننده دارای پتانسیل اکسایشی ۱/۱۷ ولت است که در مقایسه با دیگر اکسید کننده‌ها ضعیف می‌باشد. بنابراین به دلیل ضعیف بودن این اکسید کننده و یا داشتن کمترین پتانسیل اکسایشی، استفاده از این اکسید کننده مناسب نمی‌باشد [۱۹]. واکنش اکسایشی این اکسید کننده به صورت زیر می‌باشد:



اکسایش ترکیبات هیدرازینی به خصوص دی متیل هیدرازین توسط ترکیبات اکسید کننده ذکر شده، در بسیاری از منابع مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۰]. این اکسید کننده‌ها با اکسایش دی متیل هیدرازین

ایمن و آسان است. بنابراین بر اساس مطالعات انجام شده، مخلوط آب-اتانول به عنوان مناسب‌ترین حلال برای شستشوی خطوط و تجهیزات آلوده به سوخت، و پرمنگنات پتاسیم در محیط اسیدی برای اکسیداسیون بخارهای حاصل از سوخت در حین شارژ موشک، برای مطالعات تجربی انتخاب می‌شود.

در این تحقیق ابتدا شستشوی جداره لوله‌ها و تجهیزات آلوده به سوخت مابعد توسط حلال مناسب بررسی می‌شود. برای این منظور، تعدادی از حلال‌های مناسب که بتوانند دی‌متیل‌هیدرازین نامتقارن و ترکیبات هیدروکربنی را در خود حل نمایند، مورد مطالعه قرار می‌گیرند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- دستگاه‌ها و مواد

برای آنالیز دی‌متیل‌هیدرازین از دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی مدل ۳۸۰۰ ساخت کمپانی وریان^۶، تیتراور اتوماتیک مدل ۸۰۸ ساخت کمپانی متروهم^۷، و شناساگر قابل حمل اندازه‌گیری بخارهای دی‌متیل‌هیدرازین ساخت شرکت فوچک^۸ انگلستان استفاده شد.

برای انحلال سوخت، از اتانول ۹۶٪ (تهیه شده از شرکت مرک) استفاده شد. برای خنثی‌سازی یا اکسیداسیون سوخت نیز از پرمنگنات پتاسیم با خلوص ۹۹٪ و اسید سولفوریک ۹۶٪ (تهیه شده از شرکت مرک) استفاده شد. برای آنالیزهای کروماتوگرافی از نمونه‌های استاندارد آمونیاک و دی‌متیل‌آمین (تهیه شده از شرکت فلوکا) استفاده شد.

۲-۲- روش‌های آنالیز

الف) آنالیز دی‌متیل‌هیدرازین

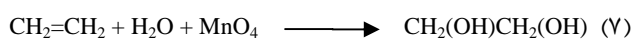
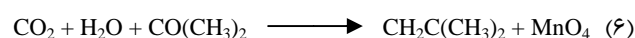
با توجه به نوع نمونه‌ها و ماده مورد آنالیز (دی‌متیل‌هیدرازین)، روش‌های مختلفی برای آنالیز وجود دارد. یکی از روش‌های کلاسیک آنالیز دی‌متیل‌هیدرازین، تیتراسیون آن به وسیله اکسید کننده (واکنش‌های اکسیداسیون-احیا) می‌باشد. یکی از مهم‌ترین عوامل اکسید کننده، یدات پتاسیم می‌باشد که در مقالات و استانداردها [۱] از آن برای اندازه‌گیری دی‌متیل‌هیدرازین در طی تیتراسیون استفاده شده است و در این تحقیق از آن استفاده شده است.

ب) آنالیز ترکیبات حاصل از اکسیداسیون دی‌متیل‌هیدرازین

برای آنالیز مقادیر دی‌متیل‌هیدرازین و ترکیبات حاصل از اکسیداسیون این سوخت مانند آمونیاک، دی‌متیل‌آمین و فرمالدهید دی‌متیل‌هیدرازون از روش کروماتوگرافی گازی همراه با شناساگر بر اساس هدایت گرمایی^۹ استفاده شد. ستون این دستگاه پر شده با پلی

سبب تشکیل ترکیباتی از قبیل فرمالدئید دی‌متیل‌هیدرازون، آب، ۱و۴-تترامتیل-۲-تترازن^۱، نیتروژن، متان، آمونیاک، فرمالدئید متیل‌هیدرازون^۲، ۱و۴-تترا متیل‌تترازن^۳، ۴-دی‌متیل‌تترازین^۴، و نیتروژو دی‌متیل‌آمین^۵ می‌گردد. تولید این ترکیبات به وسیله اکسید کننده پرمنگنات پتاسیم و همچنین دیگر ترکیبات اکسید کننده ذکر شده در بالا به وسیله کروماتوگرافی گازی به اثبات رسیده است [۱۸ و ۲۴-۲۱].

با توجه به کارهای گزارش شده در مقالات و پروژه‌های صنعتی در زمینه اکسیداسیون دی‌متیل‌هیدرازین نامتقارن، استفاده از پرمنگنات پتاسیم همراه با دیگر اکسید کننده‌ها برای خنثی‌سازی دی‌متیل‌هیدرازین نامتقارن به اثبات رسیده است. در یکی از این مقالات، این فرایند در حضور پرمنگنات پتاسیم و همچنین پرمنگنات پتاسیم به همراه هیدروژن پراکسید صورت گرفته است و محصولات حاصل از این فرایند به وسیله کروماتوگرافی گازی مورد آنالیز قرار گرفته است [۲۵]. بر اساس نتایج به دست آمده از بررسی‌های مختلف، پرمنگنات پتاسیم در محیط اسیدی (اسید سولفوریک) به راحتی می‌تواند سبب اکسایش ترکیبات هیدرازینی و مشتقات آن شود. محصولات حاصل از اکسایش نیز ترکیبات ذکر شده در بالا هستند. توانایی اکسایش پرمنگنات پتاسیم به گونه‌ای است که علاوه بر دی‌متیل‌هیدرازین، بسیاری از ترکیبات آلی از جمله الکل‌ها، الفین‌ها، و دی‌متیل‌آمین را نیز اکسید می‌کند. با توجه به اینکه همیشه مقادیر ناچیزی دی‌متیل‌آمین نیز همراه با دی‌متیل‌هیدرازین حضور دارد، پرمنگنات پتاسیم می‌تواند این ترکیب را نیز اکسید نماید و تا مرحله اکسایش کامل این ترکیبات و تولید نیتروژن پیش برود. از سوی دیگر با توجه به اینکه سوخت JPX حاوی سوخت هیدروکربنی پایه الفینی با حدود ۴۰٪ الفین است، پرمنگنات پتاسیم علاوه بر اکسایش دی‌متیل‌هیدرازین نامتقارن، ترکیبات الفینی را نیز اکسید می‌نماید. واکنش الفین‌ها با پرمنگنات به صورت زیر می‌باشد:



با توجه به نتایج به دست آمده از منابع مختلف برای استفاده از پرمنگنات پتاسیم برای اکسیداسیون دی‌متیل‌هیدرازین، و همچنین قدرت اکسیدکنندگی بالای این ترکیب برای اکسایش ترکیبات الفینی و دیگر ترکیبات آمینی که در سوخت JPX موجود می‌باشند، استفاده از این ترکیب برای اکسیداسیون سوخت JPX مناسب می‌باشد. از طرفی پتانسیل اکسایش پرمنگنات پتاسیم نسبت به اکسید کننده‌های دیگر بالاتر است و این ترکیب غیر سمی و غیر خورنده می‌باشد و کار با آن

6 - Varian
7- Metrohm
8- Phocheck
9- Thermal Conductive Detector (TCD)

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

۳- نتایج و بحث

۳-۱- انحلال

همان طور که ذکر شد، مخلوط آب- اتانول به عنوان حلال برای شستشوی جداره تجهیزات آلوده به سوخت مایع JPX انتخاب شد. برای این منظور، از درصدهای مختلف اتانول در آب استفاده شد. شکل (۲) غلظت دی متیل هیدرازین در آخرین قطرات خروجی از لوله پس از شستشوی لوله توسط حلال را نشان می‌دهد. مطابق شکل (۲)، پس از شستشوی جداره لوله انتقال سوخت مایع JPX توسط حلال آب، میزان دی متیل هیدرازین در آخرین قطرات خروجی از لوله معادل ۰/۰۴ درصد می‌باشد. علت این موضوع، عدم توانایی آب در انحلال سوخت هیدروکربنی موجود در JPX می‌باشد که مقداری از دی متیل هیدرازین را در خود محلول نگه داشته است. مطابق این شکل، پس از شستشوی جداره لوله انتقال سوخت JPX توسط حلال آب- اتانول، غلظت دی متیل هیدرازین در آخرین قطرات خروجی از لوله معادل ۰/۰۲ درصد می‌باشد. این نتیجه نشان دهنده انحلال یافت هیدروکربنی در حلال اتانول و در نتیجه توانایی بیشتر این حلال در شستشوی سوخت از جداره لوله نسبت به حلال آب می‌باشد.

برای مقایسه تاثیر نوع سوخت در میزان حلالیت دی متیل هیدرازین در حلال، این آزمایش برای شستشوی جداره لوله آلوده به سوخت دی متیل هیدرازین نیز تکرار شد. مطابق شکل (۲)، پس از شستشوی جداره لوله انتقال سوخت مایع دی متیل هیدرازین توسط حلال آب، میزان دی متیل هیدرازین در آخرین قطرات خروجی از لوله معادل ۰/۰۳ درصد می‌باشد. علت این موضوع آن است که دی متیل هیدرازین خالص بطور کامل در آب امتزاج پذیر می‌باشد ولی سوخت هیدروکربنی در آب نامحلول است. بنابراین زمانی که از مخلوط آبی بعنوان حلال شستشو استفاده می‌شود، میزان دی متیل هیدرازین باقیانده در لوله آلوده به سوخت دی متیل هیدرازین کمتر از زمانی است که لوله به سوخت JPX آلوده باشد. از طرفی مطابق این شکل پس از شستشوی جداره لوله انتقال سوخت مایع دی متیل هیدرازین توسط حلال آب- اتانول، غلظت دی متیل هیدرازین در آخرین قطرات خروجی از لوله معادل ۰/۰۱ درصد می‌باشد. علت این نتیجه نیز انحلال یافت هیدروکربنی در حلال اتانول و در نتیجه توانایی بیشتر این حلال در شستشوی سوخت از جداره لوله نسبت به حلال آب می‌باشد. نکته قابل توجه دیگر در شکل (۲)، مقدار دی متیل هیدرازین نامتقارن کمتر در آخرین قطره خروجی از لوله آلوده به سوخت دی متیل هیدرازین نسبت به سوخت JPX است. علت این موضوع آن است که دی متیل هیدرازین به طور کامل در آب محلول می‌باشد ولی سوخت هیدروکربنی در آب نامحلول است. بنابراین چون سوخت JPX دارای بافت هیدروکربنی نامحلول در آب می‌باشد، این بافت هیدروکربنی مقداری از دی متیل هیدرازین نامتقارن را در ساختار خود به تله می‌اندازد و از انحلال آن در آب جلوگیری می‌کند.

اتیلن گلاکول ۱۵۰۰ با مش ۶۰/۸۰ بود. جریان گاز حامل که هیدروژن با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد و با شدت حجمی حدود ۷۰ ml/min می‌باشد، در ستون جاری شد و دمای ستون در ۸۰ درجه سانتی‌گراد تثبیت گردید. دمای دتکتور و محل تزریق، به ترتیب در ۱۵۰ و ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شدند. با استفاده از استانداردهای ترکیبات مورد آنالیز، دستگاه کالیبره و سپس نمونه مورد نظر به دستگاه تزریق شد.

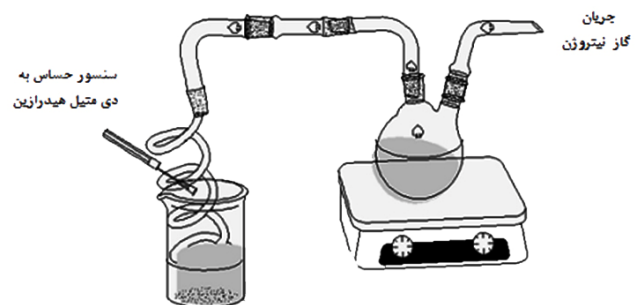
۳-۲- روش آزمایش

۳-۲-۱- انحلال سوخت JPX

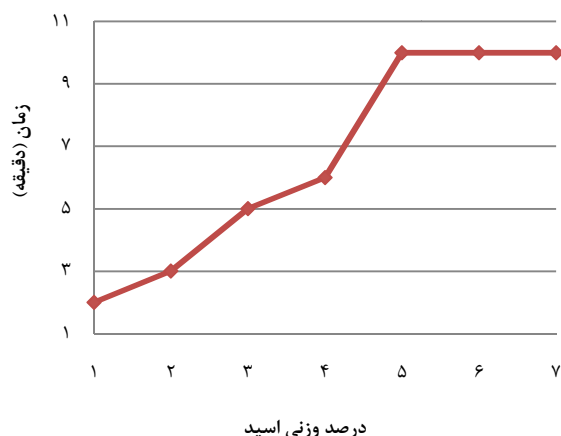
برای بررسی شستشوی خطوط آلوده به سوخت توسط حلال، یک لوله آزمایشگاهی شیشه‌ای با قطر داخلی ۲ سانتی متر و طول ۳ متر انتخاب شد و جداره داخلی لوله به وسیله ۲۰۰ میلی‌لیتر سوخت به طور کامل در تماس با سوخت قرار گرفت و سپس تخلیه شد. سپس سطح آلوده شده به سوخت توسط ۱۰۰۰ میلی لیتر حلال در دمای ۲۵ سانتی‌گراد شستشو داده شد. پس از شستشوی لوله توسط حلال و خروج حلال از لوله، مقدار دی متیل هیدرازین در آخرین قطرات خروجی (با باقیمانده در لوله) از لوله نمونه برداری شد و مقدار دی متیل هیدرازین موجود در آن به روش تیتراسیون پتانسیومتری اندازه‌گیری شد.

۳-۲-۲- خنثی سازی

برای بررسی اکسیداسیون سوخت دی متیل هیدرازین، ۱۰۰ میلی لیتر محلول آبی ۵٪ پرمنگنات پتاسیم حاوی ۵٪ اسید سولفوریک تهیه شد. مطابق شکل (۱)، یک بالن دو دهانه حاوی ۱۰۰ میلی لیتر دی متیل هیدرازین بر روی هیتر قرار داده شد. از یکی از دهانه‌های بالن بخارهای سوخت وارد ظرف پرمنگنات پتاسیم شد و از دهانه دیگر، گاز نیتروژن تزریق شد تا بخارهای حاصل از تبخیر سوخت را به ظرف پرمنگنات منتقل کند. با بالا رفتن دمای هیتر و تبخیر سوخت، بخارهای حاصل به کف ظرف حاوی محلول پرمنگنات منتقل شد. نتایج آزمایش نشان داد که در گاز نیتروژن خروجی از ظرف حاوی پرمنگنات پتاسیم، دی متیل هیدرازین وجود ندارد.



شکل ۱- چیدمان آزمایشگاهی برای اکسایش دی متیل هیدرازین با اکسید کننده پرمنگنات پتاسیم.

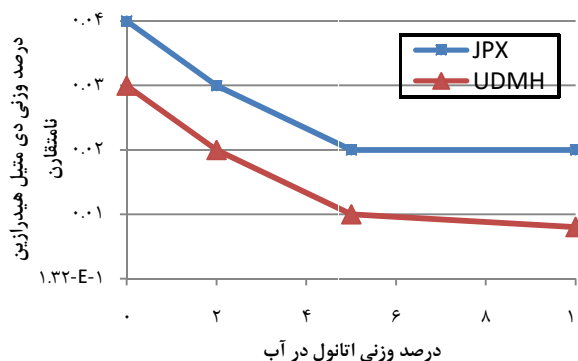


شکل ۳- بررسی اثر غلظت اسید سولفوریک بر زمان ماند بخار.

از طرفی استوکیومتری واکنش اکسیداسیون سوخت دی متیل هیدرازین با پرمنگنات پتاسیم به دلیل تنوع محصولات تولید شده در این واکنش در مراجع گزارش نشده است. بنابراین پس از تعیین میزان بهینه اسید سولفوریک در اکسید کننده پرمنگنات پتاسیم، باید نسبت استوکیومتری سوخت دی متیل هیدرازین و اکسید کننده پرمنگنات پتاسیم، و سپس سینتیک واکنش اکسیداسیون مربوطه تعیین شود. برای تعیین نسبت مولی مورد نیاز برای واکنش دی متیل هیدرازین و پرمنگنات پتاسیم، از واکنش تیتراسیون پتانسیومتری بین این دو ماده استفاده شد. برای این منظور، ابتدا محلول آبی پرمنگنات پتاسیم ۰/۷۵ مولار با ۵٪ اسید سولفوریک تهیه شد. سپس حجم محلول به ۱۰۰ میلی لیتر افزایش یافت. ارن حاوی محلول یک مولار از سوخت دی متیل هیدرازین نیز تهیه شد و در حمام آب با دمای ثابت ۲۵ سانتی گراد قرار داده شد تا دمای محلول در زمان واکنش ثابت بماند. برای انجام تیتراسیون، برنامه تیترومتر به گونه‌ای تنظیم شد که افزایش پرمنگنات پتاسیم به سوخت با شدت جریان ثابت انجام شود. شکل (۴) نمودار تیتراسیون پتانسیومتری دی متیل هیدرازین به وسیله پرمنگنات پتاسیم را نشان می‌دهد. در طی زمان تیتراسیون محلول سوخت با پرمنگنات پتاسیم، رنگ محلول به دلیل تشکیل ترکیب MnO_2 قهوه‌ای و مطابق شکل (۴) اولین پله تیتراسیون ظاهر شد. با ادامه تیتراسیون، محول بی‌رنگ و در انتها به رنگ صورتی کم‌رنگ درآمد که نشان دهنده نقطه پایانی تیتراسیون بود. واکنش اکسیداسیون دی متیل هیدرازین به محصولات یک واکنش دو مرحله‌ای می‌باشد. مطابق رابطه (۸)، مرحله اول واکنش شامل واکنش احیای $KMnO_4$ و تشکیل MnO_2 می‌باشد که باعث تغییر رنگ محلول به رنگ قهوه‌ای می‌شود. مطابق رابطه (۹)، مرحله دوم واکنش شامل واکنش احیای MnO_2 به Mn^{2+} و اکسیداسیون دی متیل هیدرازین باقیمانده می‌باشد.



از سوی دیگر پس از شستشوی لوله‌های انتقال سوخت توسط حلال، برای اطمینان از شستشوی کامل و عدم حضور دی متیل هیدرازین در جداره داخلی لوله، بخارهای دی متیل هیدرازین متصاعد شده از جداره لوله توسط یک شناساگر قابل حمل^۱ مورد استفاده قرار گرفت. شناساگر مورد استفاده، دارای دقت بسیار مناسب برای تشخیص در حد ppb بود. نتایج این بررسی نشان دهنده مقدار بسیار کمی (در حد ppm) بخار دی متیل هیدرازین در لوله بود.



شکل ۲- مقایسه میزان دی متیل هیدرازین باقیمانده در آخرین قطرات خروجی از لوله پس از شستشوی جداره داخلی لوله آلوده به سوخت‌های JPX و دی متیل هیدرازین با حلال‌های اتانول- آب.

۳-۲- خنثی سازی

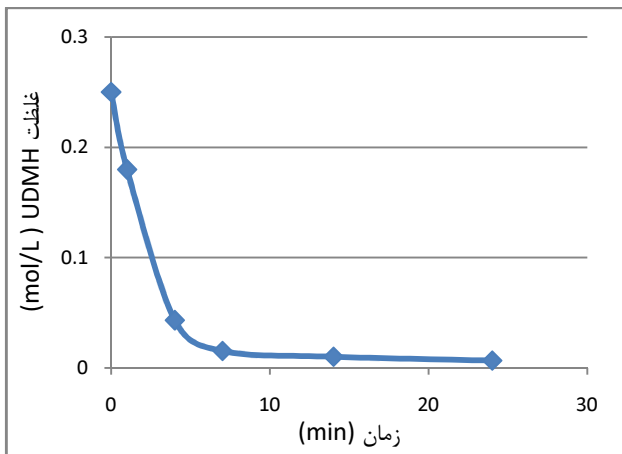
برای بررسی دقیق واکنش خنثی سازی با اکسید کننده پرمنگنات پتاسیم، ابتدا اثر غلظت اسید سولفوریک بر واکنش اکسیداسیون بررسی شد. در مورد ضرورت استفاده از اسید سولفوریک در اکسید کننده پرمنگنات پتاسیم، قابل ذکر است که پروتون مورد نیاز واکنش اکسایش پرمنگنات پتاسیم توسط اسید سولفوریک تامین می‌شود. از طرفی وجود اسید سولفوریک در محلول مورد نظر سبب می‌شود تا دی متیل هیدرازین ورودی به محلول به نمک محلول در آب تبدیل و زمان ماند و تماس آن با اکسید کننده بیشتر و در نتیجه از خنثی شدن آن در محلول اطمینان حاصل شود [۱۸]. بنابراین باید اثر مقدار اسید سولفوریک مصرفی بررسی و مقدار بهینه آن تعیین شود. برای این منظور، اکسید کننده پرمنگنات پتاسیم با درصد‌های مختلفی از اسید سولفوریک تهیه شد. سپس بخار دی متیل هیدرازین خروجی از ظرف حاوی اکسید کننده مطابق شکل (۱)، توسط شناساگر حساس به بخارهای این ترکیب اندازه گیری و مقایسه شد. شکل (۳) اثر غلظت اسید سولفوریک بر زمان واکنش ماند بخار سوخت دی متیل هیدرازین نامتقارن را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که مقدار ۵٪ اسید سولفوریک بهینه می‌باشد و به همین دلیل مطالعات خنثی سازی دی متیل هیدرازین توسط پرمنگنات پتاسیم، با این مقدار بهینه اسید سولفوریک انجام شد.

$$-r_A = -\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad (10)$$

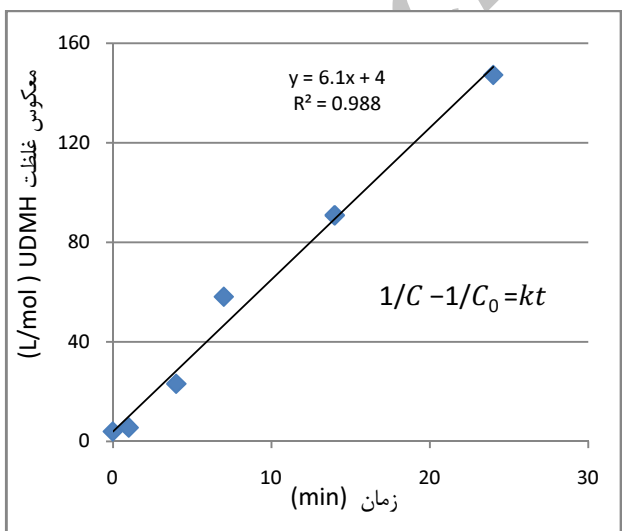
که در آن C غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن در زمان t و k ثابت سرعت واکنش می باشد. پس از انتگرال گیری از رابطه سرعت واکنش (10) می توان رابطه مورد نظر برای محاسبه مدت زمان مورد نیاز برای کاهش غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن از غلظت اولیه C₀ به C را به صورت زیر به دست آورد:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad (11)$$

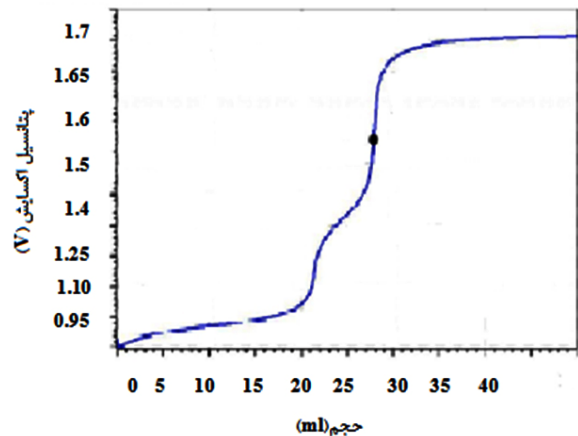
شکل (6) نیز تغییرات معکوس غلظت سوخت با زمان را نشان می دهد. با رسم نمودار تغییرات معکوس غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن با زمان مطابق رابطه (11) و محاسبه شیب خط مربوطه مطابق شکل (6)، ثابت سرعت واکنش اکسیداسیون معادل 6/1 lit.mol⁻¹min⁻¹ به دست می آید.



شکل ۵- تغییرات غلظت دی متیل هیدرازین با زمان.



شکل ۶- تغییرات معکوس غلظت دی متیل هیدرازین با زمان برای واکنش درجه دوم.



شکل ۴- نمودار تیتراسیون سوخت به وسیله محلول پرمنگنات پتاسیم.

مشاهدات آزمایشگاهی نشان داد که کاهش غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن در ابتدای واکنش سریعتر از لحظات پس از حدود چهار ثانیه از گذشت زمان واکنش است. به عبارتی، سرعت واکنش اکسیداسیون در ابتدا سریعتر است و با گذشت زمان کاهش می یابد. واکنش در محصولات این واکنش، ترکیبات پایدارتر در برابر اکسیداسیون می باشد که مهمترین آنها فرمالدهید دی متیل هیدرازون، دی متیل آمین و آمونیاک هستند. به دلیل قدرت اکسیدکنندگی بالای پرمنگنات پتاسیم، محصولات دی متیل آمین و فرمالدهید دی متیل هیدرازون نیز می توانند اکسید و تبدیل به آمونیاک و دیگر ترکیبات سبکتر شوند. جدول (۱) نشان دهنده محصولات واکنش و زمان بازداری آنها بر اساس هر کدام از کروماتوگرام های تولید شده در طی فرایند آنالیز می باشد. با توجه به مصرف ۲۷ میلی لیتر محلول پرمنگنات پتاسیم ۰/۷۵ مولار برای تیتراسیون ۴۰ میلی لیتر محلول دی متیل هیدرازین یک مولار، می توان گفت هر ۱/۹۷۵ مول دی متیل هیدرازین نامتقارن نیاز به یک مول اکسید کننده پرمنگنات پتاسیم برای خنثی شدن دارد.

جدول ۱- محصولات واکنش و زمان بازداری آنها بر اساس کروماتوگرافی گازی.

نوع ترکیب	NH ₃	DMA	FDMH	UDMH	H ₂ O
زمان بازداری	۰/۰۳۲	۰/۲	۱/۰۳۲	۱/۳۸۲	۴/۲۴۶

شکل (۵) تغییرات غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن با زمان را نشان می دهد. همان گونه که بیان شد، سرعت واکنش اکسیداسیون در ابتدا سریعتر است و سپس کاهش می یابد. بنابراین کاهش غلظت دی متیل هیدرازین نامتقارن در زمان های اولیه تا حدود چهار ثانیه شدیدتر از زمان های بعدی است. برای به دست آوردن سرعت واکنش اکسیداسیون دی متیل هیدرازین نامتقارن فرض می شود که واکنش اکسیداسیون نسبت به دی متیل هیدرازین نامتقارن از مرتبه دوم باشد. بنابراین رابطه سرعت واکنش را به صورت زیر میتوان بیان کرد:

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، شستشوی خطوط و تجهیزات آلوده به سوخت مایع JPX و خنثی‌سازی یا امحای بخارهای حاصل از شارژ موشک به صورت تئوری و آزمایشگاهی بررسی شد. با توجه به اینکه سوخت JPX مخلوطی از سوخت دی‌متیل‌هیدرازین قطبی و یک سوخت هیدروکربنی غیر قطبی می‌باشد، حلال مورد استفاده برای شستشوی خطوط باید توانایی انحلال ترکیبات قطبی و غیر قطبی را داشته باشد. از بین حلال‌های بررسی شده، حلال آب-اتانول مناسب‌تر به نظر می‌رسد زیرا آب یک حلال مناسب برای انحلال دی‌متیل‌هیدرازین و اتانول نیز یک حلال مناسب برای انحلال بافت هیدروکربنی سوخت می‌باشد. تست‌های تجربی انجام شده در دمای ۲۵ سانتی‌گراد نیز نشان داد که محلول ۵٪ اتانول در آب بهترین ترکیب درصد از اتانول در آب برای شستشوی تجهیزات می‌باشد. نتایج آنالیز نشان داد که پس از شستشوی خطوط آلوده به سوخت JPX توسط محلول ۵٪ اتانول در آب، حدود ۰/۰۲٪ دی‌متیل‌هیدرازین در آخرین قطرات خروجی از لوله باقی می‌ماند. از طرفی از بین ترکیبات اکسیدکننده‌های موجود برای خنثی‌سازی دی‌متیل‌هیدرازین نامتقارن، ترکیب پرمنگنات پتاسیم از نظر قدرت اکسیدکنندگی (پتانسیل اکسایش) و ملاحظات ایمنی و زیست محیطی انتخاب شد. آزمایشات کمی و کیفی نشان داد که بخارهای سوخت توسط پرمنگنات پتاسیم به راحتی اکسید می‌شوند و از انتشار آن به محیط جلوگیری می‌شود. بررسی استوکیومتری و واکنش نشان داد که در دمای ۲۵ سانتی‌گراد هر ۱/۹۷۵ مول دی‌متیل‌هیدرازین با یک مول پرمنگنات خنثی می‌شود و محصولات واکنش شامل فرمالدهید دی‌متیل‌هیدرازون، دی‌متیل‌آمین، آب و آمونیاک می‌باشد. برای محاسبه سرعت واکنش اکسیداسیون، واکنش مرتبه دوم نسبت به غلظت دی‌متیل‌هیدرازین در نظر گرفته شد و ثابت سرعت مربوطه در دمای ۲۵ سانتی‌گراد با تطابق قابل قبول با داده‌های آزمایشگاهی، معادل $6/1 \text{ lit}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ به دست آمد.

مراجع

- [1] Military Specification Propellant "Uns-Dimethylhydrazine-Jet Fuel"; MIL-P-26694B, 1967.
- [2] زارعی، علیرضا "اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری مقادیر ناچیز ۱و۱-دی‌متیل‌هیدرازین در محیط مایسلی"، نشریه مواد پراورزی، سال چهارم، شماره ۲، ۱-۷، پاییز و زمستان ۱۳۸۸.
- [3] Pingarron, J.M.; Ortiz Hernandez, I.; Gonzalez-Cres, A.; Yezsendeno, P. "Carbon Fiber Microelectrodes Modified with Rhodium for the Electrocatalytic Determination of Hydrazine"; Anal. Chem. Acta. 2001, 439, 281-290.
- [4] NRT Quick Reference Guide "Fuel Grade Ethanol Spills"; including E85, 2010.
- [5] ASTM D5765, "Solvent Extraction of Total Petroleum Hydrocarbons from Solids and Sediments Using Closed Vessel Microwave Heating"; 2001.
- [6] ASTM D381, "Gum Content in Fuels by Jet Evaporation"; 2006.
- [7] Marshall Policy Outlook Instructs "Ethanol as a Potential Contributor to Energy Independence"; 2006.
- [8] Jackson, V. B. "Ethanol Blended Unleaded (E10) Storage Tank Conversion"; Facilities Maintenance Instruction, 2006.
- [9] Robert L. M. "Advanced Petroleum Based Fuels Program and Renewable Diesel Program"; NREL; 2001.
- [10] Kirk-Othmer. "Encyclopedia of Chemical Technology"; Supplement, 1998.
- [11] Environmental Emergency Response/ Division of Public Safety, "Ethanol and Gasoline Fuel Blend Releases"; 2009.
- [12] Vivian. N. "Solubility of Hydrocarbons in Physical Solvents"; Bryan Research & Engineering, 2000.
- [13] Castegnar, M.; Brouet, I. "Oxidative Destruction of Hydrazines Products NDMA & Other Mutagenic Species"; AIHA, 2004.
- [14] Ismagilov, Z. R.; Kerzhentsev, M. A.; Ismagilov, I. Z.; Sazonov, V. A.; Parmon, V. N.; Elozarova, G. L.; Pestunova, O. P.; Shandakov, V. A.; Zuev, Y. L.; Eryomin, V. N.; Pestereva, N. V.; Garin, F.; Veringa, H. J. "Oxidation of Unsymmetrical Dimethyl hydrazine Over Heterogeneous Catalysts Solution of Environmental Problems of Production, Storage and Disposal of Highly Toxic Rocket Fuels"; Catal. Today 2002, 75, 277-285.
- [15] Ismagilov, I. Z.; Kuznetsov, V. V.; Nemudryi, A. P.; Podyacheva, O. Y. "A Comparative Study of the Activity of Oxide Catalysts in the Oxidation of Methane and 1,1-Dimethylhydrazine"; Kinet. Cat. 2004, 45, 722-729.
- [16] Ismagilov, I. Z.; Michurin, E. M.; Sukhova, O. B.; Tsykoza, L. T.; Matus, E. V.; Kerzhentsev, M. A.; Ismagilov, Z. R.; Zagoruiko, A. N.; Rebrov, E. V.; deCroon, M. H. J. M.; Schouten, J. C. "Oxidation of Organic Compounds in a Micro Structured Catalytic Reactor"; Chem. Eng. J. 2008, 135, 57-65.
- [17] Kolinko, P. A.; Kozlov, D. V.; Vorontsov, A. V.; Preis, S. V. "Photocatalytic Oxidation of 1,1-dimethyl hydrazine Vapors on TiO₂: FTIR in situ Studies"; Catal. Today 2007, 122, 178-185.
- [18] Brubaker, K. L.; Donilla, J. V. "Products of hypochlorite Oxidation of Hydrazine Fuels"; AFESC, 1986.
- [19] سلاجقه، عبدالرضا "مبانی شیمی تجزیه"، جلد دوم؛ مرکز نشر دانشگاهی، ص ۱۰۱۶-۱۰۱۵، ۱۳۸۶.
- [20] Jun, W. X.; Xuan, L. X.; Jun, G. H. "GC-MS Analysis of Unsymmetrical Dimethylhydrazine and its Initial Oxidation Products"; Energ. Mat. 2004, 2, 451-475.
- [21] Hejun, X.; Xuanjun, W. "Investigation on Oxidation Products of UDMH under Normal Environmental Conditions"; AIAA 2003, 4646-4655.
- [22] Mitch, W. A.; Sedlak, D. L. "Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from Dimethylamine During Chlorination"; Env. Sci. Technol. 2002, 36, 588-595.
- [23] Schreiber, I. M.; Mitch, W. A. "Influence of the Order of Reagent Addition on NDMA Formation During Chloramination"; Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 3811-3818.
- [24] Buryak, A.; Serdyuk, T.; Ulyanov, A. "Investigation of the Reaction Products of Unsymmetrical Dimethylhydrazine With Potassium Permanganate by Gas Chromatography-Mass Spectrometry"; Theor. Found. Chem. Eng. 2011, 45, 550-555.