

کاربرد روش اندیس شدت واکنش برای پیش‌بینی زمان ماندگاری سوخت مایع

محمود گرجی^{۱*}، علی اکبر هاشمی پور رفسنجانی^۲

۱- استادیار، ۲- کارشناس ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۸/۸/۱، تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۱/۸)

چکیده

به دلیل انبارداری طولانی مدت سوخت، شناسایی پارامترهای مؤثر بر تخریب سوخت و پیش‌بینی زمان ماندگاری آن حائز اهمیت است. با توجه به لزوم استفاده از یک روش پیرسازی شتابدار قابل اطمینان و مؤثر برای پیش‌بینی زمان ماندگاری سوخت، ارائه روش کارآمد برای این منظور ضروری است. بیشتر تحقیقات انجام شده در این زمینه محدود به روش کلاسیک آرنیوس، و اندک تحقیقات باقیمانده دیگر نیز بر اساس روش برتلو انجام شده‌اند. ایراد اصلی این دو روش، کاربرد انحصاری آن‌ها برای شرایط پیرسازی هم‌دما است. در این تحقیق، روش جدید اندیس شدت واکنش برای پیش‌بینی زمان ماندگاری سوخت‌های مایع پیشنهاد می‌شود. سپس زمان ماندگاری سوخت سامین در شرایط هم‌دما توسط این روش پیش‌بینی و با نتایج روش آرنیوس مقایسه می‌شود. زمان ماندگاری پیش‌بینی شده توسط این روش در دماهای ۲۰، ۳۰، و ۴۰°C به ترتیب معادل ۵/۶۴، ۲/۳۷، و ۱/۰۵ سال است. این نتایج تطابق خوبی با زمان ماندگاری پیش‌بینی شده توسط روش کلاسیک آرنیوس که به ترتیب معادل ۵/۶۹، ۲/۳۹، و ۱/۰۶ سال است، نشان می‌دهد. بنابراین قابلیت اطمینان این روش، پیش‌بینی زمان ماندگاری سوخت برای شرایط انبارداری در دمای محیط را ممکن می‌سازد.

واژه‌های کلیدی: اندیس شدت واکنش، روش آرنیوس، زمان ماندگاری، آزمون‌های پیرسازی شتابدار.

Application of Reaction Severity Index Approach for Prediction of Liquid Fuel Shelf Life

M. Gorji*, A. Hashemi Pourrafsanjani

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 10/23/2019, Accepted: 1/28/2020)

Abstract

Due to prolonged storage time of fuel, recognizing the effective parameters on fuel degradation and its shelf life prediction is important. Regarding the need of using a reliable and efficient accelerated ageing method for prediction of fuel shelf life, introducing an efficient approach is necessary for this purpose. Most of the previous researches are limited to Arrhenius classical approach, and are rarely based on Berthelot one. The main objections of these two approaches are their exclusive application for isothermal ageing. In this work, a new approach called reaction severity index is proposed for predicting the shelf life of liquid fuels. Then, the shelf life of Samine fuel is predicted using this approach and compared with Arrhenius results at isothermal conditions. The predicted shelf life using this approach at 20, 30, and 40 °C is 5.64, 2.37, and 1.05 years, respectively. These results are in good agreement with the shelf life predicted using Arrhenius classical approach that predicts 5.69, 2.39, and 1.06 year, respectively. Therefore, the reliability of this approach makes possible to predict the fuel shelf life for storage conditions at ambient temperature.

Keywords: Reaction Severity Index, Arrhenius Approach, Shelf Life, Accelerated Ageing Tests.

* Corresponding Author E-mail: gorji_2001@yahoo.com

"Journal of Energetic Materials" Volume 14, No.2, Serial No.42, Summer 2019

۱- مقدمه

بیشتر سوخت‌های مایع نیازمند انبارداری طولانی مدت قبل از استفاده هستند. در طی این مدت، محیط اکسید کننده می‌تواند باعث تخریب شدید سوخت شود. بنابراین برای داشتن سوخت ایمن و قابل اطمینان، مطالعات پیرسازی به منظور پیش‌بینی زمان ماندگاری آن ضروری است [۱-۵].

مطالعه پایداری سوخت‌های متنوع از سال ۱۹۲۰ به‌طور گسترده‌ای شروع شده است. این یافته‌ها بیانگر آن است که پایداری سوخت وابسته به ترکیب درصد آن و شرایط انبارش است. بیشتر واکنش‌هایی که موجب از بین رفتن سوخت از دیدگاه پایداری می‌شوند، به علت حضور اکسیژن به‌صورت حل شده یا ترکیبات اکسیژنه شده‌ای که در اثر واکنش اکسیژن با اجزای سازنده سوخت تشکیل شده‌اند، است [۱-۵].

یک روش جامع و زمان‌بر برای پیش‌بینی زمان ماندگاری سوخت، پایش سوخت تحت شرایط انبارداری محیطی و در دوره زمانی طولانی و اندازه‌گیری پارامترهای مورد نظر به صورت منظم برای تعیین زمان ماندگاری واقعی است. با این حال، با توجه به زمان بسیار زیاد برای این روش، بیشتر منابع استفاده از روش پیرسازی شتابدار سوخت در دماهای بالا و سپس محاسبه زمان ماندگاری در شرایط انبارش محیطی از داده‌های به‌دست آمده در دماهای بالا با استفاده از روابط سینتیکی مناسب را بیان کرده‌اند.

بنابراین با توجه به لزوم استفاده از یک روش پیرسازی شتابدار قابل اطمینان و مؤثر برای پیش‌بینی زمان ماندگاری سوخت، ارائه روش کارآمد برای این منظور ضروری است. روش‌های متنوع پیرسازی شتابدار برای پیش‌بینی زمان ماندگاری سوخت‌های مایع در منابع پیشنهاد شده است که بیشتر آن‌ها محدود به روش کلاسیک آرنیوس^۱ است که اکثراً توسط محققین مختلف به‌کار می‌رود. در این روش، رابطه ثابت سرعت واکنش با دما، نمایی است [۶-۸]. پارامتر مهم مورد استفاده در این روش، انرژی فعال‌سازی است که محاسبات با داشتن این پارامتر و فرض خطی بودن رابطه ثابت سرعت واکنش با عکس دما انجام می‌شود. این روش گرچه یک روش پیرسازی شتابدار ساده و آسان است، ولی رابطه بین ثابت سرعت واکنش با دما، به‌ویژه در دماهای بالا، غیر خطی است. از طرفی، ثابت سرعت واکنش وابسته به زمان است [۸ و ۹].

گرچه روش آرنیوس یک روش پیرسازی شتابدار ساده و آسان است، محققین انتقاداتی به این روش وارد کرده‌اند. ایرادهای اصلی به این روش عبارت‌اند از [۸-۱۲]:

- کاربرد این روش فقط برای پیرسازی هم‌دما
- رابطه غیر خطی بین خواص قابل اندازه‌گیری و زمان پیرسازی به ویژه در دماهای بالا

- وابستگی ثابت سرعت واکنش به زمان یا درصد تبدیل در دمای مذکور

روش دیگر که اندک تحقیقاتی در زمینه پیش‌بینی زمان ماندگاری توسط آن انجام شده است، روش برتلو^۲ است. در این روش نیز سرعت واکنش با افزایش دما افزایش می‌یابد و این افزایش به‌صورت نمایی است. به عبارتی، رابطه لگاریتم ثابت سرعت واکنش با دما خطی است. فرض اساسی این روش این است که برای مقدار یکسان تغییر دما سرعت واکنش نیز به مقدار یکسانی تغییر می‌کند. عموماً 10°C تغییر دما به‌عنوان استاندارد در نظر گرفته می‌شود و به ازای هر 10°C افزایش یا کاهش دما، خواص سوخت با همان نسبت تغییر می‌کند. این روش در دماهای پایین (دماهای انبارداری محیطی) زمان ماندگاری پایین‌تری را نسبت به روش آرنیوس پیش‌بینی می‌کند [۸-۱۲].

از طرفی، معادلات آرنیوس و برتلو عموماً برای تخمین ماندگاری با پیرسازی هم‌دما به‌کار می‌روند و برای دماهای متغیر که باید الگوی دمایی موجود به بازه‌های هم‌دما^۳ تقسیم و ثابت‌های سرعت مربوطه تخمین زده شود، دچار مشکل می‌شوند. بنابراین برای الگوهای دمایی پیچیده، این روش عملاً غیر کاربردی می‌شود [۸-۱۲]. از آنجا که سوخت‌های مایع ممکن است در معرض تغییرات دما - زمانی دوره‌ای یا فصلی قرار گیرند، مدل‌های سینتیکی مورد استفاده برای پیش‌بینی ماندگاری آن‌ها باید بتوانند به‌جای استفاده از مجموعه داده‌های مختلف هم‌دما برای شرایط غیر هم‌دما، سرعت تخریب سوخت را مستقیماً به الگوی دما - زمانی مربوطه آن مربوط سازد. بنابراین، یک روش کارآمدتر برای پیش‌بینی زمان ماندگاری مورد نیاز است تا با آن بتوان هر الگوی دما - زمان را بررسی کرد.

در این تحقیق، روش جدید اندیس شدت واکنش برای پیش‌بینی زمان ماندگاری سوخت‌های مایع معرفی و ارائه می‌شود. این روش جدید مبتنی بر مفهوم شدت واکنش است که در آن شدت واکنش بر اساس متغیرهای دما و زمان تعریف می‌شود. سپس نتایج پیش‌بینی شده زمان ماندگاری سوخت سامین توسط این روش با روش کلاسیک آرنیوس در شرایط دما ثابت مقایسه می‌شود.

۲- بخش تجربی

سوخت سامین مورد مطالعه در این تحقیق، یک مخلوط با درصد‌های یکسان از تری اتیل آمین و زایلیدین با چگالی 0.846 گرم بر سانتی‌متر مکعب در دمای 20°C است [۱۱-۱۳].

غلظت تری اتیل آمین با روش تیتراسیون و با استفاده از تیترانت اسید هیدرو کلریک و شاخص bromothymolblue اندازه‌گیری شد. چگالی سوخت با استفاده از دانسیتومتر DMA-38 اندازه‌گیری شد.

2- Berthelot
3- Isothermal

1- Arrhenius

$$STTU = \int_0^1 k_0 e^{-E_{ref}/RT_{ref}} dt = k_0 e^{-E_{ref}/RT_{ref}} \quad (4)$$

حال با تعریف شدت واکنش و واحد دما - زمان استاندارد، اندیس شدت واکنش به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$R \text{ (or RSI)} = \frac{RS}{STTU} = \frac{\int_0^T k(T(t)) dt}{\int_0^T k(T_{ref}) dt} \quad (5)$$

و یا:

$$R = \int_0^T \exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] dt \quad (6)$$

از طرفی، این اندیس شدت واکنش خود می‌تواند مشابه زمان به صورت یک متغیر مستقل برای مدل‌های سینتیک ظاهری به کار رود و تغییرات غلظت سوخت با اندیس شدت واکنش می‌تواند با یک رابطه مرتبه n عمومی به کار رود:

$$-\frac{dc}{dR} = \beta C^n \quad (7)$$

که در آن، β ثابت تغییرات غلظت سوخت با اندیس شدت واکنش و n مرتبه تغییرات غلظت سوخت با اندیس شدت واکنش است. تحقیقات اخیر نویسندگان این مقاله نشان داد که سرعت تخریب این سوخت پایه آمینی از مرتبه صفر است [۱۲ و ۱۱]:

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

بنابراین برای تغییرات مرتبه صفر غلظت این سوخت با زمان (یا C بر حسب t)، تغییرات غلظت سوخت با اندیس شدت واکنش (یا C بر حسب R) می‌تواند با سینتیک مرتبه صفر بیان شود:

$$\frac{dc}{dR} = \beta \quad (9)$$

که در آن، β مشابه با ثابت سرعت واکنش است. تشابه روابط (۸ و ۹) کاملاً واضح است زیرا اندیس شدت واکنش (R) به سادگی جایگزین متغیر زمان (t) می‌شود. با این کار، تأثیر دما و زمان واکنش در یک متغیر R در رابطه (۹) قابل مشاهده است. از طرفی در تحقیق حاضر، آزمون‌های پیرسازی شتابدار هم‌دما برای مقایسه زمان ماندگاری محاسبه شده با نتایج روش کلاسیک آرنیوس طراحی شده است. برای آزمون‌های پیرسازی هم‌دما، رابطه (۶) به صورت زیر درمی‌آید:

$$R = t \exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (10)$$

با داشتن پارامتر $\frac{E}{R}$ ، مقادیر ثابت سرعت واکنش برای هر زمان و دما قابل محاسبه است. این پارامتر از شیب نمودار یا رابطه آرنیوس قابل محاسبه است.

۴- نتایج و بحث

در این تحقیق، روش جدید مبتنی بر مفهوم شدت واکنش برای آزمون‌های پیرسازی شتابدار سوخت بررسی شده است. برای پیش‌بینی زمان ماندگاری سوخت با استفاده از اندیس شدت واکنش، منحنی غلظت تری اتیل آمین (C) به صورت تابعی از اندیس شدت واکنش (R) رسم می‌شود و زمان ماندگاری در هر دما می‌تواند با به کارگیری رابطه (۱۰) به دست می‌آید. برای این منظور، باید مقدار پارامتر $\frac{E}{R}$ به دست آید. طبق رابطه آرنیوس، منحنی $\ln k$ بر حسب $\frac{1}{T}$ خط راستی است که شیب آن $\frac{E}{R}$ است.

دانسیتومتر DMA-38 از شرکت Anton Paar، و اسید هیدروکلریک و bromothymolblue از شرکت مرک خریداری شده است.

برای انجام آزمون‌های پیرسازی شتابدار، چهار سری ظروف استیل ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۹۰ میلی‌لیتر سوخت تازه در حمام‌های آب با دماهای ثابت ۳۱۳، ۳۲۳، ۳۳۳، و ۳۴۳ K قرار گرفتند. پس از زمان‌های مشخص برای پیرسازی، ظروف از حمام آب خارج شدند. سپس ظروف مذکور خنک شدند و به دمای محیط رسیدند و ترکیب درصد اجزای سوخت آنالیز شد. نتایج آنالیز نشان داد که تغییرات غلظت تری اتیل آمین نسبت به سایر اجزا بیشتر است. بنابراین غلظت تری اتیل آمین به عنوان پارامتر کنترل کننده انتخاب شد [۱۱ و ۱۲].

۳- پیش‌بینی زمان ماندگاری با استفاده از مفهوم اندیس شدت واکنش

برای پیش‌بینی زمان ماندگاری سوخت، این پارامتر باید در مدت زمان پیرسازی یا انبارداری تغییرات محسوس و قابل اندازه‌گیری از خود نشان دهد. با این وجود، پیش‌بینی زمان ماندگاری با استفاده از داده‌های آزمون‌های پیرسازی شتابدار عمده‌تاً نیاز به تبدیل زمان ماندگاری از دماهای بالا به دماهای انبارداری (پایین) است.

روش کلاسیک آرنیوس معروف‌ترین روش برای پیش‌بینی زمان ماندگاری است. در این روش، رابطه‌نمایی برای تغییرات ثابت سرعت واکنش با دمای واکنش با رابطه (۱) بیان می‌شود [۶ و ۷]:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

که در آن، k ثابت سرعت واکنش، A ضریب پیش‌نمایی، E انرژی فعال‌سازی واکنش، R ثابت جهانی گازها، و T دمای مطلق واکنش است. رابطه (۱) می‌تواند به صورت زیر نیز بیان شود:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

انرژی فعال‌سازی یک پارامتر مهم در رابطه آرنیوس است و معمولاً در یک محدوده دمایی، ثابت در نظر گرفته می‌شود.

یک روش بهتر برای بررسی تخریب سوخت و پیش‌بینی زمان ماندگاری آن، استفاده از مفهوم شدت واکنش است. شدت واکنش به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۴]:

$$RS = \int_0^T k(T(t)) dt = \int_0^T k_0 e^{-E/RT(t)} dt \quad (3)$$

شدت واکنش تعریف شده توسط رابطه (۳) می‌تواند با تعریف یک واحد دما - زمان استاندارد^۱ (STTU) برای واکنش تخریب، به اندیس شدت واکنش^۲ (R یا RSI) تبدیل شود. واحد دما-زمان استاندارد با در نظر گرفتن مقادیر مرجع دمای T_{ref} (که هیچ تخریبی در آن دما انجام نمی‌شود) و E_{ref} و در نظر گرفتن واحد زمانی برای دوره زمانی واکنش تخریب (τ) در رابطه (۳) تعریف می‌شود:

1- Standard Temperature-Time Unit (STTU)

2- Reaction Severity Index (RSI)

غلظت‌های مختلف سوخت می‌توانند برای پیش‌بینی تأثیر دما و زمان (با اندیس شدت واکنش) بر غلظت سوخت به کار روند.

جدول ۲- تغییرات غلظت سوخت با اندیس شدت واکنش.

دما (K)	زمان (روز)	اندیس شدت واکنش (روز)	غلظت (درصد وزنی)
۳۱۳	۲۰۳	۱۰۸۹/۸	۴۸/۹
۳۱۳	۲۶۲	۱۴۰۶/۵	۴۸/۵
۳۲۳	۳۲	۳۶۸/۲	۵۰
۳۲۳	۶۰	۶۹۰/۳	۴۹/۹
۳۲۳	۹۰	۱۰۳۵/۴	۴۹/۱
۳۲۳	۱۳۳	۱۵۳۰/۱	۴۸/۵۶
۳۳۳	۳۲	۷۵۳/۷	۴۹/۴۳
۳۳۳	۹۰	۲۱۱۹/۷	۴۷/۵
۳۳۳	۱۳۳	۳۱۳۲/۴	۴۶/۱
۳۳۳	۱۶۳	۳۸۳۸/۹	۴۵/۷۵
۳۴۳	۱۱	۵۰۸/۷	۴۹/۶۱
۳۴۳	۳۲	۱۴۷۹/۷	۴۸/۹۴
۳۴۳	۷۰	۳۲۳۶/۹	۴۷/۳
۳۴۳	۱۰۵	۴۸۵۵/۳	۴۵/۴

برای داده‌های تغییرات غلظت تری اتیل آمین (C) با اندیس شدت واکنش (R) جدول (۲)، نمودار تغییرات مرتبه صفر غلظت تری اتیل آمین (C) با اندیس شدت واکنش (R) مطابق رابطه (۹)، یک خط راست به صورت زیر است که در شکل (۲) نیز نشان داده شده است:

$$C = 50.243 - 0.0011R \quad (۱۲)$$

از طرفی شکل (۱) نیز نمودار تغییرات مرتبه اول غلظت تری اتیل آمین (C) با اندیس شدت واکنش (R) را مطابق رابطه زیر نشان می‌دهد:

$$\ln(50.2/C) = 2 \times 10^{-5} R - 0.0022 \quad (۱۳)$$

مطابق شکل‌های (۲) و (۳)، تطابق خوبی بین داده‌های تجربی و مقادیر به دست آمده برای هر دو مدل مرتبه صفر و مرتبه اول تغییرات غلظت تری اتیل آمین (C) با اندیس شدت واکنش (R) مشاهده می‌شود. در ادامه نیز پیش‌بینی زمان ماندگاری سوخت با استفاده از این دو مدل مقایسه خواهد شد. با در نظر گرفتن غلظت ۴۸ درصد وزنی تری اتیل آمین به عنوان حداقل غلظت مبنای تری اتیل آمین (C) برای تخریب سوخت، می‌توان اندیس شدت واکنش متناسب (R) برای پایان زمان ماندگاری این سوخت برای دو مدل مذکور (مرتبه صفر و مرتبه اول) تغییرات غلظت تری اتیل آمین (C) با اندیس شدت واکنش (R) را به ترتیب از رابطه‌های (۱۲) و (۱۳) و یا شکل‌های (۲) و (۳) به دست آورد. با به کارگیری این مقادیر اندیس شدت واکنش به دست آمده بر مبنای غلظت اولیه ۴۸ درصد وزنی تری اتیل آمین، زمان ماندگاری سوخت در هر دما را می‌توان از رابطه (۱۰) به دست آورد. شکل (۴) زمان ماندگاری پیش‌بینی شده برای تغییرات مرتبه صفر و مرتبه اول غلظت با اندیس

برای پیش‌بینی ثابت سرعت واکنش، یک رابطه سرعت مناسب برای واکنش تخریب سوخت باید انتخاب شود. همان‌طور که واضح است واکنش‌ها در محدوده‌های غلظت معین با غلظت بالا، واکنش‌ها از مرتبه صفر هستند. اگر غلظت به میزان زیاد کاهش یابد، سرعت واکنش تابع غلظت می‌شود و در چنین حالتی مرتبه واکنش از صفر به مقادیر بالاتر افزایش می‌یابد [۱۵]. بنابراین به علت غلظت بالای تری اتیل آمین و عدم وابستگی تخریب این سوخت به غلظت آن در این محدوده غلظتی، واکنش مرتبه صفر یک رابطه سرعت مناسب برای واکنش تخریب این سوخت است. همچنین در تحقیقات اخیر نویسنده این مقاله مشخص شد که تخریب این سوخت تطابق بهتری با واکنش مرتبه صفر دارد [۱۱] و [۱۲].

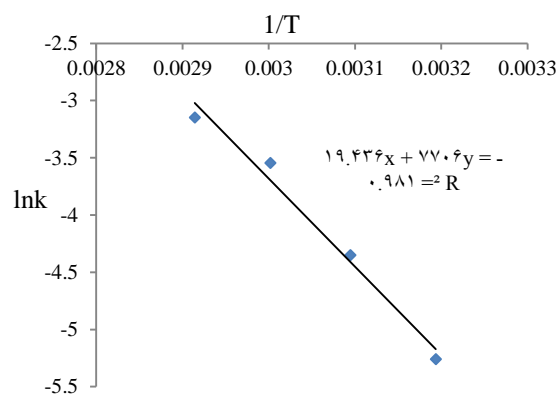
با استفاده از شیب غلظت سوخت تری اتیل آمین بر حسب زمان در دماهای نمونه‌گذاری شده ۳۱۳، ۳۲۳، ۳۳۳، و ۳۴۳ K، ثوابت سرعت واکنش در این چهار دما محاسبه شد. جدول (۱) مقادیر محاسبه شده ثوابت سرعت در این چهار دما را نشان می‌دهد.

با استفاده از این مقادیر ثابت سرعت، رابطه ثابت سرعت زیر برای ثابت سرعت واکنش به دست می‌آید که نمودار آرنیوس واکنش تخریب این سوخت نیز در شکل (۱) نمایش داده شده است:

$$\ln k = 19.436 - \frac{7706}{T} \quad (۱۱)$$

جدول ۱- مقادیر ثابت سرعت واکنش مرتبه صفر.

دما (K)	ثابت سرعت واکنش (wt%/days)
۳۱۳	۰/۰۰۵۲
۳۲۳	۰/۰۱۳
۳۳۳	۰/۰۲۹
۳۴۳	۰/۰۴۳



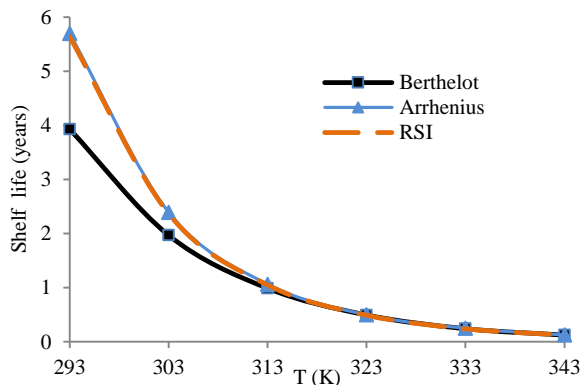
شکل ۱- نمودار آرنیوس واکنش مرتبه صفر.

مطابق جدول (۲)، داده‌های غلظت اندازه‌گیری شده در زمان‌های مختلف که مربوط به دماهای پیرسازی شتابدار ۳۱۳، ۳۲۳، ۳۳۳، و ۳۴۳ K هستند می‌توانند برای بیان تغییرات اندیس شدت واکنش با غلظت سوخت به کار روند. به عبارتی، داده‌های مقادیر اندازه‌گیری شده

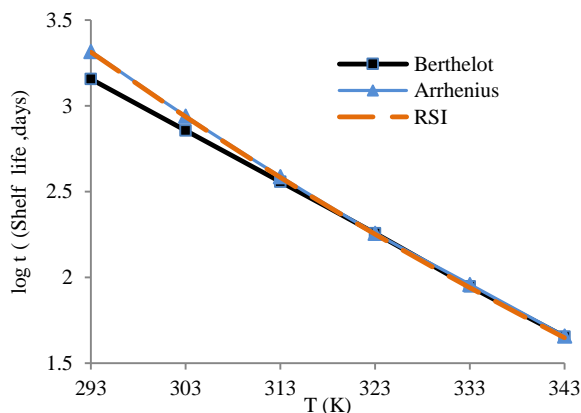
جدول (۳) مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده برای زمان ماندگاری سوخت با استفاده از مفهوم اندیس شدت واکنش و رابطه آرنیوس در محدوده دمایی ۲۹۳ تا ۳۴۳ را نشان می‌دهد. این مقایسه در شکل (۵) نیز نمایش داده شده است. همان‌طور که در جدول (۳) و شکل (۵) مشاهده می‌شود، تطابق خوبی بین زمان ماندگاری محاسبه شده با روش اندیس شدت واکنش و روش آرنیوس در دمای انبارداری محیط وجود دارد. شکل (۶) نیز مقایسه زمان ماندگاری سوخت با دو روش مذکور را در مختصات لگاریتم زمان بر حسب دما نشان می‌دهد.

جدول ۳- مقایسه زمان ماندگاری پیش‌بینی شده سوخت با استفاده از روش اندیس شدت واکنش و روش کلاسیک آرنیوس.

روش آرنیوس (سال)	روش اندیس شدت واکنش (سال)	دما (K)
۵/۶۹	۵/۶۴	۲۹۳
۲/۳۹	۲/۳۷	۳۰۳
۱/۰۶۲	۱/۰۵	۳۱۳
۰/۴۹۶	۰/۴۹	۳۲۳
۰/۲۴۳	۰/۲۳۹	۳۳۳
۰/۱۲۴	۰/۱۲۲	۳۴۳

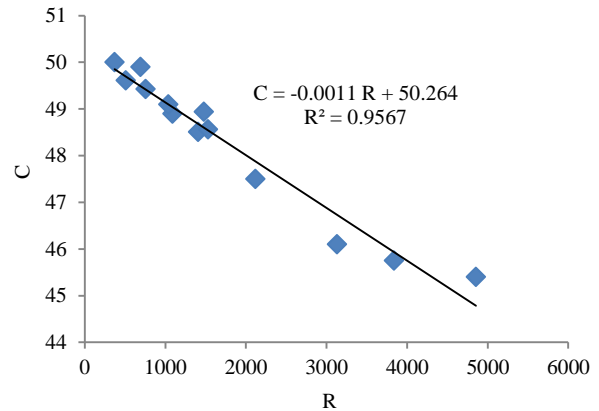


شکل ۵- مقایسه زمان ماندگاری پیش‌بینی شده سوخت با استفاده از روش اندیس شدت واکنش و روش کلاسیک آرنیوس و روش برتلو.

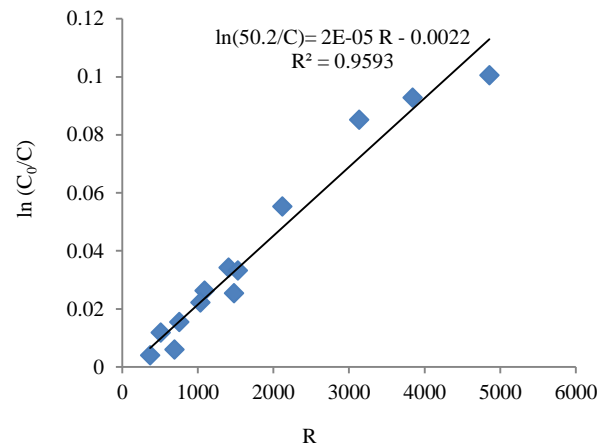


شکل ۶- مقایسه نمودار لگاریتم زمان ماندگاری سوخت با دما برای روش اندیس شدت واکنش و روش کلاسیک آرنیوس و روش برتلو.

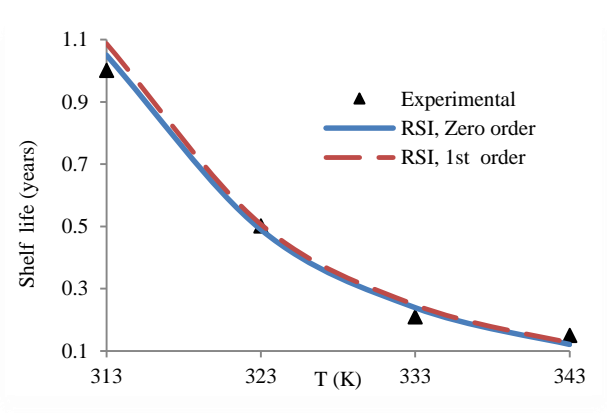
شدت واکنش را مقایسه می‌کند. این مقایسه نشان می‌دهد که هر دو مدل مرتبه صفر و مرتبه اول تغییرات غلظت تری اتیل آمین (C) با اندیس شدت واکنش (R) تطابق خوبی با مقادیر تجربی دارند. بنابراین مدل مرتبه صفر برای پیش‌بینی زمان ماندگاری سوخت انتخاب می‌شود.



شکل ۲- تغییرات غلظت سوخت با اندیس شدت واکنش مدل مرتبه صفر (روش اندیس شدت واکنش).



شکل ۳- تغییرات غلظت سوخت با اندیس شدت واکنش مدل مرتبه یک (روش اندیس شدت واکنش).



شکل ۴- مقایسه زمان ماندگاری پیش‌بینی شده سوخت با استفاده از مدل مرتبه صفر و یک برای تغییرات غلظت سوخت با اندیس شدت واکنش.

۵- نتیجه‌گیری

روش جدید اندیس شدت واکنش تعریف شد و برای پیش‌بینی زمان ماندگاری سوخت سامین به‌کار رفت. این روش مبتنی بر تغییرات غلظت سوخت بر حسب شدت اندیس واکنش است. با استفاده از مدل مرتبه صفر برای محاسبه تغییرات غلظت سوخت با اندیس شدت واکنش، زمان ماندگاری سوخت توسط این روش در دماهای ۲۰، ۳۰، و ۴۰°C به ترتیب معادل ۵/۶۴، ۲/۳۷، و ۱/۰۵ سال به‌دست آمد که این مقادیر برای روش کلاسیک آرنیوس به ترتیب معادل ۵/۶۹، ۲/۳۹، و ۱/۰۶ سال است. نتایج نشان داد که تطابق خوبی بین مقادیر زمان ماندگاری پیش‌بینی با استفاده از روش اندیس شدت واکنش و روش آرنیوس در دمای انبارش محیط وجود دارد.

مراجع

- [6] Keizer, H. L. J. "Accelerated Ageing of AP/HTPB Propellants and the Influence of Various Environmental Ageing Conditions"; Int. Symp. Energ. Mater. 1995, 200-204.
- [7] Judge, M. D. "An Investigation of Composite Propellant Accelerated Ageing Mechanisms"; Propell., Explos., Pyrotech. 2003, 28, 114-118.
- [8] Shekhar, H. "Prediction and Comparison of Shelf Life of Solid Rocket Propellants Using Arrhenius and Berthelot Equations"; Propell., Explos., Pyrotech. 2011, 36, 356-359.
- [9] Sammour, M. H. "Stabilizer Reaction in Cast Double Base Rocket Propellants, Part V: Prediction of Propellant Safe Life"; Propell., Explos., Pyrotech. 1994, 19, 82-85.
- [10] Raha, K. C.; Adhav, S. S.; Bhide, N. M.; Yewale, A. D.; Gupta, G. K.; Karir, J. S. "Thermal Stability and Shelf-life of High Energy Fuel for Torpedoes"; Defense Sci. J. 2002, 52, 165-171.
- [11] Mohammadi, K.; Gorji, M. "Prediction of Amine Based Liquid Rocket Propellant Shelf"; Propell., Explos., Pyrotech. 2012, 37, 1-6.
- [12] Gorji, M.; Mohammadi, K. "Comparison of Berthelot and Arrhenius Approaches for Prediction of Liquid Propellant Shelf Life"; Propell., Explos., Pyrotech. 2013, 35, 1-6.
- [13] Eller, K.; Henkes, E.; Rossbacher, R.; Höke, H. "Amines, Aliphatic"; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; John Wiley and Sons, Hoboken, 2000.
- [14] Dubois, C.; Perreault, F. "Shelf Life Prediction of Propellants using a Reaction Severity Index"; Propell., Explos., Pyrotech. 2002, 27, 253.
- [15] Levenspiel, O. "Chemical Reaction Engineering"; John Wiley and Sons, New York, 1999.
- [1] Nixon, A. C. "Autoxidation and Antioxidants of Petroleum"; Interscience: New York, 1962.
- [2] Hogin D. R.; Clinkenbeard, W. L. "Petroleum Products Handbook"; McGraw-Hill: New York, 1960.
- [3] Ward, C. C.; Schwarta, F. G. "Fundamentals of Fuel Stability"; U. S. Bureau of Mines Report, 1963.
- [4] Medley, A. D.; Cooley, S. D. "Advances in Petroleum Chemistry and Refining"; Interscience: New York, 1960.
- [5] Nixon, A. C.; Cole, C. A.; Minor, H. B. "Effect of Composition and Storage on the Properties of Jet Fuels"; J. Chem. Eng. Dat. 1959, 4, 187-192.