

محاسبه پارامترهای سینتیکی ماده پرنرژی آمونیوم پرکلرات با استفاده از روش وابسته به مدل (کوتس - ردفرن)

حسن توکلی^۱، سید عیسی کرانیان^۲، عباس مبشری^۳

^۱دانشگاه امام علی (ع)، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک و شیمی

نام و نشانی ایمیل نویسنده مسئول:

حسن توکلی

چکیده

در این پژوهش، پارامترهای سینتیکی شامل انرژی فعال سازی و فاکتور فرکانس با استفاده از روش تحلیل سینتیکی وابسته به مدل بدست آمد، با استفاده از روش وابسته به مدل، مدل سینتیکی واکنش تخمین زده شد. با استفاده از روش وابسته به مدل مقادیر انرژی فعال سازی و فاکتور فرکانس برای آمونیوم پرکلرات به ترتیب ۱۷۷۰۷ کیلو ژول بر مول و 10^{13} $\times 3.62$ بر دقیقه محاسبه شد. همچنین با استفاده از روش وابسته به مدل، مکانیسم تجزیه حرارتی برای آمونیوم پرکلرات به صورت مدل انتگرالی $[-\ln(1-\alpha)]^{2/5}$ پیش بینی شد. **واژگان کلیدی:** آمونیوم پرکلرات، انرژی فعال سازی، مدل سینتیکی، تجزیه حرارتی.

۱- مقدمه

آمونیم پرکلرات، ماده‌ای پر انرژی و کلیدی برای فن آوری موشکی است [۱]. این ماده متداول‌ترین اکسند و مهم‌ترین جزء انرژی در پیشرانه‌های جامد موشکی است که حدود ۶۰ تا ۸۵ درصد وزنی پیشرانه را تشکیل می‌دهد [۲]. سرعت سوزش پیشرانه، شاخص بسیار کلیدی در طراحی موتورهای موشک است. با توجه به این مسئله، خواص احتراقی آمونیم پرکلرات تاثیر بسیار زیادی روی سرعت سوزش پیشرانه دارد [۳]. از طرف دیگر، خواص احتراقی با شاخصی به نام تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات تعیین می‌شود. هر چه دمای تجزیه این ماده پایین‌تر باشد خواص احتراقی و به عبارت دیگر سرعت سوزش پیشرانه بهتر می‌شود [۴].

دستگاه گرماسنجی روبشی دیفرانسیلی (DSC) متداول‌ترین گرما سنج‌هایی است که به خاطر حساسیت بالای آن در آزادسازی انرژی، ایمن بودن زیرا مقدار کمی از یک نمونه جهت انجام تست مورد نیاز است، DSC یک تکنیک تحلیل دمایی است که در آن تفاوت در میزان حرارت مورد نیاز برای افزایش دمای نمونه و مرجع، به عنوان یک تابع دما، اندازه‌گیری می‌شود [۵]. فرایند تجزیه حرارتی از نوع واکنش‌های حالت جامد هستند [۶]. اولین مطالعات سینتیکی با شرایط هم دما انجام شد در حالی که روش غیر هم‌دما جهت دنبال کردن نرخ واکنش در مواد جامد استفاده شده است [۶]. هدف کلی مطالعه سینتیکی واکنش‌های حالت جامد دو موضوع است، یکی به‌دست آوردن معادله سرعت واکنش که مقدار تبدیل واکنش‌دهنده‌ها یا تشکیل محصولات با زمان را در طول انجام واکنش تعیین می‌کند و لازم نیست که واکنش در دمای ثابت انجام گیرد. داده‌های تجربی با مقادیر به‌دست‌آمده از روابط تئوری سینتیکی مقایسه می‌شوند، تا بهترین معادله سرعتی که این مقادیر تجربی را توصیف می‌کند، با دقت تعیین گردد. شکل کلی این روابط به‌دست‌آمده ما را قادر به تعیین مکانیسم واکنش‌ها می‌کند. هدف دوم این آنالیزها، تعیین اثر دما بر روی سرعت واکنش می‌باشد. پارامترهایی که در معادله سرعت واکنش، متأثر از دما می‌باشند، ثابت‌های سرعت واکنش یا ضرایب سرعت می‌باشند. این وابستگی دمایی به‌طور معمول به‌صورت کمی توسط معادله آرنیوس بیان می‌گردد [۷].

$$K(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

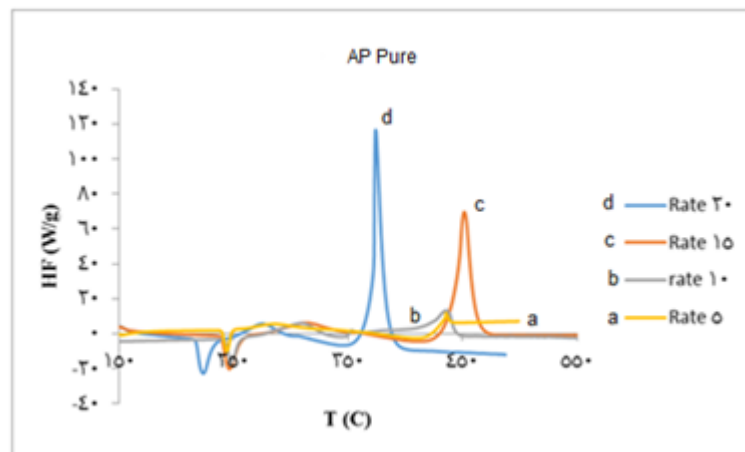
پارامتر E_a در رابطه‌ی آرنیوس به‌عنوان بزرگی انرژی جلوگیری کننده از واکنش (انرژی فعال‌سازی) و A فراوانی یا فرکانس می‌باشند. این پارامترها، روش‌های مناسب و گسترده‌ای را برای گزارش داده‌های سینتیکی ارائه می‌دهند و برای مقایسه واکنش‌پذیری سیستم‌های مختلف و نیز برای استفاده در تعیین واکنش‌پذیری یا پایداری در دماهای خارج از محدوده اندازه‌گیری‌های تجربی به کار می‌روند [۸ و ۹]. یک بنیان اساسی در مطالعه هر سینتیکی واکنشی، اندازه‌گیری پیشرفت واکنش به‌عنوان تابعی از دما یا زمان می‌باشد. مقدار کلی واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در هر زمانی برای اندازه‌گیری میزان پیشرفت یا کسر تبدیل واکنش (α) به کار می‌رود، همچنین سرعت تغییر کسر واکنش (α)، $(d\alpha/dt)$ ، ممکن است با دمای واکنش (T) نیز اندازه‌گیری شود.

تعریف α به‌عنوان یک پارامتر قابل‌اندازه‌گیری، نیازمند به دانش در مورد سینتیکی واکنش است. انجام آزمایش‌ها در شرایط هم‌دما، استفاده وسیعی در مطالعات سینتیکی سرعت واکنش‌های مختلف دارد و در چندین دمای ثابت مختلف اندازه‌گیری شده و سپس پارامترهای آرنیوس تعیین می‌گردند [۱۰].

در این پژوهش، ضمن ارائه روش‌های محاسباتی پارامترهای سینتیکی شامل انرژی فعال‌سازی، فاکتور فرکانس و مدل سینتیکی واکنش، انرژی فعال‌سازی و فاکتور فرکانس تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات و مدل واکنش تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات با استفاده از روش وابسته به مدل (کوتس - ردفرن) مورد مطالعه و پژوهش قرار گرفته و در نهایت مکانیسم واکنش نیز پیش بینی شد.

۲- بخش تجربی

ماده مورد آزمایش در این تحقیق، یکی از مواد پرانرژی به نام آمونیوم پرکلرات می‌باشد. که به‌عنوان اکسنده در سوخت جامد موشکی استفاده می‌شود. در این تحقیق به‌منظور بررسی پارامترهای سینتیکی مجموعه‌ای از آنالیزهای DSC ماده آمونیوم پرکلرات، در محدوده دمایی ۲۵-۴۷۰ درجه سانتی‌گراد و تحت نرخ‌های حرارتی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ °C/min به اجرا درآمد. رفتار حرارتی AP، توسط دستگاه کالریمتری پیمایشی تفاضلی - وزن سنجی (TG-DSC) مدل (Metler Toledo, Switzerland)، تحت اتمسفر نیتروژن و با سرعت ۱۰ °C/min، وزن نمونه مورد آنالیز ۲/۸۹ میلی‌گرم و جنس ظرف جهت آنالیز آلومینیوم استفاده شده است. در شکل (۱) تجزیه حرارتی برای آمونیوم پرکلرات خالص نشان داده شد. با استفاده از داده‌های تجزیه حرارتی در شکل یک و استفاده از نرم افزار اکسل و متلب، محاسبات انجام شده است.



نمودار ۱- ترموگرام‌های DSC در نرخ‌های حرارت دهی مختلف برای آمونیوم پرکلرات خالص

۳- نتایج و بحث

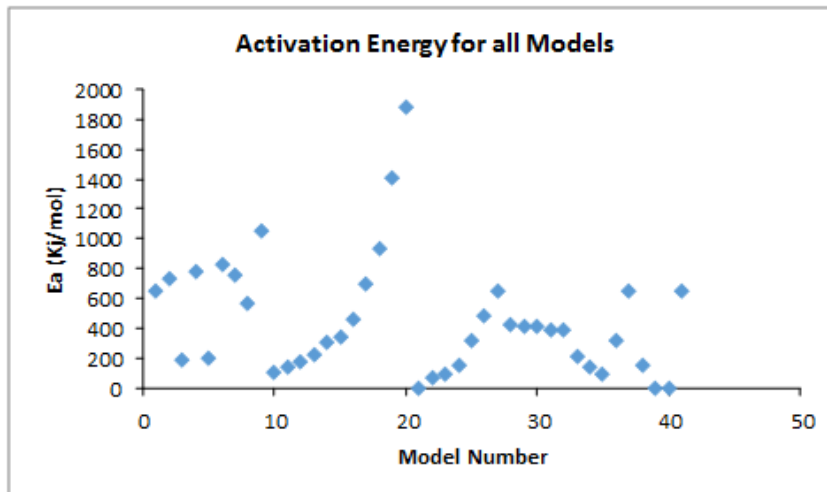
۳-۱- محاسبه پارامترهای سینتیکی AP خالص به روش Coats - Redfern

ابتدا α بر اساس نمودار DSC و تابع انتگرالی α از مدل‌های مختلف (۴۱ مدل) محاسبه و هر یک به‌طور جداگانه در رابطه کوتس - ردفرن قرار داده شد. سپس از طریق رسم منحنی $\ln \frac{g(\alpha)}{T^2}$ برحسب $\frac{1}{T}$ برای ۴۱ مدل و مطابق رابطه کوتس - ردفرن، نموداری که بهترین میزان برازش را داد به‌عنوان مدل واکنش انتخاب و انرژی فعال‌سازی و فاکتور فرکانس به‌ترتیب از شیب نمودار و عرض از مبدأ نمودار به‌دست‌آمد.

طبق محاسبات انجام‌شده به روش کوتس ردفرن، مدل شماره ۱۲ با بیشترین درصد برازش به‌عنوان مدل واکنش انتخاب گردید و انرژی فعال‌سازی و فاکتور فرکانس از روی مدل واکنش منتخب محاسبه شد. در جدول (۲) پارامترهای سینتیکی محاسبه‌شده با روش کوتس - ردفرن نمایش داده‌شده است و در شکل (۲) انرژی فعال‌سازی مربوط به هر مدل ترسیم‌شده است.

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی محاسبه‌شده AP خالص توسط رابطه کوتس - ردفرن

Function Number	Function Form	R ²	A (min ⁻¹)	E _a (kJ/mol)
۱۲	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/5}$	۰.۹۹۹۸	۳.۶۲×۱۰^{۱۳}	۱۷۷.۰۷



نمودار ۲- نمودار انرژی فعال‌سازی‌های مربوط به هر مدل در روش کوتس - ردفرن

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای آمونیوم پرکلرات با توجه به محاسبات سینتیکی انجام گرفته مقدار انرژی فعال‌سازی و فاکتور فرکانس از طریق روش وابسته به مدل Coats - Redfern به ترتیب ۱۷۷,۰۷ کیلو ژول بر مول و $۱۰^{۱۳} \times ۳,۶۲$ بر دقیقه بدست آمد، همچنین با استفاده از روش وابسته به مدل، مکانیسم تجزیه‌ی حرارتی برای آمونیوم پرکلرات به صورت مدل انتگرالی $[-\ln(1 - \alpha)]^{2/5}$ حاصل شد.

منابع و مراجع

- ۱- توکلی، ح.، صراف مامور، ر.، و زارعی، ع.ر.، "مقایسه اثر کاتالیزوری ناوکرومیت مس و نانولوله های کربنی اصلاح شده در تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات" مجله مواد پیرانژی، سال دهم، شماره ۱، شماره پیاپی ۲۵، بهار ۹۴.
- 2- Yu, Z., Chen, L., Lu, L., Yung, X., "DSC/TG-MS Study on in Situ Catalytic Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate over CoC_2O_4 ", Chin. J. Catal. Vol. 30, pp. 19-23, 2009.
- 3- Deno, N. C., Richey, H. G., Liu, J. S., Lincoln, D. N., "Sucrose Synthesis", J. Am. Chem. Soc, Vol. 87, pp. 4533-4538, 1965.
- 4- Chen, L. J., Li, G. S., Qi, P., Li, L. P., "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Activated Via Addition of NiO Nanocrystals", J. Therm. Anal. Calorim, Vol. 92, pp. 765-769, 2008.
- 5- Dodd, J.W., Tonge, K. H., "Thermal Methods", John Wiley & Sons, 1987.
- 6- Yan, Q. L., Zeman, S., Elbeih, A., "Thermal Behavior and Decomposition Kinetics of Viton a Bonded Explosives Containing Attractive Cyclic Nitramines", Thermochem. Acta Vol. 562, pp. 56-64, 2013.
- 7- Schmalzried, H., "Solid State Reactions", 2nd Edition, Verlag Chemie, Weinheim, Vol. 60, pp. 221-227, 1981.
- 8- Galwey, A., Laverty, G., "The nucleus in solid state reactions ", Towards a Definition, Journal of Solid State Ionics, Vol. 38, pp. 155-192, 1990.
- 9- Brown, M., Galwey, A., "The Distinguishability of Selected Kinetic Models for Isothermal Solid-state Reactions", Thermochemica Acta, Vol. 29, pp. 129-146, 1979.
- 10- Galagher k., "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry", Elsevier, USA, 1998.