

# بررسی رفتار حرارتی پرکلرات آمونیوم از طریق روش های آنالیز حرارتی

علی اکبر هاشمی پوررفسنجانی  
کارشناسی ارشد  
دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

عبدالصمد زرین قلم مقدم  
استادیار  
دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

## چکیده

با استفاده از تکنیک های TGA و DTA ترمال آنالیز همزمان (STA)، رفتار حرارتی پرکلرات آمونیوم خالص و تأثیر کاتالیستیکی پودر فلزات آلومینیوم و بور بر تجربه آن، تحت اتمسفرهای جریان ازت و هوای ساکن در نرخ های حرارتی گوناگون مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین در مورد هر حالت، با بررسی سینتیکی، انرژی اکتیواسیون، و بهترین مدل توجیه کننده رفتار حرارتی آن حالت ارائه شده است. در طی این آزمایش ها، مشاهده شده است که شکل کلی تجزیه حرارتی پرکلرات آمونیوم با حضور این فلزات، تغییر زیادی نداشته ولی حرارت واکنش و انرژی اکتیواسیون را بیشتر تحت تأثیر قرار می دهد. به علاوه با انجام آزمایش های چند مرحله ای ترمال آنالیز روی آمونیوم پرکلرات خالص مکانیزم دسوسیه شده، مورد بررسی قرار گرفته است.

## *An Investigation on Thermal Behaviour of AP by Thermoanalytical Methods*

A. Zarringhalam Moghaddam  
Assistant Profssor  
Faculty Engineering,  
Tarbiat Modares University

A. A. Hashemi Pour Rafsanjani  
M. Sc.  
Chem Engineering Department ,  
Tarbiat Modares University

### Abstract

*Simultaneous Thermal Analysis (STA) method has been applied to study decomposition reaction of AP under flowing nitrogen and static air atmosphere.*

*Kinetic studies on AP decomposition and its compositions with Al and Boron were carried out, kinetic parameters including activation energy, pre-exponential factor and decomposition model were determined. The results showed that, thermal behaviour of AP remains unchanged with the addition of Al or B, but the overall, heat of reaction was effected. The multistep decomposition of AP was also investigated as an aid to understand the decomposition mechanism.*

### Key Words

*Simultaneous Thermal Analysis, Ammonium Perchlorate, Thermal Decoposition, Catalytic Effect. Composite Fuels.*

آنالیز حرارتی توأم، پرکلرات آمونیوم، تجزیه حرارتی، اثر کاتالیزوری و سوخت‌های کمپوزیت.

### مقدمه

در گزارش‌های قبلی نقش مهم روش‌های آنالیز حرارتی در بررسی واکنش‌های فاز جامد و سرعت عمل آن در ارائه اطلاعات سینتیکی که منجر به شناخت مکانیسم واکنش‌های جامد می‌گردد، بحث گردید (۱ و ۲). در این گزارش آمونیوم پرکلرات که عنصر اصلی در پیشران‌های جامد مرکب (کمپوزیت) می‌باشد، به وسیله روش آنالیز حرارتی مورد بررسی قرار می‌گیرد. این ماده در حدود ۷۰ درصد سوخت را تشکیل می‌دهد، احتراق خودکفا و تولید محصولات گازی شکل فرآیند اصلی در موتور احتراق می‌باشد. لذا مکانیسم دسوسیه شدن AP نقش مهمی در طراحی و پیش‌بینی موتور احتراق دارد (۳ و ۴).

تاکنون تحقیقات گسترده‌ای بر روی رفتار حرارتی AP به تنهایی و یا در حالت ترکیب در پیشران انجام گرفته است و نقش افزودنی‌ها مثل، پلی‌استیرن به عنوان بایندر (۵)، تعدادی از آلیاژهای فلزی به عنوان سوخت (۶)، کربن به عنوان تارکین کننده (۷)، اکسید آهن به عنوان تصحیح کننده سرعت سوزش (۸) و ... بررسی گردیده است.

در این گزارش نتایج حاصل از بکارگیری تکنیک‌های DTA و TGA همزمان روی آمونیوم پرکلرات گزارش گردیده است. از فلزات آلومینیوم و بور به عنوان ماده افزودنی استفاده گردیده است. این دو فلز مواد انرژی‌زایی هستند که از طریق واکنش اکسیداسیون انرژی قابل توجهی آزاد می‌کنند و معمولاً به عنوان سوخت و افزایش دهنده سرعت سوزش و ضربه مخصوص به پیشران اضافه می‌گردد.

### بخش تجربی

از دستگاه PL-STA-1500 که آنالیز ترموگراویمتری و آنالیز حرارتی دیفرانسیلی را به طور همزمان روی یک نمونه انجام می‌دهد، استفاده گردیده است. نمونه‌های با وزن بین ۵ الی ۲۰ میلی‌گرم تحت اتمسفر جریان ازت و هوای ساکن در سرعت‌های گرمایش بین ۱ الی ۳۰ درجه سانتیگراد درون ظروف نگهدارنده نمونه از جنس پلاتین مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نمونه‌های AP خالص هم

به صورت کریستالی و هم به شکل پودر نرم و نمونه‌های حاوی مخلوط‌های AP + B و AP + Al به صورت قطعاتی از دیسک‌های فشرده شده از مخلوط یکنواخت دو ماده، تحت فشار  $640 \text{ Kg/cm}^2$  مورد استفاده قرار گرفته‌اند. AP استفاده شده دارای درصد خلوص حدود ۹۹/۳ درصد بوده و ناخالصی‌های عمده‌اش شامل ۰/۲ رطوبت، ۰/۲۶ درصد خاکستر سولفات و ۰/۱۵ درصد سولفات  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  با اندازه ذرات  $1 \mu\text{m}$  الی ۵۳ میکرون می‌باشد. پودر آلومینیوم و بور به کار رفته، از کمپانی مرس آلمان با شماره استاندارد به ترتیب ۱۴۴۸۵۱۵۶ و ۸۱۵۸۷۷۰ تهیه گردیده است.

### نتایج و بحث

شکل (۱) یک نمونه از آزمایش‌های STA انجام شده بر روی پرکلرات آمونیوم خالص را نشان می‌دهد. در این آزمایش که از طریق تکنیک‌های TGA و DTA انجام شده است، تغییرات وزن نمونه و تغییرات  $\Delta T$  (اختلاف دمای نمونه و مرجع) نسبت به زمان یا درجه حرارت (رابطه بین زمان و درجه حرارت از طریق پارامتر سرعت گرمایش  $\text{H.R.} = T/t$  می‌باشد) تحت اتمسفر هوای ساکن نشان داده شده است.

همانگونه که از منحنی DTA مشخص است، تجزیه حرارتی با یک پیک گرم‌گیر در دمای  $221/45^\circ\text{C}$  آغاز می‌شود که این پیک نشان دهنده یک تغییر شکل کریستالی برگشت پذیر از حالت ارتورمبیک به کوبیک می‌باشد.

چون به ازای این پیک در منحنی DTA، هیچگونه تغییر وزنی در منحنی TGA مشاهده نمی‌شود، لذا مشخص می‌شود که این تغییر، یک تغییر فیزیکی است و از شکل (۲) برگشت پذیری این فرآیند استنباط می‌شود. به دنبال این پیک، اولین مرحله تجزیه حرارتی گرمازا در دمای  $282/96^\circ\text{C}$  و دومین مرحله در دمای  $262^\circ\text{C}$  صورت می‌گیرد. همانگونه که از منحنی TGA مشاهده می‌شود، بعد از اتمام مرحله اول گرمازا در حدود ۲۷ درصد از وزن اولیه این ماده تجزیه شده و بقیه آن، تا تجزیه ۱۰۰ درصد در طی پیک گرمازای دوم انجام می‌گیرد. همانطور که ملاحظه می‌شود این واکنش باقیمانده جامد نداشته و کاملاً به محصولات گازی تبدیل می‌شود.

در شکل (۲) یک نمونه از آزمایش های آنالیز حرارتی چند مرحله ای انجام شده بر روی پرکلرات آمونیوم خالص نشان داده شده است. در این آزمایش یک تغییر کریستالی و سپس اولین پیک گرمازا از تجزیه دو مرحله ای ظاهر شده است. در مرحله دوم آزمایش، تغییر از درجه حرارت  $285^{\circ}\text{C}$  به درجه حرارت  $190^{\circ}\text{C}$  سرد شده است، همانطور که مشاهده می گردد، تنها پدیده حرارتی اتفاق افتاده در این مرحله، در درجه حرارت  $200^{\circ}\text{C}$  پیک اگزوترم مربوط به برگشت حالت کریستالی مکعبی به ارتورمیک می باشد.

در مرحله سوم آزمایش که با خط چین مشخص شده است، نمونه از درجه حرارت  $190^{\circ}\text{C}$  با نرخ  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا درجه حرارت  $450^{\circ}\text{C}$  دوباره حرارت داده شده است که در این حالت، ابتدا پیک اندوترم تغییر شکل کریستالی مرحله اول تکرار می شود، منتهی با اندازه ای کوچکتر که نشان دهنده این است که نسبت به مرحله اول، مقدار ماده کاهش یافته است و سپس پیک اگزوترم مربوط به مرحله دوم تجزیه در دمای  $360^{\circ}\text{C}$  ظاهر می شود. قابل ذکر است که در این مرحله، پیک اول گرمازا دوباره تکرار نمی شود و در انتهای آزمایش، جرم باقیمانده برابر صفر شده است.

از تکرار شدن پیک گرماگیر مربوط به تغییر شکل کریستالی در مرحله سوم، نتیجه می شود که محصول باقیمانده از مرحله اول اگزوترم می تواند به یکی از دو حالت الف) AP حالت و ب) ترکیباتی که دارای شکل کریستالی AP خالص هستند، باشد که از تکرار شدن پیک اول گرمازا در مرحله سوم آزمایش، حالت ب) تصدیق می شود.

محصول به دست آمده از مرحله اول گرمازا، ترکیبی است به نام آمونیوم پرکلرات متخلخل (PAP) که چنانچه این ماده با پرکلرات آمونیوم خالص مخلوط شود، به عنوان کاتالیست واکنش تجزیه عمل می کند (۳). همچنین چنانچه در اواخر مرحله دوم یا ابتدای مرحله سوم آزمایش چند مرحله ای ذکر شده در بالا، مقدار بخار آب و یا بخار حلالی که پرکلرات آمونیوم در آن قابل حل باشد به سیستم تزریق شود، در مرحله سوم آزمایش، پیک اول گرمازا دوباره تکرار خواهد شد که در واقع با بخار آب پرکلرات آمونیوم دوباره احیاء می شود (۸).

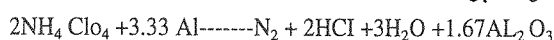
سه پیشنهاد برای علت وقوع پیک اول گرمازا وجود دارد. اول اینکه ناخالصی های فلزات انتقالی از قبیل نمک های مس، تجزیه حرارتی پرکلرات آمونیوم را کاتالیز

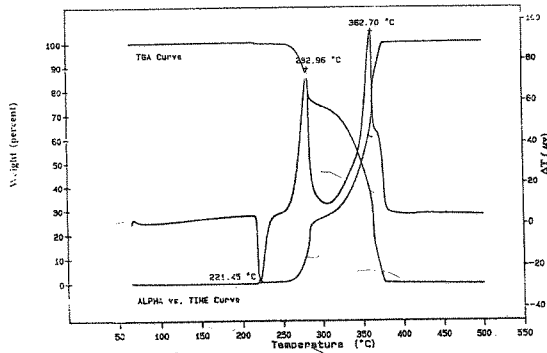
کرده و باعث تولید یک گرمازای اولیه قبل از اتفاق افتادن واکنش گرمازای اصلی می شود. پیشنهاد دوم اینکه گرمازای اول از اسید پرکلریکی که توسط کریستال های AP محصور شده است، ناشی می شود و پیشنهاد سوم اینکه گرمازای اول به واسطه وجود کلرات باقیمانده از فرآیند تولید، در داخل AP اتفاق می افتد (۶). که با توجه به توضیحات فوق، پیشنهاد اول و سوم به دلیل عدم توانایی توجیه پدیده احیاء شدن AP مردود بوده و پیشنهاد دوم از این نقطه نظر قابل بررسی می باشد.

در آزمایش های STA روی مخلوط های AP + Al و AP + B وقتی که مخلوط به صورت پودر یکنواخت نرم، مورد آزمایش قرار گرفت، هیچگونه واکنشی مشاهده نگردید و فقط پرکلرات آمونیوم موجود در مخلوط، تجزیه و از سیستم خارج می گردید و مقدار پودر فلز افزوده شده در انتهای آزمایش بدون تغییر باقی می ماند. لذا ترکیبات تحت فشار  $640 \text{ Kgf/cm}^2$  به صورت یک دیسک فشرده درآمده و نمونه برداری از این دیسک ها انجام گردید. در این حالت مشاهده شد که واکنش بسیار گرمازایی بین دو جزء اتفاق می افتد، به طوری که ارتفاع پیک های اگزوترم DTA به حدود  $600^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T$ ) می رسد (شکل ۳).

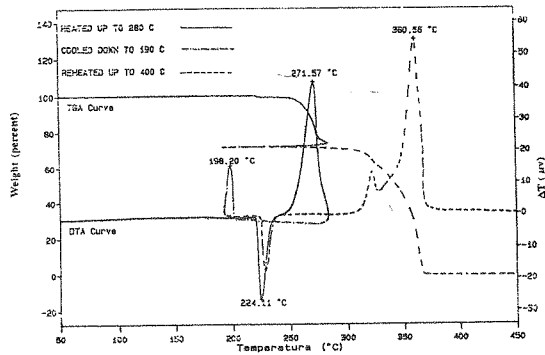
چون در اینجا با یک واکنش اکسیداسیون روبرو هستیم و پرکلرات آمونیوم در طی واکنش تجزیه اش، انرژی اکتیواسیون و اکسیژن لازم برای انجام شدن این واکنش را آزاد می کند، لذا پدیده بالا را می توان بدین ترتیب توجیه نمود که در آزمایش اول (پودر نرم و یکنواخت) هم حرارت آزاد شده و هم اکسیژن تولید شده از تجزیه AP به سادگی و بدون اینکه تأثیری بر ذرات فلز بگذارد، از بین ذرات عبور کرده و از محیط خارج می شود. ولی در حالت دوم (نمونه فشرده شده) بعد از اتفاق افتادن هر پیک اگزوترم، اکسیژن آزاد شده چون راهی برای خروج ساده ندارد و همچنین یک مقدار انرژی حرارتی به عنوان انرژی اکتیواسیون در دسترس است، بنابراین با ذرات پودر فلزی ترکیب شده و در اثر واکنش اکسیداسیون، اکسید فلز و مقدار زیادی حرارت تولید می کند.

نسبت اختلاط استوکیومتری برای مخلوط AP + Al برابر  $27/7$  درصد آلومینیوم، به دست آمده است (۱). بر این اساس فرمول واکنش AP با Al به این ترتیب خواهد بود:

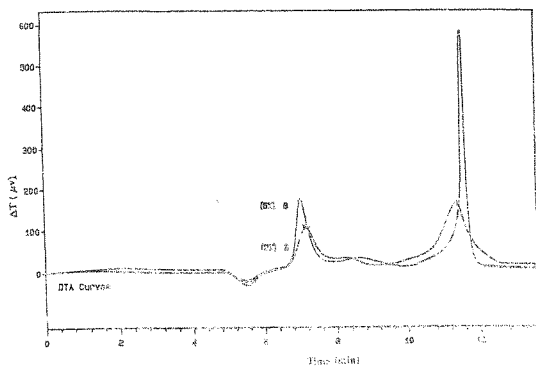




شکل (۱) منحنی های آنالیز حرارتی توأم پرکلرات آمونیوم خالص.



شکل (۲) منحنی های چند مرحله ای آنالیز حرارتی توأم پرکلرات آمونیوم خالص.



شکل (۳) منحنی های DTA آنالیز حرارتی توأم پرکلرات آمونیوم پرکلرات.

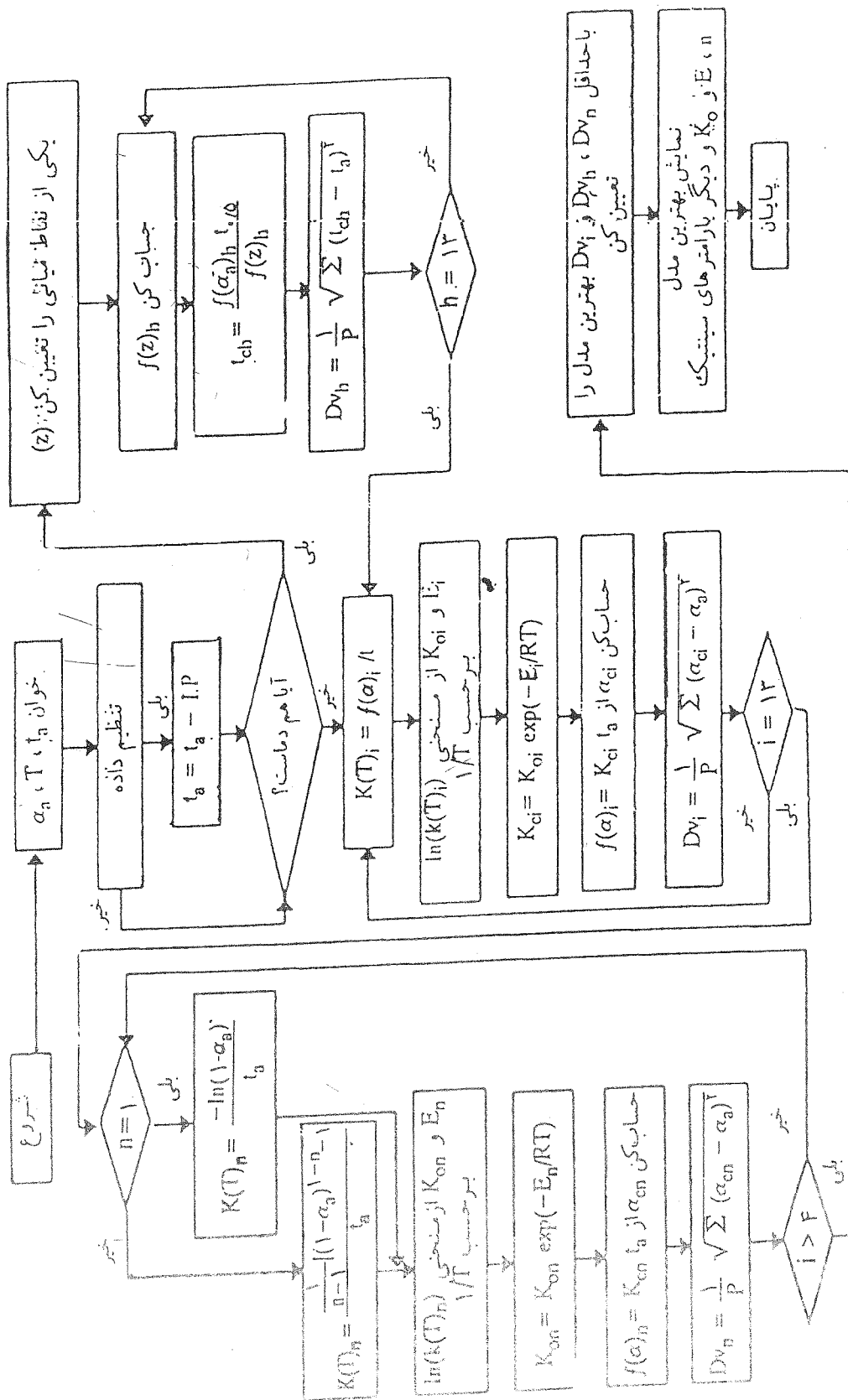
آزمایش های زیادی بر روی نمونه های مختلف مخلوط های AP + B, AP + Al انجام شد که تعدادی از نتایج در جدول (۱) نشان داده شده اند. همانطور که ملاحظه می شود، براساس گرمای واکنش (سطح زیر منحنی DTA) تأثیر کاتالیتیکی بور بین ۶ تا ۱۵ درصد و تأثیر کاتالیتیکی آلومینیوم بین ۱۰ تا ۲۰ درصد ماکزیمم می باشد. لازم به ذکر است که این نتایج با وزن نمونه ۱۲mg و سرعت حرارت دهی ۲۵°C/min به دست آمده است. به منظور به دست آوردن معادله سرعت تجزیه حرارتی پرکلرات آمونیوم خالص و با سرعت واکنش فاز جامد - جامد پرکلرات آمونیوم با آلومینیوم یا بور با توجه به مشخص بودن منحنی (α-t) فرآیندها (به نمودار ۱ مراجعه شود)، یک روش عددی پیشنهاد شده است که شرح کامل روش در مقاله دیگری آورده شده است (۹). این روش که کامپیوتری شده است، با گرفتن اطلاعات زمان، دما و درجه پیشرفت واکنش (α) داده شده در نقاط مختلف، دوازده مدل ارائه شده در مورد واکنش های فاز جامد را بر نتایج به دست آمده از آزمایش های ترمال آنالیز و مخصوصاً نتایج تکنیک TGA، چک کرده و بهترین مدل توجیه کننده رفتار حرارتی، انرژی اکتیواسیون و ضریب به دست آمده از آن مدل را ارائه می دهد (شکل ۴). این برنامه بر مبنای روش Sharp et al. [۱۰] نوشته شده است و قادر است آزمایش های انجام شده، تحت شرایط ایزوترمال را نیز بررسی سینتیکی کند.

جدول (۲) نتایج به دست آمده از این روش را در مورد سه حالت AP خالص (2%) و AP + B و AP + Al (2%) نشان می دهد.

### نتیجه گیری

نتایج حاصل از آزمایش های STA نشان می دهد که ترکیببات باقیمانده از مرحله اول تجزیه AP، دارای ساختمان کریستالی مشابه AP می باشد. مرحله اول تجزیه AP با تبعیت از مدل F1 به صورت واکنش درجه اول با انرژی اکتیواسیون ۴۱ /VKCal/mole و مرحله دوم تجزیه با تبعیت از مدل R3 دارای انرژی اکتیواسیون ۳۰ /VKCal/mole می باشد.

تأثیر کاتالیتیکی عنصر بور روی تبیین شدن AP با افزایش مقدار بور تا ۶ درصد آنالیز یافته و بعد از آن کاهش می یابد. نتایج روند مشابهی را با آلومینیوم تا ۱۰ درصد افزایش و از آن به بعد کاهش نشان می دهند.



شکل (۳) نمودار اجرای برنامه بررسی سینتیک واکنش های فاز جامد

جدول (۱) نتایج آزمایش‌های انجام شده بر روی ترکیبات AP + AL و AP + B

Boron Percent	First Exother	Secon Exotherm	Aluminium Percent	First Exotherm	Secon Exotherm	Peak Values
2	304.70	477.65	2	300.8	406.67	Tmax°C
2	314.71	587.56	2	293.31	624.67	Peak Area
6	302.70	298.82	2	290.82	438.28	Tmax°C
6	370.64	685.94	2	295.30	635.95	Peak Area
15	313.09	488.35	2	287.81	403.59	Tmax°C
15	352.94	610.06	2	296.32	602.32	Peak Area

جدول (۲) پارامترهای سینتیکی تجزیه حرارتی AP و واکنش‌های آن با آلومینیوم و بور.

% Additive	Best Model	E (Cal/Mol)	K <sub>0</sub> (Sec <sup>-1</sup> )	D.v	Additional Information
Pure AP	F1	38429.09	5.723+12	2.221	1st Exotherm
Pure AP	R3	33515.40	4.810+08	0.728	2nd Exotherm
2% AL	F1	28754.69	6.962+08	1.824	1st Exotherm
2 % AL	R3	35862.27	3.252+09	0.950	2nd Exotherm
2 % B	R1	31514.58	1.245 + 10	2.467	1st Exotherm
2 % B	R3	29518.25	1.051+07	0.700	2nd Exotherm

## مراجع

- [1] Zarringhalam - Moghaddam, A, Combustion Reactions of Antimony/potassium permanganate Mixtures, *Thermochemica Acta*, 223, pp. 193-200, 1993.
- [2] Zarringhalam Moghaddam, A. and Rahimi, M, Kinetic studies of thermal decomposition of potassium Permangan by DCS and TG Iranian J. of Engineering, Vol. 5, No.1a, pp. 7-16, 1994.
- [3] PAL VERNEKER V.R., DEEVIS. and DEEVIC., "Role of Alloys in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate", *Combustion and Flame*, V (67), p163- 173, 1987.
- [4] PAI VERNEKER V. R., RAJALEKSHMI V. K. and JAIN S. R., "Thermal Decomposition Studies on Ammonium Perchlorate-Polybutadiene Composite Propellants", *Combustion Science and Tech.*, V (17) - p 99-104, 1977.
- [5] SINGH G., "Thermal Analysis of Ammonium Perchlorate + Polystyrene + Additive Mixtures I", *J. of Thermal Analysis*, V (36), P 2539-2546, 1990.
- [6] SAITO T., : Effects of Additives on the Ignition of AP-Based Propellants at Subatmospheric Pressures", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, V (10), p 129-138, 1985.
- [7] SHEN S. M., CHEN S. I. and WU B. H., "The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Containing a Burning - Rate Modifier", *Thermochemica Acta* V (223), p 135-143, 1993.
- [8] LEU A. L., YEH T. F., "Thermal behaviour of Porous Residual Ammonium Perchlorate", *Thermochemica Acta*, V (186), p 53-61, 1991.
- [۹] عبدالصمد زرین قلم مقدم، علی اکبر هاشمی پوررفسنجانی، ارائه یک روش کامپیوتری جهت تحلیل سینتیک واکنش‌های فاز جامد، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران سال ۱۵، شماره یک، ص ۴۸، ۱۳۷۵.
- [10] SHARP J. H., BRINDLEY G. W., ACHAR B. N. N., "Numerical Data for Some Commonly Used Solid State Reaction Equations", *J. Am. Ceram. Soc.*, V (49), p 379-382, 1966.