P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2010 ,(4), (1) :96-103

(*JUAPS*) **مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة**

Open Access

إستقرارية الثنائي مثيل هيدرازين غير المتناظر

نبيل عارف توفيق* **ستار سالم إبراهيم****

*جامعة الانبار – كلية التربية للبنات

**جامعة الانبار – كلية العلوم

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2009/01/05
تاريخ القبول: 2009/6/22
تاريخ النشر: 14/ 6 /2012
DOI: 10.37652/juaps.2010.15526

الكلمات المفتاحية:

إستقرارية ،
ثنائي مثيل هيدرازين ،
غير المتناظر.

الخلاصة:

تناول هذا البحث دراسة استقرارية ثنائي مثيل هيدرازين غير متناظر (UDMH) المستخدم في عدة استخدامات لوجود العديد من المؤثرات على استقرارية هذه المادة كالارتفاع في درجات الحرارة وغاز الاوكسجين الموجود في الهواء الجوي فالنتائج تشير الى ان ارتفاع درجة الحرارة ووجود غاز الاوكسجين يؤثران على استقرارية هذه المادة من خلال تنشيط تفاعلات الاكسدة بصورة ملحوظة فعند مرور ستة أشهر تتأكسد هذه المادة وينخفض تركيزها الى النصف تقريباً ويزداد الانخفاض في التركيز بزيادة درجة الحرارة على هذا الاساس عملية خزن هذه المادة لازمان طويلة تستلزم خزن المادة بمعزل عن اوكسجين الهواء الجوي في جو خامل من غاز النايتروجين او الهيليوم او الآركون في مخازن مبردة وبدرجة حرارة منخفضة قدر الامكان.

المقدمة

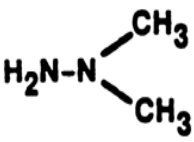
تعتبر مادة ثنائي مثيل هيدرازين الغير متناظر (1,1-Dimethylhydrazine) وقود عالي الجودة وعالي الطاقة لما يمتاز به من خواص احتراقية عالية أهلته للاستخدام بتراكيز مختلفة ومضافات مختلفة في أنواع كثيرة من الصواريخ (1) بل تعدى الأمر إلى استخدامه في المركبات الفضائية والمحطات المدارية ويستخدم أيضاً كوقود في محطات توليد الطاقة الكهربائية .(2) وهو مادة ماصة للغازات الحامضية وكذلك يستخدم في التصوير. وهو غاز عديم اللون وله رائحة تشبه رائحة الامونيا يؤدي استنشاقها إلى تهيج الأنف والحنجرة ويؤدي إلى الغثيان والتقيؤ.(3-5)

المجموعة الفعالة في ثنائي مثيل هيدرازين هي مجموعة الهيدرازين التي تعتبر من المجاميع المختزلة حيث تعمل على اختزال المواد المؤكسدة وتتفاعل معها لتكون مركبات أخرى تتحرف بخواص الوقود من صالح للاستخدام الى وقود تالف حيث لاحظنا عند تحضير ثنائي مثيل هيدرازين إن صعوبة التحضير ليست هي المشكلة الوحيدة بل إن المحافظة علية بعد التحضير وبمواصفات خاصة باستخدامه كوقود هي مشكلة كبيرة لاتقل أهمية عن تحضيره حيث لوحظ تأثره بعدة عوامل مهمة منها أوكسجين الهواء الجوي والرطوبة الموجودة في الهواء ومدى ميل هذا النوع من المركبات إلى سحب الرطوبة (الماء) من الهواء الجوي بالاضافه إلى ميل هذا المركب إلى التفاعل مع ثاني اوكسيد الكاربون الموجود في الهواء الجوي. كما إن ارتفاع درجة حرارة الجو صيفا له تأثير على مواصفات هذا

* Corresponding author at: Anbar University - College of Education for women, Iraq;
ORCID:
E-mail address:

النوع من الوقود نظراً لكون هذا المركب ذو درجة غليان واطئة نسبياً (63.9 م5)(6) تؤثر على خواص المركب وتفاعلاته وتبخره من الوقود فيؤدي إلى خفض محتوى الوقود من هذا المركب أو المكون الرئيسي المهم في الوقود.(7–9) وفي الغلاف الجوي أيضاً يمكن ان يحدث تفاعل بين ثنائي مثيل هيدرازين و الاوزون لانتاج مادة تدعى (1,1-Dimethylnitrosamine) وهي مادة مسرطنة.(10–14) . ولكون استخدام أي وقود لا يخلو من المشاكل تعد استقرارية ثنائي مثيل هيدرازين مشكله حقيقية لهذا النوع من الوقود . وقد تم دراسة استقرارية ثنائي مثيل هيدرازين باعتماد تأثير درجة الحرارة وأوكسجين الهواء الجوي كمتغيرات حقيقية تؤثر بصورة كبيرة على استقرارية المركب والوقود ككل لا يتجزأ وقياس ثابت سرعة تفكك المركب وعمر النصف بتأثير هذه الموثرات.

1,1-DimethylH



ydrazine ($C_2H_8N_2$)

المواد وطرائق العمل

تم الاعتماد في تحليل الثنائي مثيل هيدرازين على جهاز كروموتوغرافيا الغاز والتسحيح باستخدام جهاز (TitroProcessor) باستخدام محلول (KlO3) بالإضافة إلى استخدام محاليل للثنائي مثيل هيدرازين محضرة مختبريا لتعذر الحصول على مادة قياسية لهذه المادة.

طريقة العمل

حضرت نماذج من الوقود من خلال خلط ثنائي مثيل هيدرازين مع ثنائي اثلين ثلاثي الأمين بكميات تحقق تركيز نهائي لثنائي مثيل هيدرازين (11%) وثنائي اثلين ثلاثي الأمين (89%) ثم اجري الآتي :-

1- حفظ نموذج من هذا الوقود في درجة حرارة الصفر المئوي بوجود الهواء وقياس تركيز ثنائي مثيل هيدرازين المقاس مع الزمن في جدول خاص.

2- حفظ نموذج من هذا الوقود في درجة حرارة (25 oم) بوجود الهواء وقياس تركيز ثنائي مثيل هيدرازين المقاس مع الزمن في جدول خاص.

3- حفظ نموذج من هذا الوقود في درجة حرارة (25 oم) بعد ضخه بغاز الأوكسجين وقياس تركيز ثنائي مثيل هيدرازين فيه بعد كل فترة من الزمن.

4- حفظ نموذج من هذا الوقود في درجة حرارة (40oم) بوجود الهواء وقياس تركيز ثنائي مثيل هيدرازين فيه بعد كل فترة من الزمن.

5- حفظ نموذج من هذا الوقود في درجة حرارة (60 oم) بوجود الهواء وقياس تركيز ثنائي مثيل هيدرازين فيه بعد كل فترة من الزمن .

الجداول (1 ، 2 ، 3 ، 4 ، 5) توضح تراكيز الثنائي مثيل هيدرازين المقاسة مع الزمن كل حسب ظروف التجربة المطبقة.

النتائج

أجريت معاملة للنتائج رياضياً من خلال تحويل تركيز ثنائي مثيل هيدرازين إلى الصيغة اللوغاريتمية (ln) المقابلة لها وتحويلها مباشرة إلى صيغة (ln Ct/C0) حيث إن Ctهي تركيز ثنائي مثيل هيدرازين المقاس عند زمن معين وC0 هي تركيز ثنائي مثيل هيدرازين المقاس قبل بداية التجربة (t=0) لكي يتم تطبيقها في معادلة احتساب ثابت سرعة

التفكك وعمر النصف اعتمادا على المعادلة العامة لاحتساب ثابت معدل سرعة التفاعل(التفكك).(7)

$$(\ln Ct/C0) = - k . t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

حيث إن :

k = ثابت معدل سرعة التفكك ، t= الزمن

ولغرض تحديد ثابت معدل سرعة التفكك بدقة يتم رسم قيم (ln Ct/C0) مقابل الزمن وتمثيلها برسم بياني لتظهر علاقة خطية من الدرجة الأولى. ميل هذا الخط المستقيم يمثل (-k) وبذلك يتم استخراج قيم (-k) ثابت معدل سرعة التفكك لجميع التجارب ، أما عمر النصف فتم حسابه باستخدام المعادلات التالية:

$$t1/2 = \ln 2/ k \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$
$$t1/2 = 0.693/ k \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

والجدول رقم (6) يوضح قيم ثابت معدل سرعة التفكك وعمر النصف للتجارب المعتمدة.

والمخططات (1 ، 2 ، 3 ، 4 ، 5) توضح التمثيل البياني للمعادلة رقم (1) لاستخراج قيم ثابت معدل سرعة التفكك (k) للثنائي مثيل هيدرازين الغير متناظر .

المناقشة

من خلال ملاحظة ودراسة قيم ثابت معدل سرعة تفكك الثنائي مثيل هيدرازين وعمر النصف له نستنتج الأمور التالية:

1- يكون تأثير الاوكسجين الموجود في الهواء الجوي هو العامل المباشر المؤثر على ثنائي مثيل هيدرازين.

2- معدل تفكك الثنائي مثيل هيدرازين بوجود الاوكسجين أسرع من معدل تفككه بوجود الهواء الجوي.

3- تعمل درجة الحرارة على زيادة تفكك ثنائي مثيل هيدرازين.

4- من خلال ما تقدم فان المحافظة على ثنائي مثيل هيدرازين من عمليات التفكك أو التأكسد تتم من خلال خزن المادة في درجة حرارة منخفضة وفي جو غاز خامل مثل النتروجين أو الاركون أو الهيليوم.

5- عند حفظ ثنائي مثيل هيدرازين كوقود فان تركيزه سوف ينخفض إلى النصف بعد مرور ثلاثين أسبوعاً ونصف أو مايعادل (6 – 7) اشهر تقريباً.

كما يجب الاخذ بنظر الاعتبار تأثير ثاني اوكسيد الكاربون على استقرارية ثنائي مثيل هيدرازين حيث يؤثر بصورة كبيرة على الاستقرارية وخلال ساعات معدودة يتفاعل ثاني اوكسيد الكاربون مع ثنائي مثيل هيدرازين مكوناً مزيج من مواد تزيد من لزوجة الوقود.(3) كما ان وجود اكاسيد الفلزات تعمل على التفاعل مع الثنائي مثيل هيدرازين من خلال الطبيعة الاختزالية القوية لمجموعة الهيدرازين مسببة انخفاض كبير في تركيز الثنائي مثيل هيدرازين لذلك يفضل حفظ الوقود في اوعية نظيفة وغير قابلة للصدأ(مقاومة للصدأ).(3 ، 9)

علماً ان استقرارية الوقود تزداد وكذلك زمنه التشغيلي يزداد عند حفظ الوقود في جو خامل من غاز النيتروجين او الهيليوم او الآركون وبغياب الغاز الخامل فأن عملية تفكك الثنائي مثيل هيدرازين تنشط وتزداد مسببة تلف الوقود وخروجه من دائرة الصلاحية للاستخدام كوقود.

المصادر

1. Gorgi M., Kazemeini M. (2006). Kinetic Investigation of NDMA to UDMH Hydrogenation on a Pd/C Catalyst. Ir. J.Sci. & Tech., 2006, 30(B5), 1-13.
2. U.S. Environmental Protection Agency. Health and Environmental Effects Profile for 1,1-Dimethylhydrazine.EPA/600/x-84/134.

12. Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Occupational Safety and Health Standards, Toxic and Hazardous Substances. Code of Federal Regulations. 29 CFR 1910.1000. 1998.
13. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). 1999 TLVs and BEIs. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents. Biological Exposure Indices. Cincinnati, OH. 1999.
14. U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on 1,1-Dimethylhydrazine. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1999.

جدول رقم (1) استقرارية ثنائي مثيل هيدرازين في جو مشبع بالاوكسجين وبدرجة الصفر المئوي

No.	Time (hour)	Ln C_t/C_0
1	0	0
2	24	-0.00005
3	48	-0.0156
4	120	-0.03
5	168	-0.03666
6	192	-0.0429
7	210	-0.0508
8	240	-0.07257
9	288	-0.08338
10	336	-0.0884
11	360	-0.11766
12	384	-0.13011
13	408	-0.14387
14	456	-0.159
15	504	-0.16605
16	528	-0.17913
17	576	-0.19358
18	624	-0.20825
19	672	-0.21787

جدول رقم (2) استقرارية الثنائي مثيل هيدرازين في الهواء الجوي وبدرجة الصفر المئوي

No.	Time (hour)	Ln Ct/C0
1	10	0
2	24	-0.00056
3	48	-0.01918
4	120	-0.03666
5	168	-0.05817
6	192	-0.08013
7	210	-0.10569
8	240	-0.2355

Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. 1984.
3. Schmidt E.W.(2001) Hydrazine and Its Derivatives, Preparation, Properties and Applications. John Wiley & Sons Inc, New York, N.Y.
4. U.S. Department of Health and Human Services. Hazardous Substances Databank (HSDB, online database). National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD. 1993.
5. G.D. Clayton and F.E. Clayton, Eds. Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Volume IIA. 3rd revised ed. John Wiley & Sons, New York. 1981.
6. D.R.Stranks,"Chemistry Structural View", Cambridge University Press,1970.
7. David Freifelder "Principles of physical chemistry", 2ndedition,Jones&Bartltt puplishers Inc.,1982.
8. E.T.Chang and N.A.Gokeen , "Thermodynamic properties of gases in propellants". III J. Phys. Chem., 1968, 72(7), 2556 – 62.
9. Eckart W.Schmidts, "Hydrazine and its derivatives ",John Wiley &Sons,1984.
10. The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 11th ed. Ed. S. Budavari. Merck and Co. Inc., Rahway, NJ. 1989.
11. International Agency for Research on Cancer (IARC). IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man: Some Aromatic Amines, Hydrazine and Related Substances, N-Nitroso Compounds and Miscellaneous Alkylating Agents. Volume 4. World Health Organization, Lyon. 1974.

9	288	-0.2372
10	336	-0.2782
11	360	-0.35006
12	384	-0.3738
13	408	-0.4596
14	456	-0.4845
15	504	-0.55687
16	528	-0.69916
17	576	-0.76176
18	600	-0.80292
19	624	-0.8613
20	672	-1.0765

جدول رقم (3) استقرارية الثنائي مثيل هيدرازين في جو الهواء الجوي وبدرجة حرارة حرارة 25م0

No.	Time (hour)	Ln C_t/C_0
1	24	0
2	48	-0.00645
3	72	-0.01443
4	144	-0.02143
5	192	-0.03374
6	216	-0.0635
7	240	-0.0836
8	264	-0.11743
9	312	-0.15328
10	360	-0.17952
11	384	-0.20895
12	408	-0.22314
13	432	-0.35668
14	480	-0.43851
15	528	-0.64909
16	552	-0.7985
17	600	-0.8916
18	624	-0.93014
19	648	-1.03677
20	696	-1.17038

جدول رقم (4) يبين تركيز الثنائي مثيل هيدرازين في الهواء الجوي وبدرجة حرارة حرارة 40م0

No.	Time (hour)	Ln C_t/C_0
1	0	0
2	2	-0.0202
3	24	-0.04082
4	25	-0.06188
5	27	-0.08338
6	143	-0.10238
7	145	-0.12278
8	167	-0.14456
9	169	-0.16826
10	173	-0.19068
11	215	-0.24337
12	217	-0.35603
13	263	-0.41108
14	265	-0.45978
15	311	-0.49299
16	313	-0.53324
17	335	-0.6002
18	337	-0.69315
19	359	-0.69635
20	361	-0.79909

جدول رقم (5) يبين تركيز الثنائي مثيل هيدرازين في الهواء الجوي وبدرجة حرارة 60م0

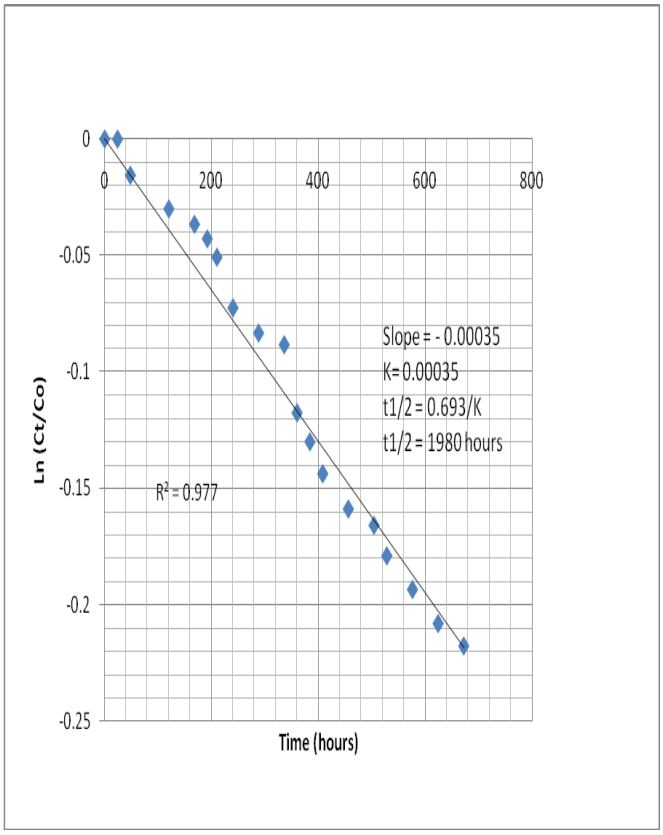
No.	Time (hour)	Ln C_t/C_0
1	0	0
2	2	-0.10536
3	48	-0.18098
4	50	-0.21246
5	96	-0.21453
6	98	-0.21837
7	120	-0.27773
8	122	-0.28018
9	168	-0.31471
10	170	-0.31745
11	192	-0.3285
12	194	-0.32887
13	216	-0.48303
14	218	-0.61199
15	264	-0.7506
16	266	-0.75502
17	312	-0.92932
18	314	-0.93276
19	336	-0.96686
20	338	-1.04859

جدول رقم (6) يبين قيم ثابت معدل سرعة التفاعل وعمر النصف للثنائي مثيل هيدرازين

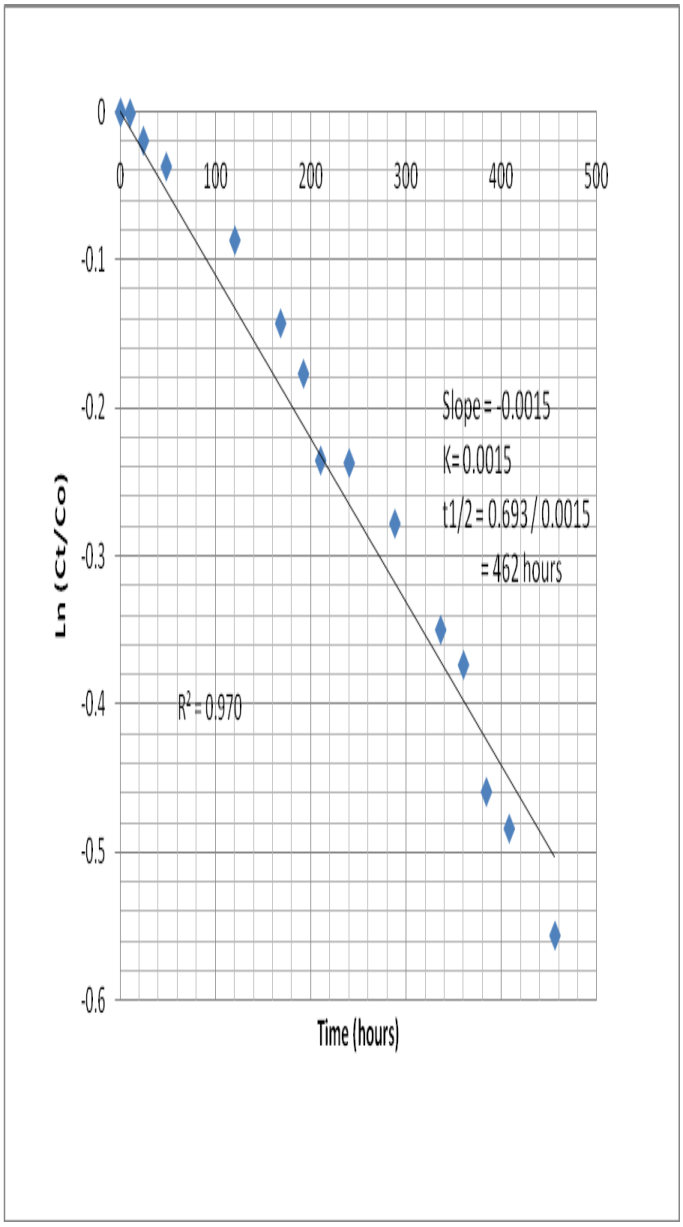
عمر النصف($t_{1/2}$)	ثابت معدل (K) سرعة التفاعل	الجو المحيط	درجة الحرارة
198 hour	3.50×10^{-4}	الاوكسجين	صفر م^0
462 hour	1.50×10^{-3}	الهواء الجوي	صفرم^0
396 hour	1.75×10^{-3}	الهواء الجوي	25 م^0
256.7 hour	2.07×10^{-3}	الهواء الجوي	40 م^0
247.5 hour	2.80×10^{-3}	الهواء الجوي	60 م^0

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2010 ,(4), (1) :96-103

Open Access

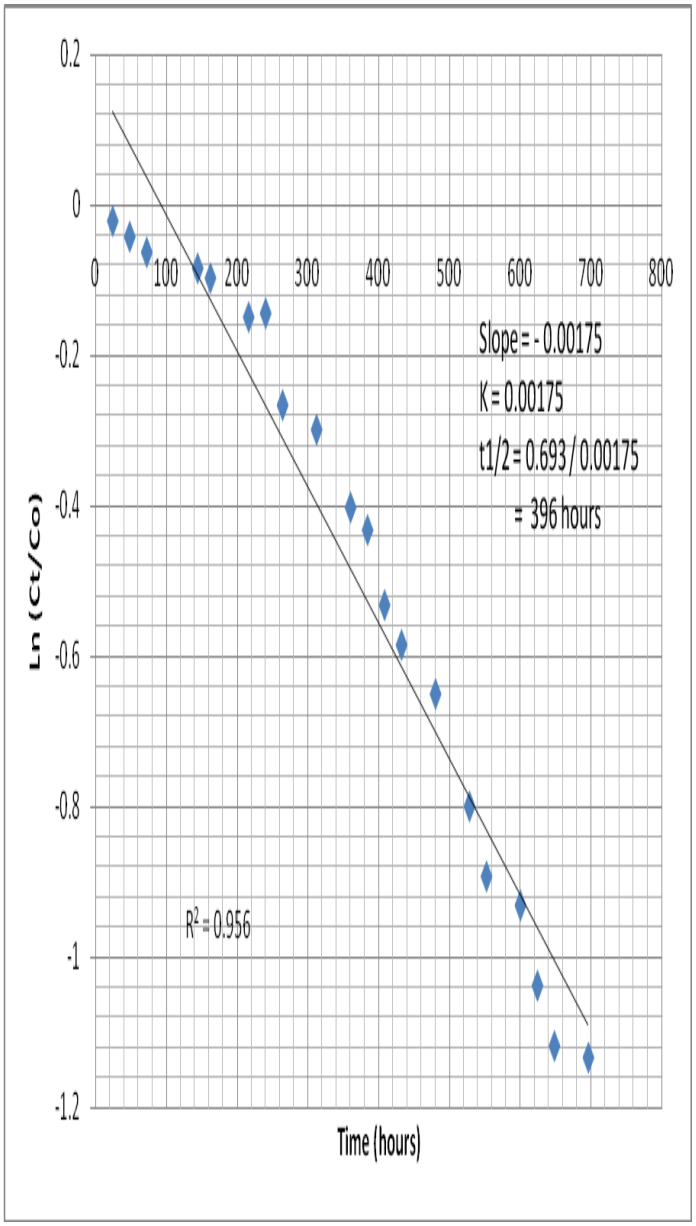


شكل رقم (1) يوضح التمثيل البياني لاستقرارية الثنائي مثيل هيدرازين بدرجة حرارة الصفر المئوي وبوجود غاز الاوكسجين

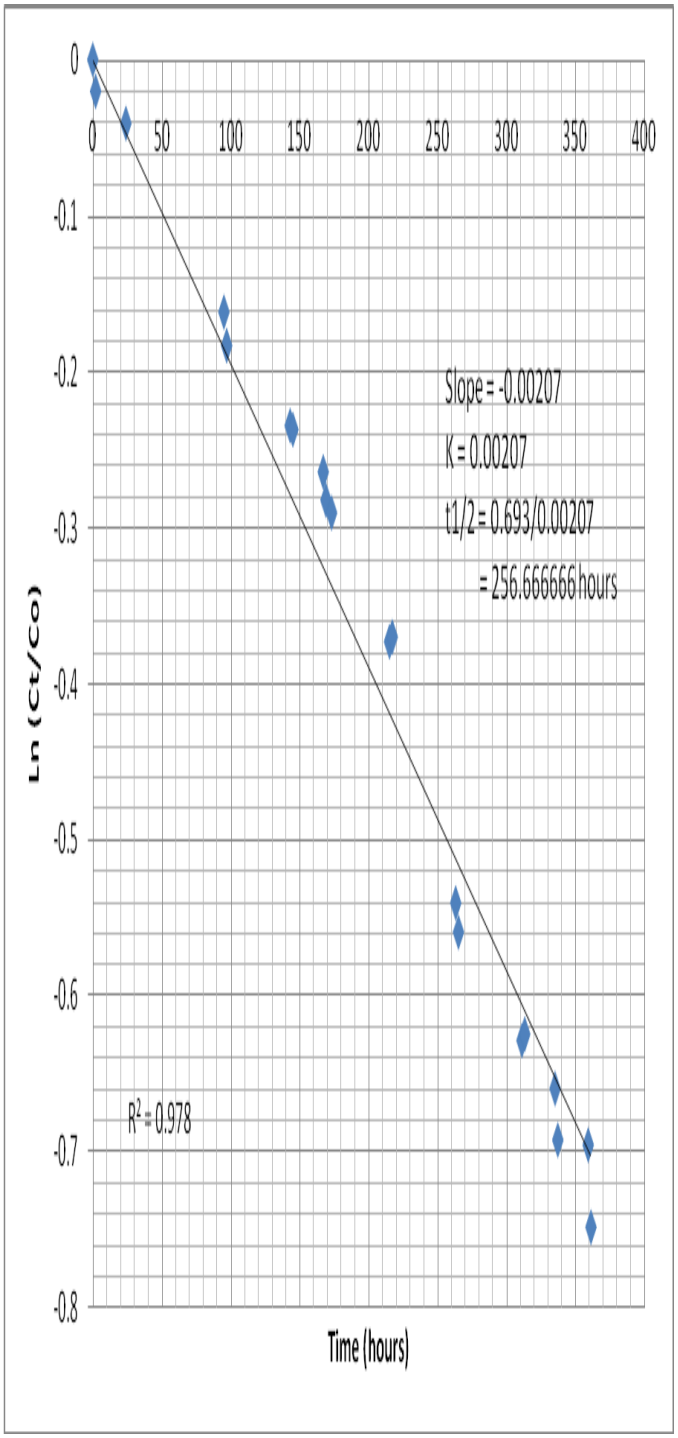


شكل رقم (2) يوضح التمثيل البياني لاستقرارية الثنائي مثيل هيدرازين بدرجة حرارة الصفر المئوي وبوجود الهواء الجوي

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2010 ,(4), (1) :96-103
(JUAPS) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة
Open Access

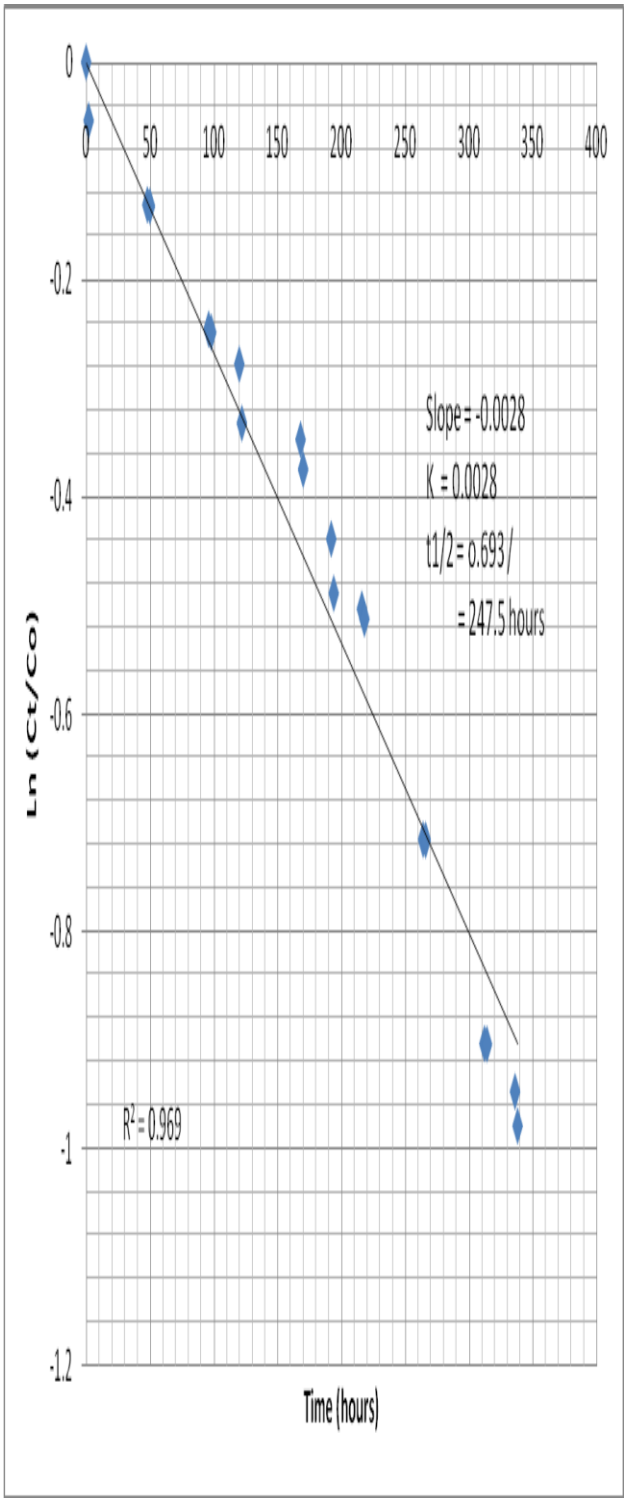


شكل رقم (3) يوضح التمثيل البياني لاستقرارية الثنائي مثيل هيدرازين بدرجة حرارة 25 درجة مئوية وبوجود الهواء الجوي



شكل رقم (4) يوضح التمثيل البياني لاستقرارية الثنائي مثيل هيدرازين بدرجة حرارة 40 درجة مئوية وبوجود الهواء الجوي

شكل رقم (5) يوضح التمثيل البياني لاستقرارية الثنائي مثيل هيدرازين بدرجة حرارة 60 درجة مئوية وبوجود الهواء الجوي



P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2010 ,(4), (1) :96-103

STABILITY OF UNSYMMETRICAL DIMETHYLHYDRAZINE

(UDMH)

NABEEL AREF TAWFEEQ **SATTAR SALIM IBRAHEAM**

ABSTRACT:

This research studying the stability of unsymmetrical dimethyl hydrazine (UDMH) used in many uses. This material unstable against different variable such as heat and oxygen gas present in the air. Results refers that the increases of temperature and oxygen presenting affecting on the stability of this material by exiting oxidation reactions. Oxidation of this material for six months decreases its concentration approximately to the half. According to the conclusions obtained from the laboratory tests, we find that the unsymmetrical Dimethylhydrazine (UDMH) is directly affected by oxygen in the atmosphere and the increase of temperature leads to activating the oxidation reactions and this forces us to store the fuel inert atmosphere (Nitrogen, Helium or Argon) at low temperature as possible.