Archive of SID

مجله علمی ـ پژوهشی مواد پرانرژی
سال اول، شماره ۱ ، بهار ۱۳۸۵

تأثیر اندازه ذره بر دمای افروزش و گرمای واکنش ترکیبات پیروتکنیکی شامل کلرات پتاسیم

منوچهر فتح الهی[۱*]، ابوالفضل سید سجادی[۲]، حسین آقائی[۲]

۱ـ تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر- مجتمع دانشگاهی مواد و مهندسی شیمی

۲ـ تهران - دانشگاه علم و صنعت ایران- دانشکده مهندسی شیمی

پست الکترونیکی: Mfathollahy@yahoo.com[*]

چکیده

اثر اندازه ذرات برای همه سیستمهای واکنشی دارای اهمیت اساسی است. در فرمولاسیون پیروتکنیکها اندازه ذره ترکیبات به کار رفته یکی از پارامترهای مهم می‌باشد. همچنین دمای افروزش و گرمای آزاد شده یک فاکتور مهم در نحوه عملکرد سیستمهای پیروتکنیکی است از طرف دیگر انتخاب اندازه ذره ترکیبات به کار رفته یک عامل بحرانی و تعیین کننده دردمای شروع واکنش و فعالیت پذیری انرژی سیستمهای پیروتکنیکی است. در این مقاله چگونگی تأثیر اندازه ذرات کلرات پتاسیم بر دمای شروع واکنش مخلوط پیروتکنیکی کلرات پتاسیم و لاکتوز و گرمای آزاد شده از واکنش بین آنها در ترکیب درصد استوکیومتری ۷۳/۱٪ به ۲۶/۹٪ بررسی شده است.

اندازه ذره کلرات پتاسیم از طریق کریستال گیری از محلولهای فوق اشباع کلرات پتاسیم به کمک روش سرعتهای سرد کردن متفاوت و توسط ماشین Seiving و دستگاه میکروسکوپ الکترونی در اندازه ذرات متوسط : ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۹۰، ۱۳۰، ۱۶۰، ۲۰۰، ۲۹۰، ۳۵۰ میکرون تهیه شده است. دمای افروزش توسط روش آنالیز حرارتی به کمک دستگاه STA و توسط ترموگرامهای سه‌گانه TS، DTA، TG برای ترکیب درصد فوق با اندازه ذرات مذکور تعیین شده است. گرمای واکنش توسط روش گرماسنجی مستقیم به کمک دستگاه بمب کالریمتر آدیاباتیک مجهز به کنترل کننده نرم افزاری صورت گرفته است. گرماسنجی در دو حالت اتمسفر عادی و تحت اتمسفر اکسیژن با فشار ۳۰ بار صورت گرفته است. نتایج حاصله نشان می‌دهد که با کاهش اندازه ذره، دمای شروع واکنش به صورت نمائی کاهش می‌یابد. و برای گرمای واکنش برای هر دو حالت اتمسفر عادی و تحت فشار اکسیژن با کاهش اندازه ذره کلرات پتاسیم، گرمای واکنش افزایش می‌یابد و این افزایش به صورت ناهماهنگ و همراه با افت و خیز است هرچه اندازه ذره کاهش یابد گرمای واکنش به صورت نمایی افزایش می‌یابد. برای تمام اندازه ذرات مذکور با ترکیب درصد گفته

www.SID.ir

Archive of SID

شده، گرمای واکنش حالت تحت فشار اکسیژن از حالت اتمسفر عادی بیشتر است. نتیجه‌گیری نهایی مشخص می‌کند که بهترین اندازه ذره برای کلرات پتاسیم جهت کاربرد در چنین سیستمهایی بین ۱۰۰ تا ۲۵۰ میکرون است.

واژه‌های کلیدی: گرمای واکنش ـ دمای افروزش ـ پیروتکنیک ـ کلرات پتاسیم

مقدمه

عامل اندازه جهانی است و به همه سیستمهای فعال مربوط می‌شود این سیستمها می‌توانند پودری، اسلاری، و یا اسپری مایع در گاز باشند. پیروتکنیک‌ها یک شاخه از مواد پرانرژی هستند که بر پایه مخلوط جامد پودری سوخت- اکسیدان می‌باشند که از واکنش بین آنها هنگام عمل انرژی آزاد شده و به کار گرفته می‌شود. در فرمولاسیون پیروتکنیکها هیچ خاصیتی به اندازه، اندازه ذره بحرانی نیست و نه به اندازه آن گمراه کننده و غیر مشخص، به طوری که هیچ مبنای دقیق علمی مشخصی برای گزینش یک اندازه ذره معین برای یک سیستم فعال وجود ندارد و بیشتر براساس تجربه و آزمایش صورت می‌گیرد. بیشتر کارهائی که در رابطه با تاثیر اندازه ذره بر عملکرد مواد پرانرژی از جمله پیروتکنیکها صورت گرفته است در رابطه با سوختها و آن هم سوختهای فلزی بوده است نتایج این تحقیقات به نظر می‌رسد که ضد و نقیض‌اند: به طور معمول اتمیزه کردن یک سوخت کمک زیادی در کاهش تاخیر شروع فعالیت می‌شود[۱] برای یک سوخت وقتی که سایر شرایط یکسان باشند یک اندازه ذره بهینه وجود دارد که دارای حداقل تاخیر در شروع فعالیت است به طوری که ذرات کوچکتر از آن به کندی فعال می‌شوند و یا اصلاً فعال نمی‌شوند و ذرات بزرگتر از آن با سرعت کافی حرارت داده نمی‌شوند[۲] دمای شروع فعالیت برای یک ذره با کاهش اندازه ذره افزایش می‌یابد[۳] دررابطه با شوک و حساسیت به آن هرچه اندازه ذره ریزتر باشد حساس‌تر است، تاثیر اندازه ذره درمورد مواد پرانرژی تک مولکولی، هرچه اندازه ذره بزرگتر باشد حساس‌تر است ولی برای رسیدن به یک تعادل سوزش پایدار، مواد با اندازه ذره ریزتر بهتر عمل می‌کنند[۴] گفته می‌شود که این تاثیرات ضد و نقیض نیستند بلکه نتایج یک سری فرآیندهای فیزیکی و شیمیائی هستند که به صورت متوالی اتفاق افتاده و رقابتی عمل می‌کنند. [۵]

یک مسئله مهم در رابطه با تأثیر اندازه ذره سوختهای فلزی در مورد ایمنی این سیستمها است، هرچه اندازه ذره سوختهای فلزی در مورد پیروتکنیکها ریزتر باشد مسئله انتقال سوزش به انفجار هنگام عمل این سیستمها مطرح می شود. [۶]

در مورد نقش اندازه ذره در اکسیدانها، کارهای بسیار اندکی صورت گرفته است نتایج تحقیقات انجام گرفته نشان می‌دهد که درجه ریز بودن اکسیدان از این جهت مهم است که در مخلوط کردن پودرهای پیروتکنیکی در دستیابی به یک مخلوط همگن تاثیر مثبت دارد همچنین درجه ریز بودن اکسیدان موجب آسانی در شروع فعالیت و فعال شدن سیستم می‌گردد و موجب بهتر عمل کردن در تعادل سوزش پایدار می‌شود[۶] .

کاربرد سیستمهای پیروتکنیکی شامل کلرات پتاسیم- لاکتوز چه در صنایع نظامی و غیرنظامی ایجاد حرارت لازم جهت تبخیر مواد آلی به کار رفته در مخلوط آنها می‌باشد دانستن دمای شروع واکنش و گرمای آزاد شده از واکنش از نظر فرآیند فعال کردن سیستم و از این نقطه نظر که گرما و دمای زیاد موجب تجزیه ترکیب آلی و گرما و دمای کم موجب عدم تبخیر آن می گردد و همچنین از نقطه نظر ایمنی بسیار مهم است.

کارهای مهمی که تا حال در مورد سیستم پیروتکنیکی کلرات پتاسیم- لاکتوز انجام گرفته است عبارت است از: اندازه‌گیری گرمای واکنش با تغییر ترکیب درصد سوخت- اکسیدان، نحوه تغییرات دما با ترکیب درصد مواد شرکت کننده، آنالیز کمی و کیفی گازهای آزاد شده، انواع واکنشهای درگیر و تعادلهای مربوط به آنها و مطالعات رفتار حرارتی این سیستمها[۴]، [۵]، [۶].

نتایج تحقیقات انجام گرفته در این زمینه نشان می‌دهد که بیشترین دمای منطقه واکنش مربوط به ترکیب درصد استوکیومتری ۷۳/۱ به ۲۶/۹ از کلرات پتاسیم و لاکتوز می‌باشد پنج نوع واکنش گزارش شده که شامل واکنش اصلی بین کلرات پتاسیم و لاکتوز، واکنش تجزیه حرارتی

www.SID.ir

Archive of SID

کلرات پتاسیم، واکنش پیرولیز لاکتوز، واکنش آب- گاز و واکنش تعادلی دی اکسید کربن و هیدروژن می‌باشد، گازهای آزاد شده شامل CH_4، C_2H_6، C_2H_4، C_3H_6، C_2H_2، CO_2، CO، H_2 و O_2 می‌باشد. همچنین بیشترین گاز آزاد شده مربوط به ترکیب درصد ۵۰٪ به ۵۰٪ می‌باشد. [۶] در تمام تحقیقات انجام شده در مورد سیستم کلرات پتاسیم- لاکتوز یک اندازه ذره ثابتی از کلرات پتاسیم و لاکتوز در نظر گرفته شده است و تا حال هیچ کاری در رابطه با تاثیر و نقش اندازه ذره برروی این سیستمها گزارش نشده است.

روش تجربی

۱ـ مواد

۱-۱- کلرات پتاسیم، KClO3 خلوص بالا، محصول شرکت MERCK آلمان

۱-۲- لاکتوز، C12H22O11 .H2O(+)-α، نقطه ذوب ۲۱۹ºC، اندازه ذره متوسط ۷۵ میکرون و محصول شرکت MERCK آلمان

۲ـ تجهیزات

۲-۱- چیلر مدل RUL40 شرکت LAUDA محدوده دمایی ۱۰۰ºC تا -۴۰ºC-

۲-۲- ماشین Seiving با الک‌های شماره‌های ۵۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۴۰، ۲۰۰، ۲۳۰ و ۳۲۵ مش

۲-۳- میکروسکوپ الکترونی مدل SR50 شرکت TOPCO ژاپن، بزرگنمائی ۳۰۰ هزار برابر

۲-۴- دستگاه آنالیز حرارتی STA مدل 780 شرکت Stanto Redcruft انگلستان، با دقت ۰/۱ میلیگرم

۲-۵- بمب کالریمتر مدل Adibatic C4000 شرکتIKA آلمان، خطای ۰/۱٪

۳ـ تهیه اندازه ذرات کلرات پتاسیم

۳-۱- کریستال گیری از محلول فوق اشباع: تعداد متعددی محلول فوق اشباع با حل کردن ۱۸۰ گرم کلرات پتاسیم در ۵۰۰ سانتی‌متر مکعب آب مقطر با دمای ۱۰۰ºC تهیه شده و با چهار برنامه دمائی سرد کردن طبق جدول ۱، با طی مراحل فیلتراسیون سریع و خشک کردن به کمک هوای خشک، کریستال گیری شد.

جدول ۱ـ برنامه دمایی سرعتهای سرد کردن

عادی		سریع		متوسط		کند	
زمان (Min)	دما °C	زمان (Min)	دما °C	زمان (Min)	دما °C	زمان (Min)	دما °C
۰	۱۰۰	۰	۱۰۰	۰	۱۰۰	۰	۱۰۰
۵	۹۰	۸	۹۹	۲۰	۹۹	۲۰	۱۰۰
۱۵	۷۰	۱۸	۹۵	۵۸	۹۰	۴۳	۹۸
۲۱	۶۰	۲۸	۹۰	۷۵	۸۰	۶۷	۹۵
۳۰	۵۰	۵۱	۷۰	۹۰	۷۰	۹۰	۹۰
۴۵	۴۰	۶۵	۵۰	۱۰۵	۶۰	۱۳۳	۷۰
۶۷	۳۰	۶۸	۴۰	۱۱۸	۴۰	۱۴۵	۶۰
۸۰	۲۸	۷۲	۳۰	۱۲۴	۳۰	۱۶۵	۴۰
۹۰	۲۵	۷۵	۲۵	۱۲۷	۲۵	۱۸۰	۲۵
۱۲۰	۲۲	۷۷	۲۲	۱۳۱	۲۱	۱۸۸	۲۳

www.SID.ir

Archive of SID

۳-۲- جداسازی کریستالها: کریستالهای تهیه شده کلرات پتاسیم به کمک ماشین Seiving با تعداد ۹ محدوده مش شامل ۵۰-۶۰، ۶۰-۸۰، ۸۰-۱۰۰، ۱۰۰-۱۴۰، ۱۴۰-۲۰۰، ۲۰۰-۲۳۰، ۲۳۰-۳۲۵ و ۳۲۵ < جداسازی شد، در جدول ۲ توزیع مقادیر کریستالها در مشهای مختلف آورده شده است.

۳-۳- تعیین اندازه ذره به میکرون: کریستالهای تهیه شده در محدوده‌های مش ذکر شده در قسمت ۲، به کمک روش عکسبرداری با دستگاه میکروسکوپ الکترونی طبق جدول ۳ تعیین اندازه به مقیاس میکرون گردید.

جدول ۲ـ توزیع اندازه ذرات در مش‌های مختلف نسبت به مراحل سرد کردن

عادی (درصد وزنی)	سریع (درصد وزنی)	متوسط (درصد وزنی)	کند (درصد وزنی)	شماره الک (درصد وزنی)
۶/۸	۱۰/۰	۱۳/۴	۱۶/۸	۵۰
۶/۸	۱۲/۵	۱۸/۵	۲۰/۱	۶۰
۲۶/۷	۱۶/۳	۱۸/۹	۱۹/۲	۸۰
۲۱/۲	۱۷/۱	۱۵/۶	۱۶/۲	۱۰۰
۱۵/۵	۱۷/۲	۱۴/۰	۱۳/۴	۱۴۰
۶/۲	۱۳/۴	۹/۳	۸/۳	۲۰۰
۰/۵	۲/۰	۱/۷	۰/۸	۳۲۵
۰/۶	۲/۳	۱/۹	۱/۴	>۳۲۵

جدول ۳ـ اندازه ذرات به مقیاس میکرون نسبت به شماره الک ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی

اندازه ذرات متوسط (μ)	شماره الک (مش)
۳۵۰	۵۰
۲۹۰	۶۰
۲۰۰	۸۰
۱۶۰	۱۰۰
۱۳۰	۱۴۰
۹۰	۲۰۰
۷۵	۲۳۰
۵۰	۳۲۵
۲۴	>۳۲۵

www.SID.ir

Archive of SID

۴ـ تهیه مخلوط همگن کلرات پتاسیم ـ لاکتوز

برای هریک از ۹ اندازه ذرات تهیه شده کلرات پتاسیم، یک مخلوط همگن کلرات پتاسیم- لاکتوز با اندازه ذره ثابت ۷۵ میکرون برای لاکتوز و با ترکیب درصد استوکیومتری به ترتیب ۷۳/۱ به ۲۶/۹ به کمک روش عبور دادن از الک شماره‌های بالاتر با تکرار پنج بار برای هر نمونه، تهیه شد.

۵ـ اندازه‌گیری دمای شروع واکنش

ابتدا کلرات پتاسیم و لاکتوز هرکدام به صورت‌های خالص و جداگانه به کمک دستگاه STA آنالیز حرارتی شدند که نتایج آنها به ترتیب طبق ترموگرامهای ۱ و ۲ آورده شده است. سپس هرکدامیک از نمونه‌های تهیه شده در قسمت قبل به طور جداگانه به کمک دستگاه STA آنالیز حرارتی شدند که نمونه های مربوط به ۲۵ و ۳۵۰ میکرون به عنوان نمونه طبق ترموگرام ۳ و ۴ آورده شده است.

مقدار ماده به کار رفته در هر آزمایش ۱۰ میلیگرم بوده است، سرعت افزایش دما ۱۰ $^{\circ}$C/min و حساسیت برای TS، 20mv، برای DTA، 10mv و برای TG، 100mv می‌باشد.

رفتار حرارتی تمام ترموگرامهای گرفته شده مطالعه و بررسی شدند و از آنها مقادیر دماهای شروع واکنش استخراج شدند که در جدول ۴ آورده شده است.

۶ـ گرماسنجی نمونه‌ها

۶-۱- کالیبراسیون دستگاه بمب کالریمتری: دستگاه بمب کالریمتری طبق روش استاندارد کالیبراسیون، با استفاده از اسید بنزوئیک استاندارد و به تعداد ۵ مرتبه تکرار کالیبره گردید.

۶-۲- گرماسنجی در اتمسفر گاز اکسیژن: هر یک از نمونه های تهیه شده به تعداد سه مرتبه تکرار به کمک روش استفاده از کپسول پلی اتیلنی و در اتمسفر گاز اکسیژن خالص تحت فشار 30 bar گرماسنجی شدند.

۶-۳- گرماسنجی در اتمسفر هوا: هر یک از نمونه های تهیه شده به تعداد سه مرتبه تکرار به کمک روش استفاده ازکپسول پلی اتیلنی و این بار در اتمسفر هوا در فشار عادی 1bar گرماسنجی شدند.

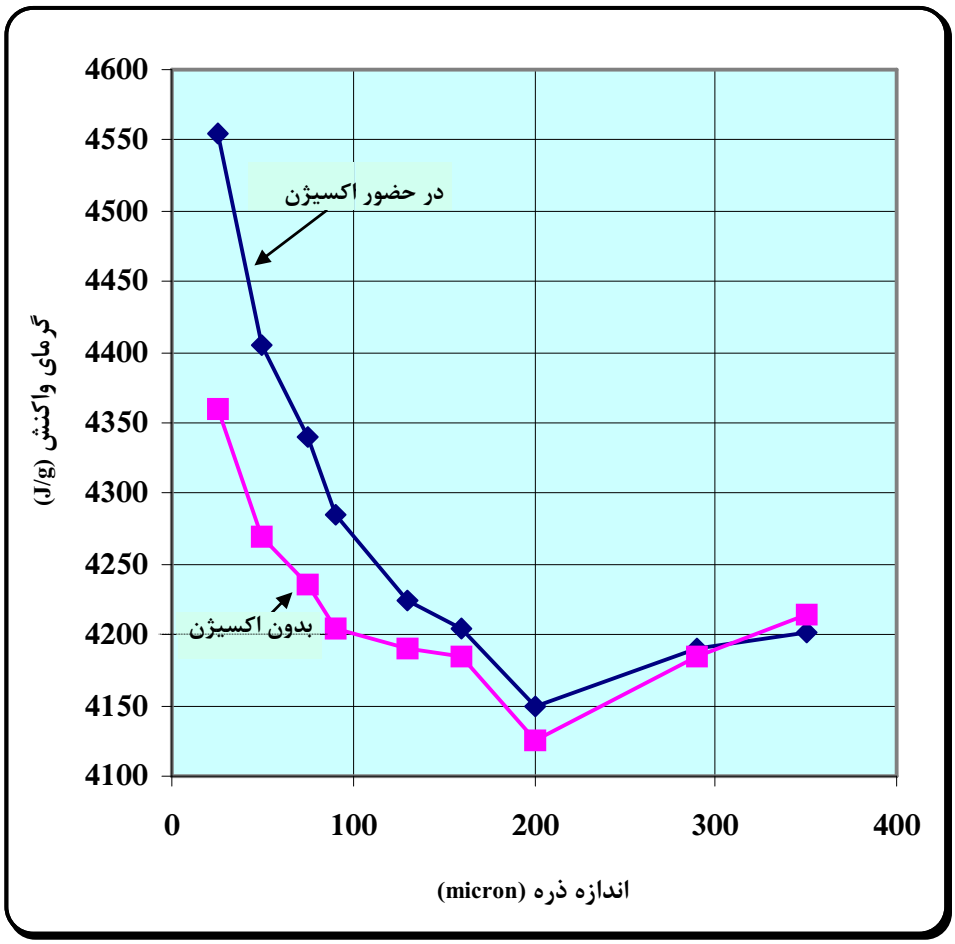
نتایج هر یک از اندازه گیری ها با گرفتن میانگین در جدول ۳ و شکل ۱ آورده شده است.

جدول ۴ـ تغییرات گرمای واکنش نسبت به تغییرات اندازه ذره

گرمای واکنش (J)		اندازه ذره (μ)
اتمسفر عادی	اتمسفر فشار اکسیژن ۳۰bar	
۴۳۶۰	۴۵۵۵	۲۵
۴۲۷۰	۴۴۰۵	۵۰
۴۲۳۵	۴۳۴۰	۷۵
۴۲۰۵	۴۲۸۵	۹۰
۴۱۹۰	۴۲۲۵	۱۳۰
۴۱۸۵	۴۲۰۵	۱۶۰
۴۱۲۵	۴۱۵۰	۲۰۰
۴۱۸۵	۴۱۹۰	۲۹۰
۴۲۱۵	۴۲۱۰	۳۵۰

www.SID.ir

Archive of SID



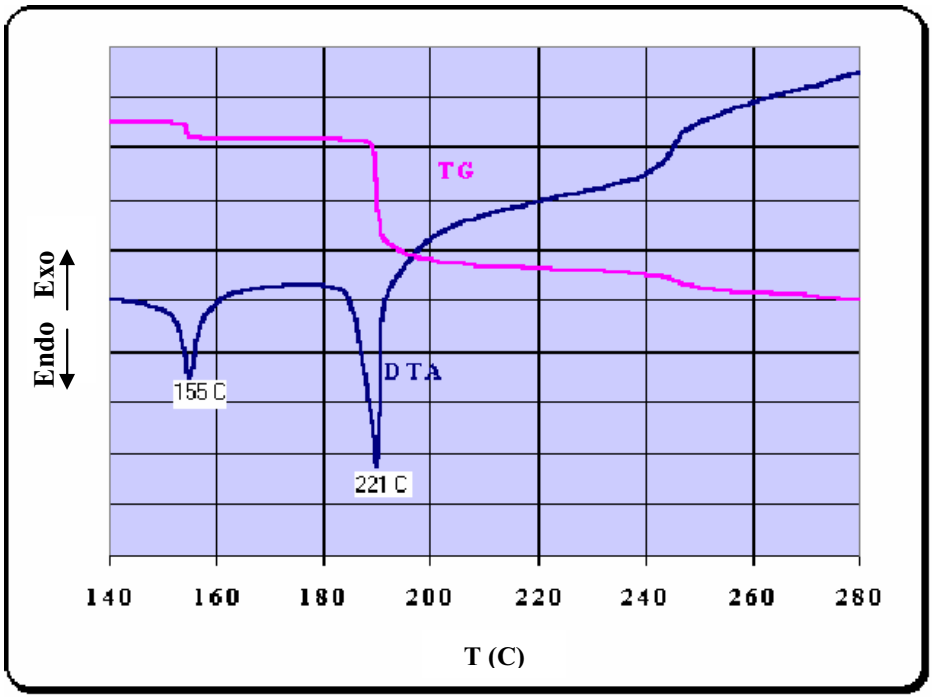
شکل ۱ـ تغییرات گرمای واکنش نسبت به اندازه ذره

بحث و نتیجه‌گیری

دمای واکنش: ترموگرام ۱ مربوط به آنالیز رفتار حرارتی لاکتوز خالص می‌باشد همانطور که دیده می‌شود تا دمای ۱۵۷ºC هیچ رفتار حرارتی خاصی را نشان نمی‌دهد در این دما در منحنی DTA یک پیک گرماگیر نشان می‌دهد که با توجه به کاهش اندک وزن در منحنی TG مربوط به فرآیند از دست دادن یک مولکول آب در ساختمان لاکتوز می‌باشد در دمای ۲۲۰ºC یک پیک گرماگیر در منحنی DTA دیده می‌شود که بلافاصله بعد از آن یک پیک پهن گرمازا شروع می‌شود در این دما با توجه به منحنی TG، یک کاهش وزن شدید رخ داده است که مربوط به فرآیند پیرولیز لاکتوز است که بلافاصله بعد از نقطه ذوب رخ داده است. بنابراین پیک تیز گرماگیر مربوط به فرآیند ذوب لاکتوز نوع (α)-(+) است و پیک پهن گرمازا مربوط به واکنش پیرولیز لاکتوز می‌باشد که بلافاصله بعد از نقطه ذوب آن اتفاق می‌افتد. لازم به ذکر است این رفتار حرارتی مولکول لاکتوز یک پدیده متعارف و شناخته شده در بین بعضی از ترکیبات آلی می باشند، این دسته از ترکیبات بلافاصله بعد از ذوب تجزیه می گردند بطوری که شروع نقطه تجزیه آنها با نقطه ذوبشان یکسان می گردد.

www.SID.ir

Archive of SID



ترموگرام ۱ـ آنالیز حرارتی لاکتوز خالص

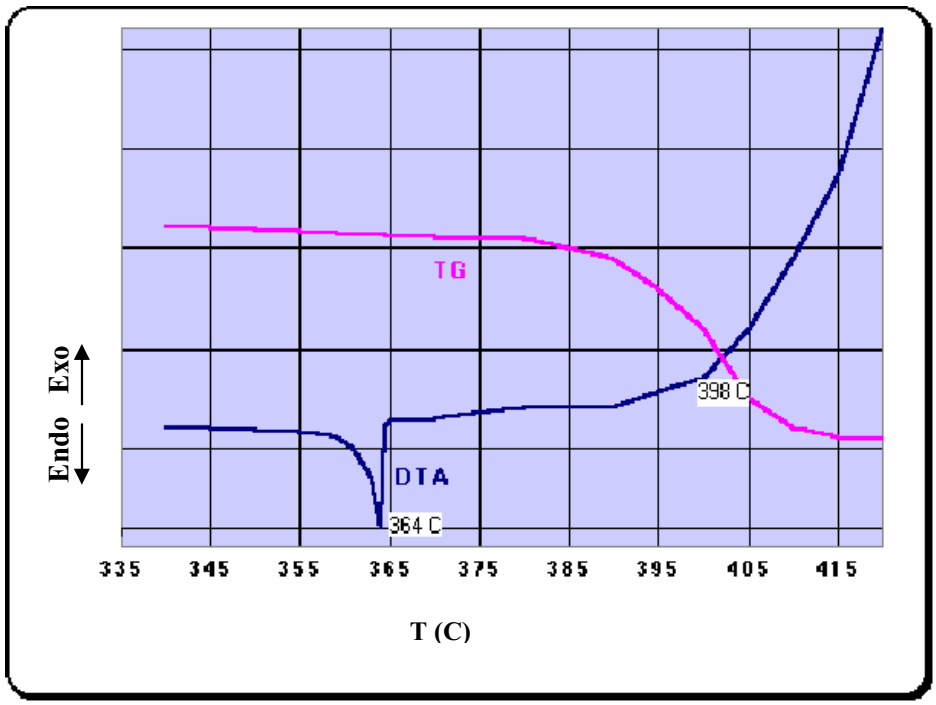
ترموگرام ۲ مربوط به آنالیز حرارتی کلرات پتاسیم خالص با اندازه ذره ۳۵۰ میکرون می‌باشد همانطور که دیده می‌شود کلرات پتاسیم تا دمای ۳۶۰°C رفتار حرارتی خاصی را نشان نمی‌دهد فقط یک کاهش وزن جزئی گرماگیر را تا این دما نشان می‌دهد که مربوط به تبخیر تدریجی آب حبس شده در شبکه کریستالی در هنگام کریستالگیری است با توجه به منحنی TG پیک تیز گرماگیر در این دما مربوط به فرآیند ذوب کلرات پتاسیم می‌باشد که بلافاصله بعد از آن یک پیک پهن گرمازای ادامه دار دیده می‌شود که مربوط به واکنش تجزیه حرارتی گرمازای کلرات پتاسیم می‌باشد. کاهش وزن در منحنی TG این مسئله را تائید می‌کند.

ترموگرامهای ۳ و ۴ مربوط به آنالیز حرارتی به ترتیب مخلوط استوکیومتری کلرات پتاسیم-لاکتوز ۲۵ و ۳۵۰ میکرون است که به عنوان نمونه جهت مقایسه آورده شده است. تمامی ترموگرامهای گرفته شده برای هر ۹ نمونه، رفتار حرارتی خاصی را شبیه ترموگرامهای ۳ و ۴ نشان می‌دهند که شامل یک پیک گرماگیر در محدوده دمایی ۱۵۰ °C مربوط به فرآیند گرماگیر از دست دادن یک مولکول آب و یک پیک تیز و قوی گرمازا در محدوده دمایی ۱۹۰°C تا ۲۱۲°C مربوط به واکنش گرمازای جامد- جامد کلرات پتاسیم و لاکتوز می‌باشد. توجیه جامد- جامد بودن واکنش به این ترتیب است که با توجه به ترموگرامهای ۱ و ۲ هیچ فاز گاز و یا مایع در هنگام شروع واکنش بوجود نیامده است. در مورد منحنی TG، اولین افت اندک وزن مربوط به از دست دادن مولکول آب لاکتوز است و دومین افت شدید وزن مربوط به واکنش بین لاکتوز و کلرات پتاسیم می باشد که همراه با تولید گاز است[۷] ، [۸].

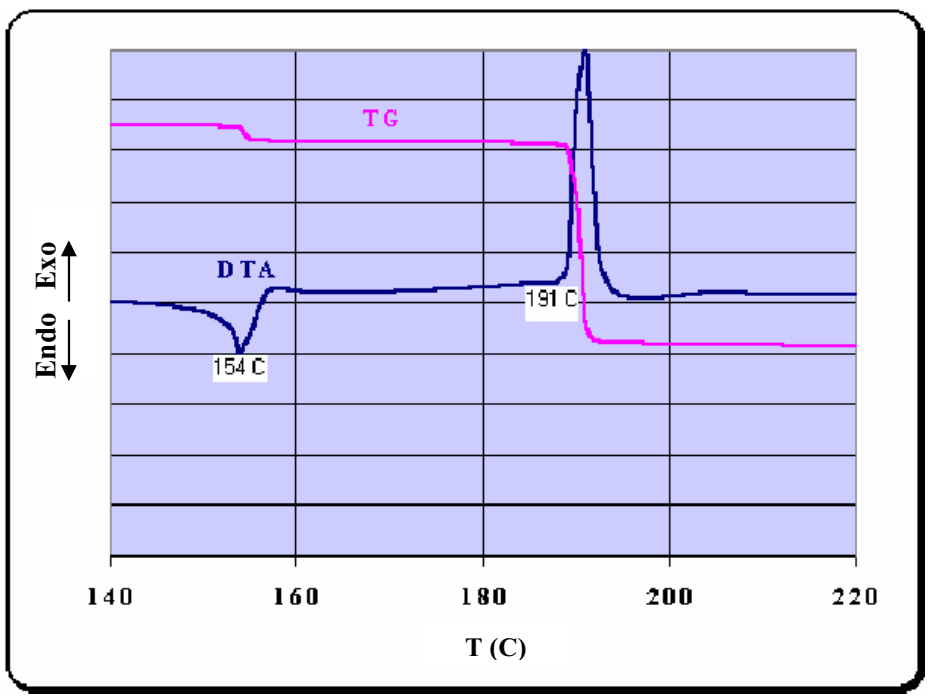
شکل ۲ منحنی مربوط به تغییرات دمای شروع واکنش جامد- جامد کلرات پتاسیم- لاکتوز را نسبت به کاهش اندازه ذره کلرات پتاسیم نشان می‌دهد. همانطور که در این منحنی دیده می‌شود با کاهش اندازه ذره دمای شروع واکنش به صورت نمایی کاهش می‌یابد علت این مسئله مربوط به فرآیند تشکیل نقاط داغ در فرآیند افروزش است که در مباحث افروزش به طور مفصل بررسی می‌شود[۹] به طور کلی تشکیل نقاط داغ هنگام فرآیند افروزش برای تمام سیستمهای انرژی‌زا به اثبات رسیده است [۳] درمورد کریستالها، نقاط داغ در قسمتهایی از شبکه کریستالی که دارای نقص و انحراف شبکه‌ای مخصوصاً انحراف لبه‌ای و گوشه‌ای هستند، تشکیل می‌شوند.

www.SID.ir

Archive of SID



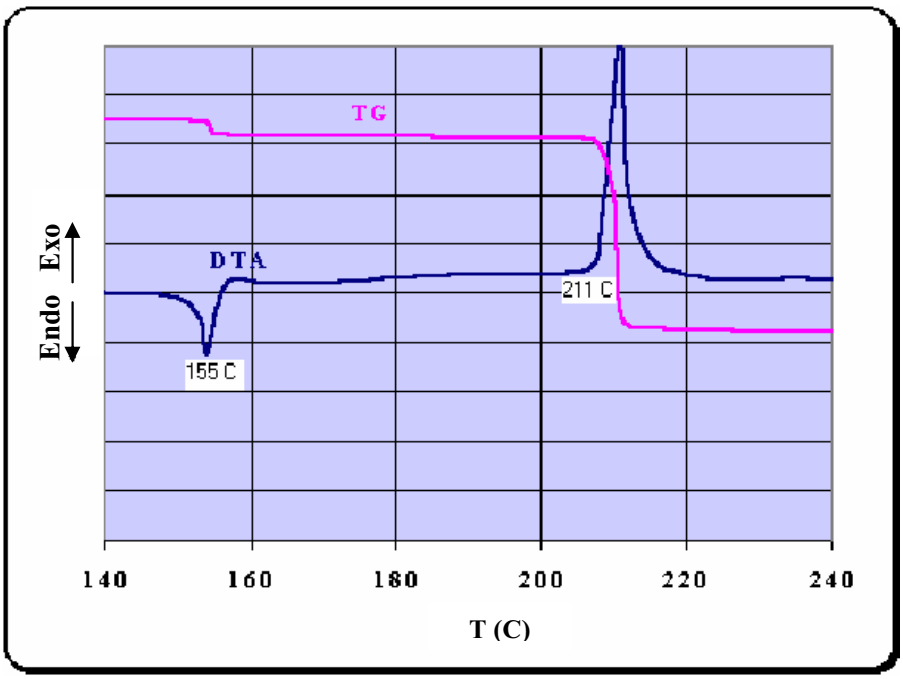
ترموگرام ۲ـ آنالیز حرارتی کلرات پتاسیم خالص



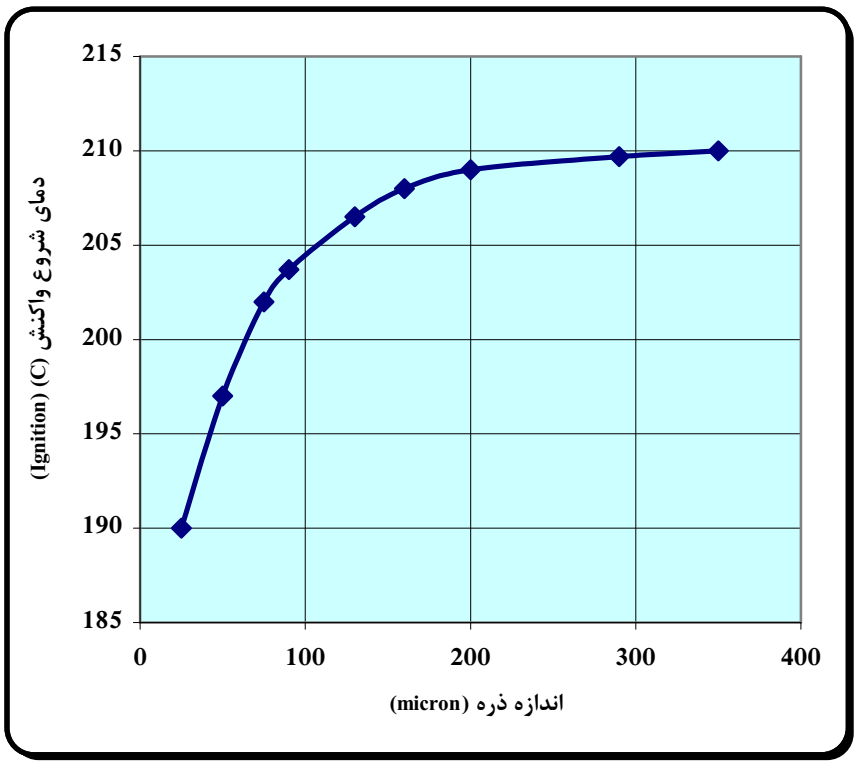
ترموگرام ۳ـ نمونه آنالیز حرارتی مخلوط استوکیومتری کلرات پتاسیم و لاکتوز ۲۵ میکرون

www.SID.ir

Archive of SID



ترموگرام ۴ـ نمونه آنالیز حرارتی مخلوط استوکیومتری کلرات پتاسیم و لاکتوز ۳۵۰ میکرون



شکل ۲ـ تغییرات دمای شروع واکنش (Ignition) نسبت به اندازه ذره

www.SID.ir

Archive of SID

برای تولید اندازه ذره در روش کریستال گیری به کمک روشهای سرعت سردکردن تلاش برای تولید اندازه ذره ریزتر باعث افزایش بیشتر نقصها و انحرافات شبکه‌ای می گردد. [۹] با افزایش نقصهای شبکه‌ای، تشکیل نقاط داغ هنگام فرآیند افروزش افزایش پیدا می‌کند افزایش نقاط داغ باعث تسریع در شروع واکنش و فرآیند افروزش می‌گردد و دمای شروع واکنش کاهش می‌یابد بنابراین هرچه ذرات ریزتر شود سرعت کاهش دمای شروع فعالیت بیشتر می شود [۷] ، [۸] .

گرمای واکنش: همانطور که در منحنی شکل ۱ مشاهده می‌شود گرمای واکنش با کاهش اندازه ذره ابتدا یک کاهش جزئی نشان می دهد سپس بصورت نمایی افزایش می یابد و با کاهش بیشتر اندازه ذره میزان افزایش گرمای واکنش شتاب بیشتری می گیرد.

چندین نوع واکنش بین کلرات پتاسیم و لاکتوز گزارش شده است که نوع واکنش پیشرفتی اصلی بستگی مستقیم به ترکیب درصد واکنشگرها دارد. در ترکیب درصد استوکیومتری واکنش اصلی بصورت زیر است[۲] .

$$8KClO_3+C_{12}H_{22}O_{11}\,.\,H_2O \rightarrow 8KCl+12CO_2+12H_2O \qquad (۱)$$
$$\Delta H=-4515J/g$$

چون نوع واکنشگرها و ترکیب درصد آنها برای تمام نمونه‌های اندازه‌گیری شده یکسان است بنابراین نوع واکنش پیشرفتی و درصد آن برای تمام اندازه‌گیریها یکسان می‌باشد. درنتیجه علت تغییرات گرمای واکنش، ناشی از تغییرات نوع واکنشها و درصد پیشرفت آنها نمی‌باشد.

طبق محاسبه دقیقی که انجام گرفته است[۵] نشان می‌دهد که میزان در دسترس بودن اتمهای سطحی در اثر کاهش اندازه ذره نسبت به افزایش گرمای واکنش بسیار ناچیز است بنابراین علت اصلی تغییرات گرمای واکنش نسبت به تغییر اندازه ذره، ناشی از افزایش سطح واکنشگرها در اثر کاهش اندازه ذره، نمی‌باشد.

مسئله سستی شبکه‌ای (Lattice Lossnes) که ناشی از انواع نقصهای شبکه‌ای می‌باشد مهمترین عامل در ترمودینامیک واکنشهای پیروتکنیکی محسوب می‌شود[۵]. در تهیه نمونه‌ها از طریق کریستال‌گیری از محلولهای اشباع آنها توسط تغییرات سرعت سرد کردن، تلاش برای بدست آوردن ذرات با اندازه ذره ریزتر که با افزایش سرعت سرد کردن محلول اشباع صورت می‌گرفت فرصت تشکیل کریستال در حالت طبیعی را به آنها نمی‌دهد و باعث تشکیل کریستالهای ناقص می‌شود[۵]. هرچه کریستال ریزتر باشد سرعت سرد کردن برای تشکیل آن افزایش یافته و در نتیجه نقصها و انحرافات شبکه‌ای آنها افزایش می‌یابد این نقصها به صورت نقاط دارای انرژی پتانسیل عمل کرده و در هنگام واکنش این انرژی‌های پتانسیل نقطه‌ای نیز آزاد می‌شوند و باعث افزایش مقادیر انرژی واکنش برای ذرات ریزتر می‌شوند هرچه ذرات ریزتر می‌شوند نقاط دارای انرژی پتانسیل ناشی از نقصها و انحرافات شبکه‌ای بیشتر می‌شوند و افزایش انرژی واکنش حالت نمایی پیدا می‌کند.

علت کاهش جزئی گرمای واکنش در اندازه ذره بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ میکرون را می‌توان به دو مسئله ربط داد. یکی اینکه این اندازه ذرات دارای کمترین ناکاملی شبکه‌ای هستند به عبارت دیگر تشکیل این ذرات طبیعی‌تر است این مسئله توسط ولز و همکاران او تأئید می‌شود[۶]. همانطور که در جدول ۲ دیده می‌شود اندازه ذرات مربوط به مش ۶۰ تا ۱۰۰ (که در محدوده ۲۰۰ تا ۳۰۰ میکرون است) دارای بیشترین مقدار تولید شده از مرحله سرعت سرد کردن طبیعی است بنابراین دارای شبکه‌های نسبتاً کاملتری هستند و در نتیجه گرمای نهفته ناشی از ناکاملی شبکه‌ای کمتری نسبت به سایر اندازه ذرات دارند.

مسئله دیگر این کاهش انرژی را، مربوط به آب حبس شده در داخل شبکه‌ها هنگام کریستال‌گیری از محلول اشباع آن می‌توان ربط داد. برای هر شبکه کریستالی هنگام کریستال‌گیری از محلول فوق اشباع آن به یک اندازه ذره بحرانی وجود دارد که در این اندازه ذره بیشترین آب حبس شده را دارا می‌باشد. در مورد شبکه‌های کریستالی شبیه کلرات پتاسیم این اندازه ذره تقریباً در محدوده ۲۰۰ تا ۳۰۰ میکرون می‌باشد[۹] . بنابراین وقتی این محدوده اندازه ذره دارای آب حبس شده بیشتر نسبت به سایر اندازه ذرات باشد از دو جهت گرمای واکنش کاهش می یابد یکی اینکه وزن آب حبس شده به حساب کلرات پتاسیم می‌آید و انرژی برحسب ژول بر گرم کمتری بدست می‌آید دوم اینکه آب حبس شده مقداری انرژی برای تبخیر جذب می‌کند و در نهایت باعث افت در مجموع انرژی می‌گردد.

درباره اختلاف بین مقادیر مربوط به حالت اتمسفر اکسیژن و حالت اتمسفر هوا که با یک نسبت میزان گرمای آزاد شده در حالت اتمسفر هوا کمتر است مربوط به شرکت اکسیژن در احتراق لاکتوز نمی‌باشد چرا که با توجه به ترکیب درصد آنها که استوکیومتری است و اکسیژن لازم برای

www.SID.ir

Archive of SID

احتراق کامل لاکتوز در واکنش جامد - جامد با کلرات پتاسیم تامین می‌شود بلکه این مسئله مربوط به موضوع تاثیر فشار بر واکنشهای انفجاری است. ثابت شده است افزایش فشار باعث افزایش گرمای واکنش در حجم ثابت می‌شود[۶]. در اینجا افزایش فشار موجب جلوگیری از تجزیه حرارتی کلرات پتاسیم، که گرمای واکنشی تجزیه‌ای کمتری نسبت به واکنش اصلی(۱) دارد، می‌شود با افزایش فشار درصد واکنش تجزیه‌ای کلرات پتاسیم کمتر می‌گردد و در مجموع گرمای واکنش بیشتر می‌شود.

نتیجه گیری کلی

با توجه به مباحث مطرح شده در بالا نتیجه گیری کلی زیر قابل حصول است:

۱ـ از نقطه نظر ایمنی کار با این ماده درکاربردهای پیروتکنیکی برای تهیه اندازه ذرات ریزتر از ۱۰۰ میکرون در مورد ماده اکسیدان کلرات پتاسیم، روش استفاده از کریستال‌گیری از محلولهای فوق اشباع با سرعت سرد کردن سریع، روش مطلوبی نیست.

۲ـ اندازه ذره مناسب برای کاربردهای پیروتکنیکی اکسیدان کلرات پتاسیم بین ۱۰۰ تا ۲۵۰ میکرون است.

مراجع

1- Allen J.Tulis “The particle size factor in explosives and pyrotechnics” 11th. Research Institute Chicago, Illionois 60616.

2- F.S.Scans and R.A.Martin, “Heat of reaction of pyrothenic composition containing potassium chlorate” Combustion and Flame Vol.23,p.p.357-362, (1974).

3- Theodore H.Clarke, “Heat of combustion of some and disacarides” Combustion and Flame Vol.61,p.p.1726-1730, (1973).

4- John Anthony Oliver, “The reaction of potassium chlorate with lactose, Analysis of combustion gases” Combustion and Flame Vol.24,p.p.21-25(1975).

5- Joseph Howard Mclain, “Pyrothecnic from the viewpoint of solid state chemistry” The Frankline Inistitute Press, 1980, p.p.26-37.

6- H.L.Girdhhar, “Effecte on pressure of heat of esplostion”, Combustion and Flame Vol.23, p.p.357-362(1974).

7- M. Fathollahi, S.M. Purmortazavi, S.G. Hosseini, F. Farahani, " Particle Size Effect in Pyrotechnics Composition Containing Potassium Chlorate" Journal of Pyrotechnics, Issue 18, p.p.63-68 (2003).

8- M. Fathollahi, S.M. Purmortazavi, S.G. Hosseini, "The Effect of Particle Size in Pyrotechnics Composition" Journal of Combustion and Flame, Vol. 134, p.p. 303-307 (2004).

۹- عباس ظهیری مهرآبادی- حسین آقایی، بررسی عوامل مؤثر در سینتیک رشد بلورهای پرکلرات آمونیوم به منظور حذف آب درون شبکه بلور، مرکز تحقیقات مهندسی جهاد سازندگی،تابستان ۷۵ .

www.SID.ir