

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

3 (71)

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

Ә. ҚАЛИЕВА¹, Е. ТІЛЕУБЕРДІ^{1,2}

¹әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы;

²Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан Республикасы

НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ МЕТАЛЛ АЛЮМИНИЙДІ ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ ЭКЗОТЕРМИЯЛЫҚ КОМПОЗИТТИ АЛУ

Аннотация. Мақалада жалынсыз қыздырғыштардың жаңартылған құрамын зерттеу нәтижелері берілген. Экзотермиялық реакцияны жүзеге асыру үшін сілтілік металлдар негізінде ұнтақ тәріздес композит дайындалды. Тотықтырғыш ретінде алюминий ұнтағы алынды, өйткені алюминий тығыздығы жоғарғы, энергетикалық материал. Жұмыс барысында алюминий ұнтағына алдын ала механохимиялық өңдеу жүргізілді. Дайындалған наноөлшемді алюминий экзотермиялық композиттің реакцияға түсу қабілеттілігін және жылу сақтау уақытын арттыра түседі. Тотықтырғыш негізгі жылу бөлетін реагенттермен оларды қаптау арқылы немесе мицелла түзу арқылы байланысып, жалынсыз қыздырғыштың негізгі композиттерінің сумен бірден реакцияға түсіп кетуінен немесе керісінше шектен тыс баяу реакцияласуын реттеп отыруға мүмкіндік береді. Механохимиялық өңдеу «ПАРИТЕТ» өндірісі ұсынған МЛ-1р шарлы-планетарлы, лабораториялық диірменінде (активатор, 2013 жылы шығарылған, айналу жылдамдығы - 100айн/мин, күші - 0,55 кВт-қа дейін) жүргізілді. Мақалада белсендірілген наноұнтақтың беттік құрылымы мен морфологиясы сканерлеуші электронды микроскоп (SEM) зерттеу нәтижелері арқылы көрсетілді. Экзотермиялық композит құрамына кіретін компоненттер (CaO:Na₂CO₃:Al) әртүрлі қатынаста алынып, бірнеше үлгі зерттелінді. Үлгілердің сумен реакцияға түсу процесінде жоғары температуралар шегі анықталынды. Оптималды үлгілердің жылу сақтау ұзақтылығы температураның уақытқа тәуелділік графигі арқылы берілді.

Түйін сөздер: жалынсыз қыздырғыштар, механохимиялық белсендіру, тотықтырғыш, наноалюминий, экзотермиялық реакция, сілтілік металдар.

Кіріспе. Қазіргі таңда көптеген дамыған елдерде жалынсыз қыздырғыштарға арналған қоспаларды жасауға және зерттеуге көп көңіл бөлінуде. Әсіресе, тамақ жылытқыштарына арналған консервілер көптеп шығарылуда. Өйткені бұл өнімдер дала жағдайында, яғни ешқандай оттықсыз тамақ жылыту немесе су қайнату сияқты қажеттіліктерді іске асырудың таптырмас шешімі бола алады. АҚШ, Еуропа, Япония, Ресей және басқа да дамыған елдерде мұндай өнімдер әскери қызметкерлердің консервіленген порциялы тағамдарының құрамына кіреді. Ол әскер қызметкерлерінің далалы аймақта тағамды қолайлы, қауіпсіз, әрі тез жылытып алуын қамтамасыз етеді [1-3].

Қыздыру процесі жүзеге асу үшін қажетті химиялық реагенттердің қоспасы сумен реакцияласуы керек. Нәтижесінде экзотермиялық реакция орын алады, яғни көп мөлшерде жылу бөлінеді [4]. Бәрімізге белгілі, экзотермиялық реакциялар сілтілік металдар негізінде жүзеге асырылады. Әдебиет көзіне сүйенсек, жалынсыз қыздырғыш қоспалары үшін магний

сияқты тотығатын металл ұнтақтары қолданылады, сондай-ақ кальций карбонаты, натрий карбонаты, кальций оксиді мен алюминий ұнтағының қоспасы да кездеседі. [5] зерттеу жұмысының авторлары экзотермиялық реакцияларды жүргізу үшін сілтілі-жер металл негізіндегі композицияларды пайдаланған және зерттеген. Бұл зерттеу жұмысының басты аспектісі – сілті пероксиді, сілті карбонаты және құрғақ тотықсыздандырғыштың ұнтағынан тұратын қоспаны сумен әрекеттестіріп жылу энергиясын бөліп шығару. Сілтілік жер металл қоспасы ретінде кальций пероксиді алынған. Сілтілік металл қоспасы ретінде натрий карбонаты таңдалған. Реакция барысын реттеуші агент ол – алюминий ұнтағы болып табылады. Жалпы реакция төмендегідей түрде беріледі:



Осы бағыттағы ұқсас жұмыстарды басқа да авторлардың зерттеулерінен кездестіруге болады. Көптеген зерттеу жұмыстарында жылу алюминий, мыс сульфаты, калий хлораты және кальций сульфаты экзотермиялық композициясын тотықтыру жолымен генерациялайтын, су қосу арқылы белсендірілген қыздырғыш құрылғы ұсынылған. Қоспаның реакциясы тез тұтанатын немесе коррозиялық өзгеріске ұшырау қаупін туғызуы мүмкін және жалынсыз қыздырғыштардың құрамдарының микронды композиттері біркелкі жылу бөле алмайды, тотығу-тотықсыздану реакцияларының тек бастапқы сатысында ғана интенсивті жылу бөледі, бұл қыздырылатын нысанмен жылу алмасу процесі үшін айтарлықтай кемшілік болып есептеледі [6, 7].

Жалынсыз қыздырғыштардың ертеректе зерттелген композицияларының барлық кемшіліктерін ескере отырып, ұсынылып отырған зерттеу жұмысында бастапқы реагенттердің химиялық белсенділігін арттыру мақсатында механохимиялық активтендіру әдісі қолданылды. Нәтижесінде наноөлшемді ұнтақтар алынып, жалынсыз қыздырғыштардың құрамдарының сапасын жақсартты және құрылымын жаңғыртты. Ұнтақты материалдарды механикалық активтеу оларды тепе-теңдік күйінен шығарады, бұл олардың ерекше қасиеттерінің туындауына себеп болады [8]. Тепе-теңдік күйінен шығару шамасына қарай жүйенің күйін анықтайтын параметрлер саны өседі, соған байланысты материалда іске асырылатын құрылымдардың эралуандығы, яғни оның қасиеттері артады. Механохимиялық активтендіру қатты денелер арасында химиялық реакцияларды жүргізу, әрі жылдамдату үшін және жоғары тепе-теңдіктегі емес күйдегі материалдарды алу арқылы, белгілі бір тиімді жағдайды туғызады [9].

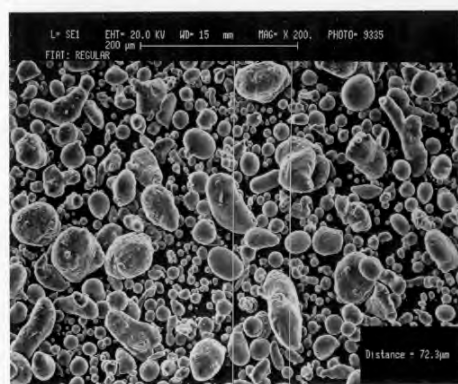
Зерттеу материалдары мен әдістері. Зерттеу нысандары сілтілік металл негізіндегі, әр түрлі қатынастарда алынған экзотермиялық қоспалар болып табылады. Жалынсыз қыздырғышқа арналған қоспа үлгілері бастапқы реагенттерді ұнтақтап, белгілі бір қатынаста өзара араластыру арқылы дайындалды. Алюминий ұнтағы алдын ала наноөлшемге дейін механохимиялық өңдеуден өткізіліп алынды. Механохимиялық өңдеу «ПАРИТЕТ» өндірісі ұсынған МЛ-1р шарлы-планетарлы, лабораториялық диірменінде (активатор,

2013 жылы шығарылған, айналу жылдамдығы-100айн/мин, күші - 0,55 кВт-қа дейін) жүргізілді. Механохимиялық белсендірілген, наноөлшемді алюминий ұнтағының беттік құрылымы мен морфологиясы сканерлеуші электронды микроскоп (SEM) көмегімен зерттелді.

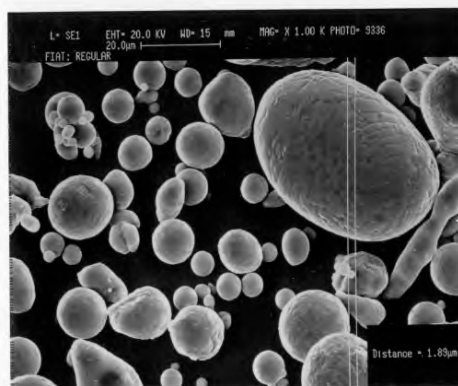
НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ

Бұл жұмыста зерттеу нысаны ретінде сілтілік металл қоспасы – натрий карбонаты (Na_2CO_3), сілтілік жер металл қоспасы – кальций тотығы (CaO), тотықтырғыш ретінде – алюминий наноұнтағы (nAl) пайдаланылды. Тотықтырғыш немесе инертті материалдар негізгі жылу бөлетін реагенттермен оларды қаптау арқылы немесе мицелла түзу арқылы байланысады, осылайша жалынсыз қыздырғыш қоспаларының сумен бірден реакцияға түсіп кетуінен, немесе керісінше шектен тыс баяу реакцияласуынан сақтап, ретке келтіре алады. Бұл жұмыстың бұған дейінгі зерттелінген жұмыстардан ерекшелігі – жалынсыз қыздырғыш қоспалардың реакциялық қабілетін арттыру мақсатында тотықтырғыш, яғни алюминий ұнтағына алдын ала механохимиялық өңдеу жүргізілді. Алюминий – жоғарғы тығыздықтағы энергетикалық материал. Оның бөлшектері ауамен әрекеттесіп, аморфты қабықшамен қоршалған Al_2O_3 қабатын түзеді. Al_2O_3 қабаты Al -дің қоршаған ортамен тез әрекеттесіп кетуінің алдын алады. Оксидті қабықтың қалыңдығы бірінші кезекте металл ұнтағының тотығып кетпеуінің алдын алады. Механохимиялық өңдеуден кейін бөлшек ұсақталып, оксидті қабықшалары бұзылады, соның салдарынан ұсақталған алюминий бөлшектерінің реакцияға түсу қабілеттілігі арта түседі [10-12]. Механохимиялық өңдеуден кейінгі алюминий үлгілерінің беттік құрылымы мен морфологиясы сканерлеуші электронды микроскоп (SEM) көмегімен зерттелді. Сканерлеуші электронды микроскоп қатты үлгілер бетіндегі әртүрлі сигналдар генерациясы үшін жоғарғы энергиялар электроны фокусталған шоғырын қолданады (20 кВ жеделдетілген кернеуі мен 0,003 Па қысымдағы SEM (Quanta 3D 200i)). 1-суретінде сканерлеуші электронды микроскоп әдісі арқылы Al наноұнтағының үлкейтілген бірнеше көрінісі берілген. Суретте көрініп тұрғандай, механикалық белсендіру алюминий бөлшектерінің айтарлықтай кішіреюіне септігін тигізеді.

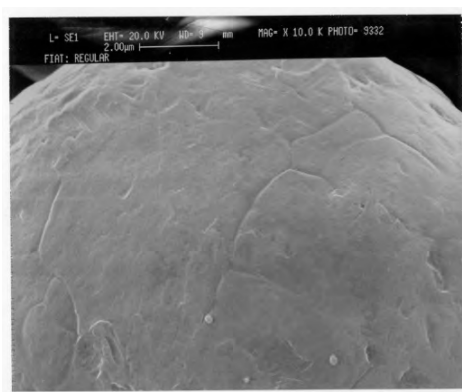
Жалынсыз қыздырғыш қоспаларды дайындауда оны құраушы компоненттердің өзара қатынастық мөлшерін сәйкестендіру өте маңызды [13,14]. Қоспаның оптималды үлгілерін анықтау үшін әртүрлі қатынастағы бірнеше үлгі дайындалды (1-кесте). Дайын үлгілер сынама жасауға арналған құрылғыға салынып, сумен әрекеттесу кезінде жүзеге асатын экзотермиялық процестер зерттелінді. Пайдаланған су мөлшері – 10-50 мл мөлшер аралағында пайдаланылды. Жалынсыз қыздырғышты алуға арналған құрылғы үш түтікшелі, дөңгелек колба: 1-ші түтікше құрғақ ұнтаққа, 2-ші түтікше суды біртіндеп құйып тұруға арналған болса, соңғы түтік экзотермиялық реакция жүру барысында қоспа температурасын бақылап отыру үшін термометр орнатуға арналған.



а) 200 x



ә) 1К x



б) 10К x

1-сурет – Al наноұнтағының СЭМ әдісі арқылы үлкейтілген көрінісі

Таңдалып алынған қатынастардың реакцияға түсу кезіндегі температуралық мәліметтер 1-ші кестеде келтірілген .

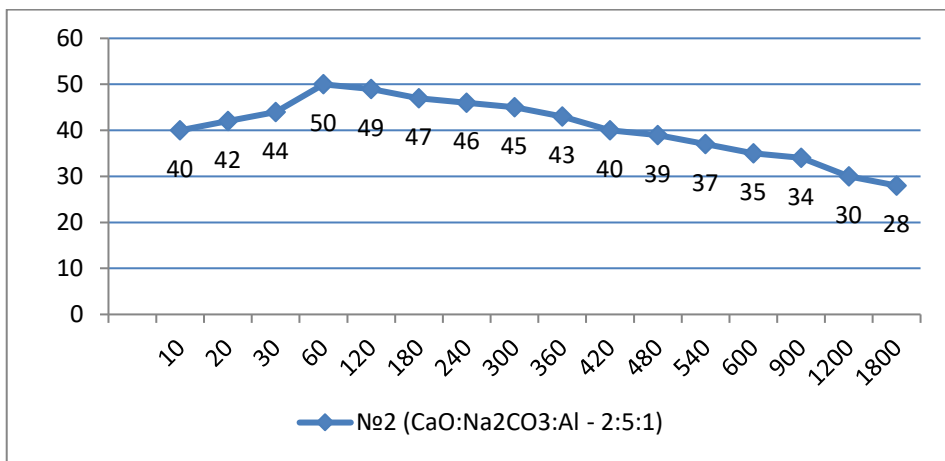
1-кесте – Әр түрлі қатынастағы қоспалардың сумен әрекеттесу кезінде бөлінетін температура мәндері (°C)

Реттік нөмірі	Үлгі (CaO:Na ₂ CO ₃ :Al) , г	Максимум температурасы t, °C
1	1:4:1	38°C
2	2:5:1	50°C
3	4:10:1	55°C
4	10:0:1	28°C

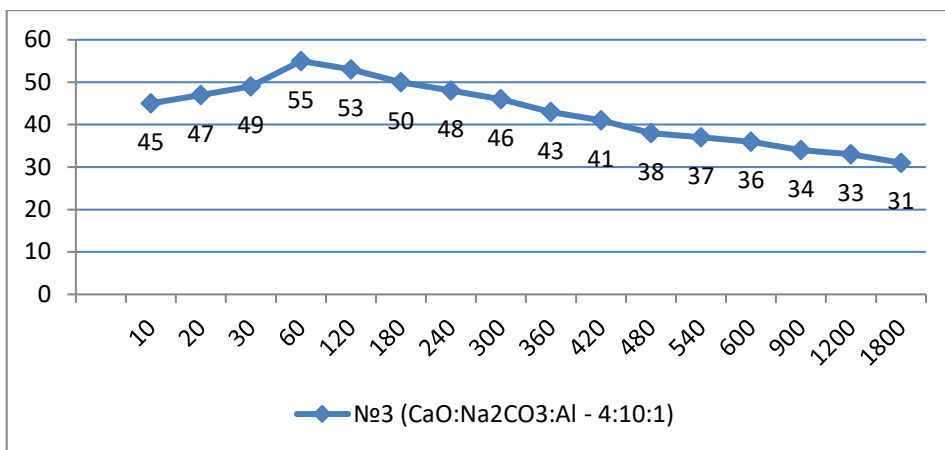
Кестеде көрініп тұрғандай, ең тиімді температуралық мән тек 3-ші үлгіде алынды. 4:10:1 қатынасында алынған реагенттер ең жоғары температуралы қоспаны береді. Сондай-ақ, осы реагенттердің қайсыбірі қоспадан шектети-

летін болса, қоспа тиімсіз қасиетке ие болады. Кестеде көрсетілгендей, 4-ші үлгіде натрий карбонаты қоспа құрамына енгізілмеген, нәтижесінде температура көрсеткіші 28⁰С, яғни ең төменгі көрсеткішті көрсетіп тұр. Өйткені, жылу бөлетін композициялардың конструкциясының құрамында жылу бөледі реттеп отыратын инертті материалдар болуы керек.

Салыстырмалы түрде жақсы нәтиже көрсеткен екі үлгімен зерттеу жұмыстары ары қарай жүргізілді. Яғни, №2 және №3 үлгілерінің экзотермиялық реакцияға ұшырау барысында қоспа температурасының уақытқа тәуелділігі зерттелінді. Зерттеу нәтижелерінің орташа мәндері бойынша тәуелділік графиктері алынды (2 және 3-сурет).



2-сурет – №2 (CaO:Na₂CO₃:Al – 2:5:1) үлгісінің реакция барысындағы температурасының уақытқа тәуелділігі



3-сурет – №3 (CaO:Na₂CO₃:Al – 4:10:1) үлгісінің реакция барысындағы температурасының уақытқа тәуелділігі

Келтірілген графикте көрсетілгендей, №2 үлгінің (2-сурет) температурасы небәрі 120 секундтың ішінде ең жоғары 50⁰С көрсеткішіне ие болады. Одан әрі температура бәсеңдей келе, 30 минуттан соң бөлме температурасына жақындайды. Ал, №3 үлгі графигіне назар аударсақ (3-сурет), мұнда қоспаның ең жоғарғы температурасы 55⁰С-қа дейін көтеріледі, демек жылууды сақтап тұру уақыты да ұзақ, яғни 30-шы минутта үлгі температурасы бөлме температурасынан әлі де жоғары екенін тәуелділік графигінен аңғаруға болады. Бұл температура тағамдық өнімдерді қажетті температураға дейін жылытуға мүмкіндік береді.

Қорытынды. Зерттеу нәтижелері жалынсыз қыздырғыштарға арналған композиттің тиімді үлгілердің анықталғанын көрсетеді. Қатты күйдегі кальций оксиді, натрий карбонаты және алюминий сияқты экзотермиялық реагенттердің зерттелінді. Зерттеу нәтижелері бойынша екі үлгі (СаО:Na₂СО₃:Al – 2:5:1, СаО:Na₂СО₃:Al – 4:10:1) тиімді температура мәнін (50-550С) көрсетті. Үлгілердің оптималды температура мәнін көрсетуі өте маңызды, өйткені ұсынылған өнім экзотермиялық реакция кезінде қолданушыға ешқандай қауіп тудырмауы тиіс. Үлгілердің бөлінген жылууды сақтау мерзімінің ұзақтылығы осы өнімнің келесі ерекшелігі болып табылады. Меншікті қуаттылығы жоғары, наноөлшемді алюминий ұнтағы әр түрлі фракциялы композитте жылудың біркелкі таралуын қамтамасыз етіп, жылудың сақталу мерзімін біршама ұзартты. Тотықтырғыш негізгі жылу бөлетін реагенттермен оларды қаптау арқылы немесе мицелла түзу арқылы байланысып, негізгі компонентердің сумен бірден химиялық реакцияға түсіп кетуінен немесе керісінше шектен тыс баяу реакцияласуын реттеп отыруға мүмкіндік береді. Зерттеулер нәтижелерінің анализдері тотықтырғышты алдын ала механохимиялық өңдеудің тек наноматериалдарды алу үшін ғана емес, сондай-ақ композиттің сапасын арттыруға бағытталғанын айқындайды.

ӘДЕБИЕТ

[1] Ishrat Majid, Gulzar Ahmad Nayik, Shuaib Mohammad Dar, Vikas Nanda. Novel food packaging technologies: Innovations and future prospective // Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences. – 2018. – Vol. 17. – P. 454-462.

[2] Shukang Ch., Lei Ch., Yunpeng H., Wei Zh., Tao L. Fundamental research on flameless electromagnetic heater based on the reverse problem of temperature rise and loss in electrical machines // Vehicle Power and Propulsion Conference, Harbin, China, VPPC '08. IEEEISSN. – 2008. – P. 1938-8756.

[3] Kaliyeva A.M., Tileuberdi Ye., Ongarbayev Ye.K., Mansurov Z.A. Powdered mixtures for flameless heaters // Горение и плазмохимия. – 2018. – Vol. 16. – P. 53-59.

[4] Dale H. Huang, Thanh N. Tran, Bao Yang. Investigation on the reaction of iron powder mixture as a portable heat source for thermoelectric power generators // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – Vol. 116. –P. 1047-1053. DOI 10.1007/s10973-013-3619-9

[5] Richard J., Pollock A. Flameless heating composition. Patent Application Publication US9150772B2. – 2014. Oct. 23.

[6] Petunin D.V., Druzhkov A.V. Powder mixture for carrying out an exothermic reaction. Patent Application PublicationWO2008020782A1. – 2006. Nov. 07.

[7] Kaliyeva A.M., Tileuberdi Ye., Galfetti L., Ongarbayev Ye.K., Mansurov Z.A. Al-based mixtures for flameless ration heaters // X International Symposium «The physics and chemistry of carbon and nanoenergetic materials». – 2018. 12-14 September, Almaty, Kazakhstan.

[8] Калиева А., Кыдырали А., Галфетти Л., Тилеуберди Е., Онгарбаев Е. Изучение влияния механохимической активации при получении композитных материалов для беспламенных нагревателей // Горение и плазмохимия. – 2019. – Т. 17. – С. 173-177.

[9] Ilda Tole, Karin Habermehl-Cwirzen, Andrzej Cwirzen. Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders – review // Mineralogy and Petrology. – 2019. – Vol. 113. – P. 449-462. DOI: org/10.1007/s00710-019-00666-y

[10] Fahad Noor, Hua Zhang, Theodosios Korakianitisac, Dongsheng Wen. Oxidation and ignition of aluminum nanomaterials // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol. 15(46). – P. 20176-20188. DOI: 10.1039/c3cp53171f

[11] Paravan C., Maggi F., Dossi S., Marra, G., Colombo G., Galfetti L. Chapter Thirteen -Pre-burning characterization of nano-sized aluminium in condensed energetic systems // Energetic Nanomaterials. – 2016. – P. 341-368. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802710-3.00013-1>

[12] De Luca L., Galfetti L., Maggi F., Colombo G., Paravan C., Reina A., Dossi S., Fassina M., Sossi A. Characterization and Combustion of Aluminum Nanopowders in Energetic Systems // Metal nanopowders: production, characterization, and energetic applications. – 2014. – Vol. 12. – P. 301-410. doi:10.1002/9783527680696.ch12.

[13] Jered Singleton, Chris Zentner, Josh Buser, Paul Yager, Paul LaBarre, and Bernhard H. Weigl. Instrument-free exothermic heating with phase change temperature control for paper microfluidic devices // Proceedings of the SPIE. – 2013. – Vol. 8615. – P. 14.

[14] Malow M., Krause U. The overall activation energy of the exothermic reactions of thermally unstable materials // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2004. – Vol. 17. – P. 51-58.

Резюме

А. Калиева, Е. Тилеуберди

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОСТРУКТУРНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ

В статье представлены результаты исследования нового состава беспламенных нагревателей. Для проведения экзотермической реакции был приготовлен порошковый композит на основе щелочных металлов. Алюминиевый порошок использован в качестве окислителя, так как алюминий обладает высокой плотностью и является энергосберегающим материалом. В ходе работы проведена предварительная механохимическая обработка алюминиевого порошка. Полученный наноразмерный алюминий увеличивает реакционную способность и время удержания тепла экзотермического композита. Окислитель связывается с основными тепловыделяющими реагентами, покрывая их или образуя мицеллы, что позволяет основным компонентам регулировать экзотермическую реакцию при добавлении воды. Механохимическая обработка проводилась на шаровой планетарной лабораторной мельнице МЛ-1р (активатор 2013 года выпуска, частота вращения - 100 об/мин, мощность - до 0,55 кВт), предоставленной компанией «ПАРИТЕТ». Структура поверхности и морфология активированного нанопорошка были продемонстрированы в статье методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Компоненты экзотермического композита (CaO: Na₂CO₃:Al) были получены в различных соотношениях и были определены оптимальные составы беспламенных нагревателей на основе щелочных

металлов. Показаны зависимости температуры от времени окисления экзотермических смесей.

Ключевые слова: беспламенные нагреватели, механохимическая активация, экзотермическая реакция, порошок алюминия.

Summary

A. Kaliyeva, Ye. Tileuberdi

OBTAINING AN EXOTHERMIC COMPOSITE WITH THE USE OF NANOSTRUCTURED METAL ALUMINUM

This paper reports the results of investigation on the new composition for flameless heaters based on aluminum powder and on alkali metals. Aluminum was chosen as the main ingredient of the powder mixture. Aluminum is a high density energetic material. The nanopowder of aluminum obtained by mechanical activation. The mechanical activation of powder materials removes them from an equilibrium state, which determines their unusual properties. Mechanochemical treatment of powders was carried out in the laboratory planetary mill (activator of 2013, rotation speed - 100 rpm, power - up to 0.55 kW) provided by PARITET company. The surface structure and morphology of activated nanopowder were demonstrated in the article by scanning electron microscopy (SEM). The components of the exothermic composite (CaO: Na₂CO₃: Al) were obtained in various ratios and the optimal compositions of flameless alkali metal heaters were determined. The dependences of temperature on the time of oxidation of exothermic mixtures are shown.

Ключевые слова: беспламенные нагреватели, механохимическая активация, экзотермическая реакция, порошок алюминия.