

# ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БЕСПЛАМЕННЫХ НАГРЕВАТЕЛЕЙ

А. Калиева<sup>1,3\*</sup>, А. Кыдырали<sup>1,3</sup>, Л. Галфетти<sup>2</sup>, Е. Тилеуберди<sup>1,3</sup>, Е. Онгарбаев<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. ал-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Миланский политехнический университет, Милан, Италия

<sup>3</sup>Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

Дата поступления:  
4 Августа 2019

Принято на печать:  
28 Августа 2019

Доступно онлайн:  
6 Октября 2019

УДК: 628.3, 628.161

## АННОТАЦИЯ

Статья посвящена получению активированных твердых порошковых материалов для беспламенных нагревателей пищи с использованием механохимической обработки. Для получения порошковых смесей для беспламенных нагревателей, смеси первичных материалов подвергались измельчению в шаровой мельнице с изменением времени обработки (50 мин, 65 мин, 150 мин). В качестве основного ингредиента порошковой смеси был выбран алюминий. В результате исследования активированные порошки показали значительное увеличение реакционной способности по отношению к эталонной смеси. С помощью таких методов, как электронная сканирующая микроскопия, термогравиметрия были исследованы свойства исходных, промежуточных и конечных продуктов. Показано, что использование механической активации может привести к получению нанометровых пирофорных материалов с чрезвычайно высокой реакционной способностью, что и способствует синтезу высокоэффективных беспламенных нагревателей пищи.

*Ключевые слова:* беспламенные нагреватели, механохимическая активация, экзотермическая реакция, порошковые смеси на основе алюминия.

## Введение

Сегодня во многих странах мира большое внимание уделяется разработке новых составов для беспламенных нагревателей пищи (БНП). Нагреватели вместе с консервированными продуктами входят в состав индивидуальных рационов питания военнослужащих США, Европы, Японии, России и других стран. Они обеспечивают простой безопасный метод для обогрева продуктов питания [1-3].

К сожалению, в Казахстане нет исследовательских работ по разработке беспламенных нагревателей пищи (БНП). Составы БНП в Казахстане импортируются из разных стран мира. Поэтому проведение научных исследований и технологических разработок по созданию отечественных составов беспламенных нагревателей пищи в рамках национальных интересов является актуальным и имеет практическое значение [4,5].

БНП состоит из двух частей: пакета-упаковки и пакета-нагревателя внутри него. Нагревательный элемент (пакет-нагреватель) представляет собой белый пористый пакет, в котором содержится химическая смесь. При контакте с водой нагревательный элемент выделяет значительное количество тепла, испаряя попавшую внутрь воду. Образующийся при этом пар нагревает еду, помещенную, внутрь пакета-упаковки до +80 °С. Весь процесс происходит внутри БНП (внутри пакета-упаковки), что позволяет не выдать своего присутствия дымом или отблеском костра [6-9].

Предлагаемый, авторами работы, новый способ получения составов для беспламенных нагревателей пищи направлен на использование механохимической активации порошков металлов и других компонентов, позволяющей повысить эффективность взаимодействия с водой. Новизна работы заключается в получении наноразмерных порошков металлов и других компонентов составов беспламенных нагревателей пищи.

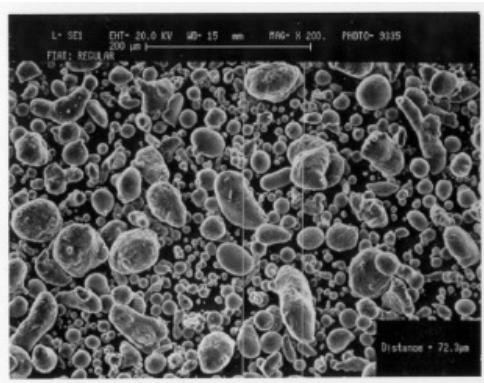
Механоактивация порошковых материалов выводит их из равновесного состояния, что и обуславливает их необычные свойства. По мере удаления от состояния равновесия число параметров, определяющих состояние системы растет, в силу чего расширяется многообразие структур, реализуемых в материале, следовательно, и его свойств. Механоактивация позволяет создать активные состояния в твердом теле, открывая определенную перспективу для проведения и ускорения химических реакций между твердыми телами и получения материалов в высоко активном состоянии.

### Экспериментальная часть

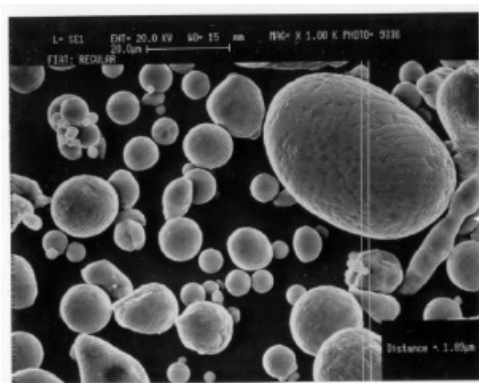
Экспериментальные работы проводились с использованием сферического алюминия. Алюминий является энергетическим материалом высокой плотности. Как правило, частицы Al пассивируются воздухом и представляют собой слоистую структуру с металлическим ядром, окруженным аморфной оболочкой  $Al_2O_3$ . Оболочка из  $Al_2O_3$  предотвращает быструю реакцию Al с окружающей средой. Толщина оксидной оболочки в первую очередь контролируется диффузией окисляющих частиц (в частности,  $O_2$ ) к металлическому ядру. Наноразмерные порошки Al обладают повышенной реакционной

способностью по сравнению с обычным Al [10-13]. Несмотря на привлекательность с точки зрения улучшенных характеристик в среде сгорания, высокая реакционная способность nAl может привести к проблемам, связанным со старением при хранении.

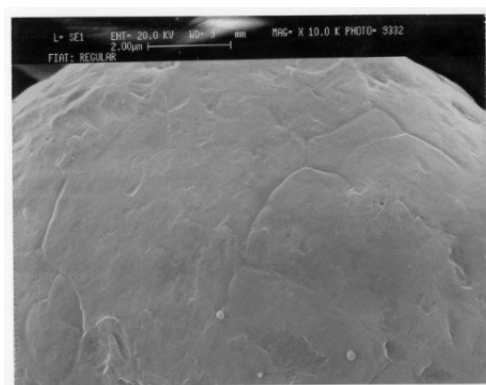
Наноразмерные частицы алюминия (nAl) имеют несколько особенностей, которые делают их интересными для энергетических применений. По сравнению с алюминием микронного размера ( $\mu Al$ ) они имеют более высокую реакционную способность и более низкую температуру воспламенения [14]. Эта работа фокусируется в основном на предварительной записи характеристики nAl. В ходе анализа исследуются различные свойства различных порошков (пассивированных воздухом или органическими соединениями и в конечном итоге покрытых углеводородами и фторуглеводородами) с уделением особого внимания применению в энергетических системах. Сканирующая электронная микроскопия (SEM), просвечивающая электронная микроскопия (TEM), измерение удельной поверхности (SSA) и объемные методы рассматриваются для всесторонней характеристики морфологии порошка (размер, форма и текстура частиц), структуры и состава (содержание активного металла). Реакционная способность nAl исследуется при низ-



(a)



(б)



(в)

Рис. 1. СЭМ-микроснимки порошка Al при увеличении: (а) – 200х, (б) – 1Кх, (в) – 10Кх.

ких и высоких скоростях нагрева. Представленные результаты позволяют получить полное представление о взаимосвязи между морфологией/структурой наноразмерных добавок, окислительной реакционной способностью и поведением смесей для применения в беспламенных нагревателях.

Для получения порошковых смесей для беспламенных нагревателей, смеси первичных материалов подвергались измельчению в шаровой мельнице с изменением времени обработки (50 мин, 65 мин, 150 мин). Механохимическая обработка порошков проводилась в шаровой лабораторной мельнице (активатор) МЛ-1р производитель ЗАО «ПАРИТЕТ» г. Екатеринбург (выпуск 2013 г.), скорость вращения – 100 об./мин, мощность – до 0,55 кВт. Список ингредиентов, использованных для работы приведен в таблице 1.

Модифицированные порошки были активированы в соответствии со стандартной процедурой, приведенной в таблице 2.

Порошки, активированные с помощью механоактивации и исходная смесь материалов были охарактеризованы с точки зрения кажущейся

плотности, абсорбированного ПАВ по отношению к массе образца, то есть гранулометрии, содержания металла и свойств окисления при низкой скорости нагрева. Полученные характеристики порошка представлены в таблице 3. Активированные порошки имеют различные цвета по сравнению с эталонным материалом, что свидетельствует о значительном абсорбировании  $MnO_2$  и  $SiO$  в матрицу Al. Изменение цвета также является симптомом уменьшения размера частиц, что подтверждается как кажущейся плотностью, так и поглощенной ПАВ. В случае очень мелких частиц, характеризующихся значительной удельной площадью поверхности, экстракция ПАВ с помощью стандартной процедуры сушки является чрезвычайно сложной. В этом отношении следует отметить, что чем больше время измельчения, тем меньше кажущаяся плотность. Соответственно, при увеличении времени измельчения цвет порошка переключается на темные тона.

Порошковая гранулометрия была проверена с помощью лазерного гранулометра MALVERN MASTERSIZER 2000 с использованием сухого бло-

**Таблица 1**

Составы, выбранные для механической активации

Порошок	Состав синтезируемого композита
Al (сферический)	5%
Al (хлопья)	70%
$MnO_2$	15%
SiO	10%

**Таблица 2**

Механические параметры активации используемые для работы

Параметры	Формулировка
Время измельчения	50' для порошка AS-Al <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub> SiO-50 65' для порошка AS-Al <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub> SiO-65 150' для порошка AS-Al <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub> SiO-150
Скорость оборота ПАВ	500 об/мин Толуол
Материал сферы	Нержавеющая сталь
Материал сосуда	Нержавеющая сталь
Объем емкости	125 мл

**Таблица 3**

Список активированных порошков и их основные свойства

Композитный состав материала и продолжительность механоактивации (МА)	Цвет порошковой смеси	Абсорбированный ПАВ, %	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>
AS-Al <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub> SiO-ММ (эталон, без МА)	Коричневый	-	1,18
AS-Al <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub> SiO-50 мин МА	Серый	0,8	0,62
AS-Al <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub> SiO-65 мин МА	Темно-серый	6,3	0,50
AS-Al <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub> SiO-150 мин МА	Темно-серый	16,7	0,38

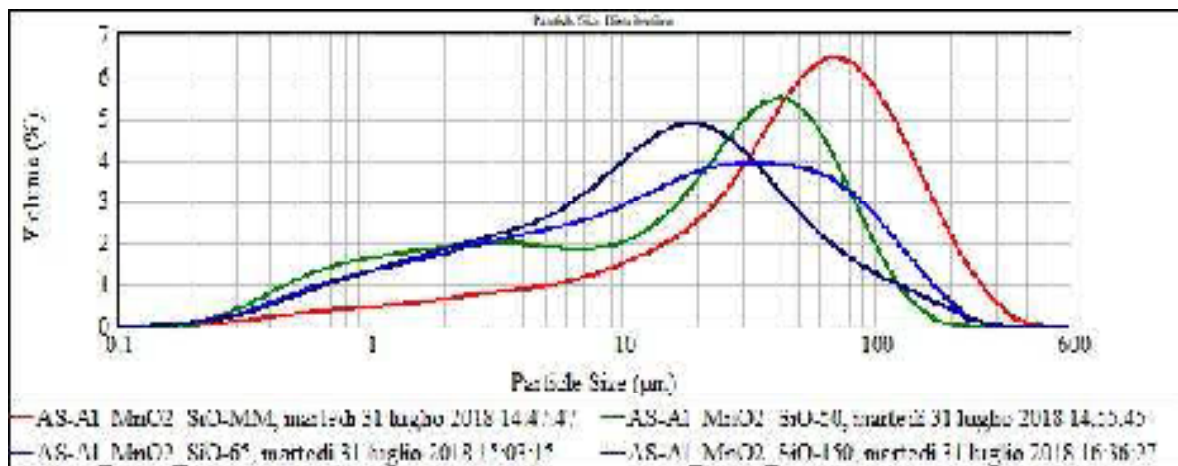


Рис. 2. Распределение частиц по размерам четырех испытанных порошков.

ка SCIROCCO. Три измерения для каждого образца были выполнены и усреднены. Результаты представлены в таблице 4 и на рисунке 2.

Как показано в таблице 4, механическая активация способствовала значительному уменьшению среднего размера частиц. Средневзвешенный диаметр по массе демонстрирует прогрессивное уменьшение с увеличением интенсивности активации (то есть времени измельчения). Единственное исключение представляет порошок, активированный в течение 65 минут, демонстрирующий самый высокий размер частиц среди активированных материалов. С этой точки зрения необходимо отметить, что размер частиц не зависит напрямую от времени в процессе активации из-за специфических явлений, возникающих во время измельчения. На рисунке 2 красная линия означает эталонный материал. Его распределение характеризуется одиночным пиком около 70 мкм, с относительно длинным хвостом к небольшим значениям диаметра (ниже 10 мкм). Эта особенность связана с наличием значительной массовой доли наноразмерных оксидов металлов. После механической активации пик становится менее заметным и перемещается к более низкому значению размера частиц, увеличивая время измельчения.

## Заключение

Таким образом, использование механической активации может привести к получению наноразмерных материалов, что способствует синтезу высоко эффективных беспламенных нагревателей пищи. Так же, анализы результатов исследования показывают, что использование небольшого количества ПАВ существенно влияет на процесс активации, что приводит к значительному увеличению его эффективности.

## Список литературы

- [1]. Lauren E. Oleksyk, D. Pickard, R. Trottier. Development of the flameless ration heater for the meal, ready-to-eat. – Report of USA Army, – 1993. – 100p.
- [2]. D.V. Petunin, A.V. Druzhkov. Powder mixture for carrying out an exothermic reaction. Patent Application Publication WO2008020782A1. – 2006. (Nov, 07).
- [3]. Taub., Irwin A., Kustin., Kenneth. Water-activated chemical heater with suppressed hydrogen. Patent Application Publication US5517981A. – 1996. (May, 21).
- [4]. Kaliyeva A.M. Flameless chemical heaters // Conference of young scientists dedicated to the 30th anniversary of the Institute of Combustion Problems. – 2017. Almaty, Kazakhstan.
- [5]. Kaliyeva A.M., Tileuberdi Ye., Ongarbayev Ye.K, Mansurov Z.A. Powdered mixtures for flameless heaters // Горение и плазмохимия, – 2018. – Т.16. – № 1. – С. 53–59.
- [6]. Robert P. Scaringe, Clyde F. Parrish. Flameless heater product for ready-to-eat meals and process for making same. Patent Application Publication US5117809A. – 1992. (Jun, 02).
- [7]. Stanley A. Black, James F. Jenkins. Powdered metal source for production of heat and hydrogen gas. Patent Application Publication US4017414A. – 1977. (Apr, 12).
- [8]. Lamensdorf M. Flameless heater and method of making same. Patent Application Publication US5611329A. – 1997. (Mar, 18).
- [9]. Grosse, A.V., Conway, J.B.. Combustion of metals in oxygen // Industrial and Engineering Chemistry. – 1958. – V. 50. – P. 663–672.
- [10]. De Luca, L.T., 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 // In: Gromov, A., Teipel, U. (Eds.), Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications, John Wiley & Sons. – 2014. – ISBN: 9783527333615. – P. 301–410.
- [11]. Paravan, C., Maggi, F., Dossi, S., Marra, G., Colombo, G., and Galfetti, L. 2016. Pre-burning characterization of nano-sized aluminium in condensed energetic systems // In: Energetic Nanomaterials, edited by V.E. Zarko and A.A. Gromov, Elsevier, – 2016. – V. – P. 341–368.
- [12]. S. Dossi, E. Duranti, C. Paravan, L. T. De Luca, A.B. Vorozhtsov, A.A. Gromov, Y. I. Pautova, M. I. Lerner, and N. G. Rodkevich. Non-isothermal oxidation of aluminum nanopowder coated by hydrocarbons and fluorohydrocarbons // Appl. Surf. Sci. – 2013. – V. 271. – P. 337–343.
- [13]. Jeurgens, L.P.H., Sloof, W.G., Tichelaar, F.D., Mittemeijer, E.J. Structure and morphology of aluminium oxide films formed by thermal oxidation of aluminium // Thin Solid Films. – 2002. – V. 418. – P. 89–101.
- [14]. Trunov, M.A., Schoenitz, M., Zhu, X., Dreizin, E.L. 2005. Effect of polymorphic phase transformations in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film on oxidation kinetics of aluminum powders // Combust. Flame. – 2005. – V. 140. – P. 310–318.

### Study of the influence of mechanochemical activation in the production of composite materials for flameless heaters

A. Kaliyeva<sup>1,3</sup>, A. Kudyrali<sup>1,3</sup>, L. Galfetti<sup>2</sup>, Ye. Tileuberdi<sup>1,3</sup>, Ye. Ongarbayev<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi ave. 71, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Politecnico di Milano, Space Propulsion Lab (SPLab), Milano, Italy

<sup>3</sup>Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan

### ABSTRACT

The article is devoted to obtaining activated solid powder materials for flameless food heaters using mechanochemical processing. To obtain powder mixtures for flameless heaters, mixtures of primary materials were subjected to grinding in a ball mill with a change in processing time (50 min, 65 min, 150 min). Aluminum was chosen as the main ingredient of the powder mixture. As a result of the study, activated powders showed a significant increase in reactivity with

respect to the reference mixture. Using such methods as electron scanning microscopy and thermogravimetry, the properties of the initial, intermediate and final products were investigated. It is shown that the use of mechanical activation can lead to the production of nanometer-sized pyrophoric materials with extremely high reactivity, which contributes to the synthesis of highly effective flameless food heaters.

*Keywords:* flameless heaters, mechanochemical activation, exothermic reaction, aluminum based powder mixtures.

### Жалынсыз қыздырғыштарға арналған композиттерді алу барысында механикалық активтендіру әсерін зерттеу

Ә. Қалиева<sup>1,3</sup>, А. Қыдыралы<sup>1,3</sup>, Л. Галфетти<sup>2</sup>, Е. Тілеуберді<sup>1,3</sup>, Е. Оңғарбаев<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, әл-Фараби даңғ. 71, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Милан Политехникалық Университеті, Милан, Италия

<sup>3</sup>Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі 172, Алматы, Қазақстан

### АНДАТПА

Мақала механохимиялық өңдеуді пайдаланып, жалынсыз тағам қыздырғыштарына арналған қатты ұнтақты материалдарды алуға арналған. Жалынсыз жылытқыштарға арналған ұнтақ қоспаларын алу үшін бастапқы материалдар әр түрлі уақыт режимдерін (50 мин, 65 мин, 150 мин) пайдалана отырып, шар диірменде ұсақталды. Ұнтақ қоспасының негізгі ингредиенті ретінде алюминий таңдалды. Зерттеу нәтижесінде активтелген ұнтақтардың реакцияға бейімділіктерінің айтарлықтай өсуін көрсетті. Электронды сканерлеу микроскопиясы және термогравиметрия сияқты әдістерді қолдану арқылы бастапқы, аралық және соңғы өнімдердің физико-химиялық қасиеттері зерттелді. Сондай-ақ, механохимиялық активтендіруді пайдалану нанометрлік пирофорлы материалдарды өндіруге және жоғары тиімді жалынсыз қыздырғыштарды синтездеуге ықпал ететіндігі көрсетілді.

*Түйін сөздер:* жалынсыз қыздырғыштар, механохимиялық активация, экзотермиялық реакция, алюминий негізіндегі ұнтақты қоспалар.