

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БЕСПЛАМЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

*К. Жумахан<sup>1,2</sup>, Е. Тилеуберди<sup>2</sup>, Е.К. Онгарбаев<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>ТОО «Научный производственный технический центр «Жалын», г.Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Казахский национальный университет им.аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан;

<sup>3</sup>Казахстанско-Британский технический университет, г.Алматы, Казахстан

### АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются многие преимущества получения беспламенной нагревательной смеси на основе порошка магнезия и гидроксида натрия и технология получения источников беспламенной энергии в результате экзотермической реакции между хлоридом магнезия и гидроксидом натрия. Целью является получение беспламенных нагревателей на основе смеси порошка магнезия. Во-первых, определялось эффективное количество беспламенной нагревающей смеси, а во-вторых, количество энергии реакции нагревательной смеси, то есть смеси реагентов с водой, и степень их кислотности.

**Ключевые слова:** беспламенные нагреватели, карбонат кальция, гидроксид магнезия, карбонат натрия, оксид кальция, экзотермическая энергия.

**Введение.** В настоящее время в связи с широким использованием беспламенных нагревателей как нового источника химического тепла в развитых странах мира большое внимание уделяется разработке их нового состава. Первоначально разработанные для использования в рационе военнослужащих США, беспламенные обогреватели теперь являются частью рациона военнослужащих в европейских странах, Японии, России и других странах. Поскольку беспламенные обогреватели обеспечивают простой и безопасный способ разогрева пищи, в странах Восточной Азии их объединяют в одной упаковке с фастфудом, поэтому они удобны для туристов и альпинистов.

История многих изобретений в области химических источников тепла, используемых для оснащения емкостей для нагрева негорючих пищевых продуктов самонагревающимися устройствами, уходит корнями в далекую давнюю историю. Необходимость снабжения солдат устройством для подогрева индивидуальных рационов была выявлена еще до разработки обогревателя Ration. Предварительный анализ систем отопления показывает, что оптимальное устройство для подогрева рационов на изолированных участках - легкое, безопасное и удобное в использовании, недорогое, не требует установки или вообще не уста-

навливается, быстро нагревает пищу, пропускает тепло во время движения и не выделяет пламя. Ночью беспламенный обогреватель можно использовать без визуальной подписи, он не подвержен влиянию ветра и непогоды. Таким образом, технология получения самонагреваемых покрытий известна уже более многих лет, при их различном состоянии широко используются порошковые смеси для негорючих нагревателей. В реакции можно использовать смесь карбоната кальция, карбоната натрия, оксида кальция и порошка алюминия. Другой тип беспламенного нагревателя рациона содержит пакеты из быстро окисляющихся металлов, таких как магний, которые вызывают экзотермическую реакцию при добавлении воды [1,2].

### **Характеристики и основные компоненты беспламенных нагревателей**

Беспламенные обогреватели - один из альтернативных источников химической энергии, используемых в различных полевых условиях. Для туристов, альпинистов, охотников, военнослужащих и т.д. Известно, что люди нуждаются в одноразовой пище и потребляют ее. Одноразовая посуда состоит из сборной упаковки. Блюда можно приготовить за 10-15 минут, запечатав их в герметичном вакууме. Одноразовые готовые блюда можно

быстро приготовить при высоких температурах, но в полевых условиях, разведение костров вручную неэффективно и представляет опасность для окружающей среды и людей. Использование беспламенных обогревателей для предотвращения таких неудобств стало широко распространенным. В дополнение к вышеупомянутым целям, беспламенные обогреватели используются на кораблях, лодках и в группах реагирования на стихийные бед-

ствия для приготовления пищи и обогрева непродовольственных товаров во время укрытия для военнослужащих. В 1990-е годы производство беспламенных обогревателей для использования только в армии США составляло 24 миллиона единиц в месяц.

Пакеты беспламенных обогревателей состоят из обогревателей. Нагревательный элемент представляет собой белый пористый пакет, содержащий экзотермическую смесь.

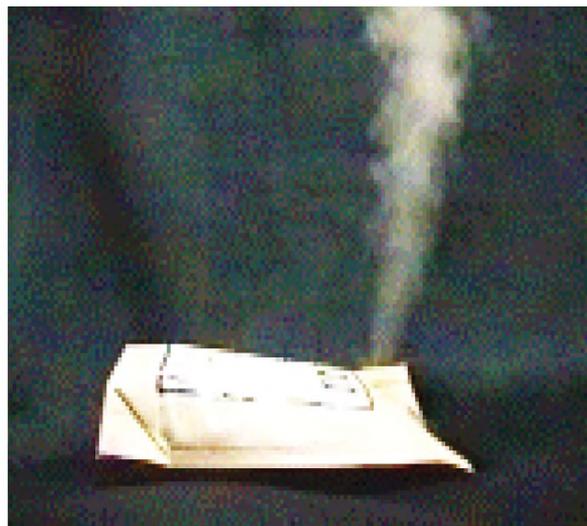


Рисунок 1 - беспламенные нагреватели

В беспламенных нагревателях в качестве нагревательного элемента используется белый пористый мешок с химической смесью. При контакте с водой нагревательный элемент выделяет значительное количество тепла, испаряя воду в пакете. Весь процесс происходит внутри нагревательного пакета. Количество беспламенного элемента составляет около 50-60 г. И размер 30 \* 20 см. Время их полного нагрева составляет 10-15 минут [3]. беспламенные нагреватели могут храниться до 2 лет при влажности не более 70% и температуре -40 + 400С. В зависимости от типа беспламенного нагревателя все эти значения могут незначительно отличаться.

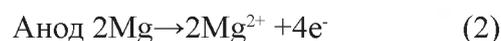
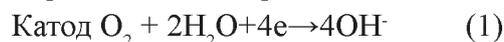
#### **Магнийсодержащие беспламенные обогреватели.**

Беспламенные нагреватели впервые появились как энергетические подушки. Их химические свойства и характеристики были изучены Zesto Therm. Энергетические подушки состояли из двух компонентов - внешнего картонного покрытия и гибкой опоры для

химического нагревателя, пришитых вокруг уплотнения нагревателя. Подушка для химического нагревателя состояла из следующих нетоксичных ингредиентов: порошок металлического магния, порошок железа, полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы, полиэтилен высокой плотности, коллоидный диоксид кремния и алкоксилат спирта. Реагенты смешивали, выливали в электроды и перемешивали при температуре около 135 ° С [4,5].

Электрохимические нагревательные элементы активируются при добавлении воды. После реакции с водой образуется нетоксичный остаток, который состоит из слабого раствора гидроксида магния [Mg (OH) 2] в физиологическом растворе. Реакции и продукты между магниевым анодом и железным катодом делятся на три типа.

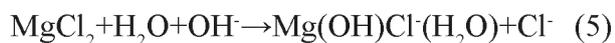
1. Электрохимическая реакция:



## 2. Коррозия



## 3. Реакция гидролиза



Продукты реакции: гидроксид магния, гидратированный гидрохлорид магния и газообразный водород. Когда нагреватель весит 20 грамм и полностью активирован, остаточный материал состоит из  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , порошка оксида железа, полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, полиэтилена высокой плотности и небольших количеств диоксида кремния и алкоголя. Образующиеся остатки гидроксида магния и соли не влияют на полимерные материалы, такие как миапы или полиэфир. Таким образом, нагреватель не повреждает внешний слой мешка, который находится в непосредственном контакте во время реакции нагрева [6].

Известна экзотермическая композиция для беспламенных нагревателей, которую получают в шаровой мельнице, состоящей из железосодержащего порошка магния, соли  $\text{NaCl}$ , поверхностно-активного вещества и ангидрида пищевой кислоты в качестве регулятора pH. Кислотой можно пропитать пористую упаковку экзотермическим составом. Кислый pH регулируется в диапазоне 4-7, потому что реакция магния с водой очень быстрая при низком pH и очень медленная при высоком pH. Недостатком этой композиции является наличие поверхностно-активных веществ, ангидридов или свободных кислот, которые снижают долю магния в составе компонента и, следовательно, уменьшают тепловыделение композита. Наиболее близким техническим решением является порошковая смесь, экзотермически реагирующая с водой в беспламенном нагревателе, состоящая из множества компонентов, составляющих экзотермическую смесь в пакете из двух нетканых полистиролов, а именно деформатора, инертного наполнителя и порошка  $\text{NaCl}$ . В смесь добавляют инертный наполнитель в качестве стабилизатора реакции магния с водой. В результате доля магниевой сплава уменьшается, уменьшая общую теплоту композита [7].

Подушки электрохимических нагревателей активируются при добавлении воды. После реакции с водой образуется нетоксичный остаток, который состоит из слабого раствора гидроксида магния. Согласно патенту, температура 4 г Mg 151 г пищи, содержащей 5% Fe, составляет около  $55^\circ\text{C}$ ; Минимальная температура  $21^\circ\text{C}$ , максимальная  $76^\circ\text{C}$ . Водород, такой как газ и пар, выделяется из радиатора. Газообразный водород быстро разлагается и не опасен. Попытки зажечь водород открытым пламенем и искрой не вызовут возгорания. Тепло передается от упаковки к пище в соответствии с ее теплопроводностью. Тепло выделяется при реакции металлического магния с водой [8].



$$[\Delta H = -351 \text{ кДж/моль}]$$

В статье [9] представлены новые беспламенные электромагнитные обогреватели для подогрева в полевых условиях. Он использует гистерезис и тепловую вихревую энергию в твердом железе и тепловую энергию короткого замыкания в коротких медных стержнях для нагрева рациона. Приведена математическая модель беспламенного обогревателя, основанная на обратном расчете увеличения температуры и затрат в электрических машинах. Анализ последних элементов трехмерного временного шага показывает распределение магнитного поля и вихревого тока, а также сигнал тока короткого замыкания в нагревателе и теплоемкость нагревателя с разными скоростями вращения. Наконец, представлен эксперимент и построены кривые повышения температуры нагревателя при различных скоростях. Исследование, представленное в этой статье, создало базовую платформу для дальнейших исследований таких обогревателей. Как упоминалось выше, композиции на основе магния имеют несколько недостатков. Известно, что свойства магния взаимодействуют с водой, чтобы рассеивать тепло. Реакция протекает ниже pH 8,5. Повышение pH приводит к пассивации поверхности, что препятствует взаимодействию и останавливает вытеснение водородного магния из воды. Практическое использование этого взаимодействия требует введения дополнительных соединений, влия-

ющих на pH среды, чтобы регулировать скорость магниевой реакции. Ангидриды кислот и свободные кислоты действуют как ускорители, в то время как соли сильных оснований и соли слабых кислот, такие как бикарбонаты, карбонаты, фосфаты и полифосфаты щелочных металлов, гидроксид кальция и т.д. может действовать как замедляющая реакция.

#### **Беспламенные обогреватели на основе различных химических соединений**

Для изготовления беспламенных нагревателей использовалось множество реагентов. Были использованы оксиды, такие как оксид стронция, оксиды бария и другие, а также их гидратация, но оксид кальция более рентабелен, чем оксиды бария и стронция [10,11].

Помимо магниесодержащих композитов в порошковых смесях на основе карбонатов изучались также соединения с карбонатами щелочных металлов. История использования карбонатов щелочных металлов также изучалась с древнейших времен. Банки, которые являются нагревательным компонентом карбоната щелочного металла, производятся с начала 1900-х годов и в основном используются для горных экспедиций и исследований. Например, американский воздухоплаватель Алан Рэмси Холси [12], который выиграл гонку на воздушном шаре на Кубок Гордона Беннета в 1910 году вместе со своим коллегой, сказал, что взял с собой три банки горячего супа. Другой американский археолог, Хирам Бингхэм, [13] описал в своей книге «Соотечественники», как он ел консервы во время своего путешествия в Южную Америку с 1909 по 1915 год. Однако, несмотря на это, «умная» упаковка не получила широкого распространения. Ведь во время войны все самонагревающиеся консервы хранились для использования в военных целях и вернулись на прилавки только через шесть лет. Но даже тогда они не пользовались массовым спросом, в основном из-за высоких цен. Поэтому техника самонагрева давно стала военным «оружием». Модем является пионером в области технологии самозарядки в упаковке – Мэтью Сирл, который сейчас возглавляет Stean To Go [14], а в 2002 году стал директором по развитию в Thermotic Developments. Стандартные кувшины емкостью 330 мл созданы на основе термоблока, состоящего из двух частей: одна – вода, другая – оксид кальция, известная как негашеная известь [15].

Недостатком является удельная теплота реакции менее 5 кДж/г (магний) и наличие дополнительных соединений в смеси магния, являющейся балластом, снижающим содержание основного компонента выброса топлива. Кроме того, составы характеризуются неравномерным распределением тепла, интенсивным только на начальных стадиях окислительно-восстановительных реакций, что является существенным недостатком процесса теплообмена с нагретым объектом. Другой недостаток – характер реакций окисления не позволяет компонентам смеси связываться в условиях хранения и предопределяет сложную структуру нескольких агрегатов нагревателей, компрессоров и других изделий. Для инициирования реакции компоненты необходимо тщательно перемешать, что предопределяет неудобство их использования [16]. Окислительно-восстановительная реакция очень активна, но в продукт выделяется большое количество водорода. Использование этой реакции может создать опасность возгорания при автоматической упаковке. Беспламенные нагреватели имеют низкую активность и многие реакции с водой. Широко используются магниевые-железные беспламенные нагреватели. Сплав смешивают с электролитом, соли которого получают в качестве электролита, с образованием сверхкоординирующей смеси, которая инициирует коррозию магния в матрице. Поверхностно-активные вещества увлажняют поверхность состава водой. Он содержит огнезащитные полимеры, а покрытие беспламенных обогревателей выполнено из целлюлозы и полимеров. Магниевый-железный сплав после измельчения смешивают с 3%-ным раствором хлорида натрия. Он также добавил кислый ангидрид для поддержания правильного pH. Добавляется только 3% хлорида натрия, который используется для инициирования реакции между водой и слитком. Когда порошок магния смешивается с полимером, он подавляет распространение пламени [17].

Предыдущий анализ показал, что рассматриваемые здесь системы имеют более низкие материальные затраты по сравнению со стоимостью вышеупомянутых пламенных горелок для беспламенных нагревателей, использующих состав Mg/Fe/полиэтилен высокой плотности. Габаритные размеры составляют 8,25×5,75×2,5 см [18]. В статье ученые сравни-

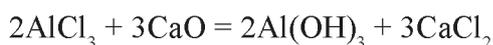
ли три разных состава беспламенных нагревателей.

Они:

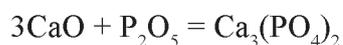
Основные реакции, которые происходят в вышеупомянутых нагревателях Mg / Fe / беспламенных нагревателях с полиэтиленом высокой плотности:



Беспламенный нагреватель на основе оксида кальция и хлорида алюминия:



Беспламенный обогреватель содержащий оксид кальция и пятиокись фосфора:



Описанные выше твердые материалы имеют вес 64-97 г. При реакции твердого вещества с водой выделяется 158 кДж тепла. Производит достаточно, чтобы вскипятить горячую воду и выделяет небольшое количество пара. Данные о безопасности материалов получены из паспортов безопасности материалов (MSDS), предоставленных производителями, а также Sax and Lewis [19] (1987, 1988), Budavari (1989) и Bretherick (1990). Основной материал (CaO) упакован в кислый материал ( $\text{AlCl}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Это приводит к увеличению тепловыделения, связанного с нейтрализацией кислоты и основания. Это приводит к нейтральной и безопасной утилизации продукта (после завершения реакции нагревания). Эффект сочетания этих двух материалов заключается в повышении безопасности рабочих, подвергающихся случайным разливам, так как смесь может быть нейтрализована любой водой. Сюда входят случаи, когда твердая пыль попадает на кожу или слизистые оболочки людей. Хотя каждый из новых материалов, полученных по отдельности, является раздражающим и токсичным, эти материалы являются коммерческими продуктами и обычно перерабатываются в больших количествах [20].

**Заключение.** Различные литературные данные показывают, насколько актуально изучение и определение экзотермического состава для нагрева пищи. Исследования по разработке и повышению качества композитных систем для бытовых беспламенных источников энергии на основе таких компонентов, как CaO,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Al,  $\text{MgCl}_2$ , NaOH. Производство отечественной продукции с высокими преимуществами перед современными композитами для беспламенных источников энергии. Изучение физико-химических свойств композитных систем беспламенных нагревателей и разработка технологии отечественного производства, повышения их качества.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Lauren E. Oleksyk, D. Pickard, R. Trottier. Development of the flameless ration heater for the meal, ready-to-eat, USA, 1993.-100 p.
- 2 Kaliyeva A.M. Flameless chemical heaters // Conference of young scientists dedicated to the 30th anniversary of the Institute of Combustion Problems. - Almaty, 2017.
- 3 Bretherick, L. (1990). Handbook of Reactive Chemical Hazards, 4th ed. London, England: Butterworths.
- 4 Budevski, E; I. Iliev and A. Kaisheva (1988). "Investigations of a Large – Capacity Medium – Power Saline Aluminum – Air Battery", Journal of Applied Electrochemistry, 12, 323.
- 5 Kuhn, W.E., K.H. Hu and S.A. Black (1985). Flexible Electrochemical Heater, U.S. Patent No. 4,522,190.
- 6 William L. Bell Robert J. Copeland and Amy L. Shultz. APPLICATIONS OF NEW CHEMICAL HEAT SOURCES TDA Research, Inc. Wheat Ridge, CO 80033, January 2001.
- 7 Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: ИД Дом МИСиС, 2011.
- 8 Kochetov N.A., Vadchenko S.G. // Intern. J. Self – Propag. High-Temp. Synth. 2012. V. 21. № 1. P. 55; doi: 10.3103/S1061386212010086
- 9 Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 60-62.
- 10 Decision Coordinating Paper for the Flameless Ration Heater, USANRDEC, Natick, MA, May 1990 and September 1991.
- 11 The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1986.
- 12 James Richard Allan Pollock. Flameless heating composition. Patent Application Publication US9150772B2 (Oct. 23, 2014).

- 13 L.Tinker, R. Kainthla, C.Sesock, B.Patel. Oxygen Activated Heater and Method of Manufacturing Same. Patent Application Publication WO 2008/022044 (Feb. 21, 2008).
- 14 Sax, N. I. and R. J. Lewis (1987). Hazardous Chemicals Desk Reference. NY: Van Nostrand Reinhold.
- 15 Budavari, S. (1989). Merck Index, 11th ed. Rahway, NJ: Merck & Co.
- 16 E.Ryan, R.Reed. Heatingdevice. Patent Applcation PublicationUS3079911A (Mar. 5, 1963).
- 17 StanleyA. Black, James F. Jenkins. Powdered metal source for production of heat and hydrogen gas. Patent Application PublicationUS4017414A(Apr. 12, 1977).
- 18 Sergius.S. Sergev., Stanley.A. Black., James.F. Jenkins. Portable diver heat generating system. Patent Application Publication US4223661A(Sep. 23, 1980).
- 19 Lamensdorf M. Flameless heater and method of making same. Patent Application Publication US5611329A (Mar. 18, 1997).
- 20 E. Labrousse. Single – use heat transfer packaging for drinks, foodstuffs and medicaments. Patent Appclation Publication US4753085A (Jun. 28, 1988).
- 

## ТҮЙІНДЕМЕ

**Жұмахан К., Тилеуберди Е., Онгарбаев Е.К.**

### **ЖАЛЫНСЫЗ ЭНЕРГИЯ КӨЗДЕРІН АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ӘЗІРЛЕУ**

Мақалада магний ұнтағы және натрий гидроксиді негізінде жалынсыз қыздырғыш қоспаны алудың көптеген артықшылықтары мен магний хлориді және натрий гидроксидінің арасында жүрген экзотермиялық реакция нәтижесінде жалынсыз энергия көздерін алу технологиясын қарастырылды. Мақсаты – магний ұнтағы қоспасы негізіндегі жалынсыз қыздырғыштарды алу. Біріншіден, жалынсыз қыздырғыш қоспаның тиімді мөлшері анықталды, екіншіден, қыздырғыш қоспалардың, яғни реактивтердің қоспасының сумен реакциясының энергия мөлшерін және солардың қышқылдық негіздік дәрежесі анықталды.

**Түйінді сөздер:** Жалынсыз қыздырғыштар, кальций карбонаты, магний гидроксиді, натрий карбонаты, кальций оксиді, экзотермиялық энергия.

## ABSTRACT

**Zhumakhan K., Tileuberdi Ye., Ongarbayev Ye.K.**

### **DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING FLAMELESS ENERGY SOURCES**

The article discusses the many advantages of obtaining a flameless heating mixture based on magnesium powder and sodium hydroxide and the technology for obtaining sources of flameless energy resulted from an exothermic reaction between magnesium chloride and sodium hydroxide. The aim is to obtain flameless heaters based on a mixture of magnesium powder. First, the effective amount of a flameless heating mixture was determined, and secondly, the amount of reaction energy of the heating mixture, that is, a mixture of reagents with water, and the degree of their acidity.

**Keywords:** Flameless heaters, calcium carbonate, magnesium hydroxide, sodium carbonate, calcium oxide, exothermic energy.

---

*Жұмахан К., PhD докторант КазНУ им.аль-Фараби, e-mail: kairat\_zhumahan@mail.ru*

*Тилеуберди Е., PhD, ассоциированный профессор, e-mail: erbol.tileuberdi@mail.ru*

*Онгарбаев Е.К., доктор химических наук, профессор, e-mail: erdos.ongarbaev@kaznu.kz*