ЕЛЕМЕСОВА ЖАНЕРКЕ КОМЕКОВНА

Пиротехникаға арналған жаңа нано металл-органикалық құрылымды энергетикалық материалдар

6D073400 - «Жарылғыш заттар және пиротехникалық заттардың химиялық технологиясы» мамандығы бойынша философия докторы (Ph.D.) ғылыми дәредесін алу үшін дайындалған диссертациясына

АҢДАТПА

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс пиротехникалық композициялардың жану процесінің негізгі сипаттамаларын жақсартуға үшін жоғары тиімді каталитикалық белсенді энергия қоспаларын жасауға арналған. Зерттеуге койылған мақсат күріш қауызы мен ауыспалы металл оксидтері негізінде металл-органикалық құрылымдарды (МОҚ) құрумен және аммоний нитраты негізінде пиротехникалық құрамның термиялық ыдырауын және жану процесінің кинетикалық әсерін зерттеу нәтижесінде шешілді.

Зерттеудің өзектілігі. Энергетикалық материалдар (ЭМ) - химиялық реакция кезінде шығарылатын, құрамы жоғары, ішкі энергия жинақталған материалдар. Энергетикалық материалдар тізімін көмірсутекті отын, зымыран отыны, жарылғыш заттар, пиротехникалық композициялар және т.б. заттар құрайды. Энергетикалық материалдар химиялық қосылыстардан тұрады, олар жанғыш және тотығатын заттар болып табылады, олар химиялық реакцияға түскенде энергияны қарқынды түрде шығарады. Энергетикалық материалдар - толық жану кезінде шығарылатын энергия мөлшері олардың нақты көлеміне қатысты энергия сыйымдылығымен ерекшеленеді. Энергетикалық материалдардың энергия сыйымдылығын арттыру үшін жаңа композицияларды қарқынды іздеу олардың маңызды сипаттамаларына, мысалы, ыдыраудың басталу температурасына, жану температурасы мен жылдамдығына және экологиялық тазалыққа зиян келтірместен жүзеге асырылады. Энергетикалық материалдардың тиімділігі мен қасиеттерін оңтайландырудың тәсілдерінің бірі - металл нанобөлшектері мен олардың оксидтерін, сонымен қатар әртүрлі көміртегі мен көміртегі құрамды материалдарды каталитикалық қоспалар ретінде пайдалану.

Қазіргі уақытта энергетикалық материалдар класына жататын пиротехникалық композициялар көптеген салаларда қолданылады. Пиротехникалық композициялар пироавтоматикада, пиротехникалық жылытқыштарда, қауіпсіздік жастықшаларында, ракета қозғалтқыштарындағы оттықтарда, отшашуларда, жауын-шашыннан пайда болатын отты сөндіретін композицияларда және т.б. қолданылады. Осыған байланысты, алдын-ала белгіленген сипаттамалары бар экологиялық таза пиротехникалық композицияларды жасау – негізгі өзекті мәселе. Бұл мәселені шешу үшін пиротехникалық композицияларға арналған арнайы қоспаларды жасау және құру, негізгі ыдырау температурасы, оттың тұтану уақыты, жану

жылдамдығы, улы газдардың пайда болуы және қысымның жоғарылауы сияқты негізгі параметрлерді реттеуге мүмкіндік береді (жану процесінің жарылыс режиміне өтуін болдырмау үшін). Пиротехникалық композициялардың сипаттамаларын оңтайландыру үшін каталитикалық қоспалар ретінде перспективті материалдар - металл нанобөлшектері немесе олардың оксидтері болып табылады. Өз кезегінде, ұнтақты материалға нанодисперсті қоспаларды қосу процесі әрқашан енгізілген, нанобөлшектерді агрегациялау және агломерация процестерімен қиындатылады, бұл ұнтақ материалының негізгі бөлігінде біркелкі бөлінбеуге әкеледі. Агломерация процесін болдырмау үшін кеуекті материалдың кеуектеріне бөлшектерді бекіту тәсілдерін қолдануға болады. Көміртекті кеуекті материалдар жеткілікті реттелген құрылыммен сипатталады, және көптеген беткі ақаулардың мазмұны әртүрлі металл орталықтарын олардың құрылымына қосуға мүмкіндік береді және, осылайша, олардың негізінде метал-лигандтың өзара әрекеттесуі, жоғары кеуектілік және жоғары беттік аудан, берілген кристалдық құрылым сияқты бірқатар ерекше қасиеттерге ие металл-органикалық құрылымдарын құруға мүмкіндік береді. Айта кететін жағдай, құрылымы жоғары кеуекті жүйелерді пайдалану сонымен қатар катализаторлардың тиімділігін едәуір арттыратын белсенді орталықтардың бетінде біркелкі таралуына қол жеткізеді. Осылайша, көрсетілген металл орталықтарын олардың құрылымына енгізу арқылы МОҚ каталитикалық белсенділігін өзгерту мүмкіндігі бұл материалдарды пиротехникалық композициялардың жұмысын жақсартуға арналған перспективті каталитикалық қоспалар ретінде анықтайды.

Жоғары табиғи аудандық беті бар кеуекті көміртекті материалды өндірудің перспективті және үнемді әдісі оны қалпына келтіретін өсімдік шикізат қалдықтарынан алу болып табылады. Жоғарыда айтылғандарға байланысты, диссертациялық жұмыста күріш қауызы мен металл оксидінің нанобөлшектері өсімдік шикізатының қалдықтары негізінде жаңа МОҚ құру және олардың пиротехникалық композициялардың жану процесінің негізгі сипаттамаларына әсері зерттелінді.

Зерттеудің мақсаты. Өсімдіктің материалдарының қалдықтары мен металл оксидінің нанобөлшектері негізінде металл-органикалық құрылымдарды (МОҚ) жасау және олардың жану жылдамдығын арттыру, ыдырау температурасын төмендету үшін пайдалану мүмкіндіктерін зерттеу.

Зерттеу міндеттері. Осы мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:

1. Өсімдік материалдарының қалдықтары мен металл оксидінің нанобөлшектері негізінде металл-органикалық құрылымын құру және өңдеу;
2. Аммоний нитратына негізделген пиротехникалық құрамның термиялық ыдырау кинетикасын әртүрлі металл оксидтері бар металл-органикалық құрылымның қатысында зерттеу;
3. Қысым аралығы 1-ден 3,5 МПа дейінгі кезінде пиротехникалық композициялардың жану жағдайларына әртүрлі металл оксиді нанобөлшектері бар металл-органикалық құрылымының әсерін анықтау;

4. Пиротехникалық құрамның тұтану процесін металл-органикалық құрылымды қосу барысында лазерлік сәуле арқылы зерттеу;
5. AN/Mg/NC пиротехникалық құрамының активтену энергиясының мөлшеріне металл-органикалық құрылымның әсерін анықтау.

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар.

1. Кеуекті көміртекті матрицада нанобөлшектердің оқшауланған таралуы арқылы металл оксидінің нанобөлшектері агломерациясының алдын-алу металдан жасалған органикалық құрылымдардың (CRH/Me_xO_y) каталитикалық белсенділігін арттырады.

2. Пиротехникалық құрамға 3,5 МПа бастапқы қысым жүйесінде металл-органикалық құрылым (CRH-CuO) қоспасын қосу арқылы оның жоғары жану жылдамдығын 20,5 мм/с-қа дейін, қысымның төмен мәні n = 0,42-ге жетеді.

3. Металл-органикалық құрылымды (CRH-CuO) пиротехникалық құрамға қосу арқылы активтендіру энергияның мәні 8 кДж/мольге дейін төмендетілуін қамтамасыз ету.

4. Пиротехникалық құрамды лазермен тұтандыру арқылы металл-органикалық құрылымын пайдалана отырып, ешкандай оптикалық сенсибилизаторларды қоспай-ақ, 4,65 Дж лазерлік энергиясында 506 мс жанудың кідіріс уақытын қамтамасыз ету.

Зерттеу нысаны: Наноөлшемді ауыспалы металл оксидтері (CuO, NiO, FeO, TiO, Zr_2O) және құрамында аммоний нитраты, магний, нитрат целлюлоза бар пиротехникалық композициялар мен көміртекті күріш қауызына негізделген металл-органикалық құрылым (МОҚ).

Зерттеу пәні: Металл-органикалық құрылымның (CRH/Me_xO_y) пиротехникалық композиттің (AN/Mg/NC) жылулық ыдырау кинетикасына және жану процесіне әсер ету ерекшелігін зерттеу.

Зерттеу әдістері. Қажетті мақсаттарға қол жеткізу және қойылған міндеттерді шешу үшін келесі зерттеу әдістері қолданылды: активтендірілген көміртектің нақты беткі ауданын анықтау үшін BET талдауы (төмен температуралы азоттың адсорбциясы); активтендірілген көміртектің беттік морфологиясы мен сипаттамаларын зерттеу үшін электрондық сканерлеу микроскопиясы (SEM); элементтік құрамды зерттеу үшін энергиялық дисперсиялық талдау; адсорбциялық сыйымдылықты зерттеу үшін метилен көгінің адсорбциялық сыйымдылығы; дифференциалды сканерлеу калориметриясы (DSC); Композициялардың ыдырау кинетикасын зерттеу үшін дифференциалды жылу және термогравиметриялық талдау (DT-TGA); жоғары жылдамдықты камера (MotionXtra HG-100K); NASA-CEA бағдарламасы (химиялық тепе-теңдік және қолдану) адиабаттық жану температурасын термодинамикалық есептеуге арналған.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы. Осы жұмыста келтірілген ғылыми нәтижелер аммоний нитраты негізіндегі пиротехникалық композицияның жануы мен термиялық ыдырауына металл-органикалық құрылымның МОҚ (CRH/Me_xO_y) әсері туралы жаңа тәжірибелік және теориялық мәліметтерді қамтиды.

Алғаш рет келесі нәтижелер алынды:

1. Пиротехникалық құрамдарда алғаш рет жану катализаторы ретінде қолданылған белсенді көміртекті күріш қауызынан және ауыспалы металл оксиді нанобөлшектерінен құрылған, металл-органикалық құрылым МОҚ (CRH/Me_xO_y) жасалды.

2. МОҚ (CRH-CuO) қоспасы AN/Mg/NC пиротехникалық құрамын қысым 1-ден 3,5 МПа бастапқы жүйесінде жоғары жану жылдамдығын 11,6-дан 20,5 мм/с аралығында қамтамасыз ететіндігі анықталды, қысымның көрсеткіш мәні n=0,53-0,42 аралығында болады. Алынған нәтижелерден мынадай маңызды қорытынды шығады: МОҚ қоспасы жану процесінің жарылыс режиміне өтпестен пиротехникалық құрамның жану жылдамдығын айтарлықтай арттыруға мүмкіндік береді.

3. МОҚ (CRH-CuO) қоспалары пиротехникалық құрамының AN/Mg/NC ыдырау механизміне тікелей әсер ететіндігі және оның активтену энергиясын 8 кДж/мольге дейін төмендететіні анықталды.

4. Әзірленген $AN/Mg/NC/CRH/Me_xO_y$ пиротехникалық композициялар лазерлік сәуле арқылы тікелей тұтануға жарамды және жоғары энергия үнемдейтін материалдар екендігі анықталды. Әзірленген жанғыш композиция лазерлік сәуле арқылы тұрақты тұтануды қамтамасыз ету үшін оптикалық сенсибилизаторларды қосуды қажет етпейді, бұл оның химиялық қасиеттерін сақтауды білдіреді. Пиротехникалық құрам AN/Mg/NC/CRH-CuO тұрақты түрде 34,35 Дж лазерлі энергиямен жанады (МОҚ қоспасынсыз, лазердің энергиясы 25,97 Дж), тұтанудың кідіріс уақыты 506 мс (МОҚ қоспасынсыз, тұтанудың кешігу уақыты 902 мс) болды.

Жұмыстың теориялық маңыздылығы - металл-органикалық құрылымның энергиялық материалдардың жылу энергиясының ыдырау температурасы мен жануының сипаттамаларына әсерінің негізгі заңдылықтарын анықтау. Алынған ғылыми нәтижелер энергетикалық материалдардың құрамы мен қасиеттеріне байланысты іргелі және қолданбалы зерттеулерде қолданыла алады.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы. Металл-органикалық құрылым энергияны көп қажет ететін материалдардың пайдалы сипаттамаларын жақсарту үшін тиімді қоспалар ретінде қолдануға арналған перспективті материалдар болып табылады. Нәтижелер энергияны көп қажет ететін материалдарды өңдеуге және жасауға байланысты қолданбалы зерттеулерде қолданыла алады.

Жұмыстың апробациясы. Диссертациялық жұмыстың нәтижелері келесі халықаралық ғылыми конференцияларда баяндалды және талқыланды:

• «Химиялық физика және наноматериалдар» студенттер мен жас ғалымдардың IV конференциясының материалдары (Алматы, 19 наурыз 2019 ж.);

• Жану проблемалары институтының 30 жылдығына арналған студенттер мен жас ғалымдардың конференция материалдары (Алматы, 2017 жылғы 30 қараша);

• X Халықаралық симпозиум «Көміртекті және наноэнергетикалық материалдардың физикасы мен химиясы» (Алматы, 12-14 қыркүйек 2018 ж.);

• «Конденсацияланған физика, нанотехнология және наноматериалдардың заманауи мәселелері» халықаралық ғылыми конференциясы (Алматы, 17-18 мамыр, 2018);

• Әскери технологиялар бойынша бірінші халықаралық конференция (Пекин, Қытай, 21-25 қазан, 2018);

• Наноқұрылымды энергетикалық материалдар бойынша 4-ші халықаралық семинар (Нанкин, Қытай, 2-4 қараша, 2018);

Тәжірибелік нәтижелер заманауи жабдықтар мен зерттеу әдістері арқылы Нанкин ғылым және технология университетінде алынды (Нанкин, Қытай).

Автордың жеке үлесі - эксперименттерді құру және өткізу, нәтижелерді жалпылау және түсіндіру, мақалалар мен тезистер жазу. Мақсаттар мен міндеттер, экспериментті жоспарлау, нәтижелерді талқылау және қорғаудың негізгі мәселелері екі ғылыми кеңесшімен де талқыланды.

Басылымдар. Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері 12 ғылыми жарияланымдарда жарияланды: 2 мақала Scopus мәліметтер базасында индекстеледі, 1 мақала Thomson Reuters мәліметтер базасында индекстеледі, 4 мақала ҚР БҒС бақылау бойынша Комитетпен ұсынылған жарияланымдарда, 4 тезис халықаралық және аймақтық ғылыми конференциялар жинағында жарияланған және пайдалы модельге № 2019/0488.2 өтінім берілді.

Жұмыстың көлемі мен құрылымы. Диссертациялық жұмыс 94 бетте басылған мәтінмен ұсынылған және 64 сурет пен 15 кестеден тұрады. Жұмыс кіріспеден, әдеби шолу, объектілерді сипаттау және зерттеу әдістері, нәтижелер мен оларды талқылау, қорытынды және пайдаланылған әдебиеттер 116 тізімінен тұрады.