6D073400 – ЖЗ және ПҚ ХТ мамандығы бойынша
Философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған
Жалынсыз қыздырғыштарға арналған композициялық материалдарды алу және зерттеу
тақырыбындағы диссертациялық жұмысқа

АҢДАТПА

Ғылыми немесе ғылыми-техникалық мәселенің қазіргі заманғы жағдайын бағалау. Соңғы жылдары от жағу, электр көзін немесе көгілдір газды пайдалану мүмкін емес жағдайларда, ашық алаңда, далалық жағдайда немесе аталған жылу алу көздерін қолдану табиғи және әртүрлі қолайсыз жағдайларға байланысты шектелген кезде қолданылатын жалынсыз қыздырғыштар айтарлықтай сұранысқа ие болып тұр. Мұндай автономды жылыту құрылғыларын жабдықтау үшін экзотермиялық реакцияны жүзеге асыра алатын металдар (магний, кальций, темір, алюминий және т.б. немесе олардың қоспалары) негізіндегі химиялық ұнтақтар пайдаланылады. Классикалық түрлері әскери орындарда тағамды жылыту немесе дайындау үшін кеңінен қолданылып келеді.

Термо-құрылғылар медицина саласында да кең қолданыс тапты. Қарқынды қыздыру әсерінің арқасында, жалынсыз қыздырғыштарға негізделген термогрелкалар ревматизм, артрит, остеохондроз, көгеру және сынықтардағы жағымсыз және ауырсыну сезімін жеңілдету мақсатында таптырмас алғашқы көмек құралы болып табылады.

Термоқұрылғыны жабдықтайтын экзотермиялық ұнтақтар қолданыс түріне байланысты уақыт өткен сайын жетілдіруді талап етіп отырады. Ғалымдардың зерттеулеріне сүйенсек, классикалық жалынсыз қыздырғыш түрлерінің кемшіліктері де жоқ емес екеніне көз жеткізуге болады.

Экзотермиялық реакцияны жүргізуге арналған ұнтақ қоспасы негізінен магний және магний негізіндегі қоспаларға су қосу арқылы жүзеге асады. Ұнтақ қоспалардың басым бөлігі микрон мөлшерінде алынады. Жалынсыз жылытқыштар композицияларының микрондық композиттері тотығу-тотықсыздану процесі кезінде жылудың біркелкі бөлінуіне кедергі келтіреді.

Сонымен қатар, бұл композиттердің негізгі құрамын кальций карбонаты, натрий карбонаты, кальций оксиді және алюминийдің ұнтақтарымен де алмастыруға болады. Өйткені, алюминийдің бірлігіне шаққандағы стандартты жану энтальпиясы 7,4 Ккал/г құрайды, бұл Mg-ге қарағанда біршама жоғары. Алюминий ұнтақтарын пайдалану сонымен қатар жоғары өнімділік, төмен шығындар, пайдалану қауіпсіздігі, тасымалдау, сақтау, кәдеге жарату, ең аз салмақ пен өлшемдер, ұзақ сақтау мерзімі сияқты бірқатар артықшылықтарға ие.

Тақырыпты әзірлеуге арналған негіздеме және бастапқы деректер. Әдеби деректерге және қолданыстағы пиротехникалық ұнтақтарды зерттей келе олардың бірқатар кемшіліктерін де байқауға болады.

Қолданыстағы жалынсыз қыздырғыштар құрамының негізгі бөлігі ірі бөлшектерден тұрады, сондықтан тотығу-тотықсыздану процесіне әсер ету сатысында қарқынды жылудың біркелкі бөлінуіне кедергі келтіреді. Ірі ұнтақтың тотығуы реакцияның бастапқы кезеңінде ғана қарқынды болады, бұл қыздырылатын затпен жылу алмасу процесін тежейді, осылайша маңызды кемшілігін көрсетеді. Тағы бір кемшілігі – экзотермиялық реакцияның тотығуы нәтижесінде жылу шығаратын қыздыру құрылғысы жанғыш немесе коррозияға бейім болуы мүмкін. Яғни жарамдылық мерзімін шектеу ықтималдылығы жоғары.

Бұрын зерттелген жалынсыз жылытқыштардың барлық кемшіліктерін ескере отырып, бұл диссертациялық жұмыста осы кемшіліктерді жетілдіру мақсатында ғылыми зерттеулер жүргізіліп, заманауи талаптарға сай жаңа композиттерді жасау көзделген.

Аталған ғылыми-зерттеу жұмысын жүргізу қажеттілігіне негіздеме. Диссертациялық жұмыс жоғары энергетикалық тиімділікке ие жалынсыз жылу көздерін алуға бағытталған. Зерттеу нәтижелері алюминий және кальций оксидіне негізделген жаңа ұнтақ қоспасы жоғары реактивтілікті және оны жалынсыз жылу көзі ретінде пайдалануға болатындығын көрсетеді. Қоспаны механо-химиялық өңдеу (МХӨ) – оның термодинамикалық сипаттамаларын жақсарту арқылы реакцияның энергетикалық тиімділігін арттыруға көмектеседі. МХӨ процесінің параметрлер әсерін зерттеу экзотермиялық реакция жағдайларын оңтайландыруға және оның тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Алынған нәтижелер энергетика, өнеркәсіп және жоғары энергетикалық тиімділік пен жалынсыз жылу көздерін пайдалануды қажет ететін басқа салалардағы жаңа технологияларды әзірлеу үшін пайдаланылуы мүмкін. Бұл жұмыстың мақсаты алюминий, кальций оксиді негізіндегі химиялық композиттердің жаңа ұнтақ қоспасын алу, сондай-ақ механохимиялық өңдеу әдісін қолдана отырып, оның реактивтілігі мен энергия тиімділігіне әсерін зерттеу болып табылады.

Әзірленің жоспарланып отырған ғылыми-техникалық деңгейі туралы патенттік зерттеулер және олардың қорытындылары туралы мәліметтер. Диссертациялық жұмысты орындау кезінде ғылыми-техникалық және патенттік әдебиеттерге шолу жасалды, патенттік әдебиеттеді анализдеу нәтижесінде қазіргі қолданыстағы жалынсыз қыздырғыштар құрамы тек магний, кальций, темір немесе олардың қоспаларынан құралатынын байқауға болады. Бұл дәстүрлі құрамдардың мөлшерлік өлшемдері ірі микрондарды құрайды. Патенттік әдебиеттерде жоғары дисперсті композиттер және активтендіру немесе құрамдық модификациялау әдістерін пайдалану туралы деректер табылмағанын атап өтуге болады.

Диссертацияның метрологиялық қамтамасыз етілуі. Зерттеу жұмыстарын жүргізу барысында метрологиялық қамтамасыз ету Қазақстан Республикасының Мемлекеттік стандарт органдары тексерген 9

сертификатталған әдістемелерді, өлшеу құралдарын, жабдықтар мен аспаптарды пайдалана отырып орындалған талдаулар қазіргі заманғы физикахимиялық әдістерінің қолданылуымен қамтылды.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Энергетикалық тиімді жаңа материалдарды әзірлеуге және зерттеулерге көлемді синтез, инженерия және материалтану, сондай-ақ молекулалық динамика мен құрылымды қалыптастыру саласындағы микроскопиялық зерттеулер кіреді.

Энергетикалық материалдар ерте кезеңнен іс жүзінде қолданыла бастаса да көптеген зерттеулер мен ғылыми жаңартуларды талап етеді. Бүгінгі күнде далалық жағдайда, ток көзі қолжетімсіз немесе кездейсоқ қолайсыз жағдайларда қолданылатын жалынсыз қыздырғыштарды дайындау да заманауи талаптарға байланысты жетілдіру мақсатындағы зерттеулерді қажет етеді: металдардың қауіпсіздігі, экологиялық тазалығы, және табиғаттағы қорлардың шектеусіздігі немесе қолжетімділігі.

Осы мақсатта диссертацияның зерттеу бағыты жалынсыз қыздырғыш құрамындағы дәстүрлі түрде қолданылатын магний немесе темір ұнтақтарын алюминий ұнтақтарымен алмастыру болып таблады. Алюминий ұнтақтарын пайдаланудың бірқатар артықшылықтары: жоғары өнімділік, құнының төмендігі, пайдалану қауіпсіздігі, тасымалдау, сақтау кезіндегі қауіпсіздігі, минималды салмаққа ие, дисперсті өлшемдерін оңай алу және жарамдылық мерзімін ұзарту мүмкіндігі.

Энергетикалық жүйелердегі қатты заттар компоненттерінің нашар араласуы, жанасатын бет аудандарының аз болуынан, күшті диффузиялық кедергіден қатты фазалық реакциялардың жүруі қиындайды, олар өте баяу жылдамдықпен өтеді және жоғары температурада ұзақ уақыт ұстауды қажет етеді. Сондықтан, докторлық диссертацияның келесі маңызды бағыты – жоғары дисперсті жалынсыз қыздырғыштарды синтездеу үшін механо-химиялық өңдеу процесін қолдану. Өйткені, ол жүйенің энергиялық сыйымдылығын арттыруды қамтамасыз ететін жаңа құрылымдық композицияларды қалыптастыру процесін тиімді басқаруға мүмкіндік береді.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы.

- Алғаш рет ауамен белсендірілетін жалынсыз қыздырғыштарға арналған механохимиялық активтендіру арқылы Al_S-Al_F-MnO_2-SiO жүйесі және максималды температурасы 886,4°С, біркелкі жану жылдамдығы 0,22 мм/с болатындығы анықталды;
- Экзотермиялық реакция кезінде 28-55°С диапазонындағы температураларды қамтамасыз ететін Al-Al_2O_3-CaO-Na_2CO_3 құрамды композиттік материалдың термодинамикалық сипаттамалары: жану температурасы (Т=859К) және энтальпиясы (ΔG=21140,5 кДж/моль) есептелді;
- Al-Al_2O_3-CaO-Na_2CO_3 жүйесіне SiO_2 қосу және механохимиялық белсендіру сумен экзотермиялық реакция температурасын 101°С-қа дейін жоғарылатуға мүмкіндік берді, жүйенің жану температурасы 2134К және ΔН мәні -9947,5 кДж/моль екендігі есептелді.

Диссертациялық жұмыстың зерттеу мақсаты жалынсыз қыздырғыштар үшін механохимиялық белсендіру әдісімен жоғары дисперсті

алюминий ұнтақтары, магний хлориді және кальций оксиді негізінде жаңа энергетикалық тиімді композиттерді алу және зерттеу болып табылады.

Зерттеу нысаны механохимиялық өңдеу арқылы алынған алюминий ұнтақтары және магний, кальций негізіндегі жоғары энергетикалы пиротехникалық дисперсті ұнтақтар болып табылады.

Зерттеу пәні жалынсыз қыздырғыштарға арналған композитті материалдардың реакцияға қабілеттілігі мен құрылымдық тұрақтылығына механохимиялық белсендірудің әсерін зерттеу. Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:

- Автономды жылу көздеріне арналған Al және SiO негізінде ауамен белсендірілген жалынсыз қыздырғыштың композитті құрамдарын әзірлеу және олардың энергетикалық және термодинамикалық сипаттамаларын зерттеу;
- механо-химиялық өңдеу шарттары мен параметрлерінің алюминий және кремний тотығы негізіндегі ауамен белсендірілген жалынсыз қыздырғыштың құрамының реактивтілігіне әсерін зерттеу;
- медициналық мақсаттағы жалынсыз жылытқыштарға арналған кальций оксиді мен механикалық белсендірілген алюминий негізіндегі, сумен белсендірілген жалынсыз қыздырғыштардың экзотермиялық композитті құрамдарын әзірлеу;
- алынған композиттердің қолдану аясын кеңейту мақсатында механо-химиялық активтендіру арқылы композит құрамына кремний диоксидін енгізу тәсілімен кальций оксиді, алюминий негізіндегі сумен белсендірілген жалынсыз қыздырғыштың энергетикалық тиімділігін арттыру әдісін әзірлеу.

Ғылыми зерттеудің методологиялық базасы. Диссертацияның тақырыбы бойынша ғылыми зерттеулер жүргізу үшін келесі заманауи зертхналық құралдар мен жабдықтар пайдаланылды: «Retsch PM100» планетарлық диірмені, «Pulverisette 5» Фрич, Германия, QUANTA 3D 200i электронды микроскоп, MALVERN MASTERSIZER 2000 лазерлік гранулометрі, дифференциалды термиялық талдауға арналған – NETZSCH 449F3A-0372-M, ИҚ-Фурье спектрометрі.

Қорғауға шығарылатын негізгі қағидаттар:

- Al_S-Al_F-MnO_2-SiO жүйесін 50 мин механохимиялық активтендіру арқылы ауада белсендірілетін жалынсыз қыздырғышқа арналған композициялық материал алынды, ол 67,8% Al мөлшерімен, 886,4°C максималды жану температурасымен және 0,22 мм/с жану жылдамдығымен сипатталады;

- Су қосылатын медициналық мақсаттағы жалынсыз қыздырғыштар үшін 40% CaO – 30% Al_2O_3 –15% Al – 15% Na_2CO_3 жүйесінің оңтайлы құрамы 55°C-қа дейін жылу береді, термодинамикалық есептеулер бойынша 859K- де 21140,5 кДж/моль энергия береді және соған сәйкес жану өнімінің құрамы анықталды.

- Al-Al_2O_3-CaO-Na_2CO_3 жүйесіне 15% SiO_2 қосу және 15 мин механохимиялық түрлендіру арқылы су қосылатын тағам жылытқыш мақсаттағы жалынсыз қыздырғыштар үшін 101°C -қа дейін температура

беретін композициялық материал алынды, термодинамикалық есептулер бойынша бұл жүйенің жану процесі 2134 К температурада 9947,5 кДж/моль энергия береді.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы – алынған нәтижелер негізінде дисперсті алюминий ұнтақтары негізінді автономды жалынсыз қыздырғыштарға арналған композиттерді алу және оларды механоөхимиялық өңдеу арқылы модификациялау тәсілдері ұсынылды. Ұсынылған әдістерді жалынсыз қыздырғыштарда қолданылатын дәстүрлі магний, темір сияқты металды қоспаларды қарапайым және қолжетімді металлмен алмастыру, сондай-ақ композиттердің эксплуатациялық сипаттамаларын және жарамдылық мерзімдерін жақсарту үшін қолдануға болады.

Диссертациялық нәтижелерді алуға автордың жеке басының қатысуы зерттеу мақсаттарын қоюдан, отандық және шетелдік ғылыми-техникалық әдебиеттерді қарастырудан және талдаудан, дисперсті алюмиий ұнтақтарын алдын ала механо-химиялық өңдеу арқылы дайындау, жалынсыз қыздырғыштарға арналған композиттерді алу және оларды механо-химиялық өңдеу арқылы түрлендіру бойынша эксперименттік зерттеулер кешенін орындаудан тұрады. Алынған композиттер мен өнімдердің құрамы мен қасиеттеріне талдау жасау, алынған нәтижелерді өңдеу және қорытындылау болып табылады, сондай-ақ қойылған практикалық және теориялық мәселелерді шешу жолдарын анықтау, алынған нәтижелер бойынша мақалалар жазудан тұрады.

Басылымдар. Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері 7 баспа жұмысында жарияланды, оның ішінде 1 мақала *Scopus* және *Thomson Reuters* деректер базасына енгізілген, 3 жарияланым Қазақстан Республикасы Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған басылымдарда, 3 баспа жұмысы халықаралық ғылыми-практикалық конференциялар мен симпозиумдардың жинақтарында жарияланды.

Жұмысты апробациялау. Диссертацияның нәтижелері келесі халықаралық ғылыми конференцияларда баяндалып, талқыланды:

- Жану мәселелері институтының құрылғанына 30 жыл толуына арналған студенттер мен жас ғалымдар конференциясының материалдары (Алматы, 30 қараша 2017 ж.);
- «Көміртек және наноэнергетикалық материалдардың физикасы мен химиясы» X халықаралық симпозиумы (Алматы, 12-14 қыркүйек 2018 ж.);
- «Фараби әлемі» студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясы, 8-11 сәуір 2019 ж., Алматы, Қазақстан.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі.

Диссертациялық жұмыс машинада басылған мәтіннің 101 беттерінде ұсынылған және 34 сурет, 22 кестені қамтиды. Жұмыс кіріспеден, әдебиеттерге шолудан, объектілер мен зерттеу әдістерінің сипаттамасынан, нәтижелер мен оларды талқылаудан, қорытындыдан және 161 пайдаланылған әдебиет көздерінің тізімінен тұрады.