

无火焰食品自加热器贮存性能下降机理与改进方法

李春霞¹, 赵昌成², 马鹏¹, 王竟夷¹, 钱平^{1*}

(1. 中国人民解放军军事科学院系统工程研究院, 北京 100010) (2. 郑州大学生命科学学院, 河南郑州 450001)

摘要: 该研究以 Mg/Fe 型无火焰食品自加热器为研究对象, 探究其在高温高湿条件下 (55 °C、85% RH) 加热性能变化, 结合 SEM-EDS 和热重分析手段揭示性能下降机理, 改进贮存方法。结果表明, 高温高湿条件下, 自加热器加热性能随贮存时间延长逐渐下降, 贮存 28 d, 启动时间增加至 68.34 s, 高温维持时间降低至 8.52 min。Mg 粉颗粒崩解, 表面疏松, 有明显结晶, O 元素相对含量增加至 52.82%、反应前 Mg 粉损失程度增加至 7.71%, 水汽、氧气与 Mg 粉接触发生氧化和水合反应导致性能下降。相同包装材料下, 添加干燥剂可延缓性能下降速率, 贮存 28 d 时, 启动时间为 60.84 s, 高温维持时间为 9 min; 高阻隔包装材料 (B2, PET/氧化铝/PE) 在贮存前期降低 Mg 粉氧化和水合速率, 贮存 42 d 时, 启动时间为 43.83 s, 高温维持时间为 11.01 min, O 元素相对含量为 37.29%。综上, 高温高湿条件下, 水汽、氧气与 Mg 粉接触发生氧化和水合反应引起自加热器中活性镁含量下降, 高阻隔包装材料 (B2) 及干燥剂, 可延长使用寿命, 上述内容可为自加热器的实际贮存方式提供理论基础。

关键词: 无火焰自加热器; 加热性能; 微观结构; 包装袋内环境; 包装材料

文章编号: 1673-9078(2025)05-163-173

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.5.0310

Mechanism and Improvement Methods of Performance Degradation of Flameless Food Self-heaters during Storage

LI Chunxia¹, ZHAO Changcheng², MA Peng¹, WANG Jingyi¹, QIAN Ping^{1*}

(1. Institute of Systems Engineering, Academy of Military Sciences of People's Liberation Army, Beijing 100010, China)(2. College of Life Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: To explore the heating performance changes under high temperature and high humidity storage Mg/Fe flameless food self-heaters were subjected to high temperature and high humidity (55 °C, 85% RH) conditions SEM-EDS and thermogravimetric analysis to reveal the mechanism performance decline and improve storage method. The results showed that the heating performance of the self-heater decreased over time when stored under high temperature and high humidity condition. When stored for 28 d, the startup time was increased to 68.34 s, and the high temperature maintenance time was reduced to 8.52 min. Disintegrated particles, loose surfaces, and crystallization were observed in Mg powder. The relative content of O element and the pre-reaction loss of Mg powder were increased to 52.82% and 7.71%, respectively. The oxidation and hydration reactions of magnesium powder with water vapor and oxygen led to performance degradation of the self-heaters. Given the same packaging material, adding desiccant delayed performance degradation and

引文格式:

李春霞,赵昌成,马鹏,等.无火焰食品自加热器贮存性能下降机理与改进方法[J].现代食品科技,2025,41(5):163-173.

LI Chunxia, ZHAO Changcheng, MA Peng, et al. Mechanism and improvement methods of performance degradation of flameless food self-heaters during storage [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(5): 163-173.

收稿日期: 2024-03-14

作者简介: 李春霞 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品工程, E-mail: moonlxcx110240@126.com; 共同第一作者: 赵昌成 (1991-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品加工与贮藏, E-mail: zhaocc91@zzu.edu.cn

通讯作者: 钱平 (1970-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品工程, E-mail: qianping19700721@163.com

resulted in a startup time of 60.84 s and a high-temperature maintenance time of 9 min. High-barrier packaging materials (B2, PET/alumina/PE) effectively delayed the oxidation and hydration rate further in the early storage period; when stored for 42 d, the startup time was 43.83 s, the high-temperature maintenance time was 11.01 min, the O element content was 37.29%. Therefore, the performance degradation of self-heaters is mainly attributed to the decrease of active magnesium content due to oxidation and hydration reactions of Mg powder with water vapor and oxygen. The shelf-life of self-heaters can be improved effectively by using high-barrier packaging materials (B2) and desiccants. The above findings can provide a theoretical basis for developing practical storage methods for self-heaters.

Key words: flameless self-heater; heating performance; microstructure; environment in the packaging bag; packaging material

无火焰食品自加热器是一种以金属、非金属、化工材料等为热源，以物理或化学反应产热为基本原理，热源经简单激活即可在较短时间内产生足够的热量，通过一定的传热形式（热传导、热对流）将液体具有一定含水量的包装食品加热到一定温度的新型食品加热器^[1]。无火焰食品自加热装置的发展历经5代，依次为生石灰型、铝水型、Mg/Fe型、酸酐碱酐型、空气激活型，以及正大力开发新型加热装置。目前我国自加热装置仍停留在Mg/Fe型、铝水型为主的阶段^[2]，镁铁基加热包多用于军用自热食品，铝基加热包多用于民用自热食品。近年来，随着自加热食品产业的蓬勃发展，自加热技术日渐成为食品工程研究领域的热点。国内外学者已对自加热装置制备^[3-5]、加热剂制备^[6-9]、反应机理研究^[10-12]和放热规律研究^[13-16]等方面展开了广泛深入的研究，这些研究成果主要集中在铝水型、生石灰型等自加热器，但Mg/Fe型自加热器性能评价及其劣变机制相对较少。司凯等^[13]采用红外热成像分析、氢弹量热仪测量、扫描电镜观察对铝系发热包放热规律进行了探究，结果表明发热包不同层反应程度不同，且形态结果具有差异，推测可能原因为反应产物结构阻碍水分扩散，产生的氢气阻碍外部水分迁入，导致氢氧根浓度分布不均等，该研究对加热剂品质评价及安全使用提供了技术保障。此外，自加热器加热安全性

评价和加热效能品质研究也逐渐引起了研究者的广泛关注。现有的团体标准 T/CIFST005-2021《食品用铝基加热包（铝基）》提出加热效能品质包括发热能力、加热持续时间等指标^[17]，该标准中提出的指标对加热器性能研究具有重要意义。马天娇等^[18]将上述指标与热重分析结合，研究了贮存过程中加热袋类型、加热剂类型及真空状态3种因素对系列加热器的加热性能的影响，该研究不仅可以为无火焰食品自加热器配方设计提供

依据，也可为加热器性能检测方法的建立提供借鉴意义。

Mg/Fe型加热器在潮湿等极端环境下长期存放后，水汽、氧气会进入加热袋内与加热器中的Mg粉发生反应，导致加热器性能下降，影响食品的加热效果。相比民用自热食品，军用自热食品的货架期要求更长，对加热器贮存性能的要求也更为严格。因此，研究加热器在极端环境下加热性能下降的机理在提高加热器的贮存性能研究中尤为重要。本研究以Mg/Fe型自加热器为研究对象，通过开展加速试验评价自加热器放热性能，结合热重分析、扫描电镜及能谱仪等技术手段探究加热器性能下降机理，并研究包装袋内环境及包装材料对加热器性能的影响，以期获得延长加热器贮存性能的最佳方案，为无火焰自加热器极端环境条件下贮存性能的改进研究提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料

去离子水；煲仔饭（300 g），由北京康比特体育科技股份有限公司生产；脱氧剂（50型双吸型），上海樱琦干燥剂有限公司；干燥剂（1 g/包），上海樱琦干燥剂有限公司；保温套（5层，每层厚度0.5 mm，材质为珍珠棉）；Mg/Fe型自加热器每片14 g，由南京航天工业科技有限公司新材料分公司生产。

5种包装材料性能见表1。

1.2 主要仪器与设备

TP 9000 多路温度记录仪，深圳市拓普瑞电子科技有限公司；恒温恒湿箱，上海西域机电系统有限公司；SAT449F3 热重分析仪，耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司；TESCAN MIRA LMS 扫描电子显微镜，捷克 TESCAN 集团。

表 1 5种包装材料性能指标

Table 1 Performance indicators 5 kinds of packaging materials

材料类型	水蒸气透过率 /g/(m ² ·24 h) (38 ℃, 90% RH)	氧气透过率 /cm ³ /(m ² ·24 h· 0.1 MPa)(23 ℃, 90% RH)	厂家
PVDC 涂布膜 (21 μm)/PE (55 μm)	2.52	6.63	浙江方鼎包装 科技有限公司
PET 哑光 (15 μm)/高阻隔氧化铝 (12 μm)/PE (55 μm)	1.3	2.33	
KPET (14 μm)/PE (55 μm)	4.18	9.23	
OPP 哑光 (18 μm)/PE (55 μm)	2.89	870 GB/T 1038-2000	
铝箔袋	0.01~0.1	0.01	

1.3 试验设计

(1) 采用加速试验方法, 研究 55 ℃, 85% RH 贮存条件下, 包装袋内环境对加热器性能的影响, 试验设计见表 2。

表 2 包装袋内环境对自加热器性能的影响试验设计

Table 2 Experimental design of the influence of packing bag internal environment on the performance of the self-heater

组别	包装袋类别	包装袋内环境	加热器数量
A1		不抽真空	
A2		抽真空	
A3	PVDC 涂布膜/PE	脱氧剂 (4 包/袋)	4 片/袋
A4		干燥剂 (3 包/袋)	
A5		脱氧剂 (4 包/袋)、 干燥剂 (3 包/袋)	

(2) 采用加速试验的方法, 在上述试验基础上, 研究 55 ℃, 85% RH 贮存条件下, 不同包装袋加热器性能的影响, 试验设计见表 3。

表 3 包装材料对自加热器性能的影响试验设计

Table 3 Experimental design of the effect of packaging materials on the performance of self-heater

组别	包装袋类别	包装袋内环境	加热片数量
B1	KPET/PE		
B2	哑光 PET/氧化铝/PE		
B3	哑光 OPP/PE	干燥剂 (6 包/袋)	6 片/袋
B4	PVDC 涂布膜/PE		
B5	铝箔袋		

1.4 检测指标及方法

1.4.1 样品准备

按照表 1、表 2 的试验设计准备样品, 并置于 55 ℃、85% RH 的恒温恒湿箱中, 摊开摆放, 不重叠, 每层留出空间, 便于空气流动, 保证温湿度均

匀, 以保证试验结果的准确性。测定前将米饭放入 -20 ℃ 冷冻箱中, 使食品中心温度达到 -18 ℃。

1.4.2 加速试验

贮存隔 7 d 后从包装袋中取两片加热器, 混匀后准确称取 8 g, 测定加热器性能指标, 启动时间、高温维持时间、Mg 粉损失程度、放热效率, 三次重复试验。取 4 g 加热器测定 Mg 粉表面氧化情况。其余加热器进行实际食品加热效果研究。

1.4.3 检测方法

(1) 启动时间: 向 250 mL 烧杯中加入 100 mL 去离子水, 准确称取 8 g 加热器, 并快速倒入烧杯中, 记录加热器开始反应后, 保温袋口出现少量蒸汽出现的时间, 即加热器的启动时间。

(2) 高温维持时间: 采用多路温度记录仪记录温度维持在 90 ℃ 以上的时间, 即高温维持时间。

(3) 实际食品自加热效果: 将无火焰加热袋最上端的开口撕开平放, 量取 100 mL 水, 注入加热袋内。回折上端的加热袋口到保温纸袋背面, 翻转后平放, 开始自加热。加热开始后每隔 3 min 将自热食品翻转一次, 保持袋口向上, 翻转 4 次, 16 min 后取出无火焰自加热器, 将中心温度计插入食品中心位置, 记录加热后的食品中心温度。

(4) 自加热器的热效率: Mg/Fe 加热器发生的电化学反应方程为: $Mg(s)+2H_2O(l)=Mg(OH)_2(s)+H_2(g)$, 其中化学反应热 $\Delta rH=-352.96$ kJ/mol。已知加热器中 Mg 粉质量与加水量, 可以得到理论放热量, 通过与水的比热容 $C=4.18$ J/(g·K) 换算可以得到理论升高温度。实际升高的温度采用多通道温度记录仪测得, 则实际升高温度与理论升高温度的比值即为加热器的热效率。加热器在足量水中充分反应时实际释放的热量与理论热量之比即为加热器的热效率。

(5) 反应前 Mg 粉损失程度: 采用热重分析

仪进行测试, 测试条件为氮气保护, 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围 $40\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[18]。

(6) Mg 粉表面氧化情况, 采用扫描电镜观察加热器表面微观形貌, 并结合能谱仪分析加热器表面 O 元素含量变化, 分析 Mg 粉表面氧化程度。

1.4.4 数据分析

采用 SPSS 25.0 软件对数据结果进行单因素方差分析, 实验结果表示为平均值 \pm 标准偏差 (SD)。 $P < 0.05$ 表示差异显著, $P < 0.01$ 表示差异极显著。

2 结果与讨论

2.1 无火焰自加热器放热效能随贮存时间变化

启动时间和高温维持时间是评价无火焰自加热器放热性能的重要指标。启动时间快慢可确保消费者在食用过程中安全性。若自加热器启动时间过快, 加入水后快速反应产生的热水或水蒸气易造成消费者烫伤。若自加热器不能在限定时间内启动, 则表明自加热器很可能失去放热效果。高温维持时间则是评估自加热器发热性能以及持续发热的基本指标, 可保障消费者实际使用过程中食品煮熟、煮透, 从而使其具有较好的食用口感。表 4 结果显示随着贮存时间的延长, 自加热器的启动时间呈显著上升趋势, 尤其在贮存前 7 d 自加热器启动时间由 7.35 s 显著增加至 22.97 s , 启动时间增加率为 212.52% 。在自加热器贮存 7 d 至 21 d, 其启动时间增加速率相对减缓, 但贮存至 28 d 和 35 d 时, 自加热器启动时间分别是新样品贮存时间的 9.43 倍和 12.38 倍, 表明在高温高湿贮存前期和末期对自加热器启动时间影响较为显著。这与马天骄等^[18]研究结果中启动时间和高温维持时间变化趋势相一致。

此外, 从图 2b 可以看出自加热器在贮存前 7 d 高温维持时间变化不显著, 但随贮存时间延长呈逐渐下降趋势, 在贮存 28 d 降低至 8.52 min 。当自加热器贮存到 35 d 时, 高温维持时间 ($90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上) 降低至 0 min , 表明自加热器加热性能损失严重。同样, Wu 等^[19]研究发现自加热器在贮存过程中加热性能下降可能与加热器中 Mg 粉与袋内袋内残存的氧气和水汽密切相关。Mg 作为活泼金属极易与空气中的氧气反应生成氧化镁 (MgO), 在表面形成一层致密膜, 从而降低其反应活性。此外, 高温高湿贮存条件下, 环境水中的水汽可能透过包装材料进入袋内与 Mg 粉发生反应生成氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, 同样会造成自加热器放热性能的下降^[20]。上述结果显示, 高温高湿环境条件对自加热器启动时间和高温维持时间具有不同影响作用, 其中高温维持时间更能反映自加热器在贮存过程中性能变化。

2.2 自加热器实际食品加热效果

探究自加热器在实际食品中的加热效果可直接有效反映自加热器性能变化。本研究前期将软包装米饭冷冻至 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, 探究高温高湿条件下不同贮存时间自加热器从加水反应 15 min 后软包装米饭的中心温度。表 4 结果可以看出新自加热器样品加热反应 15 min 后可使冷冻软包装米饭中心温度升高至 $78.76\text{ }^{\circ}\text{C}$, 表明自加热器具有较好的放热性能。但随贮存时间延长, 实际食品加热效果逐渐降低, 在贮存 42 d 时, 自加热器反应 15 min 后使冷冻软包装米饭中心温度升高为 $9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 表明自加热器放热性能下降严重。这与上述自加热器启动时间和高温维持时间实验结果基本一致, 主要原因推测与氧气、盐类电解质及包装袋对氧气与水汽的阻隔性密切相关。

表 4 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 85% RH 贮存条件下自加热器性能变化

Table 4 Variation of heater performance under $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, 85% RH storage conditions

加热器性能指标	组别	贮存时间/d						
		0	7	14	21	28	35	42
启动时间/s		7.35 ± 0.30	22.97 ± 2.72	37.01 ± 2.50	39.23 ± 2.26	69.34 ± 6.17	91.02 ± 16.01	101.85 ± 10.17
高温维持时间/min		10.10 ± 0.33	10.64 ± 0.50	9.58 ± 0.17	9.19 ± 1.15	8.52 ± 1.18	—	—
放热效率/%		38.55 ± 0.37	39.02 ± 0.40	38.76 ± 0.23	36.65 ± 0.33	36.89 ± 0.26	33.83 ± 1.58	31.05 ± 0.82
O 元素相对含量/%	A1	10.19 ± 2.32		29.81 ± 1.67		52.82 ± 1.44		54.95 ± 0.63
反应前 Mg 粉损失程度/%		0.38 ± 0.02		4.22 ± 0.51		7.71 ± 1.32		9.38 ± 0.16
食品中心温度/ $^{\circ}\text{C}$		78.76		70.38		62.78		米饭中心温度在 $9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右

2.3 自加热器放热效率

Mg/Fe 型自加热器自加热温度适中且相对恒定, 高温维持时间长, 产热量高, 可将食物均匀加热, 故自加热气的放热效率也可直接反应自加热器性能。随着自加热器贮存时间延长, 自加热器的放热效率逐渐降低。贮存前 21 d 内, 自加热器的放热效率无明显变化; 贮存 42 d 内, 自加热器放热效率降低至 31.05%(表 4)。上述结果表明, 贮存 42 d 内, 自加热器性能严重下降, 该结果与启动时间、高温维持时间、食品自加热效果结果基本一致。上述研究结果与李阳^[15]的研究结果相比, 数值偏低, 下一步将继续优化测定方法。

2.4 自加热器性能下降机理分析

2.4.1 反应前自加热器中Mg粉热重分析

自加热器中 Mg 粉与袋内水蒸气反应生成 $Mg(OH)_2$, 当温度达到 300 °C 时 $Mg(OH)_2$ 开始分解生成 MgO 和 H_2O , 通过计算反应前 Mg 粉在热失重分析结果, 可计算得到反应前自加热器粉末样品中 $Mg(OH)_2$ 的质量, 从而可以量化自加热器中 Mg 粉因与袋内水蒸气反应造成的损失率^[21]。从图 1 可以看出, 贮存 0 d 自加热器样品 Mg 粉在 300~400 °C 左右区间 Tg 曲线未发现下降现象, 表明自加热器样品中不含有 $Mg(OH)_2$ 。当自加热器贮存至 14 d 时, 在 300~400 °C, Mg 粉试样的失重最大, 且唯一的吸热峰亦出现在该温度范围, 说明此阶段 $Mg(OH)_2$ 脱去化合水生成了 MgO。当加热温度超过 410 °C 时, 曲线平滑, 表明 $Mg(OH)_2$ 已分解完全。随贮存时间延长, Mg 粉失重率逐渐增加, 表明自加热器中 $Mg(OH)_2$ 的含量不断增加, 这与上述自加热器放热性能随贮存时间变化结果相一致。梁杰等^[22]采用差式扫描热分析 (DSC) 和受潮试验等方法对失效镁点火药进行分析, 发现镁粉吸湿生成的氢氧化镁不能作为可燃剂与发生化学反应, 是导致产品瞎火的主要原因。同样, 孙亚伦等^[23]发现镁铝推进剂在炎热潮湿的环境中存放一段时间之后, 氧化镁会吸收空气中的水分生成 $Mg(OH)_2$, 潮解的发生打破了原有的氧化膜生长平衡, 从而促使未氧化的镁进一步被氧化。因此, 高温高湿贮存环境条件下自加热器中的 Mg 粉与水蒸气反应生成 $Mg(OH)_2$, 导致活性镁含量降低, 是造成自加热器加热性能下降的最

直接原因。

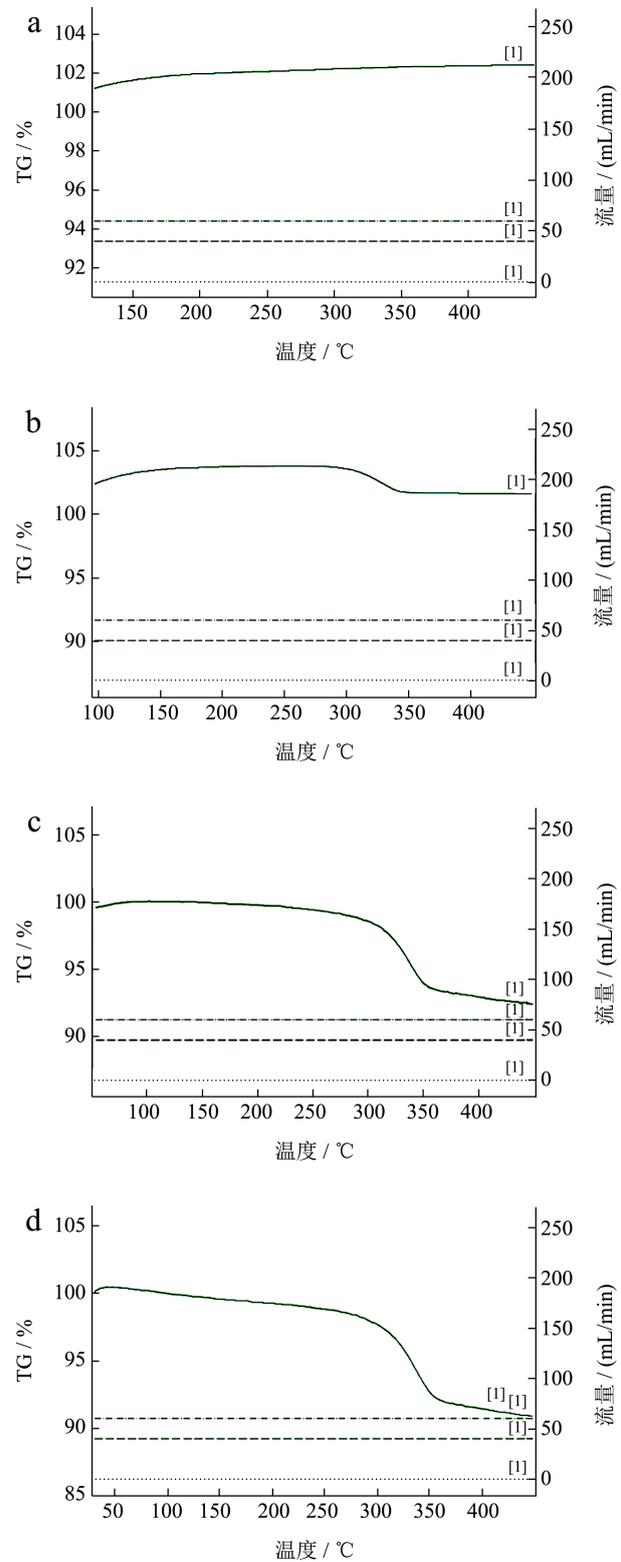


图 1 反应前自加热器 Tg 曲线

Fig.1 TG curve of self-heater before reaction

注: a-d 分别为贮存 0、14、28、42 d 后的自加热器样品。

2.4.2 自加热器Mg粉表面微观结构变化及其O元素相对含量分析

随着贮存时间延长,图2显示加热器表面颜色明显加深(A1),加热器在贮存7 d后,自加热器表面由肉眼可见的金属光泽开始变为灰黑色,且随着贮存时间的延长,颜色逐渐加深,并出现大量粉末,表明镁粉在贮存过程中发生破裂,形成一些MgO和Mg(OH)₂产物。为探究自加热器中Mg粉在高温高湿贮存条件下表面微观结构变化,采用扫描电子显微镜观察不同贮存时间Mg粉颗粒形态特征。从图3可看出,贮存0 d时,自加热器中的Mg粉颗粒表面较为光滑,且颗粒分散均匀,放大至200倍时,可观察到Mg粉颗粒表面有轻微凹凸不平,这可能是由于球磨机械条件作用下产生的塑性变形。随着贮存至42 d时,Mg粉颗粒发生崩解,表面疏松粗糙,凹凸不平,有龟裂纹,并出现不规则蜷缩。放大至2 000倍时,Mg粉颗粒表面有明显结晶,并呈现细小的雪花状,Mg(OH)₂附着在Mg粉颗粒表面,表明自加热片样品在高温高湿贮存条件下,由于环境中水汽透过包装袋与自加热器中的Mg粉颗粒发生水合反应生成氢氧化镁,从而造成自加热器在贮存过程中加热性能下降,这与上述热重结果相一致。为进一步验证实验结果,本研究采用EDS对不同贮存时间自加热器中Mg粉颗粒表面氧元素的质量分数进行分析。结果显示在高温高湿贮存过程中,金属粉表面O元素的含量显著增加,由0 d的10.19%增加至贮存28 d后的52.82%,表明自加热器中的Mg粉在贮存过程中可能发生了严重的氧化反应和水合反应,导致了O元素相对含量显著增加。霍东升^[24]采用SEM-EDS对纯Mg及Mg-Ca合金热处理前后表观形貌及表面元素分布进行了分析,结果表明处理后网状化合物以外的平面区Mg、Ca、O元素分布均匀,推测Mg-Ca合金经过热处理之后,在平面区生成了均匀光滑的MgO-CaO氧化层,上述研究内容进一步验证了该研究方法的科学性。因此,综合上述实验结果,推断自加热器贮存过程中放热性能下降的原因主要来自于两方面,一方面自加热器中的Mg粉与袋内氧气接触,形成致密的氧化膜,由于其具有较高的阻隔作用,降低了自加热器的放热性能;另一方面Mg粉与水汽接触,形成氢氧化镁^[25],造成自加热器中活性Mg的含量下降,从而使单位重量自加热器放热性能大大降低。

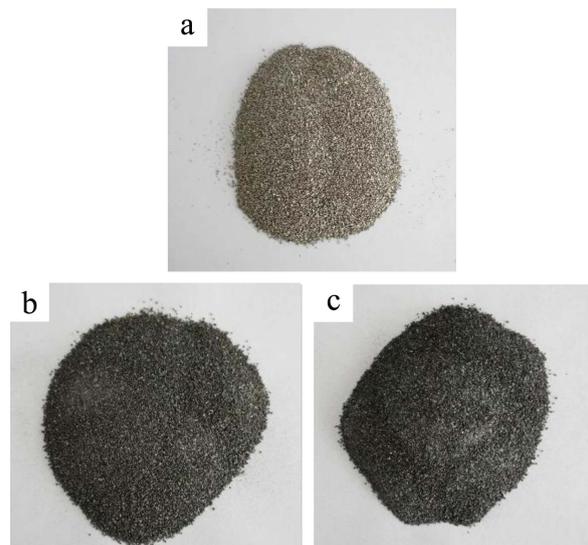


图2 不同贮存时间下自加热器形貌

Fig.2 Morphology of self-heater under different storage time

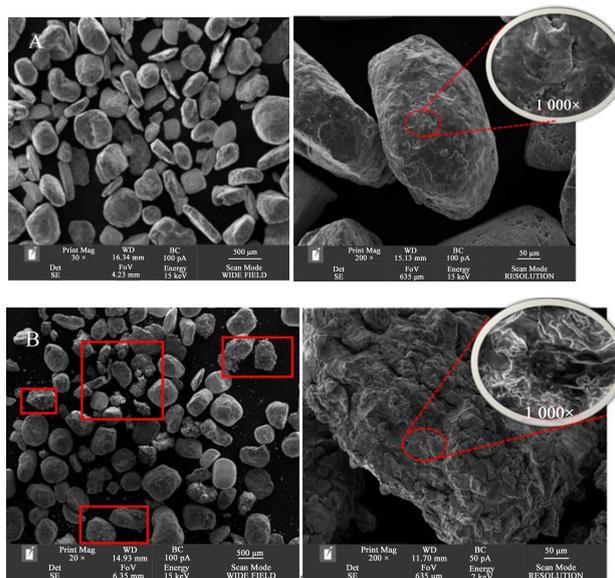


图3 不同贮存时间下加热器的电镜图

Fig.3 Electron microscopic image of heater under different storage time

注: a: 贮存0 d后自加热器样品; b: 贮存42 d后自加热器样品。

2.5 无火焰自加热器贮存性能改进措施研究

2.5.1 包装袋内环境对自加热器贮存性能改良效果

基于上述研究表明,在高温高湿贮存条件下环境中氧气和水蒸气进入包装袋内,与自加热器中Mg粉发生反应,造成活性镁含量降低,从而降低了自加热器的放热效率。因此本研究首先拟通过改变包装袋内环境(添加干燥剂与脱氧剂处理)改善自加热器贮存性能。结果如表5所示,随着贮存时

间延长,所有自加热器样品启动时间随贮存时间逐渐增加,而高温维持时间和放热效率呈下降趋势。不同包装袋内环境条件对自加热器放热性能影响显著。在贮存前14 d内,抽真空处理组(A2)自加热器放热性能优于其他处理组,但随贮存时间延长至28 d,添加干燥剂样品(A4)与添加脱氧剂和干燥剂样品(A5)的启动时间显著低于其他3种处理条件。此外,贮存35 d时,A4、A5的高温维持时间维持在4~6 min,而其他三组自加热器样品与水反应的最高温度均达不到90℃。且放热效率由高到低依次为A5>A4>A2>A1>A3。此外,贮存时间28 d后,所有自加热器复热后米饭的中心温度均在60℃左右,但贮存42 d,所有不同包装袋内环境处理自加热器性能下降,复热15 min后,速

冻米饭中心温度均在9℃左右。利用EDS对不同包装内环境处理的自加热器样品表面O元素相对含量进行测定,结果显示,随着贮存时间延长,所有自加热器样品O元素质量分数逐渐增加,贮存14 d时,自加热器表面O元素含量从高到低依次为A1>A3>A5>A4>A2(图4),这与上述不同包装内环境条件下自加热器加热性能结果相一致。自加热器中的Mg粉与水汽反应生成氢氧化镁的含量增加,反应前Mg粉损失程度逐渐增加,贮存14 d时,反应前Mg粉的损失程度从高到低依次为A3>A2>A1>A4=A5(图4)。综合上述试验结果,包装袋内添加干燥剂可在贮存前期降低自加热器中Mg粉与水汽的反应程度。

表5 包装袋内环境对自加热器性能的影响

Table 5 Effect of packaging bag internal environment on performance of self-heater

加热器性能指标	组别	贮存时间/d						
		0	7	14	21	28	35	42
启动时间/s	A1		22.97 ± 2.72	37.01 ± 2.50 ^B	39.23 ± 2.26 ^C	69.34 ± 6.17 ^{BC}	91.02 ± 16.01 ^B	101.85 ± 10.17 ^{BC}
	A2		21.63 ± 0.76	27.33 ± 0.73 ^A	30.99 ± 1.00 ^A	76.14 ± 5.64 ^C	72.95 ± 4.84 ^A	107.94 ± 0.97 ^C
	A3	7.35 ± 0.30	21.46 ± 0.49	37.80 ± 5.22 ^B	34.39 ± 1.97 ^B	76.77 ± 8.07 ^C	99.25 ± 8.57 ^B	95.32 ± 1.46 ^{AB}
	A4		16.9 ± 4.96	38.54 ± 2.72 ^B	35.04 ± 1.99 ^B	60.84 ± 5.62 ^{AB}	65.32 ± 4.69 ^A	88.83 ± 1.24 ^A
	A5		19.34 ± 0.93	33.82 ± 3.34 ^B	32.50 ± 1.14 ^{AB}	53.40 ± 1.38 ^A	64.41 ± 7.16 ^A	94.42 ± 2.44 ^{AB}
高温维持时间/min	A1		10.64 ± 0.50	9.58 ± 0.17	9.19 ± 1.15	8.52 ± 1.18	—	—
	A2		10.08 ± 0.58	9.89 ± 0.56	9.47 ± 0.84	8.25 ± 0.58	—	—
	A3	10.10 ± 0.33	9.25 ± 0.72	9.43 ± 0.46	9.75 ± 1.04	7.47 ± 0.50	—	—
	A4		9.41 ± 1.08	9.66 ± 1.59	9.94 ± 0.81	9.00 ± 1.02	4.53 ± 0.96	—
	A5		9.80 ± 0.82	10.28 ± 1.30	9.44 ± 1.25	8.03 ± 1.24	6.16 ± 0.72	—
放热效率/%	A1		39.02 ± 0.40	38.76 ± 0.23	36.65 ± 0.33	36.89 ± 0.26	33.83 ± 1.58 ^A	31.05 ± 0.82
	A2		38.49 ± 0.40	38.70 ± 0.16	37.16 ± 0.24	36.99 ± 0.55	34.21 ± 0.87 ^A	30.82 ± 1.46
	A3	38.55 ± 0.37	38.89 ± 0.12	38.70 ± 0.16	36.70 ± 0.30	36.25 ± 0.55	31.37 ± 0.67 ^B	28.94 ± 2.08
	A4		39.08 ± 0.33	38.69 ± 0.11	37.21 ± 0.70	36.5 ± 0.29	34.83 ± 0.24 ^A	27.96 ± 1.59
	A5		38.43 ± 0.31	38.55 ± 0.46	36.67 ± 0.22	36.51 ± 0.46	35.24 ± 0.13 ^A	31.39 ± 1.97
食品中心温度/℃	A1			70.38		62.78		
	A2			72.84		63.56		
	A3	78.76		70.73		63.18		米饭中心温度在9℃左右
	A4			73.66		62.6		
	A5			73.62		61.74		

注:上标A~E表示差异极显著P<0.01,同一列上标不含相同字母表示有差异,字母相同表示无显著性差异,下同。

上述试验结果表明,在同样包装材料条件下,通过调控包装袋内环境可有效维持自加热器高温高湿贮存期间放热性能。其中抽真空处理可有效延缓加热器在高温高湿贮存前期启动时间增加速率,改善高温维持时间。贮存前期,添加干燥剂可吸收部分进入包装袋中的水汽,显著提高自加热器贮存性能。

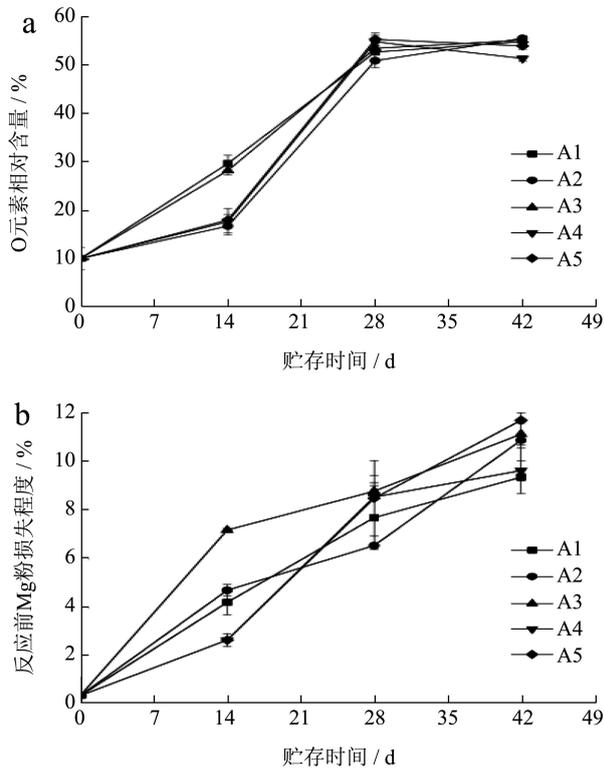


图4 包装袋内环境对O元素相对含量和反应前Mg粉损失程度的影响

Fig.4 Effect of packing bag internal environment on the relative content of O elements and the degree of Mg powder loss before reaction

2.5.2 包装材料对自加热器贮存性能改良效果

包装材料对自加热器性能影响显著(表6、

表7),其中KPET/PE材质包装的自加热器(B1)启动时间的增加速率最快,铝箔材质包装的自加热器(B5)启动时间在整个贮存期间无明显变化,当贮存至42d时,不同包装材质自加热器启动时间顺序依次为B1>B3>B4>B2>B5。此外,不同材质包装自加热器的高温维持时间在贮存前28d内无明显差异,但当贮存时间延长至35d、49d、56d时,B1、B2、B4高温维持时间分别降至0min,而B3和B5在贮存至56d时,高温维持时间分别为9.52和11.19min。放热效率的试验结果与高温维持时间一致。随着贮存时间的延长,加热器中Mg粉与水汽反应程度逐渐增加,贮存42d时,加热器中Mg粉与水汽反应程度由高到底依次为B1>B3>B4>B2>B5,B1包装材料水蒸气透过率和氧气透过率相对较高,在贮存期间,水汽和氧气更快的进入包装袋中与自加热器中Mg粉发生反应,导致自加热器性能下降速率增加。PET/AL/PE三层复合铝箔袋中含有的AL层为有效阻隔层,不仅对液体具有良好的阻隔,对氧气、水蒸气等气体也同样具有良好的阻隔作用,因此B2在贮存过程中自加热器表面Mg粉O元素相对含量增加速率较慢,Mg粉与水汽反应程度相对较低^[26]。实际加热结果表明,在贮存32d内,B2、B3食品中心温度在68℃左右,贮存49d后,B2食品中心温度降低至41.5℃,B3食品中心温度65℃,这是由于B3在贮存过程中包装袋紧缩,在贮存过程中有效阻隔水汽进去包装袋中,但该包装材料氧气透过率高,在常温贮存条件下,加热器中的Mg粉极易被氧气氧化,导致加热器性能下降。B5包装材料可完全隔绝氧气、水蒸气,由于B5材质的特殊性,无法折叠,不适用于实际加热器贮存。综上考虑,在高温高湿环境下,更适用的包装材料为B2(哑光PET/AL/PE)。

表 6 包装袋材料对加热器性能的影响

Table 6 Effect of bag material on self-heater performance

加热器 性能指标	贮存时间/d										
	0	7	14	21	28	35	42	49	56		
启动时间/s	B1	7.37 ± 0.12	13.21 ± 1.06 ^C	34.6 ± 7.23 ^D	86.51 ± 2.97 ^D	124.49 ± 16.77 ^C	196.09 ± 16.85 ^C	—	—	—	—
	B2	7.29 ± 0.58	7.24 ± 0.36 ^A	9.77 ± 0.28 ^A	15.34 ± 0.18 ^B	33.10 ± 2.22 ^B	43.83 ± 6.32 ^B	60.75 ± 4.81 ^B	101.46 ± 9.93 ^C	—	—
	B3	7.2 ± 0.03	7.69 ± 0.44	10.29 ± 1.49 ^B	25.83 ± 0.48 ^C	28.46 ± 3.87 ^C	39.68 ± 3.98 ^B	58.45 ± 1.26 ^B	62.15 ± 4.81 ^B	54.52 ± 3.49 ^B	—
	B4	7.42 ± 0.07	10.01 ± 0.69 ^B	10.01 ± 0.69 ^B	18.88 ± 1.85 ^B	30.50 ± 0.75 ^C	34.44 ± 1.17 ^B	47.50 ± 2.84 ^B	73.20 ± 3.92 ^C	100.69 ± 13.39 ^C	—
	B5	7.35 ± 0.08	7.88 ± 0.06 ^A	7.88 ± 0.06 ^A	7.79 ± 0.019 ^A	9.76 ± 0.46 ^A	7.25 ± 0.64 ^A	7.48 ± 0.67 ^A	8.41 ± 0.55 ^A	7.91 ± 0.22 ^A	—
高温维持 时间/min	B1	9.05 ± 0.91	7.85 ± 1.64	7.85 ± 1.64	8.24 ± 1.22	8.97 ± 1.43	0	0	0	0	0
	B2	9.41 ± 1.22	9.66 ± 0.30	9.66 ± 0.30	8.99 ± 0.83	9.58 ± 2.45	10.80 ± 0.34	11.01 ± 2.00	10.21 ± 1.81	0	0
	B3	10.61 ± 0.98	9.80 ± 0.37	9.80 ± 0.37	8.25 ± 1.23	9.38 ± 1.00	9.63 ± 0.31	10.35 ± 0.41	9.12 ± 0.80	9.52 ± 0.96 ^A	—
	B4	10.77 ± 0.43	9.59 ± 1.21	9.59 ± 1.21	9.16 ± 1.44	9.72 ± 1.21	10.72 ± 1.57	11.33 ± 1.16	0	0	0
	B5	10.25 ± 0.25	10.25 ± 0.25	10.25 ± 0.25	10.08 ± 0.22	10.88 ± 0.69	9.58 ± 0.29	11.58 ± 0.79	11.13 ± 1.47	11.19 ± 5.30 ^B	—
放热 效率/%	B1	38.22 ± 0.61	37.74 ± 0.46	37.74 ± 0.46	37.58 ± 0.85 ^B	36.28 ± 0.24 ^D	27.65 ± 0.69 ^D	20.58 ± 0.82 ^D	5.34 ± 0.91 ^C	2.86 ± 0.64 ^D	—
	B2	37.91 ± 0.35	37.84 ± 0.36	37.84 ± 0.36	37.42 ± 0.13 ^B	37.79 ± 0.43 ^B	37.64 ± 0.79 ^B	38.04 ± 0.53 ^B	38.12 ± 0.51 ^A	36.35 ± 1.44 ^B	—
	B3	38.80 ± 0.42	37.59 ± 0.22	37.23 ± 1.16	37.24 ± 0.44 ^B	37.41 ± 0.55 ^{BC}	36.77 ± 0.86 ^C	37.89 ± 0.27 ^{BC}	36.75 ± 0.79 ^B	37.98 ± 0.19 ^A	—
	B4	37.65 ± 0.56	37.47 ± 0.32	37.47 ± 0.32	37.80 ± 0.58 ^B	37.14 ± 0.28 ^C	37.14 ± 0.39 ^{BC}	37.27 ± 0.84 ^C	35.79 ± 0.97 ^B	30.52 ± 1.78 ^C	—
	B5	37.84 ± 0.52	37.88 ± 0.57	37.88 ± 0.57	38.54 ± 0.49 ^A	38.58 ± 0.21 ^A	38.51 ± 0.57 ^A	39.31 ± 0.08 ^A	37.92 ± 0.83 ^A	38.30 ± 0.31 ^A	—
食品中心 温度/°C	B1	77.7 ± 0.42	74.90 ± 0.56 ^C	74.90 ± 0.56 ^C	61.25 ± 0.63 ^D	35.00 ± 3.53 ^C	35.85 ± 1.30 ^A	11.00 ± 1.41 ^E	—	—	—
	B2	77.60 ± 0.28	76.50 ± 0.14 ^B	76.50 ± 0.14 ^B	75.85 ± 0.07 ^B	72.20 ± 0.28 ^B	68.8 ± 0.14 ^B	47.30 ± 0.42 ^C	41.5 ± 0.07 ^C	10.05 ± 0.07 ^D	—
	B3	78.01 ± 0.31	76.3 ± 0.42	76.40 ± 0.14 ^B	74.45 ± 0.49 ^C	73.55 ± 0.21 ^B	69.30 ± 0.14 ^B	68.85 ± 0.21 ^B	65.00 ± 0.03 ^B	64.10 ± 0.14 ^B	—
	B4	77.55 ± 0.35	76.65 ± 0.21 ^B	76.65 ± 0.21 ^B	75.40 ± 0.42 ^{BC}	71.55 ± 0.21 ^B	68.55 ± 0.07 ^B	41.85 ± 0.21 ^D	21.35 ± 0.49 ^D	13.10 ± 0.14 ^C	—
	B5	77.80 ± 0.64	77.70 ± 0.42 ^A	77.70 ± 0.42 ^A	77.1 ± 0.56 ^A	77.90 ± 0.14 ^A	77.55 ± 0.07 ^A	77.6 ± 0.14 ^A	74.45 ± 1.48 ^A	75.69 ± 0.49 ^A	—

表 7 包装袋材料对加热器表面O元素相对含量变化和的反应前Mg粉损失程度影响

加热器性能指标	组别	贮存时间/d										
		0	7	14	21	28	35	42	49	56		
O 元素相对含量/%	B1		20.88 ± 1.85 ^{BC}	34.51 ± 1.87 ^C	41.26 ± 3.65 ^D	43.52 ± 1.70 ^D	46.53 ± 1.1 ^D	47.58 ± 0.54 ^E	49.39 ± 0.34 ^D	50.94 ± 1.95 ^C		
	B2		18.64 ± 1.91 ^B	24.53 ± 2.97 ^B	25.37 ± 0.38 ^B	30.92 ± 2.00 ^B	35.62 ± 0.92 ^B	37.29 ± 0.62 ^C	38.71 ± 0.63 ^B	45.23 ± 3.67 ^B		
	B3	12.84 ± 1.40	23.31 ± 1.89 ^C	24.67 ± 0.9 ^B	32.08 ± 2.37 ^C	30.95 ± 1.63 ^B	35.26 ± 0.76 ^B	33.13 ± 0.32 ^B	38.66 ± 0.67 ^B	46.50 ± 3.06 ^{BC}		
	B4		20.02 ± 1.91 ^B	31.03 ± 2.65 ^C	33.57 ± 2.02 ^C	38.35 ± 1.32 ^C	37.81 ± 0.88 ^C	38.17 ± 0.23 ^D	40.67 ± 0.87 ^C	45.03 ± 1.79 ^B		
	B5		11.47 ± 0.19 ^A	12.57 ± 1.01 ^A	12.95 ± 0.66 ^A	13.03 ± 10.76 ^A	11.98 ± 0.87 ^A	12.24 ± 0.33 ^A	11.75 ± 0.66 ^A	15.20 ± 1.31 ^A		
反应前 Mg 粉损失程度/%	B1		2.92 ± 0.04 ^E	4.09 ± 0.36 ^C	10.39 ± 1.51 ^D	9.06 ± 1.04 ^D	14.55 ± 0.72 ^E	17.19 ± 0.08 ^E	15.19 ± 0.77 ^D	18.89 ± 0.31 ^D		
	B2		0.83 ± 0.04 ^B	1.53 ± 0.29 ^B	2.02 ± 0.04 ^B	2.14 ± 0.20 ^B	2.97 ± 0.44 ^B	3.06 ± 0.22 ^B	4.82 ± 0.31 ^B	9.50 ± 2.19 ^B		
	B3	0.45 ± 0.02	1.97 ± 0.02 ^D	3.63 ± 0.38 ^C	4.03 ± 0.41 ^C	3.54 ± 0.09 ^B	4.75 ± 0.76 ^C	5.96 ± 1.48 ^C	9.85 ± 2.01 ^C	6.73 ± 0.10 ^B		
	B4		1.42 ± 0.02 ^C	4.21 ± 0.52 ^C	5.38 ± 0.25 ^C	7.59 ± 2.72 ^C	6.11 ± 0.04 ^D	5.34 ± 0.55 ^C	7.21 ± 2.09 ^{BC}	13.76 ± 0.96 ^C		
	B5		0.52 ± 0.02 ^A	0.55 ± 0.07 ^A	0.52 ± 0.04 ^A	0.6 ± 0.03 ^A	0.61 ± 0.01 ^A	0.59 ± 0.01 ^A	0.69 ± 0.01 ^A	0.62 ± 0.03 ^A		

3 结论

本文研究了高温高湿贮存条件下 Mg/Fe 型自加热器性能变化,并基于其性能下降的机理,探究了不同包装袋内环境和包装材质对自加热器贮存性能改良效果。研究表明高温高湿贮存条件下,无火焰自加热器随贮存时间放热性能发生急剧下降,并逐渐失去放热功能。贮存过程中自加热器 Mg 粉颗粒发生崩解和龟裂,表面由光滑逐渐变为疏松粗糙,凹凸不平,并出现不规则蜷缩,同时颗粒表面 O 元素相对质量分数不断增加,结合热重分析结果表明高温高湿贮存条件下外界水蒸气透过包装袋与自加热器中 Mg 粉颗粒不断发生反应生成 Mg(OH)₂,造成活性镁含量降低,是导致自加热器在高温高湿贮存过程中加热性能下降的主要原因。基于自加热器性能下降机理,对自加热器的贮存包装条件进行改进研究,研究表明,在相同包装材料下,添加干燥剂可在贮存前期有效延缓自加热器性能下降速率;高阻隔性包装材料可以更好的阻隔水汽和氧气进入包装袋中延长自加热器寿命。铝箔包装材质虽可以完全阻隔水汽和氧气,但该包装袋耐折性较差,不适宜在实际贮存中使用;哑光 PET/氧化铝/PE 复合包装材质对水汽和氧气具有较好的阻隔性,可延长自加热器的使用寿命。因此,在实际贮存过程中,可采用高阻隔包装材料,并在包装袋内添加干燥剂来减少自加热器与水汽、氧气的接触,延缓自加热器的性能下降速率。

参考文献

- [1] 李国峰,孟春玲,梁韬,等.自热米饭传热过程的仿真研究[J].食品科技,2014,39(6):160-163.
- [2] WANG Y W. Evaluation of self-heating models for peracetic acid using calorimetry [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 113: 122-131.
- [3] 李文梁,卢杰,周坤嘉宝,等.便携式饮品包装自加热装置的研究与设计[J].中国包装,2022,42(11):45-48.
- [4] 赵佳琦,张勇.无火焰中药汤剂自加热装置的研发[J].全科口腔医学电子杂志,2019,6(25):149-150.
- [5] 张良,张泓,张春江,等.一种食品自加热装置[P].北京:CN110143370A,2019-08-20.
- [6] 郑志强,耿战辉,王越鹏,等.空气激活型食品自加热组合物及其制备方法与应用[P].北京市:CN104293309B,2017-07-21.
- [7] 俞明富.一种用于食品无火焰自动加热剂及其应用方法[P].浙江:CN107499725B,2020-15-15.
- [8] 郑志强,刘嘉喜.无火焰食品自加热器中原材料对放热性能的影响[J].食品与机械,2012,28(5):148-151.
- [9] 刘志伟.一种自热食品加热剂及其制备方法[P].浙江:CN106634864A,2017-05-10.
- [10] 刘冠鹏,郭效德,段红珍,等.镁水反应的实验研究及机理初探[J].固体火箭技术,2008,31(5):497-500.
- [11] 周星,张炜,郭洋,姜本正.低温镁/水反应特性及反应动力学研究[J].固体火箭技术,2011,34(1):71-74,100.
- [12] 郑邯勇,王永昌.铝水反应机理的试验研究与分析[J].舰艇科学技术,2005,27(3):81-83.
- [13] 司凯,黄鑫磊,刘崇歆,等.食品用铝系发热包放热规律[J].包装工程,2021,42(9):152-159.
- [14] 张文华.自热食品传热过程及热吸收率影响因素研究[D].北京:北京工商大学,2015.
- [15] 李阳.自加热食品加热过程中温度分布及传热优化研究[D].天津:天津科技大学,2016.
- [16] 刘培庆.一种发热包的发热效率检测装置[P].安徽:CN219369622U,2023-07-18.
- [17] 管子莹,刘崇歆,司凯,等.食品用加热包的品质分析探讨[J].食品安全质量检测学报,2022,13(17):5611-5616.
- [18] 马天娇,崔燕,吴刚,等.无火焰食品自加热器的加热性能及影响因素[J].食品与发酵工业,2022,48(19):178-184.
- [19] WU GUANGXIN, ZHANG JIEYU, WU YONGQUAN, et al. Adsorption and dissociation of hydrogen on MgO surface [J]. *A First Principles Study. Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480: 788-793.
- [20] SHANG YUANYUAN, PISTIDDA CLAUDIO, GIZERG GOKHAN, et al. Mg-based materials for hydrogen storage [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9(16): 1837-1860.
- [21] BURKE P, LI J, KIPOUROS GJ. DSC and FIB/TEM investigation of calcium and yttrium additions in the sintering of magnesium powder [J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2016, 55(1): 45-52.
- [22] 梁杰,唐恩凌,闫利伟,等.镁点火药失效机理研究[J].辽宁化工,2021,50(11):1638-1641.
- [23] 孙亚伦,任慧,焦清介,等.某镁铝贫氧推进剂吸湿与点火失效分析[J].含能材料,2016,24(12):1145-1150.
- [24] 霍东升.热处理条件下少量钙或氧化钙对镁抗氧化能力的影响[D].长春:吉林大学,2021.
- [25] LEE Y J, OH J Y, YOON J J. Understanding the activity of magnesium powder subjected to various aging condition [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108535
- [26] MANUELA LAMBERTI, FELIX ESCHER. Aluminium foil as a food packaging material in comparison with other materials [J]. *Food Reviews International*, 2007, 23(4): 407-433.