

不同种类离子对Al-Mg-Li-Zr合金粉末水反应性能的影响

蔡嘉辉¹, 王晓东²

¹武汉市光谷第二高级中学, 湖北 武汉

²华中科技大学附属中学, 湖北 武汉

收稿日期: 2022年11月16日; 录用日期: 2022年12月8日; 发布日期: 2022年12月16日

摘要

使用高压反应釜对Al-Mg-Li-Zr合金粉末的水反应性能进行了研究, 通过对反应体系的温度-时间(T-t)曲线进行分析, 提取出了反应启动温度、反应时间、放热温升与平均升温速率四个特征参数, 重点研究了不同种类离子对Al-Mg-Li-Zr合金粉末水反应性能的影响。结果表明, 相较于蒸馏水, 大部分盐溶液均使得Al-Mg-Li-Zr合金粉末的水反应启动温度降低。硝酸根、硫酸根、氯离子、钾离子与钠离子均对Al-Mg-Li-Zr合金粉末的水反应起到促进作用, 其中, KNO₃的促进效果最好, 而氟化盐则明显抑制了Al-Mg-Li-Zr合金粉末的水反应。

关键词

Al-Mg-Li-Zr合金粉末, 水反应性能, T-t曲线

Effect of Different Ions on Water Reaction Performance of Al-Mg-Li-Zr Alloy Powder

Jiahui Cai¹, Xiaodong Wang²

¹Wuhan Guanggu Second Senior High School, Wuhan Hubei

²Middle School Affiliated to Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei

Received: Nov. 16th, 2022; accepted: Dec. 8th, 2022; published: Dec. 16th, 2022

Abstract

The water reaction performance of Al-Mg-Li-Zr alloy powder was studied in a high-pressure reactor. Through the analysis of the temperature-time (T-t) curve of the reaction system, four characteristic parameters, namely, reaction starting temperature, reaction time, exothermic tempera-

ture rise and average temperature rise rate, were extracted. The effects of different kinds of ions on the water reaction performance of Al-Mg-Li-Zr alloy powder were emphatically studied. The results showed that compared with distilled water, the starting temperature of the water reaction of Al-Mg-Li-Zr alloy powder was reduced by most salt solutions. Nitrate, sulfate, chloride, potassium and sodium ions all promoted the water reaction of Al-Mg-Li-Zr alloy powder, among which KNO_3 was the best, while fluoride obviously inhibited the water reaction of Al-Mg-Li-Zr alloy powder.

Keywords

Al-Mg-Li-Zr Alloy Powder, Water Reaction Performance, T-t Curves

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

众所周知, 氢气与氧气反应生成的产物只有水, 并且反应会释放出大量能量, 因此, 氢能被认为是新世纪最具发展潜力的能源[1], 具有清洁、高效等特点, 有助于解决当前人类社会颇为紧迫的能源危机、环境污染等问题。地球上的氢元素主要存在于水和化石燃料中, 现有工业制氢技术主要依赖化石能源, 会带来碳排放等环境问题, 而通过金属与水之间的化学反应来制备氢气则具有广阔的应用前景[2] [3]。铝是地壳中含量最高的金属元素, 来源广泛, 价格低廉, 且具有良好的还原性, 可以与水发生反应并生成氢气。因此, 基于铝水反应制备氢气, 并研究其反应速率与反应转化率是一个研究的热点。

水反应金属燃料是一类以能够与水发生反应的金属材料为主要成分, 并含有少量的氧化剂、添加剂等其他成分的燃料, 在水下推进系统具有广泛的应用[4]。这种燃料与水反应时会释放出大量热量, 能够使液态水转变为高压水蒸气, 进而产生强大的推力。因此, 对该类燃料的要求一般是能量密度大, 水反应速率快, 水反应启动温度低。通常可用作水反应金属燃料的一般是活性金属, 例如铍、铝、镁、锂等[5] [6]。铍的单质和水反应产物有毒, 锂的活性很高, 但能量密度小, 铝与镁的能量密度较大, 价格低廉且无毒, 很适合用作水反应金属燃料。关于含铝固体推进剂或镁与水反应的相关研究近几年一直有文献报道[7] [8]。

纯铝与水反应存在反应启动温度高、反应速率与转化率低的问题[9] [10], 镁的活性比铝更高, 与水反应的启动温度更低, 也可以释放出大量能量[11] [12]。因此, 将铝镁(Al-Mg)合金用作水反应金属燃料可以同时具备较高的能量密度与较低的反应启动温度。此外, 在铝镁合金中加入更活泼的金属锂(Li), 可以进一步提升反应速率, 加入金属锆(Zr)可以提升密度, 并且有文献证明, 锆可以作为弹道调节剂降低金属燃料与水反应时的燃烧振荡[13]。因此, 本文以 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末为研究对象, 使用高压反应釜研究其水反应性能, 并分析了不同种类离子对其水反应性能的影响。

2. 实验部分

Al-Mg-Li-Zr 合金粉末购自宁波众远新材料科技有限公司, 具体成分为 Mg 的质量百分比为 50%, Li 的百分比为 5%, Zr 的质量百分比为 5%, 其余为 Al。本文的试验装置示意图如图 1 所示, 使用高压反应釜来进行材料的水反应试验, 高压反应釜配套有计算机系统, 可以实时监测并记录反应釜内的温度变化, 进而生成温度 - 时间(T-t)曲线, 用以评价材料的水反应性能。水反应试验使用的蒸馏水是采用超纯水机制取的, 涉及的全部盐类均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。试验所用的蒸馏水或盐溶液用

量均为 15 mL, 蒸馏水与 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末的摩尔比为 1.5:1, 加热功率为 700 W, 加热温度上限为 250°C。

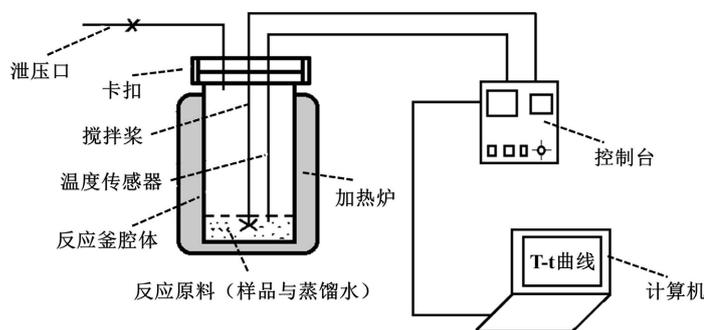


Figure 1. Schematic diagram of the test device
图 1. 试验装置示意图

3. 结果与讨论

3.1. 水反应特征曲线

图 2 中, 黑线为反应釜内温度随时间的变化曲线, 即 T-t 曲线。在加热炉的恒定加热作用下, 反应釜的温度与时间的对应关系近似于线性, 因此, 将 T-t 曲线中温度急剧上升前的一段当作直线并延长, 作为由反应釜本身的温度随时间的变化曲线, 在图 2 中用蓝色实线表示。因此, 可以通过 T-t 曲线提取出一些特性点与特征数据, 分别如下:

1) 特征点: 反应起始点 S、反应结束点 M、反应结束时由加热炉加热引起的反应釜本身的温度点 H。

2) 特征温度: 反应起始温度 T_S 、反应结束温度 T_M 、反应结束时由加热炉加热引起的反应釜本身的温度 T_H 。

3) 特征时刻: 反应起始时刻 t_S 、反应结束时刻 t_M 。

基于这些特征数据, 可以进一步推导出反应起始与结束时刻之间的反应时间, 即 $t_M - t_S$ 、由 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末与水反应放热引起的温度升高, 即 $T_M - T_H$ 、Al-Mg-Li-Zr 合金粉末与水反应放热引起的平均升温速率, 即 $(T_M - T_H)/(t_M - t_S)$, 加上反应启动温度 T_S , 即构成了评价 Mg-Li-Zr 合金粉末水反应性能的特征参数。

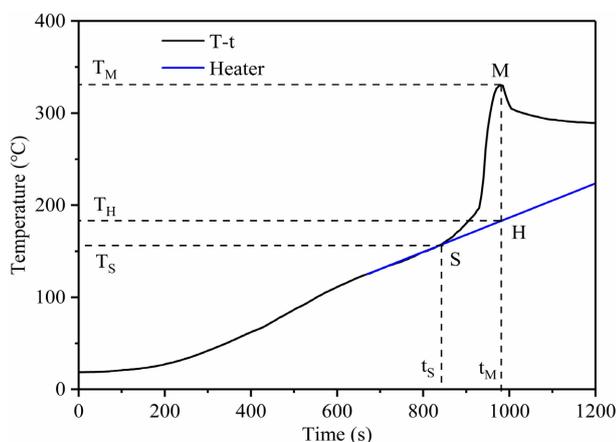


Figure 2. Typical characteristic curves of the water reaction of the Al-Mg-Li-Zr alloy powder
图 2. Al-Mg-Li-Zr 合金粉末水反应的典型特征曲线

3.2. 不同离子对 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末水反应性能的影响

使用蒸馏水与固态盐, 配制不同种类的盐溶液(浓度均为 0.1 mol/L), 并分别替代蒸馏水与 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末进行反应。以蒸馏水与 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末反应的 T-t 曲线为比较对象, 对不同种类盐溶液与 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末反应的 T-t 曲线进行对比, 以研究不同种类离子对 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末水反应性能的影响。

图 3 与图 4 分别为阴离子种类不同的钾盐和钠盐与 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末反应的 T-t 曲线, 从中提取出的特征参数汇总在表 1 中。为了方便比较, 将表 1 中的放热温升与升温速率以柱状图的形式绘制在图 5 中。可以看出, 相较于蒸馏水, 除 K_2SO_4 外, 本文涉及的盐溶液均使得 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末的反应启动温度降低。 KNO_3 、 K_2SO_4 、 $NaSO_4$ 、 $NaCl$ 及 $NaNO_3$ 溶液与 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末反应的放热温升及平均升温速率均高于蒸馏水, 但两者之间的差距逐渐降低。而 KF 与 NaF 溶液则相反, 其与 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末反应时的放热温升及平均升温速率均低于蒸馏水, 且两者之间的差距逐渐增加。根据阳离子种类将这些盐分为钾盐与钠盐, 可以明显看出, 钾盐对 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末的水反应性能具有更明显的促进效果。若根据阴离子不同进行分类, 则硝酸盐、硫酸盐及氯化盐对 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末的水反应性能均有较大促进作用, 而这些盐类正是海水中主要含有的盐类; 氟化盐则正相反, 对 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末的水反应性能表现出明显的抑制作用。

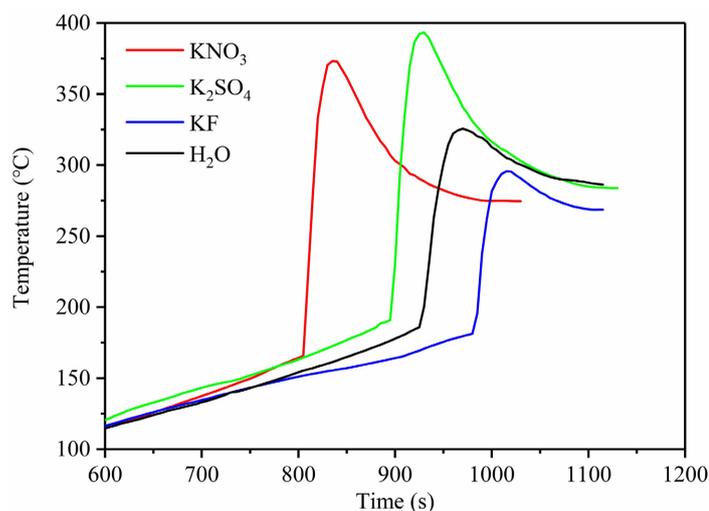


Figure 3. T-t curves of the reaction between potassium salt with different anions and Al-Mg-Li-Zr alloy powder

图 3. 阴离子种类不同的钾盐与 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末反应的 T-t 曲线

以 KNO_3 与 KF 为例, 从离子水解角度分析其对 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末水反应性能的促进或抑制原因。对 KNO_3 来说, 溶液中含有较多强阳离子 K^+ , K^+ 的水解会生成 KOH 与 H^+ , 这将提升溶液中 H^+ 的浓度, 而合金粉末与水反应生成氢气的实质为与水中 H^+ 发生氧化还原反应, 则 H^+ 浓度的提升势必会促进 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末与水的反应。相反, 对 KF 而言, 反应时溶液中含有较多弱阴离子 F^- , F^- 会水解生成 HF 与 OH^- , 这实质上降低了溶液中的 H^+ 浓度, 便会对 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末的水反应产生抑制作用。

图 6 为 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末及其水反应产物的 SEM 照片。从图中可以看出, Al-Mg-Li-Zr 合金粉末均为球形, 且表面光滑。而其水反应产物则不再保持球形, 颗粒已完全破碎, 并由大量薄片状物质构成, 这表明在 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末与水已完全反应。

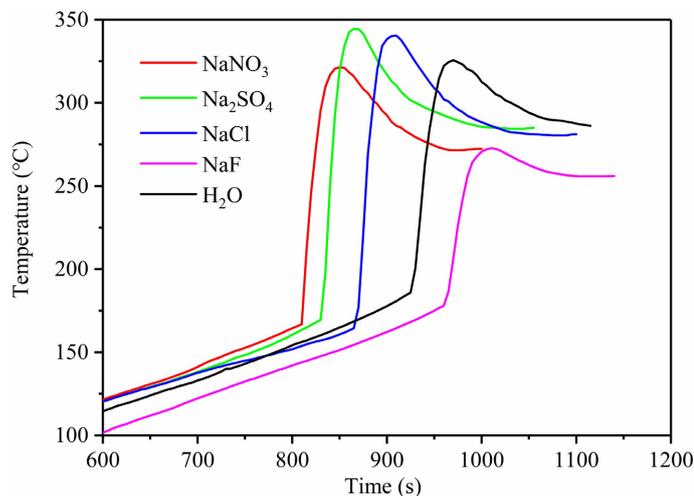


Figure 4. T-t curves of the reaction between sodium salt with different anions and Al-Mg-Li-Zr alloy powder

图 4. 阴离子种类不同的钠盐与 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末反应的 T-t 曲线

Table 1. Characteristic parameters of the reaction between Al-Mg-Li-Zr alloy powder and different salt solutions

表 1. 不同盐溶液与 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末反应的特征参数

溶质种类	反应启动温度/°C	反应时间/s	反应温升/°C	平均升温速率/°C·s ⁻¹
KNO ₃	165.8	30	199.7	6.657
K ₂ SO ₄	190.9	35	193.0	5.514
KF	181.3	35	106.5	3.043
NaNO ₃	166.9	40	145.2	3.630
Na ₂ SO ₄	164.4	40	169.3	4.233
NaCl	169.4	35	166.0	4.743
NaF	177.9	50	83.5	1.670
H ₂ O	185.9	45	140.1	3.113

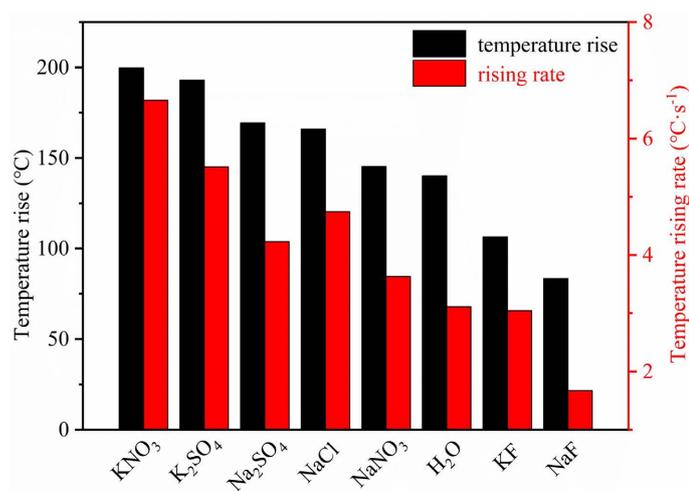


Figure 5. Temperature rise and temperature rising rate of the reaction between Al-Mg-Li-Zr alloy powder and different salt solutions

图 5. 不同盐溶液与 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末反应的放热温升及升温速率

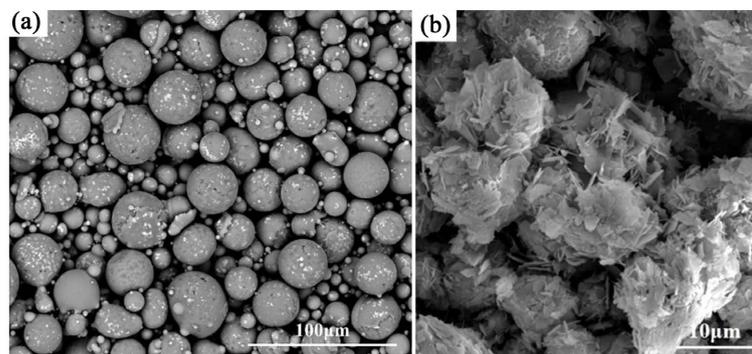


Figure 6. SEM Photos of the Al-Mg-Li-Zr alloy powder (a) and the water reaction products (b)

图 6. Al-Mg-Li-Zr 合金粉末(a)与水反应产物(b)的 SEM 照片

4. 结论

使用高压反应釜对 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末水反应过程的 T-t 曲线进行分析, 提取出反应启动温度、反应时间、放热温升与平均升温速率四个特征参数, 并对不同种类离子对 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末水反应性能的影响进行研究。大部分盐溶液与 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末的水反应启动温度均低于蒸馏水。 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 可以促进 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末的水反应, 其中, KNO_3 的促进效果最佳, Al-Mg-Li-Zr 合金粉末与之反应的启动温度为 165.8°C , 放热温升则高达 199.7°C , 平均升温速率为 $6.657^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, 相较于蒸馏水, 分别降低 20.1°C 、提升 59.6°C 、提升 $3.544^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 。此外, 氟化盐对 Al-Mg-Li-Zr 合金粉末的水反应具有明显的抑制作用。

致 谢

感谢华中科技大学材料科学与工程学院金属燃料实验室提供的试验设备与试验条件。

参考文献

- [1] 毛宗强. 氢能——我国未来的清洁能源[J]. 化工学报, 2004(S1): 296-302.
- [2] Wang, H.Z., Leung, D.Y., Leung, M.K.H. and Ni, M. (2009) A Review on Hydrogen Production Using Aluminum and Aluminum Alloys. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **13**, 845-853. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.02.009>
- [3] Bergthorson, J.M., Yavor, Y., Palecka, J., Georges, W., Soo, M., Vickery, J., Goroshin, S., Frost, D.L. and Higgins, A.J. (2017) Metal-Water Combustion for Clean Propulsion and Power Generation. *Applied Energy*, **186**, 13-27. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.10.033>
- [4] 赵卫兵, 史小锋, 伊寅, 韩新波. 水反应金属燃料在超高速鱼雷推进系统中的应用[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 53-56.
- [5] 张亚俊, 王祎, 李吉祯, 刘芳莉, 齐晓飞. 高速鱼雷水冲压发动机用金属/水反应燃料研究进展[J]. 四川兵工学报, 2013, 34(5): 123-126.
- [6] 刘冠鹏, 李凤生, 郭效德. 铝粉燃料与水反应的研究进展[J]. 固体火箭技术, 2007, 30(2): 138-141+154.
- [7] Wollmark, S. and Yavor, Y. (2019) Static Firing Tests of Aluminum-Water Propellant Motors Containing V-Alex Nanopowders. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, **18**, 229-246. <https://doi.org/10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.2019028018>
- [8] Wollmark, S. and Yavor, Y. (2019) Burning Rates of Nanoaluminum-Water Solid Propellants at Various Pressures. *Journal of Propulsion and Power*, **35**, 173-181. <https://doi.org/10.2514/1.B37098>
- [9] 郑邯勇, 王永昌. 铝水反应机理的试验研究与分析[J]. 舰船科学技术, 2005(3): 81-83.
- [10] Wan, J., Cai, S., Liu, Y., Xie, C., Xia, X. and Zeng, D. (2012) Reaction Characteristics of Nano-Aluminum and Water by In-Situ Investigation. *Materials Chemistry and Physics*, **136**, 466-471. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.07.012>

- [11] 孙倩, 郭晓燕, 邹美帅, 杨荣杰, 黄海涛. 镁基水反应金属材料制备及其水反应活性[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 197-201.
- [12] 刘冠鹏, 郭效德, 段红珍, 姜炜, 李凤生. 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.
- [13] 姜菡雨, 徐司雨, 郝海霞, 姚二岗, 裴庆, 李猛. 铝粉的改性制备及在固体推进剂中的应用研究[C]//中国化学会第30届学术年会摘要集-第四十六分会: 燃烧化学. 2016: 30.