

高镁钾镁肥生产技术研究

刘忠建 (国投新疆罗布泊钾盐有限责任公司, 新疆 哈密 839000)

摘要: 文章主要是分析了储氢技术的种类及发展, 在此基础上讲解了储氢材料的热力学和动力学, 最后测试了储氢的性能, 望可以为有关人员提供到一定的参考和帮助。

关键词: Mg₁₂NiY 合金; LPSO 结构; 超高压技术; 储氢性能

1 前言

镁及其衍生的合金有着储存容量大、成本低以及重量轻等的优势, 是当前最有发展前景的储氢材料, 但由于其较高的放氢温度以及缓慢的吸放氢的效率严重影响其发展, 为此找出一种能够有效降低到材料放氢温度的方法是当前有关人员应当思考解决的难题。

2 储氢技术的种类及发展

2.1 高压气态储氢

高压气态储氢技术是一种以气体形式将氢气压缩储存在高压罐中的一种储存方法, 当前高压缸储氢是目前最常用的储氢方式, 而高压缸氢气具有储氢设备简单、易于控制、使用过程中的放氢、可在各种压力下使用的优点, 当前科学技术的飞速发展, 研制出了具有多种特点的高压储氢容器。然而, 由于高压储氢技术不完美, 实际应用中仍存在许多问题。首先, 高压储氢消耗更多的能量, 压缩气体过程需要更多的能量, 这不利于批量生产; 其次, 高压储氢设备本身需要仔细维护。此外, 容器含有极危险的氢。如果在使用过程中发生氢漏或事故, 则造成后果是不可预测的。

2.2 金属氢化物储氢

金属氢化物中的氢气储存是化学反应过程。具体原理是氢气与金属或合金接触后解离氢原子。将解离的氢原子吸附在金属的固体界面上, 并通过晶界扩散到结构中然后, 与其他储氢方法相比, 氢原子与结构中的四碳脂或八面体间隙连接, 金属氢化方法中的氢原子的密度显着高于其他储氢方法的密度。氢化储氢方法具有大的储氢容量, 储氢过程的优点, 以及高安全性。近年来, 科学家通过开发具有优异性能的材料具有改善的金属氢化物, 其储氢性能最高, 其中最大金属氢化物为 15% 重量。然而, 由于其缓慢的氢气动力学和高氢含量, 它已被广泛用于现实生活中, 需要进一步研究。

2.3 物理吸附储氢

作为物理吸附, 如果名称显示氢被氯化氢吸附, 即氢储存材料和氢的 HydWales, 通常在较低的温度下释放。氢材料的储存能力随温度、低温条件、贮氢能力低、氢气低、低温或高温条件而降低, 其中碳质材料是典型的物理吸附方法, 代表其他储氢材料, 碳质储氢材料有着较大的储氢材料。金属有机骨架 (MOFs) 是一种低密度、高比表面积的新型储能材料。它利用无机团簇和各种有机配体形成配位聚合物, 利用结构间的孔隙实现

大容量储氢。一些用于储氢工业的 MOFs 材料得到了广泛的研究。MOFs 因其纯度高、成本低、用途广泛、结构可控等优点, 具有广泛的应用前景, 在储氢材料方面具有广阔的发展前景。此外, 由于其独特的结构, MIL-101 已成为 MOFs 储氢材料的领导者。MIL-101 是一种基于铬的 MOF 材料, 具有高稳定性, 大的比表面积和水中的两个大型亲水孔。腔直径分别为 2.9nm 和 3.4nm, 分别为 1.2nm 和 1.6nm。这已在相关文献中报道。MIL-101 是迄今为止报告的最多多孔的 MOF 材料之一。MOF 的储氢容量为 0.43wt%。然而, MOFs 的储氢机理仍然不清楚。在温和条件下需要改善材料的储氢性能。储氢材料的开发有很长的路要走。

2.4 有机液体储氢

有机液的储氢方法于 20 世纪 80 年代开始。其储氢机构主要用于使用有机液体的氢气反应来实现储氢目的。作为一种新的储氢技术, 有机液体氢的主要优点如下: ①储氢容量大, 苯的最大储氢能力可达 7.19%; ②储存方便, 有机液体非常安全, 储存和维持, 这非常方便和安全; ③它可以多次使用, 电路的使用寿命可以达到 20 年。总之, 有机液氢储存是一种较好的储氢方法, 但由于其密度高、能耗高, 难以应用于实际生活。因此, 寻找一种安全、有效、低成本的储氢方法迫在眉睫。在上述储氢方法中, 金属氢化物储氢方法可以在适当的温度下储存一定量的氢气并释放氢气, 但不仅体积小, 而且安全性能好, 因此受到研究者的青睐。

3 热力学和动力学

3.1 原理

储氢材料的热力学原理主要是使用到了 PCT 曲线来表征, 其中水平坐标表示固相中氢原子和金属原子的比值垂直坐标表示氢压力, 在温度恒定时, 电流系统从 O 点开始升高, 合金中的氢压逐渐升高, 成分达到 A。OA 部分代表了制氢方法的第一步, 即氢原子进入合金的晶格间隙, 最终才形成了含氢固体。我们称这种固溶体伪相固溶液。AB 部分代表氢吸收过程的第二步。在相金属氢化物的共存区域中, 伪相完全消失, 系统中的所有阶段都是零尾的。在这种情况下, 等温线是直的, 所以它被称为压力平台区域, 相应的平衡压力称为高原压力; B 点之后是氢吸收反应的第三步。反应后, 系统不再吸收氢。P-C-T 曲线直接反映了储氢材料的热力学性质的优点和缺点。重要的是要评估材料的储氢性能, 例

如吸附解吸平台的压力差, 吸附解吸平台的宽度, 反应的终点浓度和 P-C-T 曲线的滞后效应。

3.2 储氢材料的动力学性能

首先, 将氢分子分解成材料表面上的氢原子, 然后物理吸附在氢气或合金的表面上, 然后在金属或合金结构中进入四面或八面体间隙, 即在进入储氢材料后。氢化物原子的方法逐渐蔓延到金属或合金结构中, 该过程主要由温度条件控制, 增加电流温度, 增加氢气储氢表面的浓度, 连续氢相固溶体的吸收和尾部。氢化物变为该过程的表面反转, 并且该方法逆转, 并且对于储氢材料, 热力学特性确定其应用的可能性, 而其动态特性决定了其应用的可行性, 储氢材料的动态特性对储氢性能也非常重要, 如何提高储氢材料的储氢性能和溶液动态性能是储氢材料研究的最关键部分获得性能优良的储氢材料, 需要对材料的热力学和动力学进行控制, 以满足应用要求。

3.3 长周期有序堆积结构

镁具有紧凑的六边形晶格结构, 可以与氢反应形成四边形金红石 MgH_2 离子化合物。基于镁的储氢合金通常是 AB 型结构。基于镁的储氢合金的优点如下: ①镁的密度相对较小, 约 $1.74g/cm^3$; ②高储氢容量, 即高容量。纯镁的最大储氢容量为 7.6wt%; ③低成本和丰富的自然资源, 但基于镁的储氢合金也具有以下致命的缺点, 这限制了其在实际生产中的应用。氢吸收的条件高, 例如慢速和高温; 循环稳定性差, 使用寿命不长; 必须将温度提高至 $300^\circ C$ 以实现吸入和放电反应; 耐腐蚀性差, 耐碱溶液易腐蚀; 每单位体积的储氢容量低, 即储氢效率不高。由于许多不良因素, 镁基粘合剂合金在实际生产中的应用受到极大限制。近年来, 研究人员一直致力于开发基于镁的金属间化合物, 具有优异的储氢性能。镁转换金属如镍和铁的组合显着提高了材料的储氢性能。其中, 基于 $Mg-Ni$ 的储氢合金已成为镁基储氢合金的热研究领域。研究人员通过掺杂和取代元件, 表面处理和改进的合成方法, 改善了基于镁的储氢合金的储氢性能。然而, 基于镁的储氢合金的最大储氢容量, 氢吸收和解吸温度和氢吸收率有很长的路要走。

4 储氢性能测试

4.1 储氢性能测试仪

PCT 曲线测试是测量储氢材料和储氢材料的内部压力以及储氢材料的温度。反应器的温度由温度控制。温度控制范围为最低室温, 最高 $400^\circ C$, 加热速率为 $2^\circ C/min-20^\circ C/min$, 热电偶延伸至反应器底部, 以测量样品的反应温度。对于力试验, 压力表上的值代表整个系统的内部氢压力。该值通过压力传感器与计算机相连, 由时间压力记录软件记录整个系统内部氢气压力的变化。

4.2 活化处理

在必须激活测试样品的储氢性能之前, 这主要是因为样品容易氧化, 并且氧化膜层在表面上产生, 这防止

了氢气反应的样品, 因此必须首先样品被激活, 对于不同的 Type the 储氢合金也不同。当基于镁的粘合剂被激活时, 具体步骤如下: 首先, 通过 2000 # 砂纸去除样品表面。产生的氧化物直到表面更亮, 金属光泽度。然后将样品固定在颌骨的地板上, 用锯切地切割样品, 将其称为手套箱, 称重 2g 样品并将其装入反应器中, 然后开始将其装入测试仪进行性能测试。首先, 检查仪器中连接的热电偶是否可以正常工作。当热电偶可以正常使用时, 将反应器安装到测试仪中, 密封两者, 并在含有肥皂水的界面处进行泄漏操作。整个系统真空, 首先通过 $0.1-0.2MPa$ 氢气, 然后进行抽空处理。以这种方式, 循环处理三次, 直到系统中的氢气压力小于 $0.01MPa$, 在卸载氢气压力时, 首先打开仪器的通风开关, 直到压力下降到约 $0.1MPa$, 然后打开真空泵真空, 直到系统中的氢压降达到 $0.01MPa$ 。测试氢释放性能时, 开关直接打开开关。氢释放后, 氢吸收实验继续反复操作, 直至少量氢吸收和释放, 如果样品的储氢容量不会改变, 则可以认为活化过程样本已经完成, 随后的氢气储存性能可以测试。

4.3 吸放氢速率测试

储氢材料的氢吸收和解吸速率是表征材料的氢吸收和解吸动力学的重要指标。顾名思义, 氢吸收和解吸速率是指氢吸收率和解吸随时间的变化。同时, 当样品达到饱和氢吸收时, 速率也可以代表最大储氢容量。在样品被激活后, 可以进行氢吸收和解吸速率测试。在氢吸收和解吸试验之前, 样品需要完成脱氢过程以确保测试的准确性。然后, 将 $2MPa$ 氢填充到样品箱中, 并且样品的氢吸收率和总量为 $250^\circ C$ 和 $300^\circ C$ 单独测试直到系统中的压力不再发生变化。

5 结束语

由上可知, 超高压处理技术能够有效改善到 $Mg_{12}NiY$ 合金的储氢性能, 且可以在一定程度上提升到其的活化性能以及其的储氢容量, 在一定程度上降低到合金的初始放氢温度, 有效改善到储氢合金在吸放氢过程中的滞后。

参考文献:

- [1] 梁晓玲, 高文远, 蒋世鹏. 全水溶优等硫酸钾镁肥工艺研究 [J]. 盐科学与化工, 2020, 49(01): 22-26.
- [2] 纪荣健, 王琪, 盛敏, 等. 含高镁镍渣粉的磷酸钾镁水泥性能试验研究 [J]. 硅酸盐通报, 2020(3).
- [3] 刁江, 刘良, 李鸿义, 等. 一种基于镁化焙烧的高镁钒渣生产及预处理方法: 中国, CN111534661A[P]. 2020.
- [4] 张文政, 王营龙, 任茂勇, 等. 一种高镁球团矿及其生产方法: 中国, CN111074066A[P]. 2020.
- [5] 马晓东, 钱文元, 邓民晖. 论高镁低镍精矿电炉处理工艺研究 [J]. 金川科技, 2020(2): 12-18.
- [6] 刘小千, 王彬彬, 宋亚飞. 调整配料方案煅烧高镁熟料 [J]. 水泥, 2020(2): 16-18.