

纳米 SiO₂ 气凝胶-纤维复合绝热材料的制备及其在陶瓷窑炉结构中的应用

高富强¹, 李萍², 张磊敏³, 曾令可⁴, 涂腾⁵, 刁浩明⁵

(1. 广州能源检测研究院, 广州 511447;

2. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640;

3. 江门出入境检验检疫局, 江门 529000;

4. 华南理工大学, 广州 510640;

5. 广州繁诺节能科技有限公司, 广州 510000)

摘要: 论文分析了多功能纳米材料——气凝胶的应用现状, 采用二步法-非超临界干燥条件下制备纳米孔 SiO₂ 气凝胶以及纳米 SiO₂ 气凝胶-纤维复合材料, 结合气凝胶-纤维复合材料独特的低导热系数及绝热性能, 分析其在陶瓷窑炉结构设计及节能应用中的良好效果。

关键词: SiO₂ 气凝胶; 复合材料; 节能; 陶瓷窑炉

1 引言

科学技术的快速发展推动 SiO₂ 气凝胶这种新型纳米材料的应用, SiO₂ 气凝胶良好的绝热性能作为材料研究领域的一个重要方向, 越来越受到人们的重视^[1-2]。纳米多孔 SiO₂ 气凝胶隔热复合材料具有低导热系数、良好力学性能、低密度、易加工等优点, 在航天飞行器热防护系统、军用热电池以及热力、化工、冶金、消防等领域都具有广阔的应用前景^[3-6]。

作者简介: 高富强, (1986~), 学历: 工学硕士, 职称: 计量工程师, 研究方向: 能源计量/节能减排。

随着全球能源的紧张, 节能减排也成为全球关注的一个核心焦点, SiO₂ 气凝胶良好的绝热性能目前在主要的高能耗产业内还没有广泛的推广应用; 目前在国内, SiO₂ 气凝胶的研究方向主要在开发高附加值的应用产品, 如应用在航天、药物载体等方面^[7]。陶瓷行业作为传统的高能耗大户, 目前我国陶瓷工业的能源利用率与国外相比, 差距较大, 发达国家的能源利用率一般高达 50% 以上, 美国达 57%, 而我国仅达到 28 ~ 40% 左右; 就一般陶瓷厂而言, 陶瓷窑炉的能耗为该厂的主要能耗 61% 以上, 干燥工序能耗约占 20%, SiO₂ 气凝胶良好的绝热性能如在陶瓷窑炉中能够恰当应用, 可以为节能减排发挥很大的作用。

2 SiO₂气凝胶-纤维复合材料的制备及导热性能分析

纯 SiO₂ 气凝胶的脆性比较大,力学性能相对较差,因此,围绕如何提高 SiO₂ 气凝胶力学性能成为该领域的一个重要的研究方向。为了研究如何提高 SiO₂ 气凝胶的力学性能,哈尔滨工业大学杨丽丽等^[8]采用 SiC 晶须和 SiO₂ 晶须增强 SiO₂ 气凝胶制备气凝胶隔热复合材料;武汉科技大学董志军等^[9]采用莫来石短纤维增强 SiO₂ 气凝胶制备气凝胶隔热复合材料;利用 HF 作为催化剂,一步法制备出的气凝胶纤维复合材料采用莫来石短纤维增强 SiO₂ 气凝胶制备气凝胶隔热复合材料^[10];国防科技大学王衍飞^[11]等将 SiO₂ 气凝胶短切石英纤维多孔骨架进行复合。以上学者研究的主要用途为军工、航天等领域,采用的制备方法为超临界干燥法,相对成本较高,如何降低 SiO₂ 气凝胶复合材料的制备成本,使其在工业领域广泛推广,依旧是 SiO₂ 气凝胶目前研究的一个主要方向。

2.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯(TEOS)、乙醇、三甲基氯硅烷、正丁醇、正己烷、丙三醇等均为分析纯试剂;盐酸为 0.1 mol/L、氨水 1 mol/L;水为蒸馏水。

DZKW-D-1 型电热恒温水浴锅、JB-3 型定时恒温磁力搅拌器、YC7134-2XZ-2 型旋片真空泵、DZF-6020B 型曲线控温真空泵、JB101-2A 型电热恒温干燥箱。

2.2 样品制备

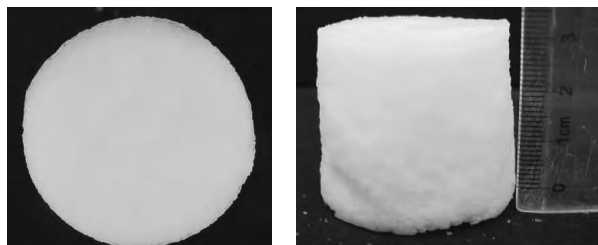


图1 纤维气凝胶复合隔热材料实物图

先将一定体积的正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、盐酸和陶瓷短纤维混合搅拌,待其充分水解后加入一定量的氨水作催化剂,调节至恰当的 pH 值,数分钟后在体系即将形成凝胶之前,将含有纤维的醇溶胶倒入模具,然后将生成的凝胶加入少量母液后静置 12 h 左右,脱模取出样品,把样品浸入母液中老化 48 h 以上;将老化后有一定刚性的醇凝胶取出,放入无水乙醇中浸泡 1 h,倒掉溶液;用正丁醇浸泡 2 次,放在烘箱里面,每次 24 h,以使醇凝胶中的水全部被正丁醇替代,倒掉溶液;加入不同比

例的三甲基氯硅烷的正丁醇溶液,在 50℃ 下恒温 24 h,对湿凝胶进行表面化学改性;用不同浓度的三甲基氯硅烷和正己烷混合溶液进行表面改性 3 d 左右,改性后将凝胶用正己烷洗涤,最后,在真空干燥箱中干燥数小时后得到气凝胶纤维复合材料。图 1 为制备的复合材料的实物图。

2.3 SiO₂气凝胶-纤维复合材料导热性能分析

导热系数,又称热导率,是衡量隔热材料性能的重要指标,表征物体的导热能力。导热系数越高,材料的导热性能越好,隔热性能越差。纤维的绝热性能相对 SiO₂ 气凝胶而言要差很多,因此纤维的添加会使得复合材料的隔热性能大大降低;纯 SiO₂ 气凝胶的脆性较大,是影响其应用的一个主要因素,纤维与气凝胶复合,会相互发挥各自的优势。

图 2 为不同纤维加入量与复合材料导热系数的关系,从图 2 可以看出,随着纤维添加量的增加导热系数也不断增加,在纤维添加量超过 10% 以后增加速度越来越快。其主要是因为当纤维含量逐渐增加时,会在气凝胶内部形成一个网络,这样传热方式就由低导热系数的气凝胶逐渐变为内部的纤维起主要传热的纤维-纤维之间的传热方式。

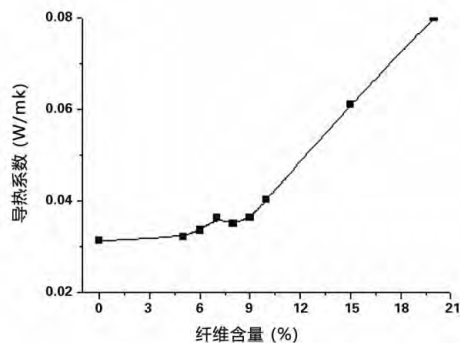


图2 不同纤维添加量对导热系数的影响

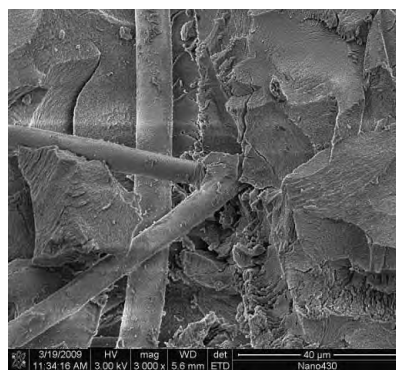


图3 莫来石纤维/SiO₂气凝胶结构图

根据热桥原理可知,在热量传递过程中,会优先在导

热系数大的地方通过, 因为能量在这些地方通过的时候阻力小。当纤维含量逐渐增加的时候, 内部的搭接程度就会越来越高, 如图 3 所示。由于莫来石纤维的导热系数要比气凝胶的大许多, 此时, 复合材料的导热系数就会不断增大, 导致其绝热性能大幅度下降。

3 SiO₂ 气凝胶-纤维复合材料在陶瓷窑炉中的应用

采用 SiO₂ 气凝胶-纤维复合隔热材料, 可以在不损失隔热效果的基础上降低炉壁的厚度, 在外观尺寸不变的情况下将窑炉的有效烧成空间的容积增大, 同时还可以优化窑炉的保温隔热层设计, 降低能耗。

纯气凝胶-纤维复合材料的强度依旧较低, 在陶瓷窑炉的结构中作为中间夹层出现, 在窑炉设计中, 考虑到其特殊的性能, 一般都将 SiO₂ 气凝胶-纤维复合材料设计在陶瓷窑炉的次外层, 如图 4 所示。中窑窑业股份有限公司、佛山摩德纳陶瓷机械股份有限公司的新型窑炉之中已经设计并应用该材料作为窑墙节能主要手段。纳米微孔气凝胶-纤维复合板导热系数在 800℃时为 0.036 W/(m·K), 比一般保温棉的 0.15 W/(m·K)小得多, 窑墙减薄 75 mm, 窑外表面温度还可下降 5℃, 保温节能显著。

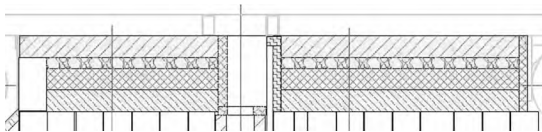


图 4 陶瓷窑炉结构中的 SiO₂ 气凝胶-纤维复合材料

表 1 常用隔热材料的导热系数

序号	材料名称	材料导热系数 λ [W/(m·K)]	
1	LG-0.8 (低铁莫来石砖)	300±25℃	≤0.45
		350±25℃	≤0.50
2	TM26-0.8 (26 级莫来石砖)	800℃	0.31
		1000℃	0.33
		1200℃	0.35
3	粘土质隔热砖	0.26+0.23×10 ⁻³ t	
4	1260 高纯板 LYGX-364	热面 800℃	0.132
		热面 1000℃	0.18
5	1400 高铝板 LYGX-464	热面 800℃	0.132
		热面 1000℃	0.18

表 1 为常用隔热材料的导热系数, 从表中可以看出, 这些隔热材料的导热系数大多在 0.1 W/(m·K)以上, 相比 SiO₂ 气凝胶-纤维复合材料相差一个数量级。

4 总结

SiO₂ 气凝胶-纤维复合材料具有良好的隔热性能, 在“节能减排”日益被人们关注的今天, 其在作为传统高耗能行业的陶瓷行业的应用, 可以大大提高陶瓷窑炉的保温性能, 大幅降低陶瓷行业的能耗, 为“节能减排”做出重要贡献。

参考文献

- [1] 高富强, 曾令可, 王慧, 程小苏, 刘平安. 溶胶凝胶法制备 SiO₂ 气凝胶/纤维复合材料及其性能表征[J]. 陶瓷学报, 2010, 31(3): 368-371.
- [2] 高富强, 曾令可, 王慧, 程小苏, 刘平安. SiO₂ 气凝胶/纤维复合材料制备工艺的研究[J]. 中国陶瓷, 2010, 46(8): 17-19.
- [3] WANG J, UMA S, KLABUNDE K J. Visible Light Photocatalytic Activities of Transition Metal Oxide/silica Aerogels [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 75: 143-147.
- [4] BUISSON P, HERNANDEZ C, PIERRE M, et al. Encapsulation of Lipases in Aerogels [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285(1-3): 295-302.
- [5] HU S.W., WILLEY R. J., NOTARI B. An Investigation on the Catalytic Properties of Titania-Silica Materials [J]. Journal Non-Crystalline Solids, 2003, 220: 240-248.
- [6] DUTOIT D. C. M., SCHNEIDER M., HUTTER R. Titania-Silica Mixed Oxides IM Influence of Ti Content and Aging on Structural and Catalytic Properties of Aerogels [J]. Journal of Catalysis, 1996, 161: 651-658.
- [7] 刘涛, 王慧, 曾令可, 刘世明, 刘艳春. SiO₂ 纳米孔超级绝热材料的研究现状[J]. 陶瓷, 2007(7): 45-47.
- [8] 杨丽丽. 硅气凝胶常压制备及增强改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2005.
- [9] 董志军, 李轩科, 袁观明. 莫来石纤维增强 SiO₂ 气凝胶复合材料的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2006, 34(7): 58-61.
- [10] 董志军, 涂红兵, 李轩科, 袁观明. 莫来石纤维增强 SiO₂ 气凝胶隔热材料的制备[J]. 当代化工, 2006, 35(3): 166-168.
- [11] 王衍飞, 张长瑞, 冯坚. SiO₂ 气凝胶/短切石英纤维多孔骨架复合材料的制备与性能[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(2): 234-237.