

气凝胶中可溶出氟氯离子工艺研究

李建平, 周小芳, 韩书伟, 苏峰

(北京建工新型建材有限公司, 100015, 北京)

摘要:以正硅酸乙酯为硅源,采用溶胶-凝胶法,结合CO₂超临界干燥工艺制备SiO₂气凝胶复合材料,并对不同配方制备产品可溶出氟氯含量进行了研究。结果表明,盐酸配方、“一步法”配方、硝酸配方均能制备出可溶出氟氯离子含量满足GB/T 17393—2008《覆盖奥氏体不锈钢用绝热材料规范》要求的合格产品,但是硝酸配方制备的产品性能最好,满足工程使用要求。

关键词:正硅酸乙酯;气凝胶;盐酸;硝酸

中图分类号: TU 74

文献标志码: A

文章编号: 1000-4726(2022)10-1285-04

STUDY ON TECHNOLOGY OF DISSOLVING FLUORINE AND CHLORINE IONS FROM AEROGEL

LI Jian-ping, ZHOU Xiao-fang, HAN Shu-wei, SU Feng

(BCEG Advanced Construction Materials Co., Ltd., 100015, Beijing, China)

Abstract: SiO₂ aerogel composites were prepared with ethyl orthosilicate as silicon source by sol-gel method combined with CO₂ supercritical drying process, and the content of dissolved chlorine fluoride in the products prepared by different formulations was studied. The results showed that hydrochloric acid formula, 'one-step method' formula and nitric acid formula could all prepare qualified products with soluble fluorine-chloride ion content meeting the requirements of GB/T 17393-2008 'Specification for Thermal Insulation Materials for Austenitic Stainless Steel'. However, the product prepared with nitric acid formula had the best performance, which met the initial requirements of the customer.

Keywords: tetraethyl orthosilicate; aerogel; hydrochloric acid; nitric acid

1 试验原材料及测试

1.1 试验材料

制备SiO₂气凝胶样品所用的主要原材料见表1。

收稿日期: 2022-08-01

作者简介: 李建平(1984—),男,四川绵阳人,高级工程师,硕士, e-mail: lijianping4513@163.com.

利用现场斜支撑套筒进行吊装出模,通常情况深化设计及构件生产单位不会单独增加出模吊点,导致部分不规则或重量不均匀的构件出现吊装不平的情况,造成构件损坏。针对严重不平衡构件,应单独计算设置脱模吊点,同时采用专业平衡吊具,确保构件水平起吊。

产品脱模过程未达到设计要求,易导致成品损坏或吊装埋件从混凝土中拔出,甚至造成安全事故。应严格要求操作人员按规定作业,同时在起吊前应确认模具螺栓全部拆卸、吊钩固定牢固,构件同条件试件抗压强度需大于设计要求15MPa方可起吊,必要时可通过木质撬杠卸载构件吸附力,确保构件起吊过程安全平稳。

1.2 SiO₂气凝胶样品的制备

具体制备步骤如下。

(1) 将正硅酸乙酯、乙醇、水、催化剂按一定比例称量溶于溶胶反应釜中,搅拌混合均匀,酸碱“一步法”需加热搅拌3h;碱催化“一步法”无需加热。

4 结束语

随着装配式建筑的发展,装配式建筑施工过程中的各种问题逐渐凸显。预制混凝土构件作为装配式建筑中的重要组成结构,对建筑工程质量及效率影响重大。通过总结北京市顺义区某项目在生产过程中遇到的问题,从深化设计、模具设计、生产施工等方面分析对比,改进生产工艺,为今后企业装配式技术发展提供参考。

参考文献

- [1] 预制混凝土构件质量控制标准: DB11/T 1312—2015[S].
- [2] 曹龙,李昂,舒文俊,等.浅析装配式预制楼板标准化设计[J].四川建筑,2021,41(S1): 112-113.
- [3] 张天,刘德建,景东亚,等.装配式混凝土构件生产工艺研究[J].建筑技术开发,2020,47(6): 98-99.

表 2 主要原材料中氟氯含量

原料名称	分子式	规格
正硅酸乙酯	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	99.0%
无水乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99.0%
盐酸	HCl	36%~38%
硝酸	HNO_3	65%
氨水	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25%~28%
二甲基二乙氧基硅烷	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$	99.0%
陶瓷纤维毡	—	13
去离子水	H_2O	—
液态 CO_2	CO_2	99.9%

序号	原料名称	氯离子含量	氟离子含量	备注
1	正硅酸乙酯	≤ 0.001 %	—	厂家自测
2	乙醇	≤ 0.0001 %	—	厂家自测
3	纯水	0.983~2.798 mg/L	0.048~0.127 mg/L	本公司自测
4	陶瓷纤维毡	0.0002 %	—	厂家委外检测
5	盐酸	36%~38 %	—	出厂技术指标
6	硝酸	≤ 0.0001 %	—	出厂技术指标
7	铵盐	≤ 0.0050 %	≥ 96.0 %	出厂技术指标
8	氨水	≤ 0.00005 %	—	出厂技术指标

2.1.2 结果分析

(1) 制备气凝胶的主要原料中正硅酸乙酯、乙醇、纤维基材中的氟氯含量均低于 0.001% 即 10ppm, 对产品中氟氯含量的影响不大。纯水的来源多样, 有的厂家为了降低成本可能使用自来水、井水、自制纯水等, 因此, 纯水可能成为气凝胶产品中引入氟氯离子的一大来源。

(2) 盐酸、氨水、铵盐都会引入氟氯离子, 因此, 催化剂是气凝胶产品中引入氟氯离子的另一大来源。

2.2 酸碱“二步法”制备气凝胶氟氯离子含量(盐酸

2.2.1 产品制备工艺

酸碱“二步法”工艺根据酸催化剂的不同，又分为多种配方。酸催化剂主要有 HF、HCl、HNO₃、H₂SO₄、CH₃COOH、C₂H₂O₄ 等。其中 HF 由于 F⁻ 半径较小，能够直接攻击硅原子核；H₂SO₄ 中的 SO₄²⁻ 容易产生白色絮状物。比较常用的主要有 HCl 和 HNO₃。其中 HCl 的效果最好，配方最稳定。

以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, 乙醇为溶剂, 盐酸、氨水等为催化剂, 疏水改性剂为六甲基二硅氮烷, 干燥方式采用超临界 CO_2 萃取干燥, 制备 SiO_2 气凝胶。因为配比中的水为试验室纯水机自制纯水, 氯离子含量小于 10 ppm。因此, 盐酸配方制备产品引入氟氯离子的主要来源为盐酸。

2.2.2 盐酸配方气凝胶氟氯检测 results 分析

采用酸碱“二步法”配方,以盐酸为酸催化剂,制备气凝胶颗粒,于2015年6月1日送国家建筑材料测试中心进行检测,测试结果见表3。

2 结果与讨论

2.1 气凝胶中可溶出氟氯离子来源分析

气凝胶的制备工艺有很多种，常见的有酸碱“二步法”工艺和碱催化“一步法”工艺两种。原材料主要包括正硅酸乙酯、乙醇、纯水、催化剂、纤维基材、改性剂等。其中主要原料基本相同，而催化剂差别较大。酸碱“二步法”工艺必然包含酸和碱两种催化剂，碱催化“一步法”不含酸催化剂，但是也会添加某种催化剂配合碱催化剂控制气凝胶的结构。

2.1.1 主要原料中氟氯含量

气凝胶主要原材料中氯离子、氟离子含量见表2。

表3 盐酸配方气凝胶颗粒检测结果

可溶出离子	标准要求	检测结果	判定结论
$\omega(\text{SiO}_3^{2-}) + \omega(\text{Na}^+)$	$\geq 0.90\%$	1.89%	—
$\omega(\text{Cl}^-) + \omega(\text{F}^-)$	$\leq 0.060\%$	0.0051%	合格

目前中国对绝热材料中可溶出氟氯离子含量有明确规定的标准为GB/T 17393—2008《覆盖奥氏不锈钢用绝热材料规范》^[3],其对绝热材料中可溶出氟氯离子含量的具体指标要求见表4。

表4 GB/T 17393—2008 中可溶出氟氯离子含量的要求

$\omega(\text{SiO}_3^{2-}) + \omega(\text{Na}^+) / \%$	$\omega(\text{Cl}^-) + \omega(\text{F}^-) / \%$
0.0050	≤ 0.0010
$0.0050 < \omega < 0.90$	$\leq 10^{(-1.192+0.655\lg x)}$
≥ 0.90	≤ 0.060

注: x 表示 SiO_3^{2-} 含量与 Na^+ 含量的总和,即 $\omega(\text{SiO}_3^{2-}) + \omega(\text{Na}^+)$ 的测定值;计算结果取两位有效数字。

由表3可以看出, $\omega(\text{SiO}_3^{2-}) + \omega(\text{Na}^+)$ 检测结果为1.89%,其中 Na^+ 含量0.41%, SiO_3^{2-} 含量1.48%。依据GB/T 17393—2008《覆盖奥氏不锈钢用绝热材料规范》, $\omega(\text{SiO}_3^{2-}) + \omega(\text{Na}^+)$ 含量属于第3个区间($\geq 0.90\%$),该区间内当 $\omega(\text{Cl}^-) + \omega(\text{F}^-) \leq 0.060\%$ 时即可判定产品为合格品。

公司所送样品 $\omega(\text{Cl}^-) + \omega(\text{F}^-)$ 实际检测结果为0.0051%,即51ppm,其中 Cl^- 含量0.0039%, F^- 含量0.0012%。因此,该批气凝胶产品满足GB/T 17393—2008《覆盖奥氏不锈钢用绝热材料规范》中对绝热材料中可溶出氟氯离子含量的要求,为合格品。

2.3 碱催化“一步法”制备气凝胶氟氯离子含量

2.3.1 产品制备工艺

碱催化“一步法”工艺不使用酸催化剂,以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源,乙醇为溶剂,氨水、铵盐为催化剂,干燥方式采用超临界 CO_2 萃取干燥,制备 SiO_2 气凝胶。“一步法”工艺的主要原材料为正硅酸乙酯、乙醇、纯水、氨水、铵盐和陶瓷纤维毡。因此,“一步法”配方中,引入氟氯离子的主要来源为纯水和铵盐。

2.3.2 “一步法”配方制备产品首次氟氯检测结果

2019年12月1日,通过对气凝胶分公司厂区进行样品抽取,并送“中冶建筑研究总院有限公司国家工业建构筑物质量安全监督检验中心”进行委外检测,样品为亲水型陶纤气凝胶毡,生产编号为20191129—

01,产品使用配方为碱催化“一步法”。检测结果: Cl^- 含量为42ppm,氯离子偏高。

2.3.3 降低纯水中氯离子含量

此次检测之后,鉴于 Cl^- 含量偏高,技术人员对原材料中氯离子含量进行了排查及工艺改进。由物资管理人员委托乙醇厂家对乙醇和纯水中氯离子含量进行测试,结果显示乙醇中氯离子含量低于1ppm,但是纯水中氯离子含量超过500ppm。

进一步排查发现,纯水中氯离子偏高是因为纯水制备过程中使用了 NaCl 作为离子交换树脂软化剂所致。因此,产品中偏高的氯离子主要来自自制纯水。

2020年3~4月,相关人员联系纯水机厂家,停止了 NaCl 的使用,并对纯水机进行了改造。排查过程中及改造后各类用水氟氯离子含量检测数据见表5。

表5 各类用水氟氯含量检测数据

编号	材料名称	试验时间	$\text{F}^- / (\text{mg/L})$	$\text{Cl}^- / (\text{mg/L})$	pH值
1	改造前(车间)	2019.12.15	—	$\geq 500\text{ppm}$	—
2	自来水	2020.5.7	1.551	142.021	6.78
3	蒸馏水	2020.4.29	0.127	2.798	6.36
4	改造后(桶)	2020.4.27	0.061	1.820	6.21
5	改造后(车间)	2020.4.29	0.048	0.983	5.19

由表5可以看出,制备纯水使用的自来水中氟氯含量分别为1.551, 142.021mg/L,设备改造后排除了 NaCl 引入大量 Cl^- 的影响因素,制备的纯水氟氯离子含量分别降低为0.048, 0.983mg/L,均低于10ppm,满足气凝胶产品的使用需求。

2.3.4 “一步法”配方制备产品第2次检测结果

纯水机改造完成之后,制备出一批 AFC 600—10Q 型号的气凝胶产品,于2020年5月12日送国家建筑材料测试中心进行检测,样品为陶纤气凝胶毡,生产编号为20200331—06,测试结果见表6。

表6 样品 20200331—06 检测结果

可溶出离子 / %	标准要求	检测结果	单项结论	检测依据
Na^+	—	0.0015	—	JC/T 618—2005 6.4
SiO_3^{2-}	—	0.910	—	JC/T 618—2005 6.3.1
F^-	—	0.0052	—	JC/T 618—2005 6.2
Cl^-	—	0.0024	—	JC/T 618—2005 6.1.1
$\text{Na}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$	≥ 0.90	0.9115	符合	GB/T 17393—2008 6.2
$\text{F}^- + \text{Cl}^-$	≤ 0.060	0.0076	符合	

由表6可以看出, $\omega(\text{SiO}_3^{2-}) + \omega(\text{Na}^+)$ 检测结果为0.9115%,其中 Na^+ 含量0.0015%, SiO_3^{2-} 含量0.91%。依据GB/T 17393—2008《覆盖奥氏不锈钢用绝

热材料规范》， $\omega(\text{SiO}_3^{2-}) + \omega(\text{Na}^+)$ 含量属于第 3 个区间 ($\geq 0.90\%$)，该区间内当 $\omega(\text{Cl}^-) + \omega(\text{F}^-) \leq 0.060\%$ 时，即可判定产品为合格品。

检测样品 $\omega(\text{Cl}^-) + \omega(\text{F}^-)$ 实际检测结果为 0.0076% ，即 76ppm ，其中 Cl^- 含量 0.0024% ， F^- 含量 0.0052% 。因此，该批气凝胶产品满足 GB/T 17393—2008《覆盖奥氏不锈钢用绝热材料规范》中对绝热材料中可溶出氟氯离子含量的要求，为合格品。

2.4 酸碱“二步法”制备气凝胶氟氯离子含量(硝酸)

2.4.1 产品制备工艺

制备工艺：以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源，乙醇为溶剂，硝酸、氨水等为催化剂，疏水改性剂为二甲基二乙氧基硅烷，干燥方式采用超临界 CO_2 萃取干燥，制备 SiO_2 气凝胶。

2.4.2 硝酸样品氟氯离子检测结果

2020 年 6 月 12 日，将车间中试生产的硝酸配方样品送国家建筑材料测试中心进行检测，样品为陶纤气凝胶毡，编号为 20200612-03，测试结果见表 7。

表 7 硝酸样品 20200612-03 检测结果

可溶出离子/%	标准要求	检测结果	单项结论	检测依据
Na ⁺	—	<0.0001	—	JC/T618—2005 6.4
SiO ₃ ²⁻	—	0.74	—	JC/T618—2005 6.3.1
F ⁻	—	0.0002	—	JC/T618—2005 6.2
Cl ⁻	—	0.0003	—	JC/T618—2005 6.1.1
Na ⁺ +SiO ₃ ²⁻	>0.0050~<0.90	0.74	符合	GB/T17393—2008 6.2
F ⁻ +Cl ⁻	≤10 ^(-1.192+0.655lgx) =0.053	0.0005	符合	
备注		“<”表示未检出		

由表 7 可以看出， $\omega(\text{SiO}_3^{2-}) + \omega(\text{Na}^+)$ 检测结果为 0.74% ，其中 Na^+ 未检出， SiO_3^{2-} 含量 0.74% 。依据 GB/T 17393—2008《覆盖奥氏不锈钢用绝热材料规范》， $\omega(\text{SiO}_3^{2-}) + \omega(\text{Na}^+)$ 含量属于第 2 个区间 ($\leq 10 \text{ } (-1.192 \sim 0.655 \lg x) = 0.053$)，该区间内当 $\omega(\text{Cl}^-) + \omega(\text{F}^-) \leq 0.053\%$ 时，即可判定产品为合格品。

公司所送样品 $\omega(\text{Cl}^-) + \omega(\text{F}^-)$ 实际检测结果为 0.0005% ，即 5ppm ，其中 Cl^- 含量 0.0003% ， F^- 含量 0.0002% 。

因此，中试生产的气凝胶产品满足 GB/T 17393—2008《覆盖奥氏不锈钢用绝热材料规范》中对绝热材料中可溶出氟氯离子含量的要求，为合格品。

2.5 3 种配方制备产品优缺点对比

将盐酸配方、“一步法”配方、硝酸配方分别制备的 3 种产品中氟氯含量检测结果综合对比如图 1 所示。

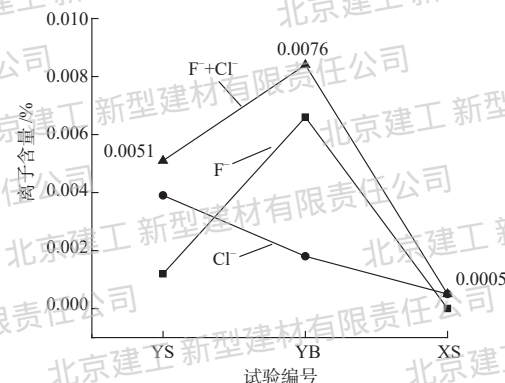


图 1 3 种配方制备产品氟氯含量检测结果对比

(1) 盐酸配方因为使用了含氯离子的原材料 (盐酸)，制备产品中氯离子含量最高，为 0.0039% 。同时，盐酸配方制备产品中也检测出 0.0012% 的氟离子，可能为盐酸中的杂质引入。

(2) “一步法”配方因为使用了含氟离子的原材料，制备产品中氟离子含量最高，为 0.0052% 。同时，产品中也检测出 0.0024% 的氯离子，为铵盐中的杂质引入。

(3) 硝酸配方制备产品中 $\text{F}^- < 0.0001\%$ ，未检出，为零； Cl^- 含量为 0.0005% ，即 5ppm ，满足客户最初提出的 Cl^- 含量 $\leq 10\text{ppm}$ 的要求。

(4) 3 种配方均能制备出可溶出氟氯离子含量满足 GB/T 17393—2008《覆盖奥氏不锈钢用绝热材料规范》要求的合格产品。但是硝酸配方制备产品氟氯含量最低，性能最好。

3 结论

(1) 采用的盐酸配方、“一步法”配方、硝酸配方均能制备出可溶出氟氯离子含量满足 GB/T 17393—2008《覆盖奥氏不锈钢用绝热材料规范》要求的合格产品。

(2) 硝酸配方制备的产品性能最好，其中 $\text{F}^- < 0.001\%$ ，未检出，为零； Cl^- 含量为 0.0005% ，即 5ppm ， $(\text{F}^- + \text{Cl}^-) \% \leq 10\text{ppm}$ 满足客户最初提出的要求。

参考文献

- [1] 赵铁军. 混凝土渗透性 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [2] 冯坚. 气凝胶高效隔热材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- [3] 覆盖奥氏不锈钢用绝热材料规范: GB/T 17393—2008[S].