

碳陶瓷集热材料制备及其性能

夏浩, 毕亚凡*, 李亮, 孙侃

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:以中药提取废渣为原料通过预炭化、混合施加酚醛树脂和真空烧结等工序制备太阳能集热材料, 通过 SEM 分析对比材料制备前后的微观结构, 并以正交试验为基础, 分析升温速率、预炭化温度、炭化温度、施胶量和保温时间等 5 个影响因素对材料炭化率及吸光率的影响, 结果表明该材料最佳制备工艺条件为: 升温速率 3 °C/min、预炭化温度 350 °C、炭化温度 850 °C、施胶量 50%、保温时间 150 min, 在最佳条件下制备的集热材料有良好的吸光性能, 吸光率可达 87.2%, 可用作光热转换材料。

关键词:太阳能; 碳陶瓷; 吸光率

中图分类号: TB34

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.05.012

0 引言

太阳每年辐射到地球陆地的能量大约 8.5×10^{10} MW, 相当于 1.7×10^{18} t 标准煤, 这个数量远大于人类目前消耗的能量的总和。随着常规能源的日渐减少和环境的日益恶化, 清洁、可再生的太阳能的开发利用成为国际研究的热点。政府和金融机构投入的增加以及政策偏向, 近年来国内外太阳能的开发利用取得了较大的进展, 并呈上涨趋势, 太阳能以热能、电能直接或间接应用到生产、生活中。由于太阳能能流密度低、有间歇性, 其利用在收集、转换方面有较大的难度, 为解决这些难题, 国内外研究人员研究开发出各种光-热、光-电材料及配套系统^[1-5], 在光-热转化材料方面主要是吸热涂层、相变储热材料、热电材料等, 但受到经济方面的制约, 大部分仍处于实验室研究阶段^[6-7]。集热材料是利用材料本身的物理性质吸收太阳光引起材料内分子的振动, 形成热能, 材料的吸光率是决定性因素之一。笔者针对太阳能光-热转换利用制备了一种新型太阳能集热材料, 该碳陶瓷集热材料具有良好的光热转换能力、耐高温、耐磨、耐化学腐蚀、导热性能良好、热膨胀系数低等优良性质。

1 试验部分

1.1 碳陶瓷材料的制备

将中药提取残渣(本文简称 RTCD)经预炭化

后与酚醛树脂以一定的质量比混合, 加入适量无水乙醇经超声波振荡混合均匀, 并将该样品在 50 °C 下干燥 1 天后研磨、筛分得粉状混合物。将粉状样品置入真空电阻炉中, 在 800 ~ 1 300 °C 真空烧结 2 ~ 4 h, 升温速度 < 10 °C/min, 得团聚多孔块状碳陶瓷, 破碎后制成碳陶瓷粉状颗粒样品。

将上述制得的样品破碎磨碎至一定粒度, 在负压为 0.8 MPa 的条件下用一定浓度的酚醛树脂无水乙醇溶液进行浸渍, 干燥后磨碎在 0.1 MPa 下压制成型, 再真空高温烧结得碳陶瓷型材。

1.2 扫描电镜(SEM)分析

将制得的自然团聚的碳陶瓷破碎, 取一定量的粉状碳陶瓷的微观结构进行表征, 对微压成型的多孔碳陶瓷取其断面的微观结构进行观察, 测试仪器为日本电子株式会社产的扫描电子显微镜(SEM), 型号为 JSM-5510LV。

1.3 吸光率测定

材料吸光率的测定采用 TRM-FX2 型材料光学测试仪, 测定结果以该仪器配套黑体材料为参照。

2 结果与分析

2.1 SEM 分析

2.1.1 残渣预炭化前后的 SEM 分析 中药提取残渣是中药材根茎经发酵、高温酸解和溶剂提取有效成分后的残渣, 其中木质素含量达 51% 以上, 其余为纤维素和少量灰分, 是制备碳陶瓷材料

收稿日期: 2012-03-30

基金项目: 2007 年湖北省环保专项基金。

作者简介: 夏浩(1987-), 男, 湖北孝感人, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制工程与化工清洁生产。

指导老师: 毕亚凡, 男, 教授。研究方向: 清洁生产技术。* 通信联系人

的极佳原料. 图 1、图 2 为是中药提取残渣在预碳化前后的 SEM 照片.

从图 1 可以清晰的看见中药提取残渣的植物细胞壁管状结构.

从图 2 可以发现中药提取残渣碳化后形成的多层片状中药提取残渣木质碳颗粒.

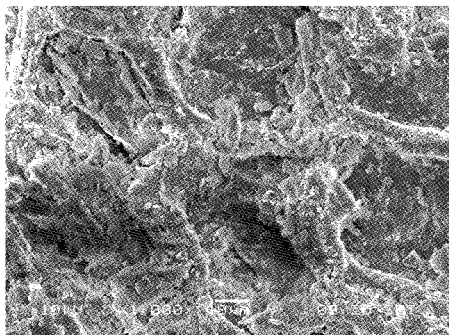


图 1 预碳化前中药提取残渣的 SEM 表征

Fig. 1 SEM of RTCD before pre-carbonization

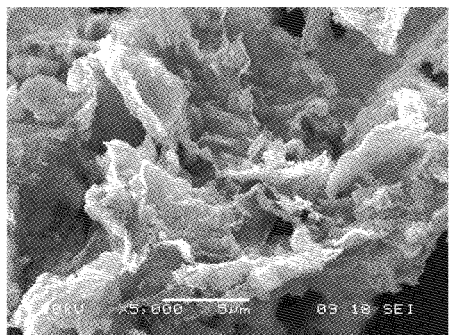
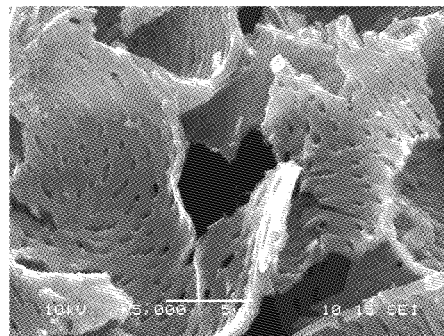


图 2 预碳化后中药提取残渣的 SEM 表征

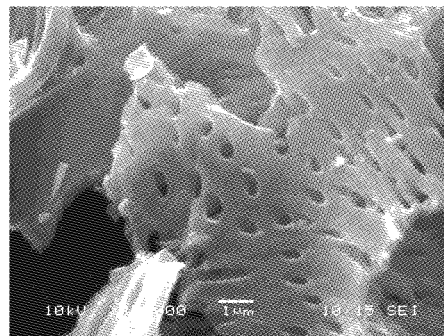
Fig. 2 SEM of RTCD after pre-carbonization

2.1.2 碳陶瓷粉体材料的 SEM 分析 预碳化后中药提取残渣与酚醛树脂混合经处理 $800 \sim 1\,300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空烧结成碳陶瓷, 并将该自然团聚成型的多孔材料破碎成粉状颗粒, 经扫描电子显微镜观察, 结果见图 3.

由图 3[(a)、(b)图分别为 5 000 倍、10 000 倍下 SEM 图片]可以看出, 在碳陶瓷粉体颗粒与中药提取残渣预碳化后的取向大致相同, 都具有片状结构, 这是因为酚醛树脂在熔化状态下具有较强的渗透作用, 加上预碳化中药提取残渣仍部分保留木质天然的管胞层状结构, 使得树脂分子也是通过这些微管状和片层进行渗透的, 在超声波的作用下快速形成均匀体. 但是, 在热解和碳化烧结过程中逐步形成碳与玻璃碳网状体, 由于体积收缩率的差异以及预碳化木质残渣的片状前驱体的晶核作用, 在高温碳化(玻璃化)阶段发生重构, 并逐渐形成均匀的多孔片状结构, 其孔径大约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 改变原有结构, 其形成机理需进一步研究.



(a) 5 000 倍



(b) 10 000 倍

图 3 碳陶瓷粉体 SEM 表征

Fig. 3 SEM of powder of carbon-ceramic

2.1.3 碳陶瓷产品 II 的 SEM 分析 碳陶瓷粉状颗粒再次添加少量的酚醛树脂, 经压制成型再真空高温烧结得碳陶瓷型材. 断面微观结构见图 4.

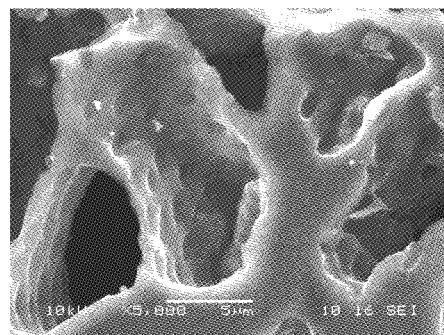


图 4 碳陶瓷型材样品断面 SEM 表征

Fig. 4 SEM of section of carbon-ceramic

从图 4 可以看出, 碳陶瓷型材样品属于多孔碳素材料, 由于压制过程使用的压力不大, 空隙率仍较高, 并且保留了粉状颗粒的片状多孔特性, 因此, 构成了立体网状结构碳材料, 该结构有利吸收太阳能电磁波.

2.2 影响因素分析

根据试验结果, 各因素对材料的碳得率和吸光率的影响趋势如图 5 - 图 9.

随着升温速率的增加, 原料反应时间减少, 反应不够充分, 孔隙结构成型较差, 因此, 随着升温速率的增加, 碳得率增加, 但吸光率先增后减.

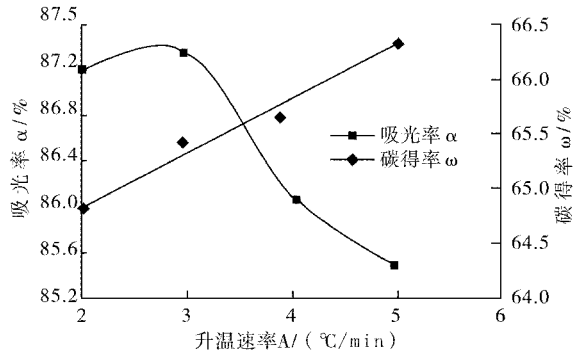


图5 升温速率对碳陶瓷碳得率和吸光率的影响

Fig. 5 Impact of temperature raising rate on the carbon yield and absorptivity of carbon-ceramic

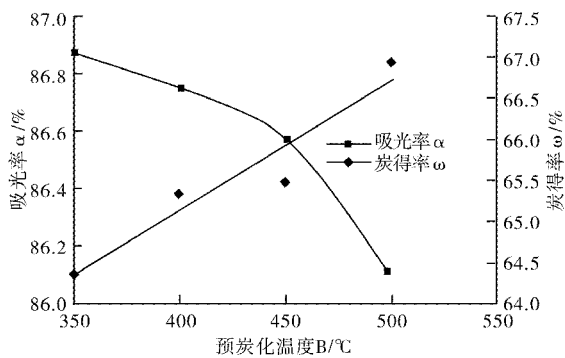


图6 预炭化温度对碳陶瓷碳得率和吸光率的影响

Fig. 6 Impact of pre-carbonization temperature on the carbon yield and absorptivity of carbon-ceramic

预炭化温度越高,原料预处理的反应越激烈,挥发份等去除的越多,再进行炭化后,由于在高温段反应的时间更长,孔隙结构遭到破坏,但可去除挥发份减少,因此,预炭化温度越高碳得率越高,但吸光率越低^[4]。

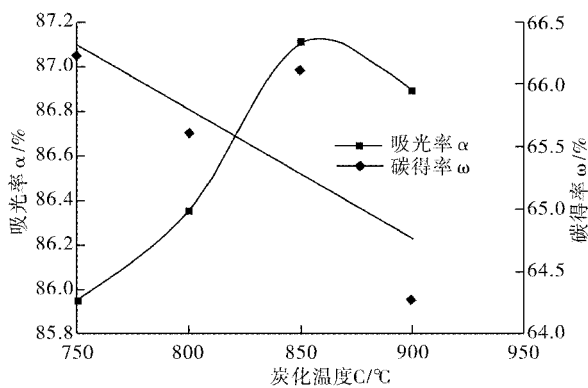


图7 炭化温度对碳陶瓷碳得率和吸光率的影响

Fig. 7 Impact of carbonization temperature on the carbon yield and absorptivity of carbon-ceramic

炭化温度越高,孔隙遭到破坏几率越大,当温度高到一定程度后,材料中在高温下裂解的组分开始裂解,碳得率下降,因此,随着炭化温度的增加,吸光率下降,而碳得率先增后减。

随着施胶量的增加,材料孔隙成型将越困难,

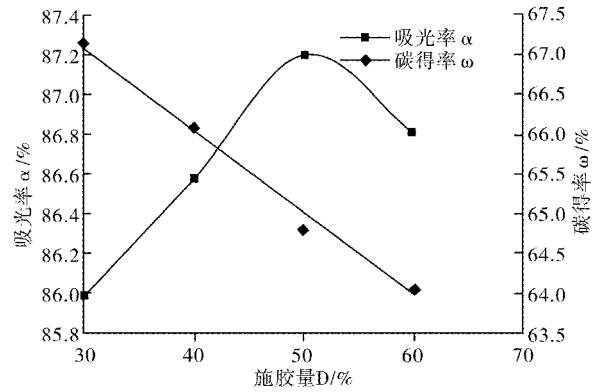


图8 施胶量对碳陶瓷碳得率和吸光率的影响

Fig. 8 Impact of resin content on the carbon yield and absorptivity of carbon-ceramic

且更不规律,吸光率下降,但在同样重量的试样下,施胶量的增加树脂带入的挥发份增加,使碳得率先增后减,然后趋向同重量下树脂的碳得率。

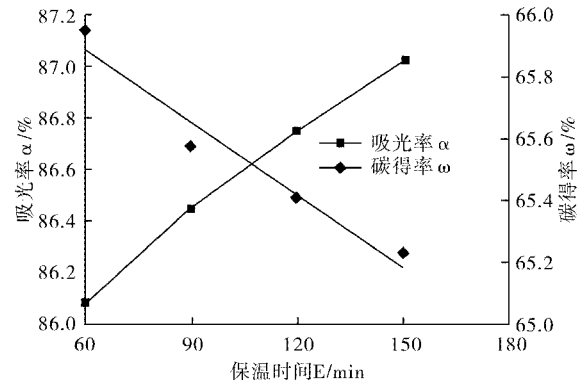


图9 保温时间对碳陶瓷碳得率和吸光率的影响

Fig. 9 Impact of holding time on the carbon yield and absorptivity of carbon-ceramic

保温时间的增长使得材料在高温段的反应时间增长,材料孔隙结构遭到破坏,吸光率下降,但保温时间的增长也保证了材料在预炭化温度的反应时间增长,使得材料碳得率增加。

2.3 正交试验分析

在碳陶瓷制备过程中,主要的影响因素有升温速率(A)、预炭化温度(B)、炭化温度(C)、施胶量(D)以及保温时间(E),每组因素设4个水平,设计L16(4⁵)正交试验。

从正交试验结果知,材料的碳得率在63.2%~68.6%之间,吸光率在0.827~0.876之间,上述5个因素的碳得率和吸光率极差值分别为1.55、2.6、1.4、3.075、0.725和2.35、0.775、1.15、1.725、0.95,碳得率与吸光率的影响因素主次是不同的,由于吸光率为本材料的主要指标,故影响因素主次为:A>D>C>E>B。

根据试验结果和数据分析综合考虑碳得率和吸光率得出最佳工艺条件为:升温速率3 °C/min、

预碳化温度 350 ℃、碳化温度 850 ℃、施胶量 50%、保温时间 150 min.

3 结 语

a. 经过预碳化后的中药提取残渣与一定量的酚醛树脂均匀混合后,经真空高温烧结可制备碳陶瓷粉状颗粒材料. 扫描电子显微镜显示其微观结构是片状均匀多孔特征,与原中药提取残渣预碳化前后的微观结构明显不同.

b. 由碳陶瓷粉状颗粒经再添加一定量的酚醛树脂压制成型,经真空烧结制备的碳陶瓷型材,其断面扫描电子显微镜显示微观结构仍具有立体空间网状多孔结构,有利于太阳能电磁波的吸收.

c. 太阳能碳陶瓷集热材料主要表征因子吸光率受影响因素影响的主次为:升温速率 > 施胶量 > 碳化温度 > 保温时间 > 预碳化温度.

d. 根据试验结果和数据分析,综合考虑材料碳得率和吸光率,得出最佳工艺条件为:升温速率 3 ℃/min、预碳化温度 350 ℃、碳化温度 850 ℃、施胶量 5:5、保温时间 150 min.

e. 在最佳条件下,以中药废渣为原料制备碳陶瓷可作为太阳能集热材料吸光率可达 87.2%,具有明显的开发利用价值.^[5].

参考文献:

- [1] 时璟丽. 可再生能源产业(太阳能利用)发展概览[J]. 阳光能源,2009(1):34-37.
- [2] 陈德明,徐刚. 太阳能热利用技术概况[J]. 物理,2007(11):840-847.
- [3] Eric Martinot. Renewables 2005 global status report [M]. Washington, DC:DIANE Publishing, 2010.
- [4] 陶毓博. 木质材料-酚醛树脂烧结制造网络形态木陶瓷的研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2006.
- [5] 魏海波,张君薇. 真空镀膜平板太阳能集热器的应用前景[J]. 真空,2010,47(4):34.
- [6] 冯瑞华,马廷灿,万勇,等. 太阳能材料国际发展态势分析[J]. 科学观察,2008(6):11-25.
- [7] 欧阳德来,左孝青,潘小亮,等. 太阳能集热材料的光热特性研究[J]. 昆明理工大学学报,2005,30(1):18-21.

Preparation and properties of heat-collection of carbon-ceramic

XIA Hao, BI Yan-fan, LI Liang, SUN Kan

(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The residue of extracted traditional Chinese drugs was used to prepare material for solar energy collecting by pre-carbonizing, adding resin and carbonizing. We compared microstructure of material before and after preparation by SEM, and explored the influences of temperature raising rate, pre-carbonization temperature, carbonization temperature, resin content, holding time on carbon yield and absorptivity of the material based on orthogonal experiment. The results show that the optimal preparation conditions are resin of 50%, pre-carbonizing temperature of 350 ℃, carbonizing temperature of 850 ℃ at the rate of 3 ℃/min and holding for 150min. The prepared material has good absorbance property and its absorptivity is up to 87.2%, so it can be used as photothermal conversion material.

Key words: solar energy; carbon-ceramic; absorptivity

本文编辑:龚晓宁