

废旧复合绝缘子硅橡胶伞裙定值热解制备 纳米二氧化硅的方法

王雪儿¹, 成 立¹, 廖瑞金¹, 张思达¹, 王婷婷²

(1. 重庆大学输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 重庆 400030;
2. 南方电网科学研究院有限责任公司, 广州 510080)

摘 要: 由于优异的耐污特性, 复合绝缘子在我国电网中应用广泛, 但是随着复合绝缘子使用年限的增长, 退役复合绝缘子中包含的大量难以自然降解的硅橡胶材料将对环境造成极大的压力。为此基于定值热解法, 提出了一种绿色回收废旧复合绝缘子得到高经济价值产物的方法。首先收集了运行 20 a 后自然退役的复合绝缘子伞裙材料, 详细研究了硅橡胶材料的热解过程以及固体、气体副产物, 初步验证了方法的可行性。然后对比了不同加热温度以及不同保温时间的产物理化特性, 并基于超微颗粒生长模型, 得到了最优的热解工艺参数。最后对所得纳米粒子进行了纯度、粒径分析, 并与商用白炭黑进行了对比。研究表明: 定值热解法可以绿色分解废旧硅橡胶材料, 在 700 °C、恒温 120 min 的情况下, 所得纳米二氧化硅中心粒径为 160 nm, 纯度超过 97%, 且微粒尺寸均匀, 外形光滑, 性能超过商业白炭黑。

关键词: 复合绝缘子; 硅橡胶; 热解回收; 纳米 SiO₂; 退役

Recovery and Preparation of Nano-silica by Pyrolysis From Waste Silicone Rubber Sheath of Composite Insulators

WANG Xueer¹, CHENG Li¹, LIAO Ruijin¹, ZHANG Sida¹, WANG Tingting²

(1. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 2. Electric Power Research Institute of China Southern Power Grid, Guangzhou 510080, China)

Abstract: Due to its excellent pollution resistance, composite insulators are widely used in China's power grid. However, with the growth of the service life of composite insulators, a huge number of silicon rubber materials which are difficult to degrade naturally from decommissioned composite insulators will bring great pressure on the environment. In this paper, based on the method of pyrolysis, a green method of recycling waste composite insulators to obtain high economic value products is proposed. Firstly, the composite insulator silicon rubber materials, which were naturally decommissioned after 20 years of operation were collected. The pyrolysis process of the silicone rubber material and the products of the solid and gas were studied in detail, which preliminarily verified the feasibility of the method. Then the physicochemical properties of products at different heating temperatures and soaking time were compared, and the optimal parameters of the pyrolysis process were obtained based on the growth model of ultrafine particles. Finally, the purity and particle size of the nanoparticles were analyzed and compared with commercial silica. The research results show that the waste silicone rubber materials can be greenly decomposed by pyrolysis. Under the condition of 700 °C for 120min, the central particle size of nano-silica is 160 nm, the purity is more than 97%, the particle size is uniform, the shape is smooth, and the performance is better than commercial silica.

Key words: composite insulator; silicone rubber; pyrolysis recycling; nano-silica; retirement

0 引言

复合绝缘子因其具有优异的耐污闪性能而被

大量应用于电力系统中。复合绝缘子由玻璃纤维环氧树脂(fiber reinforce plastic, FRP)引拔棒、硅橡胶(silicone rubber, SIR)和碳素钢金具 3 部分组成, 其中高经济价值的金具和老化相对较轻的 FRP 材料回收较易^[1-4]。而硅橡胶由于直接暴露在大气环境中, 在紫外、电场、水分、氧气、温度等因素共同

基金资助项目: 国家自然科学基金(51707020)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (51707020).

作用下老化严重,目前缺乏一种安全、绿色的回收利用方法。同时硅橡胶材料具有极高的化学稳定性,固化后形成的交联网络结构,极难在自然环境下自行分解,对生态环境造成威胁^[5-6]。统计结果表明,2006年1月至2010年12月,复合绝缘子退役支数达到13万支,硅橡胶废料超过70 000万吨,绝缘子生产过程中也会产生大量的硅橡胶废料,每年超过2 000 t。此外,截止目前,有超过400万支绝缘子运行10年以上,进入寿命中后期,同时随着直流输电工程的推进,未来还将有大量绝缘子陆续投入运行与退役,如何处理数量庞大的废旧绝缘子硅橡胶将成为若干年后不可避免的难题。

目前对于废旧橡胶材料的回收主要针对轮胎、橡胶管或其他橡胶制品(传送带、密封垫、填料等),主要有化学解聚和物理粉碎两种方法^[7-9]。化学解聚法中的酸催化裂解方法最为成熟,但该方法中产生的腐蚀性、易燃副产物将造成资源浪费,并易引发安全事故。而物理粉碎法是将废旧橡胶在超低温或常温下脆化再进行机械粉碎,但由于硅橡胶材料的交联结构,其耐低温特性和抗撕裂特性极佳,温度升至常温后仍能回弹,而且所制成的胶粉粒度较粗,无较高的经济价值,仅能作为跑道填充料或用于水泥焙烧。由于橡胶材料的配方差异较大,我们难以直接利用现有的针对轮胎等材料的回收方法对复合绝缘子所用硅橡胶材料进行回收。因此有必要研究一种可以绿色回收复合绝缘子废料得到高经济价值产物的方法。

考虑到复合绝缘子中硅橡胶配方的差异(不含氯元素)^[10-11],热解硅橡胶不会产生强致癌的二噁英。此外,邱文莲利用硅橡胶燃烧产生的白烟通过烟气沉积法于玻璃表面制备了超疏水涂层^[12],因此本文尝试使用定值热解法,对废旧复合绝缘子伞裙进行回收降解,以制备具有高经济价值的纳米SiO₂(粒径为200 nm的市场价格为90万元/t,且粒径越小价值越高)。本文首先分析了废旧硅橡胶伞裙热解时生成的气体,确定其成分并评估其毒性,同时研究了废旧硅橡胶伞裙的热解机理,详细讨论了硅橡胶各失重阶段的副产物生成情况;然后基于热解机理,探究了加热条件对纳米SiO₂粒径的影响,并建立了硅橡胶热解生成超微二氧化硅颗粒的模型,研究了加热温度和恒温时间对纳米SiO₂粒径的影响;接着分析了不同加热条件下纳米SiO₂的微观形貌和粒度分布及含量(质量分数),综合考虑粒

径尺寸及能耗,最终提出了最优的热解工艺参数。结果表明,定值热解法可以回收废旧硅橡胶制备得到高经济价值的纳米二氧化硅,无毒害气体排放,具有广泛的应用前景。

1 试验与测试方法

目前对于废旧硅橡胶的热解机制尚较少见于报道,为更深入地研究废旧硅橡胶的热解机制,分析其与全新硅橡胶热解的异同点,我们对废旧硅橡胶进行了全面的TGA-GC-MS试验,并以此为基础,对热解机制进行了讨论。

1.1 试验原料

文中以运行20年后自然退役的复合绝缘子硅橡胶伞裙为原料制备纳米二氧化硅材料。从图1中可以看到,废旧复合绝缘子已出现明显的伞裙发白、变硬现象,不再适合继续挂网运行,老化非常严重。

1.2 纳米二氧化硅的制备方法

从实际应用的角度出发,在对废旧硅橡胶伞裙进行降解时,未对表面与内层进行区别处理,而是对伞裙整体进行处理。为制备高品质的纳米二氧化硅粒子,对废旧的硅橡胶伞裙进行预处理—定值热解—研磨分散3个步骤的处理,具体制备流程如下。

预处理:

1) 将废旧复合绝缘子的硅橡胶伞裙经整体剥离、打薄切割,得到硅橡胶颗粒待用。

2) 将切割得到的硅橡胶颗粒和足量无水乙醇置于烧瓶中,加热至40~70℃,磁力搅拌20~40 min,设置转速为450 r/min,过滤去除滤液,得到一次洗涤的硅橡胶颗粒,重复洗涤多次,得到洁净的硅橡胶颗粒。

3) 将洁净的硅橡胶颗粒置于鼓风干燥箱中以50~80℃干燥0.5~2 h后待用。

定值热解:

4) 将洁净的硅橡胶颗粒置于热解装置(见图2)中进行烧制,设定马弗炉(MICRO-X, MXX1200-30)



图1 伞裙的老化现象

Fig.1 Aging phenomenon of the sheathes

的升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 上升至最高煅烧温度 (600、700、800 或 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$) 后分别保温 30、60、120 或 240 min。热解过程中, 反应腔体内部气体受热膨胀逸出排气孔, 充满收集腔体 1 后再从排气口排出, 纳米 SiO_2 也随着气流逸出, 到达收集腔体 2 底部, 并吸附于灰色腔体内壁。

研磨分散:

5) 反应结束后待马弗炉自然冷却从灰色腔体内收集得到白色粉末即二氧化硅, 加入足量酒精置于行星球磨仪中湿法研磨 24 h 后烘干, 装入铝盖玻璃瓶中, 得到纳米二氧化硅。纳米 SiO_2 制备方法总流程如图 3 所示。

1.3 主要仪器和分析方法

为探究废旧硅橡胶热解规律和纳米二氧化硅的生成机理, 在空气氛围中对伞裙硅橡胶进行热分析, 采用热重分析仪(thermo gravimetric analyzer, TGA, TA, Q50)以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率对样品加热到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 表征伞裙硅橡胶的失重曲线; 采用气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS, US, Agilent, 检测精度为 0.01×10^{-6}) 测试气相产物的成分, 并采用热重-质谱联用仪(thermo gravimetric- mass spectrometer, TG-MS)分析气体的生成过程及原因。

为对固体产物进行物理和化学性质分析, 采用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250Xi)和红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, Nicolet iS5)分别研究其元素和官能团; 同时采用激光粒度仪(laser particle size analyzer, LPSA, Mastersizer 2000)进行

粒径和粒度分布检测, 并采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, JEOL JSM-7800F, Japan)进行形貌观察。

2 废旧硅橡胶的热解机理研究

为确定废旧硅橡胶热分解过程中逸出的气体产物成分并评估其毒害性, 使用 GC-MC 对气相产物进行分析, 检测结果如图 4 所示。

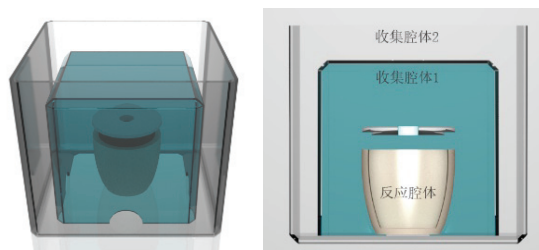


图 2 热解装置

Fig.2 Pyrolysis device

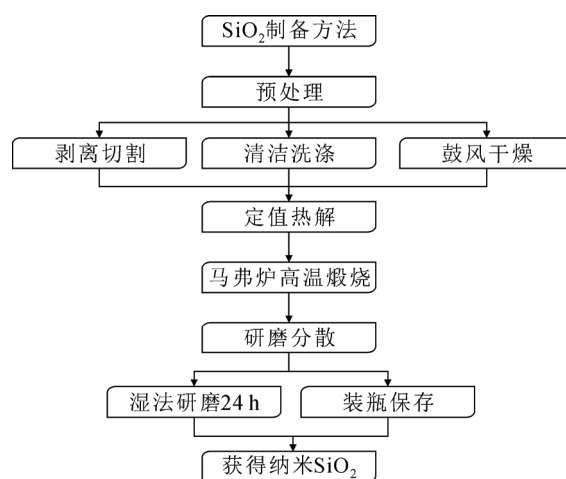


图 3 纳米 SiO_2 制备方法总流程

Fig.3 General process of preparation for nano silica

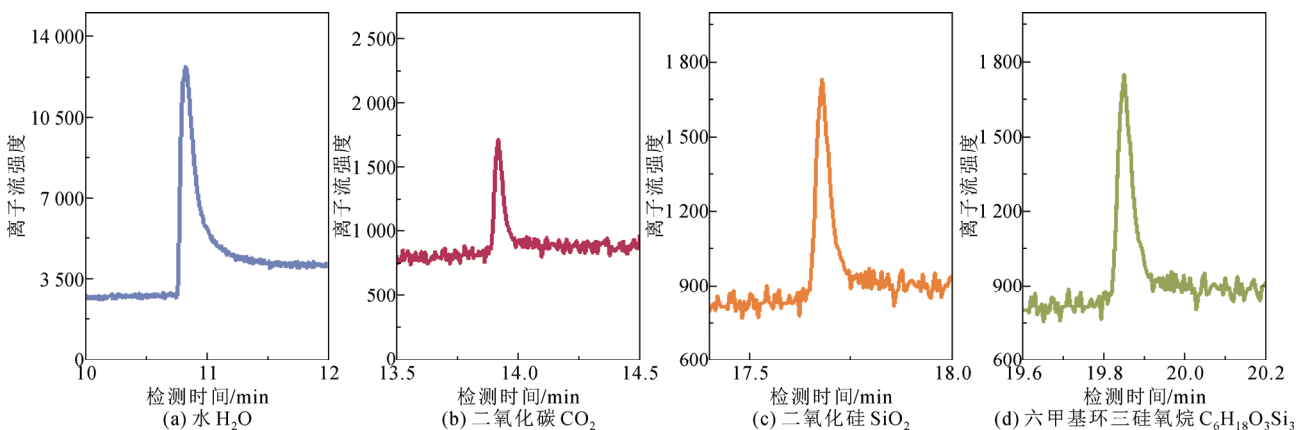


图 4 气相产物的 GC-MS 检测结果

Fig.4 GC-MS detection results of gas phase products

根据气相产物的检测结果(见图4)显示,定值热解复合绝缘子硅橡胶伞裙时生成的气体主要包括水、常见燃烧产物二氧化碳和六甲基环三硅氧烷(Hexamethylcyclotrisiloxane, 缩写为: HMCTS, 分子式 $C_6H_{18}O_3Si_3$)。其中, HMCTS(沸点 $134\text{ }^\circ\text{C}$)为低毒的中间产物,这是由于 TG 设置的反应时间极短,仪器实时排出气体,故能够检测到少量 HMCTS(可通过酯类物质吸收^[13-14]),但 HMCTS 其极易在高温下被氧化为二氧化硅,因此在后文的定值热解过程中设计了加热与恒温两个阶段,促使 HMCTS 氧化以提高 SiO_2 产量并除去 HMCTS。与此同时,产物还包含细小的二氧化硅(沸点 $2\ 230\text{ }^\circ\text{C}$)微粒,无毒害,在实际应用中可以通过沉降或其它除尘装置^[15-16]对尾气进一步处理。

热解废旧硅橡胶伞裙产生的气体经过简单的吸收和除尘处理就可环保排放,因此可采用定值热解的方法对废旧硅橡胶伞裙进行回收。

为制定纳米二氧化硅的最佳制备工艺,以获得热分解的关键参数,本文利用 TG-MS 探究废旧硅橡胶伞裙的热分解过程,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温上升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。废旧硅橡胶的主要成分是聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS, 通过 TG 测定两阶段失重结果为 14.64%和 34.55%,计算可得质量分数为 36.86%)^[9]、阻燃剂氢氧化铝(aluminum hydroxide, ATH, 质量分数 42.29%)和补强剂气相白炭黑(质量分数 11.76%),如图 5 热失重曲线所示,可观察到废旧硅橡胶伞裙在热氧化环境中存在两个失重阶段,第 1 阶段: $250\sim 370\text{ }^\circ\text{C}$,第 2 阶段: $370\sim 660\text{ }^\circ\text{C}$,热解过程实质上归结为各组分的氧化性热解过程,即 ATH 和 PDMS 的分别热解。

2.1 氢氧化铝的热解机理分析

现有学者研究了全新硅橡胶样品的热解过程,并从工程角度出发,将硅橡胶失重分为 2 个阶段,其中第 1 阶段为氢氧化铝的热解^[17-19],但微纳级氢氧化铝材料在脱水上将分 2 阶段进行^[20-21],其中脱水温度与粒度关系明显。因此本文对废旧硅橡胶材料进行了 TG-MS 试验,结果如图 5 所示。

图 5 中实验结果显示,水存在 3 个析出峰,分别位于 $250\sim 365\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $450\sim 470\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $475\sim 660\text{ }^\circ\text{C}$,分别位于两个失重阶段,其中仅第 3 个析出峰伴随着二氧化碳生成,这意味着第 3 个析出峰对应着甲基的氧化,即 PDMS 的热解(2.2 节中详细说明)。ATH 的热解在伞裙的第 1 失重阶段与第 2 失重阶段

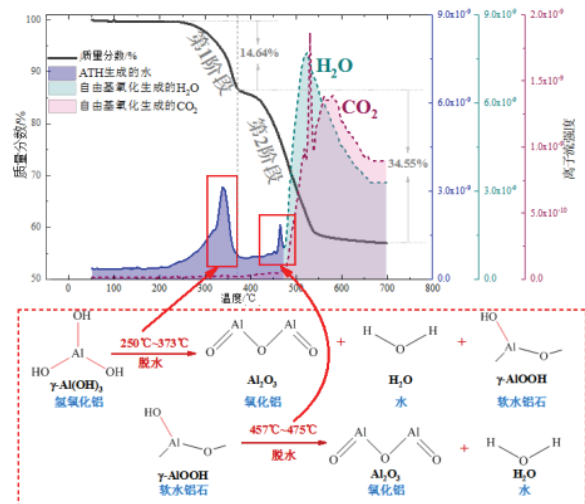
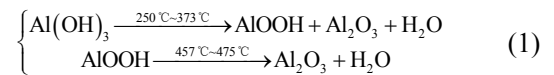


图 5 氢氧化铝的热解机理

Fig.5 Pyrolysis mechanism of aluminum hydroxide

同时存在,其中,第 1 阶段失重中水的第 1 个析出峰出现($340\text{ }^\circ\text{C}$),与现有结果一致^[10],为 ATH 的水解;但特别的是,第 2 失重阶段中还发现细小的水的第 2 个析出峰($465\text{ }^\circ\text{C}$),该现象也与微纳 ATH(中心粒径 $1\ \mu\text{m}$)颗粒的热解一致^[20],因此硅橡胶中,ATH 在第 2 失重阶段也存在较微量的水解,总反应如下所示



氢氧化铝在第 1 失重阶段中,首先分解为氧化铝、水和软水铝石,而软水铝石在第 2 失重阶段将进一步分解为水和氧化铝。因此在需准确计算硅橡胶配方时,不应忽略 ATH 二次水解的影响。

2.2 聚二甲基硅氧烷的热解机理

废旧硅橡胶伞裙热解的第 2 段失重是由聚二甲基硅氧烷热解引起,本文对这一热解过程进行了更深入的研究。结果显示解聚可分为两步:主链的解聚合和端部自由基的热氧化。

首先是主链的解聚合。TG-MS 测试结果如图 6 所示,在温度段 $400\sim 495\text{ }^\circ\text{C}$ 内,明显出现 HMCTS 的析出峰;而在 $390\text{ }^\circ\text{C}$ 时,二氧化硅明显比 HMCTS 优先出现,且持续生成,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时仍能检测到部分 SiO_2 。

这是由于伞裙制作时添加了白炭黑($2.18\ \mu\text{m}$)作为补强剂,因此在 $390\text{ }^\circ\text{C}$ 时,添加的白炭黑优先自然逸出(这也由制备所得的 SiO_2 粒径分析图表明,其粒径分布存在两个峰值,分别为 155 nm 和 $2.269\ \mu\text{m}$)。随后温度继续升高至 $400\text{ }^\circ\text{C}$,聚二甲基硅氧

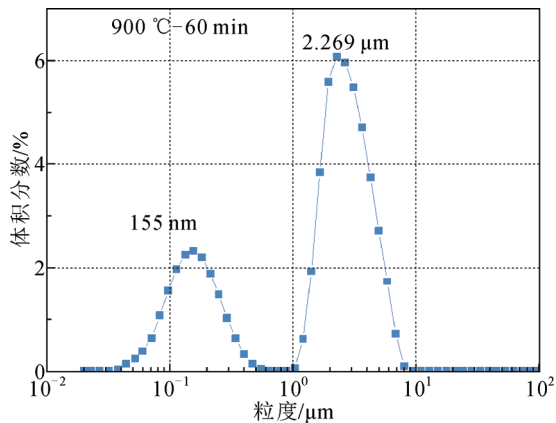


图9 900 °C恒温 60 min 下获得纳米 SiO₂ 的粒径分布
Fig.9 Particle size distribution of nano-SiO₂ obtained at 900 °C for 60 min

此热解方法进行回收再利用。

为深入探究加热条件对纳米 SiO₂ 粒径的影响和作用机理,固定升温速率为 10 °C/min,分别改变废旧硅橡胶伞裙的最高加热温度和恒温时间,对不同热解条件下的纳米 SiO₂ 的粒径进行比较。

3.1 最高加热温度对纳米 SiO₂ 粒径的影响

首先比较了不同最高热解温度下制备获得的纳米二氧化硅粒径,保持最高热解温度的恒温时间设定为一固定值,升温速率统一设定为 10 °C/min,改变最高热解温度为 600 °C /700 °C /800 °C /900 °C,对各温度下的颗粒形貌进行比较。

恒温时间设定为 60 min 时,部分样品的 SEM 扫描结果如图 10 所示,由于微粒极小,微粒间会出现正常的团聚现象。并且明显观察到,纳米 SiO₂ 样品的微粒均匀且十分饱满,呈现出较为标准的球型,相对于现有的商用白炭黑(见图 11)来说,制备的纳米二氧化硅的粒度分布是几乎一致的,同时更加均匀,形状更加规则,因此对其进行后续的改性和使用时效果会更好。随着热解温度的提高,产生的 SiO₂ 的微粒尺寸明显变小,可见温度对 SiO₂ 的粒径影响较大。为进一步探究温度对粒径的影响,对样品的粒度分布进行测量。

恒温时间设定为 30 min 时,测量的粒径分布如图 12 所示,结果表明,随着最高热解温度的提高,二氧化硅的粒径在减小,由 540.08 nm 快速减小至 206.15 nm;同时,随着温度的上升,粒径的减小速率也在增加,在 600 °C 和 700 °C 的粒径差别不大,而达到 800 °C 和 900 °C 后粒径迅速减小。这主要是因为,600 °C 和 700 °C 下前驱体的生成速率较低,

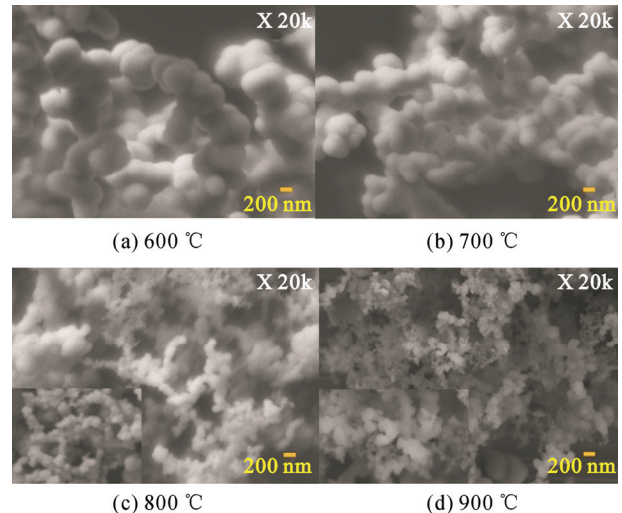


图 10 不同热解温度下所产生纳米 SiO₂ 的扫描电镜图像 (恒温时间均为 60 min)

Fig.10 SEM images of nano-SiO₂ generated at different pyrolysis temperatures (all for 60 min)

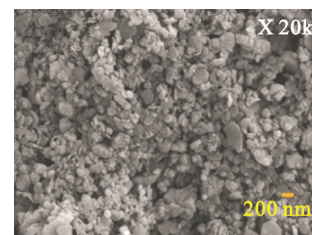


图 11 商用白炭黑的微观形貌(20 000 倍)

Fig.11 Micromorphology of commercial silica (20 000 times)

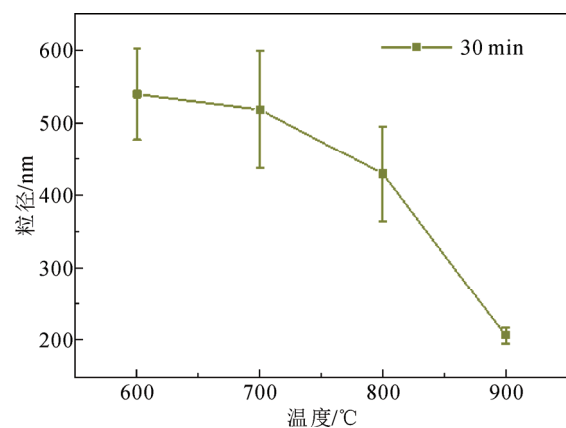


图 12 恒温 30 min 下温度对 SiO₂ 粒径分布的影响

Fig.12 Influence of temperature on SiO₂ particle size distribution at constant temperature for 30 min

对应浓度较低,成核速率缓慢,粒子的数目和浓度也缓慢在增加,此时粒子核的生长速率显著高于成核速率,因此其粒径较大;而温度上升至 800 °C 时,前驱体的生成速率显著提高,其浓度也提高,成核

速率明显变快, 此时粒子核的成核速率明显高于其生长速率, 将抑制颗粒生长, 最终获得的颗粒尺寸也较小。

相比之下, 恒温时间设定为 120 min 时, 随着最高热解温度的提高, 粒径从 294.08 nm 减小到 170.32 nm, 如图 13 所示; 但特别的是, 随着温度的上升, 粒径的减小速率在下降。这是因为在此恒温时间下, 600 °C 热解时前驱体浓度已经达到较高值, 将加热温度提升至 700 °C 后, 前驱体生成速率继续提高, 则明显大于粒子核生长速率, 最终获得的颗粒尺寸相比于 600 °C 下热解的减小了 40.73%。升至 800 °C 后, 前驱体生成速率虽然提高, 但浓度已经达到饱和, 因此成核速率达到饱和, 生成颗粒尺寸较小, 仅为 171.88 nm。

因此固定恒温时间, 提升热解温度的实质是增大前驱体生成速率从而使粒径变小。温度升高则前驱体生成速率增大, 则成核速率大于核生长速率, 抑制颗粒生长最终粒径变小。

3.2 恒温时间对纳米 SiO₂ 粒径的影响

同时, 为研究恒温时间对粒径的影响机理, 设置最高加热温度为一定值, 升温速率统一设定为 10 °C/min, 改变恒温时间为 30/60/120/240 min, 对各恒温时间下的颗粒形貌进行比较。

最高温度设置为 700 °C 时, 部分样品的 SEM 扫描结果如图 14 所示。随着恒温时间的延长, 产生的 SiO₂ 的微粒大小明显变小: 恒温 30 min 下生成的 SiO₂ 微粒直径可达 500 nm, 而恒温时间延长到 240 min 后, 其直径可达 170 nm, 由此可见恒温时间对 SiO₂ 的粒径影响较大。

最高温度设定为 600 °C 时, 恒温时间从 30 min 增加到 240 min 后, 平均粒径相应的从 540.03 nm 减小到 178.64 nm, 随恒温时间的减小趋势十分明显。对于 700 °C (图 15 紫色曲线) 和 800 °C (图 15 蓝色曲线) 而言, 随着恒温时间的增加, 粒径的减小速率在下降。这是因为恒温时间的加长, 热解反应持续进行, 前驱体不断生成从而浓度增大, 导致成核速率增加, 从而抑制粒子核生长, 因此最终凝并形成的 SiO₂ 颗粒的粒度变小。

相比之下, 最高温度设定为 900 °C 时, 如图 16 所示, 粒径随恒温时间的下降趋势十分缓慢; 同时发现, 即使恒温时间较短, 仅为 30 min 时, 颗粒的尺寸也相对较小, 仅为 206.15 nm, 而且恒温时间提升至 240 min 后, 粒径减小趋势较弱, 只是减

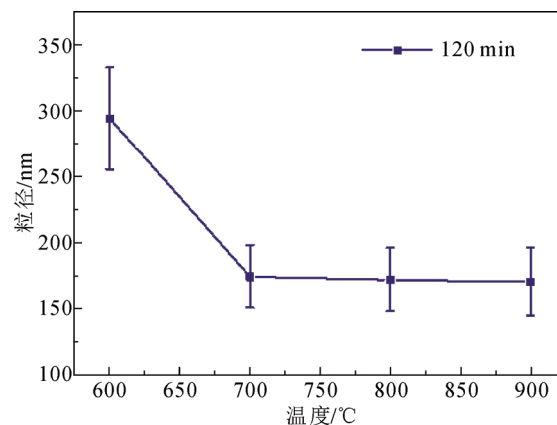


图 13 恒温 120 min 下温度对 SiO₂ 粒径分布的影响

Fig.13 Influence of temperature on SiO₂ particle size distribution at constant temperature for 120 min

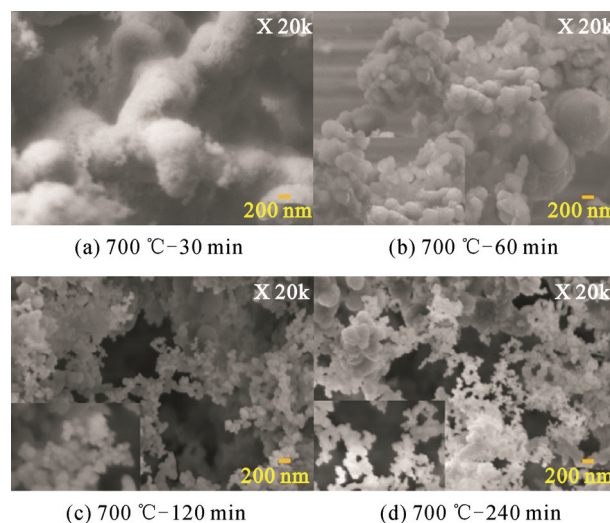


图 14 不同恒温时间下所产生纳米 SiO₂ 的扫描电镜图像 (20 000 倍)

Fig.14 SEM images of nano-SiO₂ from different soaking time (20 000 times)

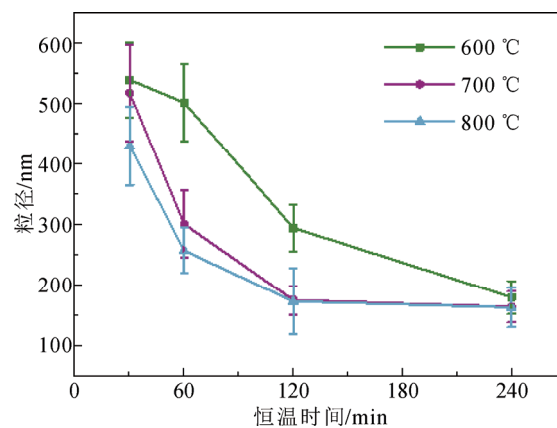


图 15 600、700、800 °C 下恒温时间对 SiO₂ 粒径分布的影响

Fig.15 Influence of soaking time on SiO₂ particle size distribution at 600, 700 and 800 °C

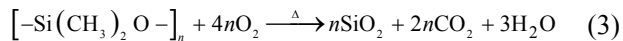
小至 161.58 nm。这是因为 900 °C 的高温下，热解反应极快，前驱体生成速率极高，能够在短时间内超出过饱和度，成核数量骤然增加，快速随烟气流出生长时间极短，因此最终析出的 SiO₂ 颗粒的粒度非常小，由于在极短时间内完成“反应-成核-生长-凝并”4 个过程，因此增加恒温时间对 900 °C 等温线中的粒径影响甚微。

因此固定最高加热温度后，增加恒温时间的实质是增大前驱体的生成时间，从而使得前驱体浓度增大，大量成核少量生长，最终同样能够获得较小粒径的纳米颗粒。

综上所述，影响二氧化硅粒径的主要因素为前驱体浓度。综合考虑粒径和能耗，将加热温度 700 °C 恒温 120 min 作为优选的制备条件，在该热解条件下可获得中心粒径为 160 nm 的 SiO₂。

4 制备获得的纳米二氧化硅性能分析

废旧硅橡胶伞裙中聚二甲基硅氧烷的含量(质量分数)为 36.86%，根据式(3)可计算出，每 10 g 废旧的硅橡胶原本含有 1.176 g 补强剂气象白炭黑，而定值热解理论上可获得 2.988 6 g 纳米 SiO₂。实验中每次热解 10 g 硅橡胶伞裙后均可收集得到 1.6 g 以上纳米 SiO₂，回收效率可达 38.42%，后续将对提高回收效率的优化工艺展开进一步研究。



为测试制备获得的纳米 SiO₂ 的理化性质和应用性能，首先运用 FTIR 和 XPS 对部分样品进行了定性的分析，可以发现，FTIR 测试结果表明，其各个吸收峰与商用白炭黑标准谱图相符(部分结果如图 17 所示)，同时运用 XPS 发现其 Si 和 O 的结合能分别为 103.6 eV 和 532.85 eV，与商用白炭黑的范围也是一致的^[22](如图 18 所示)，所以可以初步认定，制备获得的纳米 SiO₂ 的纯度较高。

为了对制备获得的纳米 SiO₂ 的含量(质量分数)进行更精确的分析，运用 XPS 对获得的样品的元素组成和含量进行分析，部分结果如表 1 所示。

根据 Al 元素的含量可以折算出杂质 Al₂O₃ 的含量，进一步得到 SiO₂ 的含量(质量分数)，计算结果如表 2 所示。

计算结果表明，所制备的 SiO₂ 的质量分数普遍可达到 97% 以上，杂质主要为少量的 Al₂O₃，已满足大部分的要求，如果在对纯度要求较高的情况下，还可以运用酸或碱对其进行处理就能够获得更高纯

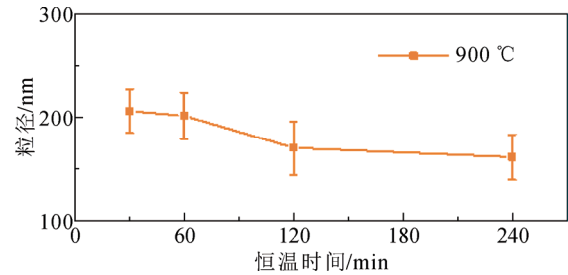


图 16 900 °C 下恒温时间对 SiO₂ 粒径分布的影响

Fig.16 Influence of soaking time on SiO₂ particle size distribution at 900 °C

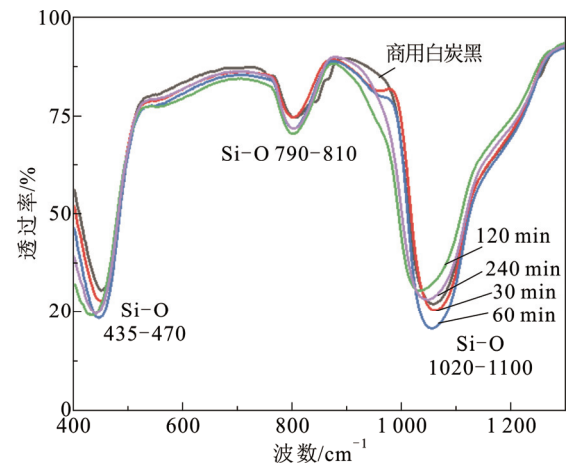


图 17 在 600 °C 中于不同恒温时间下获得的二氧化硅的红外光谱

Fig.17 Infrared spectra of silica obtained at 600 °C for different soaking time

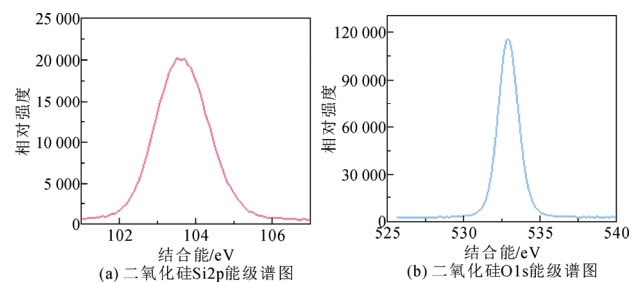


图 18 二氧化硅中 Si2p 和 O1s 能级谱图

Fig.18 Si2p and O1s energy level spectra in silica

表 1 不同温度下获得的纳米 SiO₂ 的元素含量

Table 1 Element content of nano-SiO₂ obtained at different temperatures

元素	质量分数/%			
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
Al	1	1.01	1.13	0.77
Si	30.57	29.41	27.32	28.6
O	61.74	56.87	52.01	54.96

表 2 恒温 120 min 制备纳米二氧化硅的含量

Table 2 Content of nano-SiO₂ obtained for 120 min

温度/℃	600	700	800	900
质量分数/%	97.3	97.2	96.6	97.8

度的 SiO₂。

为进一步说明该方法的可行性, 对生产成本与产出物价值做出了初步的评估。制备原料为电网退役废弃硅橡胶, 材料成本低, 因此制备费主要来自于马弗炉定值加热过程中产生的电费(初步估算未考虑人力成本、运输成本以及生产设备折旧成本)。设 K 为生产制备过程中所需费用 f_1 与产出物价值 f_2 之间的比值, %。

生产制备过程中所需费用为

$$f_1 = a \cdot W = a \cdot Pt = a \cdot 4(t_1 + t_2) = 4\left(\frac{\theta - \theta_0}{60\beta} + t_2\right) \quad (4)$$

式中: a 为工业平时段用电单价, 0.725 元/(kW·h) 时; W 为设备能耗; P 为设备功率, 本文所使用马弗炉的功率为 4 kW; t 为设备工作时间; t_1 为升温时间; t_2 为恒温时间; θ 为最高加热温度; θ_0 为室温, 20 °C; β 为升温速率, 10 °C/min。

产出物价值为

$$f_2 = bG \quad (5)$$

式中: b 为纳米二氧化硅单价, 粒径为 200 nm 的市场价格为 90 万元/t; G 为生产获得纳米二氧化硅质量。

采用 700 °C、恒温 2 h 的条件热解 1 kg 废旧硅橡胶伞裙, 获得 0.16 kg 纳米二氧化硅的价值 f_2 为 144 元, 而生产成本 f_1 为 9.086 7 元。在忽略人力成本、运输成本以及生产设备折旧成本等的基础上, 估算得到废物处理费用仅为处理后产物价值的 6.31%, 在经济上具有一定的可行性。但需要说明的是, 本文为探索性的初步研究, 如需要用于实际生产, 还需要进行更多的相关试验。

由于人力成本、运输成本和折旧成本受生产规模影响, 在初步研究阶段我们较难以对其进行直接估算, 在考虑这些成本后, 成本显然会大幅增高。但同样的, 该项目还具有重要的社会效益与间接效益。废旧硅橡胶如不及时处理, 将会对土壤和水分造成严重破坏, 对其进行无害热解将有巨大的环保收益, 体现了电力运行单位的社会责任感。

5 结论

1) 热解废旧硅橡胶伞裙以制备纳米 SiO₂ 的气

体副产物包括: 二氧化碳、水、二氧化硅, 尾气经简单处理即无毒害, 且过程无需强酸强碱参与, 回收方法安全有效。

2) 废旧硅橡胶热解时, 氢氧化铝将首先于 250~373 °C 分解为氧化铝、水和软水铝石, 软水铝石再进一步于 457~475 °C 分解为氧化铝和水; 甲基乙烯基硅橡胶的主链将先于 350~450 °C 解聚合, 端部自由基再于 430~600 °C 热氧化。最终生成二氧化硅、水和二氧化碳。

3) 可用超微颗粒的生长模型描述纳米 SiO₂ 的生长过程, 延长恒温时间及提高加热温度可提高前驱体浓度, 抑制大粒径颗粒的产生。但该过程存在饱和效应, 推荐热解条件为 700 °C, 恒温 120 min。

4) 制备获得的 SiO₂ 颗粒中心尺寸为 160 nm, 纯度超 97%, 且形状为规则光滑的球状。相较于片状且大小不一的商用白炭黑, 性能更优。

参考文献 References

- [1] 关志成, 彭功茂, 王黎明, 等. 复合绝缘子的应用及关键技术研究[J]. 高电压技术, 2011, 37(3): 513-519.
GUAN Zhicheng, PENG Gongmao, WANG Liming, et al. Application and key technical study of composite insulators[J]. High Voltage Engineering, 2011, 37(3): 513-519.
- [2] 梁曦东, 高岩峰, 王家福, 等. 中国硅橡胶复合绝缘子快速发展历程[J]. 高电压技术, 2016, 42(9): 2888-2896.
LIANG Xidong, GAO Yanfeng, WANG Jiafu, et al. Rapid development of silicone rubber composite insulator in China[J]. High Voltage Engineering, 2016, 42(9): 2888-2896.
- [3] 张 达. 湿污绝缘子发热及污秽放电机理[J]. 高电压技术, 2018, 44(3): 787-795.
ZHANG Da. Heating and discharge mechanism of wet contaminated insulators[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(3): 787-795.
- [4] 晏年平, 房子祎, 周 东, 等. 复合绝缘子憎水特性与其微观特性的对应关系[J]. 高电压技术, 2019, 45(6): 1745-1753.
YAN Nianping, FANG Ziyi, ZHOU Dong, et al. Relationship between hydrophobic properties and micro characteristics of composite insulators[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(6): 1745-1753.
- [5] 汪佛池, 黄成才, 李永刚, 等. 硅橡胶复合绝缘子老化状态评估新判据[J]. 电网技术, 2014, 38(11): 3224-3229.
WANG fochi, HUANG Chengcai, LI Yonggang, et al. A new criterion to assess aging status of silicon rubber composite insulator[J]. Power System Technology, 2014, 38(11): 3224-3229.
- [6] 姜 军. 废旧橡胶现状及回收利用技术[J]. 橡塑资源利用, 2016(1): 18-22.
JIANG Jun. Current situation and recycling technology of waste rubber[J]. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2016(1): 18-22.
- [7] 黄 璐, 穆江峰. 废旧橡胶再生循环利用技术研究进展[J]. 世界橡胶工业, 2015(11): 1-8.
HUANG Lu, MU Jiangfeng. Research progress on recycling technology of waste rubber[J]. World Rubber Industry, 2015(11): 1-8.
- [8] 张圣有, 李晓茹. 废有机硅制品的裂解回收及利用[J]. 有机硅材料, 2005, 19(6): 23-24.

- ZHANG Shengyou, LI Xiaoru. Pyrolysis recovery and utilization of waste organosilicon products[J]. *Silicone Material*, 2005, 19(6): 23-24.
- [9] 彭向阳, 李子健, 黄振, 等. 基于TG-DSC法的复合绝缘子硅橡胶主组分含量研究[J]. *南方电网技术*, 2017, 11(1): 36-44.
- PENG Xiangyang, LI Zijian, HUANG Zhen, et al. TG-DSC coupling techniques based investigation on main component content of silicone rubber composite insulators[J]. *Southern Power System Technology*, 2017, 11(1): 36-44.
- [10] 轩胜, 张友南. 电力系统复合绝缘子用硅橡胶材料配方[J]. *合成橡胶工业*, 2012, 35(4): 295-299.
- XUAN Sheng, ZHANG Younan. Silicone rubber material formula of composite insulator in electric power system[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2012, 35(4): 295-299.
- [11] 黄振, 彭向阳, 汪政, 等. 运行复合绝缘子中的小分子硅氧烷研究[J]. *高电压技术*, 2018, 44(9): 2822-2827.
- HUANG Zhen, PENG Xiangyang, WANG Zheng, et al. Studies on the low molecular weight siloxanes in the running composite insulators[J]. *High Voltage Engineering*, 2018, 44(9): 2822-2827.
- [12] 邱文莲. 基于硅橡胶燃烧物的超疏水材料[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- QIU Wenlian. Superhydrophobic materials based on silicone Combustion Product[D]. Hangzhou, China: Zhejiang University, 2016.
- [13] 封楝, 张喜荣, 戚冬雷. 甲基硅氧烷对人体暴露途径的研究进展[J]. *环境化学*, 2018, 37(5): 113-127.
- FENG Di, ZHANG Xirong, QI Donglei. Human exposure pathways of methylsiloxanes: a review of recent studies[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(5): 113-127.
- [14] 边洪兴. 丙烯腈催化剂焙烧炉尾气脱除粉尘技术优化[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- BIAN Hongxing. Research on the dust removal technology of the acrylonitrile catalyst calcinator exhaust gas[D]. Beijing, China: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [15] 张殿宇. 燃煤锅炉烟气污染治理技术分析[J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37(5): 122-124.
- ZHANG Dianyu. Flue gas problem of coal-fired boiler and effective environmental pollution control technology[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2019, 37(5): 122-124.
- [16] 甘永叶. 复合绝缘子运行发热及热老化机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- GAN Yongye. Study on mechanism of abnormal temperature rise and thermal aging of composite insulator[D]. Guangzhou, China: South China University of Technology, 2017.
- [17] 陈晓春, 李洛琦, 吴照国, 等. 挂网运行复合绝缘子伞裙性能研究[J]. *广东电力*, 2016, 29(6): 104-108.
- CHEN Xiaochun, LI Luoqi, WU Zhaoguo, et al. Research on shed properties of network operating composite insulators[J]. *Guangdong Electric Power*, 2016, 29(6): 104-108.
- [18] 赵春芳. 工业 $Al(OH)_3$ 热分解行为研究[J]. *轻金属*, 2004(12): 10-12.
- ZHAO Chunfang. Study on thermal decomposition behavior of industrial $Al(OH)_3$ [J]. *Light Metals*, 2004(12): 10-12.
- [19] ZHU B, FANG B, LI X, et al. Dehydration reactions and kinetic parameters of gibbsite[J]. *Ceramics International*, 2010, 36(8): 2493-2498.
- [20] GUO E, MEI L, CHENG P, et al. Sintering process for limonitic nickel laterite[C]// *Celebrating the Megascale*. [S.l.]: Springer, 2014: 623-630.
- [21] 胡卿, 周俊虎, 程军, 等. 四甲基硅烷燃烧法制备气相白炭黑的研究[J]. *能源工程*, 2014(2): 12-15.
- HU Qing, ZHOU Junhu, CHENG Jun, et al. Research on fumed silica preparing by combustion of tetramethylsilane[J]. *Energy Engineering*, 2014(2): 12-15.
- [22] LARINA T V, DOVLITOVA L S, KAICHEV V V, et al. Influence of the surface layer of hydrated silicon on the stabilization of Co^{2+} cations in Zr-Si fiberglass materials according to XPS, UV-Vis DRS, and differential dissolution phase analysis[J]. *Rsc Advances*, 2015, 97(5): 79898-79905.



WANG Xueer

王雪儿

1994—, 女, 硕士

研究方向为复合绝缘子护套回收

E-mail: lucarelli@foxmail.com



CHENG Li

Ph.D.

Associate professor

Corresponding author

成立(通信作者)

1989—, 男, 博士, 副教授

研究方向为复合绝缘子老化

E-mail: chengli16@cqu.edu.cn

收稿日期 2019-09-17 修回日期 2020-02-25 编辑 曹昭君