

3A 分子筛在中空玻璃内的吸附性能研究*

金梅^{1,2}, 陈志坤², 康瑞琴², 胡宏杰^{1,2}, 张万猷²

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州, 450006; 2. 郑州富龙新材料科技有限公司, 河南 郑州, 450006)

摘要:研究了中空玻璃 3A 分子筛的吸附特性及对中空玻璃质量的影响, 并依据分子筛的有效吸附容量、中空玻璃的结构和密封胶, 对中空玻璃的使用寿命进行了计算, 认为与其它类型的干燥剂相比, 3A 分子筛能够为中空玻璃的长使用寿命、优良的使用性能提供最可靠的保证。

关键词:3A 分子筛; 中空玻璃; 有效吸附容量; 干燥剂

中图分类号:TQ028.6⁺78; TQ171.72⁺7 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2010)06-0021-05

Adsorption Performance of 3A molecular sieve in the Insulated Glass

JIN Mei, CHEN Zhi-kun, KANG Rui-qin, et al.

(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: The adsorption characteristics of 3A molecular sieve and its impacts on the quality of insulating glass had been studied. The service life of the insulating glass was predicted based on the effective adsorption capacity of 3A molecular sieve, the structure and sealants of the insulating glass. The results showed that 3A molecular sieve can provide most reliable guarantee for the long life expectancy and excellent performance of the insulated glass compared with other types of desiccants.

Key words: 3A molecular sieve; insulated glass; effective adsorption capacity; desiccant

我国每年中空玻璃的产能已接近 2 亿 m², 但是由于不合格中空玻璃构件的使用, 导致 50% 左右的产品存在质量隐患。干燥剂是中空玻璃的核心构件之一, 主要用来保持中空玻璃内部空气层的干燥, 避免中空玻璃内部出现结雾。中空玻璃一旦结雾, 其透光、保温、节能等优越特性就无从谈起, 意味着中空玻璃的寿命结束。国内市场上中空玻璃使用的干燥剂主要包括两大类: 负载氯化钙的凹凸棒干燥剂和 3A 分子筛, 本文对两者的吸附特性进行比较, 为中空玻璃加工行业选择干燥剂提供技术依据, 以利

于促进中空玻璃行业的健康发展。

1 3A 分子筛的作用

目前中空玻璃的质量问题, 95% 以上是由于结雾引起的, 而 3A 分子筛的作用就是为了防止中空玻璃内表面产生水蒸汽冷凝、化学结雾和结霜等。中空玻璃的干燥环境是由玻璃、密封胶、铝条和干燥剂所组成的内部空气层。

中空玻璃结雾与密封胶和 3A 分子筛有直接的关系, 两者对于中空玻璃结雾的影响为:

* 收稿日期: 2010-10-15

基金项目: 国家科技部“九五”科技攻关项目专题“富氧分子筛生产工艺研究”(编号 96-920-23-01)

作者简介: 金梅(1968-), 女(满族), 河北廊坊大厂回族自治县人, 工程师, 主要从事化工冶金研究。

(1)密封胶主要阻止外界空气中的水分向中空玻璃内扩散,3A分子筛的功能是吸附通过密封胶向玻璃内扩散的水分,延迟玻璃的结雾时间。

(2)密封胶的密封作用是第一位的,性能再好的3A分子筛,如果密封胶的质量不行,3A分子筛吸附饱和后,中空玻璃会很快出现结雾,功能失效。

(3)3A分子筛为中空玻璃的质量提供一种可靠的保证:再好的密封胶,也不能完全阻止水份透过,如果不使用3A分子筛或者使用质量较差的干燥剂,多数情况下,中空玻璃会很快出现结雾。

3A分子筛通过对中空玻璃内部密封空气层的深度干燥作用来实现其功能,因此通常也被称为干燥剂,其主要的可概括为:

(1)吸附中空玻璃制作时内腔密封空气层中的水分;

(2)吸附后期通过密封胶向中空玻璃内部不断渗透的水份,保证中空玻璃在使用期间不出现结雾、结霜等现象,避免中空玻璃的失效;

(3)与其它特种分子筛联合使用,能够吸附中空玻璃内部空气层中密封胶所释放的挥发份,避免化学雾的产生。

2 3A分子筛的有效吸附容量及低湿度下的吸附能力

干燥剂在很多行业得到广泛应用,常用的干燥剂有硅胶、氯化钙、活性氧化铝、氧化钙、粘土干燥剂、3A分子筛、复合型粘土干燥剂等。在中空玻璃发展初期,硅胶、粘土矿物等曾被用作中空玻璃干燥剂,由于这类干燥剂不能为中空玻璃的质量提供可靠有效的保证,很快就被性能优越的3A分子筛所取代,目前全球95%以上的中空玻璃采用3A分子筛作干燥剂。

2.1 干燥剂在中空玻璃不同阶段吸附容量的变化

表1 制作不同阶段中空玻璃湿度和露点的变化^[1]

阶段	持续时间	湿度变化	露点变化
一:制作期	和片后24h	由45%~75%RH下降到0.5%RH	0~-60℃
二:服役期	2~50年内	保持在0.5%RH	-40~-60℃
三:失效期	服役期以后	由0.5%RH快速上升到100%RH	>0℃

中空玻璃从制作到停止使用期间,内腔密封空气层的湿度和露点变化可分为三个阶段,详见表1。

在中空玻璃制作期阶段,合片前中空玻璃内部空气湿度与生产环境空气湿度相同,一般在45%RH~75%RH之间,此时空气的露点较高。中空玻璃合片后,干燥剂开始对中空玻璃内部密封的空气层进行有效干燥,中空玻璃的露点开始迅速降低,这个阶段一般持续24~48h。

在中空玻璃服役期阶段,干燥剂持续发生作用,不断吸收通过密封胶扩散到内部空气层中的水分,中空玻璃内部空气层的湿度一直维持在0.5%RH左右,露点维持在-40℃~-60℃之间,服役时间的长短受到中空玻璃构件材料的选择、中空玻璃结构设计等因素的影响,一般在2~50年之间。在中空玻璃服役期以后,3A分子筛吸附达到饱和,不再吸收扩散到内部的水分,中空玻璃内部空气层的湿度和露点迅速上升,中空玻璃很容易出现结雾、结霜,发生失效。

在不同阶段,3A分子筛的吸附容量减少情况如下:

第一阶段(制作期),仅用掉3A分子筛0.43%的吸附容量;

第二阶段(服役期),使用掉99%的吸附容量;

第三阶段(失效期),3A分子筛不再吸附水分。

2.2 分子筛和干燥剂的有效吸附容量

不同类型干燥剂的吸附容量随着空气湿度的变化而呈现不同的规律,为了准确定义干燥剂对中空玻璃内腔空气层的干燥能力,提出有效吸附容量的概念:定义为3A分子筛在中空玻璃服役期内的吸附量。

在中空玻璃服役期内,当露点为-40℃时,内部空气层的相对湿度仅有0.1%RH,在实验室内为了准确快速检测干燥剂的有效吸附容量,按照HBZ002-2009的要求,一般在10%RH、25℃的条件下进行检测。表2列出了目前市场上常用的3A分子筛和干燥剂的有效吸附容量。

表2 3A分子筛和干燥剂的吸附容量和有效吸附容量^[1]

吸附量	3A分子筛	干燥剂
有效吸附量(10%RH,25℃)/%	16.5	11.0
吸附容量(75%RH,25℃)/%	20	28

从表2可以得出如下结论:在中空玻璃服役期内,3A分子筛的有效吸附容量较高;在中空玻璃失效的情况下,干燥剂的吸附容量较高。

2.4 3A分子筛和干燥剂在低湿度下的吸附能力

干燥剂有效吸附容量的高低能够直接体现在其吸附曲线上,需要指出的是我们所定义的有效吸附容量是针对中空玻璃内部空气层相对比较干燥的环境而言。

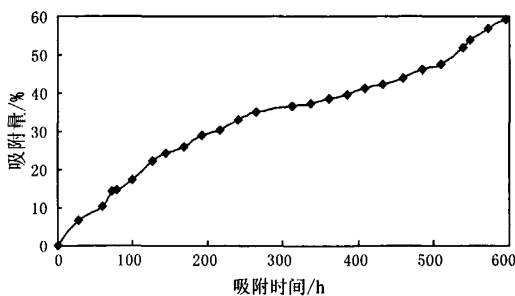


图1 CS010型干燥剂吸附曲线(相对湿度75%RH)

图1是我们开发的一种含有80%氯化钙的复合干燥剂,经过600h的吸附,吸附容量接近60%,但由于大量盐类析出和潮解,可能会对铝条产生腐蚀作用,因此显然不适合作为中空玻璃干燥剂使用。

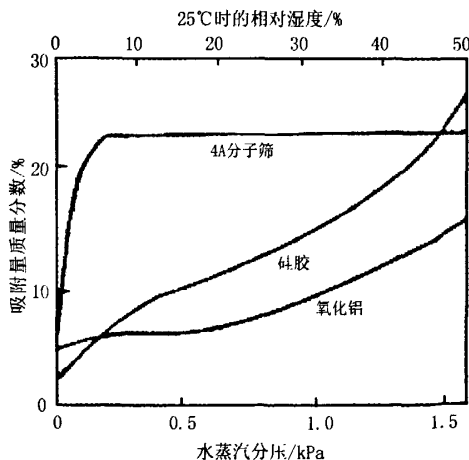


图2 不同吸附剂的吸附等温曲线^[2]

图2为硅胶、3A分子筛和活性氧化铝三种吸附剂的吸附等温曲线。由图可知,3A分子筛的吸附量随水蒸气分压的升高,其吸附量基本保持不变,尤其是在低分压及低湿度下相比其它两种干燥剂具有最

高的吸附量。硅胶和氧化铝的吸附量随水蒸气分压的变化而变化较大,在低分压条件下,二者的吸附量很低;水蒸气分压升高的情况下,硅胶和活性氧化铝的吸附量才随之升高。

3 中空玻璃分子筛的主要技术指标^[1,3]

中空玻璃3A分子筛的主要技术指标要求如图3所示,下面对部分关键指标进行介绍。

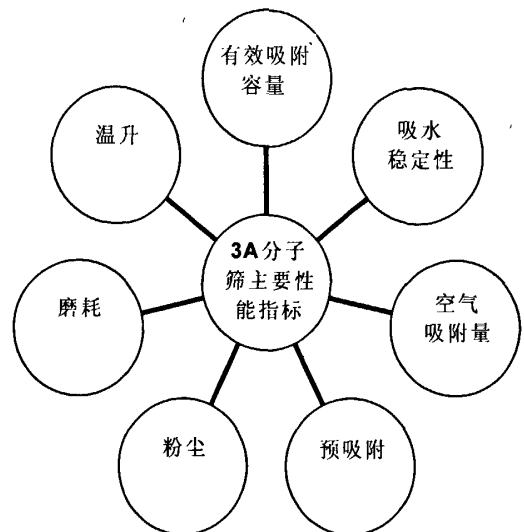


图3 中空玻璃分子筛主要技术指标

3.1 吸水稳定性

在中空玻璃服务期内,由于环境温度和紫外线照射的影响,中空玻璃内部空气温度的波动范围在-40~70℃。为了保证中空玻璃的寿命,要求中空玻璃吸附容量随温度变化尽可能小,尤其是在高温下释放水分尽可能少。

将3A分子筛和粘土矿物复合干燥剂样品置于25℃、75%RH的环境条件下吸附20h,二者分别吸附20%和18%左右的水分。然后将两种样品放在干燥器中,同时干燥器内放置有足量的活化分子筛,对干燥器内的环境进行深度干燥。密封好后,将三个平行干燥器依次置于恒温水浴锅中,并分别将水浴的温度控制为40℃、50℃、70℃,在此三个温度点考察分子筛与干燥剂的释放水量,结果见图4。

图4试验结果表明:3A分子筛比干燥剂的吸水稳定性高一倍以上。中空玻璃长期的使用均证明:

即使经过低温到高温再到低温循环的往复变化作用,分子筛仍然能够保证中空玻璃的内部空气保持-60℃的露点,而使用期间一直保持较低的露点,意味着中空玻璃的使用性能更好,使用寿命更长。

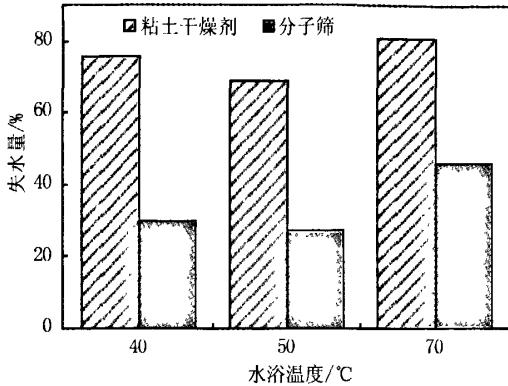


图4 粘土干燥剂和分子筛失水曲线对比

尤其是对于镀膜的LOW-E玻璃,3A分子筛的吸附水稳定性好,即使在温度剧烈波动情况下,仍能够很好保存吸附的水分,这非常有利于保护涂覆膜层,避免膜层氧化^[4]。因此,使用3A分子筛的LOW-E玻璃使用寿命更长、性能更加优越。

3.2 温升

3A分子筛与干燥剂是一种特殊的材料,产品从出厂到使用,要经过包装、运输、储存等周期。某个环节出现问题,分子筛暴露在空气中很快就吸收空气中的水分,造成失效。因此在使用前必须能快速、简单、有效地对产品是否失效进行检测。

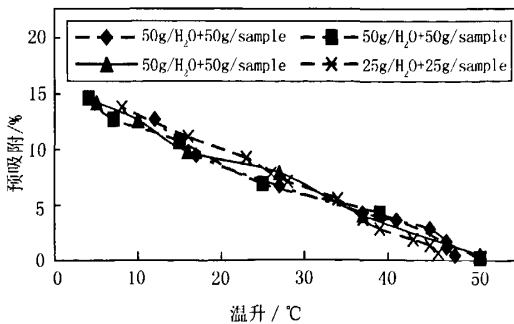


图5 温升与分子筛吸附量变化的对应关系

分子预吸附越高,温升越低。量取相同比例的分

产品的吸附量对应结果如图5所示^[5]。试验结果表明:产品的温升为30℃,预吸附为5%~6%,有效吸附14%~15%左右;温升在40~50℃,预吸附小于1.5%。实际应用中,各分子筛生产和使用厂家一般规定分子筛的温升在40℃以上。

通过用测温升的方法,在中空玻璃制作现场,可以简单、快捷、准确、有效地对分子筛的有效性进行检测。一旦失效,马上更换,不会进入到下一流程,避免了不合格的分子筛产品应用到中空玻璃中,消除制成中空玻璃后可能产生的结雾等隐患,为中空玻璃的质量提供可靠的保证。

4 中空玻璃的寿命

中空玻璃从安装开始使用到结雾失效的服役期称为中空玻璃的服务寿命。中空玻璃的寿命与很多因素有关,如中空玻璃的结构选择、密封胶的选择、中空玻璃的使用环境(包括环境温度、湿度等)、干燥剂的选择及其有效吸附容量等。这里仅讨论中空玻璃结构和干燥剂的选择对中空玻璃服务寿命的影响。

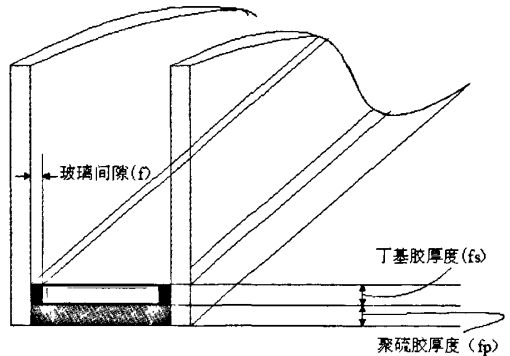


图6 中空玻璃的结构示意图

对于中空玻璃的结构(见图6),主要考虑的因素包括:密封胶与玻璃的间隙、水在密封胶内的扩散系数、密封胶的厚度等。Werner^[6]将水通过密封胶向中空玻璃内部扩散的阻力定义为:

$$MRI = I_p / (u_p \times f_p) + I_s / (u_s \times f_s)$$

式中: I_p 和 I_s 为水通过丁基胶和聚硫胶的扩散路径; f_p 和 f_s 为丁基胶和聚硫胶与玻璃的间隙; u_p 和 u_s 为水在丁基胶和聚硫胶内的扩散系数。

表3 三种不同情况下水分子向中空玻璃内部扩散的阻力

试验号	中空玻璃和铝条 缝隙/mm	丁基胶厚度/mm ($0.02\text{ng/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}$)	聚硫胶厚度 /mm	扩散阻力指数	
				聚硫胶 A ($2\text{ng/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}$)	聚硫胶 B ($20\text{ng/s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}$)
1	0.75	1.5	4.75	103	100
2	0.25	3.0	6.4	613	601
3	0.5	7.4	3.0	740	

根据中空玻璃间隙、丁基胶厚度和聚硫胶厚度的变化,设定三种不同的情况,并使用两种扩散系数不同的聚硫胶 A 和聚硫胶 B,经计算机模拟计算得到的水分子扩散阻力见表3。

计算表明:中空玻璃与铝条间隙对扩散阻力影响最大,丁基胶次之。中空玻璃间隙越小,丁基胶越厚,对水的扩散阻力越大。而聚硫胶密封性能对水的扩散阻力影响较小。

目前,国内市场上中空玻璃干燥剂一般选用分子筛和粘土复合干燥剂两大类,而中空玻璃干燥剂的有效吸附容量对于中空玻璃的使用寿命具有极为重要的影响。当中空玻璃的结构和密封材料选定后,干燥剂的有效吸附容量越大,中空玻璃的寿命也就越长。如前所述,3A分子筛仅有0.1%的吸附容量用来干燥合片时密封在中空玻璃内的水分,99.9%的有效吸附容量用来捕捉通过密封胶扩散到内部的水分。当密封胶充分有效,水渗透率控制在 $0.27\text{g/m}^2 \cdot \text{y}$ 时,使用3A分子筛作干燥剂的中空玻璃,其寿命可达到50年以上。

5 结论

通过以上讨论,我们可以看出中空玻璃3A分子筛与其它类型的干燥剂相比,其优越性主要表现在以下三点:

(1)有效吸附容量较高,为中空玻璃的长使用寿命提供保证;

(2)吸水稳定性好,高温下仍能够保持吸附的

水分,不会随环境温度变化而放出水分,保证中空玻璃的使用性能;

(3)能够在中空玻璃制作现场简单、快捷、有效地对其有效性进行检测,避免失效的产品进入中空玻璃,为中空玻璃优良的品质提供可靠保证。

目前国际中空玻璃行业最先进的欧洲中空玻璃标准 prEN1279 也是以3A分子筛为对象来评价中空玻璃干燥剂的吸附性能,并且经过国外中空玻璃行业50年的实践,已经证明选用3A分子筛作为中空玻璃的干燥剂能够为中空玻璃提供可靠的质量保证,使中空玻璃具备50年以上的长使用寿命。

参考文献:

- [1] 中国建筑玻璃与工业玻璃协会标准, HBZ002-2009, 中空玻璃材料平台[S].
- [2] 梁萧臣. 常用吸附剂的基础性能及应用[J]. 低温与特气, 1995(4):55-60.
- [3] GB/T10504-2008, 3A分子筛[S].
- [4] Torok G R, Lichtenberger W, Major A. In-situ Dew-point Measurement to Assess Life Span of Insulating Glass Units[M]. Valerie L. Block. The Use of Glass in Buildings. Pennsylvania: ASTM Special Technical Publication, 1434, 2002.
- [5] 胡宏杰, 黄丛越. 中空玻璃分子筛的性能及检测方法[C]. 2008年中空玻璃行业年会暨技术研讨会论文集. 北京:北京科学技术出版社, 2008:231.
- [6] Werner Lichtenberger P. Eng. GLASS PROCESSING DAYS [EB/OL]. <http://www.gpd.fi>, 2005.