

木材的红外光谱和 非匹配吸收干燥机理研究

侯兰田 汤大新 李玉润

(吉林大学原子与分子物理研究所)

编者按: 近几年来, 红外辐射加热技术在我国获得了较快的发展, 并在许多行业推广应用取得了明显的经济效益。红外技术的推广应用对应用研究提出了新的要求, 而应用研究的深入又必将促进推广应用并不断提高经济效益。目前, 对这项技术应用的发展和评价, 尚存在着不同的学术观点, 这里发表的就是其中的一种。我们希望关心这个问题的同志畅所欲言, 通过学术争鸣来推动这项技术及其应用的进一步发展。

摘要——本文从分子结构的观点出发, 讨论了红外辐射和木材的相互作用。认为, 对于木材这一类物质的长波红外加热干燥, 应采用“非匹配”吸收原理。

一、引 言

世界上木材的消耗量仅次于建筑材料和钢铁, 居于第三位。干燥木材要消耗大量的能源, 干燥不好又要造成很大的浪费, 因此, 人们用各种方法研究木材的干燥技术及其机理。目前, 关于木材的干燥机理尚有争论。

实际上, 各种物质的干燥过程大体可分两类。一类是内部水份扩散速度大于表面水份的汽化速度, 表面的干燥起控制作用, 称为表面汽化控制, 例如纸张、皮革等; 另一类则相反, 如木材、肥皂等, 内部水份扩散速度较表面汽化速度小, 这时内部水份扩散起控制作用, 称之为内部扩散控制。对于后者, 单纯进行表面加热, 不但不会加速干燥, 反而会引起开裂、变形等^[1]。

我们从木材的红外光谱出发, 分析了现行的长波红外加热干燥理论——我们称之为“匹配吸收”理论^[2~4], 找出它在木材干燥中的局限性, 并提出了我们的“非匹配吸收”干燥的理论, 同时用实验进行了证明。

二、木材的红外光谱

木材是一种复杂的高分子化合物。其中主要成份是纤维素, 其次是半纤维素和木素。

本文 1981 年 12 月 26 日收到。修改稿 1982 年 8 月 26 日收到。

纤维素的分子式是 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，它包含三个羟基。

凝聚态的水由大量的相互作用的水分子组成。水的畸变氢键模型^{[5][6]}把水看作是每个 H_2O 与4个 H_2O 分子由氢键结合的不规则四面体构成的系统。这些氢键的键角在一定范围内呈连续变化，引起系统能量变化。

木材中含有大量的水份。水在木材中主要以两种方式存在。一种水为游离水，它存在于细胞空腔或细胞之间。另一种水称为胶态水，它浸入细胞壁，进入醚分子之间。

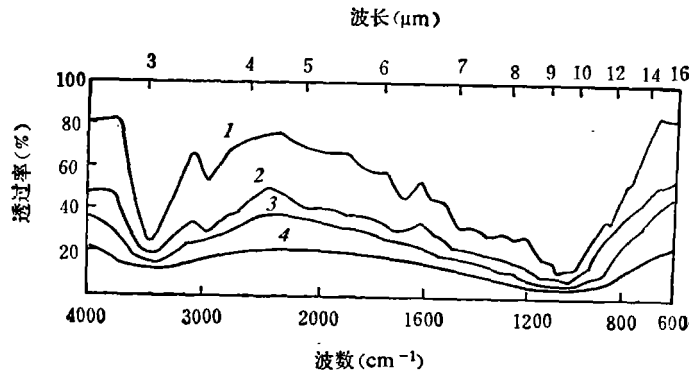


图1 不同厚度樟子松的红外吸收光谱
1—65 μm; 2—85 μm; 3—120 μm; 4—230 μm

我们应用 PE 337 型红外分光光度计测得樟子松木质部的不同厚度 (65 μm, 85 μm, 120 μm, 230 μm) 样品的红外吸收光谱 (见图 1)。从光谱图上可见，它包含了水的四个吸收带^[7]和纤维素的吸收带^[7]。比较四种厚度的光谱曲线可以看出，在波长 3.0 μm 和 9.7 μm 处，透过率几乎不随样品的厚度变化。说明它们对辐射的吸收在 65 μm 厚度以内完成。而在 4.0—5.0 μm 和 15 μm 波长以远的区域，辐射可以穿透较深的厚度。

由朗伯定律

$$I_t = I_0 e^{-\alpha l}$$

可以得到吸收系数 α ：

$$\alpha = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I_t}$$

其中 l 为样品厚度， I_0 为入射辐射强度， I_t 为透过样品的辐射强度。若定义穿透深度为

$$d = \frac{1}{\alpha}$$

则可得到红外辐射在木材中的透射深度随波长的变化曲线 (见图 2)。

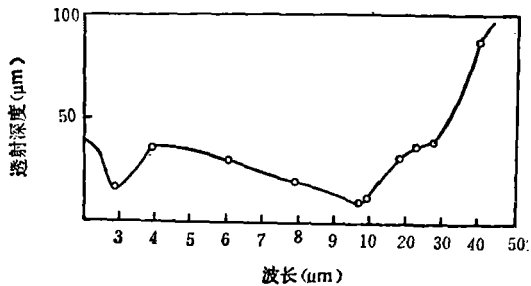


图2 红外辐射在木材中的穿透深度曲线

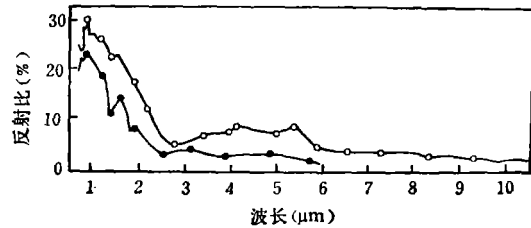


图3 木材的反射比光谱
• 干木材; • 湿木材

我们还利用 HFY 型红外辐射测量仪配合反射光谱装置, 测量了干、湿两种木材的红外反射光谱(见图 3)。从图中可见, 干木材的反射比高于湿木材, 而且对应于吸收峰的反射带有较明显的展宽。

三、匹配吸收加热干燥理论的局限性

分析上面的实验结果不难看出, 对于木材之类的物质, 匹配吸收加热干燥理论存在着明显的局限性。

1. 该理论的出发点是加热物质的红外吸收光谱, 这一般是对薄样品而言的, 但极薄样品的吸收光谱不能反映出此材料的全部吸收机制。在薄样品中没有吸收的波段, 在厚样品中却存在着吸收。而木材是有相当厚度的。

2. 当辐射波长和被加热干燥物质的吸收波段相匹配时, 产生共振吸收, 但这只发生在表面很薄的一层。在 $3\mu\text{m}$ 波长处, 木材的吸收深度小于 $65\mu\text{m}$, 水的吸收深度小于 0.0005mm ^[8]。水在波长为 $1.00\mu\text{m}$ 处的吸收系数 $\gamma=2.7\times 10^{-6}$, 而在波长为 $2.95\mu\text{m}$ 处的吸收系数 $\gamma=0.36$, 两者相差 6 个数量级^[9]。如果采用匹配吸收, 考虑到水蒸汽的吸收, 就会使辐射能极大地衰减, 无法到达材料内部。又知木材的热导率为 $0.06\text{W}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$, 水的热导率为 $0.6\text{W}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$ ^[10], 都很小。因此, 单纯依靠表面加热, 然后借助热传导进行内部加热干燥, 效率很低。

3. 木材表面都很粗糙, 根据 H. E. Bennett^[11] 意见, 热辐射效率 ϵ 随表面的粗糙程度增大而增大, 在一定的波长范围内, 反射率与表面粗糙度的关系不太大。因此, 只在表面加热, 再发射的能量损失不可忽略。

4. 木材中的水分子以氢键缔合。如用 $3\mu\text{m}$ 辐射进行匹配吸收干燥, 只能通过 O-H 键振动加剧, 间接促使氢键断裂。直接断键的能量, 对应于 2500\AA 以上的紫外光。

5. 由木材的反射光谱知道, 对应于吸收带是一个扩展了的反射带, 吸收愈强, 反射带愈宽^[12]。此外, 我们还可以看到, 干木材的反射比湿木材要强得多。因此, 表面首先干燥会增加反射, 降低辐射源能量的利用率。

6. 另外, 所谓的匹配吸收也并非绝对的。迄今为止, 尚未有人能够作出与被干燥的物质的吸收带完全匹配的辐射源。即使在公认的代表了当今最高水平的细川秀克^{[13][14]} 所设计的与水溶性涂料相匹配的红外辐射源, 也至少存在着 50% 的非匹配发射。

总之, 对于木材一类物质进行干燥时, 匹配吸收理论是不合适的。由于固体材料中存在着大量的密集的发射与吸收中心, 固体光谱都是由扩展的连续区组成的, 把吸收仅局限于分子的特征振动和转动, 即仅局限于匹配吸收, 不是有效的办法。为此, 本文提出“非匹配”吸收的概念。

四、木材对红外辐射的“非匹配”吸收干燥实验及其机理探讨

所谓物体对红外辐射的“非匹配”吸收, 是指包括了分子强振动吸收之外的全部吸收, 在红外光谱上, 表现为各吸收峰之间的全部区域。这种“非匹配”吸收, 可使被加热物质的分子处于振动激发态, 亦可通过各振动模间的耦合实现能量转移, 从而达到水分子间断键和脱

附。“非匹配”吸收加热使辐射能可以有较深的贯穿深度,实现内部加热。

根据水、木材的吸收光谱和干湿两种木材的反射比光谱,我们选取两组等强度的单色辐射: $2.9\mu\text{m}$ 和 $3.9\mu\text{m}$; $2.8\mu\text{m}$ 和 $1.7\mu\text{m}$, 进行比较实验。前者都位于水和木材的吸收带上,属于匹配吸收加热,后者属于非匹配吸收加热。实验方法是,用上述两组辐射,照射相同木材样品,通过测量它的电阻率随时间的变化,画出干燥曲线^[5]。木材样品进行了良好的辐射屏蔽和其它热传递的隔离。为清晰起见,把实验内容列如表1。

表1 非匹配吸收加热与匹配吸收加热的比较实验

波长(μm)	样品尺寸(mm^3)	干燥前电阻($\text{K}\Omega$)	干燥后电阻
2.8;1.7	$10\times 3.0\times 0.5$	150×10	∞
2.8;1.7	$10\times 3.0\times 0.05$	150×10	∞
2.9;3.9	$11.5\times 2.5\times 0.48$	150×10	∞
2.9;3.9	$10.5\times 1.6\times 0.5$	150×10	∞
2.9;3.9	$9.5\times 1.6\times 0.5$	150×10	∞

实验结果如图4、5所示。

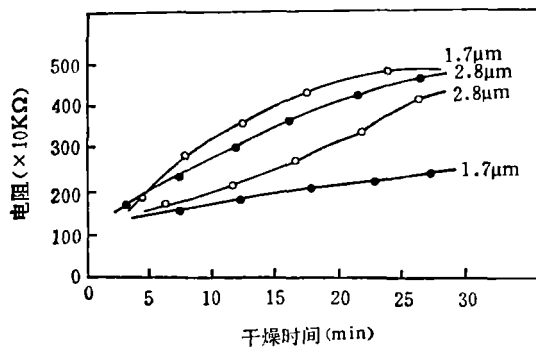


图4 在波长为 $2.8\mu\text{m}$ 和 $1.7\mu\text{m}$ 的等强度单色辐照下两组木材试样的干燥曲线
 • 试样厚度为 0.5mm ; • 试样厚度为 0.05mm

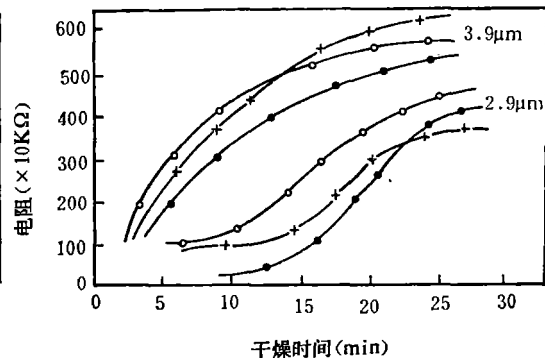


图5 在波长为 $2.9\mu\text{m}$ 和 $3.9\mu\text{m}$ 的等强度单色辐照下,三组木材试样的干燥曲线
 • 试样厚度为 0.48mm ; + } 试样厚度为 0.5mm

下面,我们分析其结果。

1. 关于干燥效果

从图中可见,对于稍厚试样(0.48 、 0.50 、 0.40mm),“非匹配”干燥速率要比匹配吸收干燥速率快。证明了我们上面的分析结果,即由于匹配吸收只能实现表面干燥,辐射能量不能贯穿到试样内部。表面温度升高不利于水份由内向外扩散,出现了表面汽化控制。样品厚度为 0.05mm 时,匹配吸收干燥效果比“非匹配”干燥效果好,是因为样品极薄,由于非匹配引起的穿透作用,能量有损失。而匹配吸收在表面一层被全部吸收掉,故有较好的效果。

2. 关于干燥曲线的形式

从图中我们看到,匹配吸收与非匹配吸收干燥曲线形式并不相同,这反映了两种不同的干燥过程。

匹配吸收干燥曲线,大致可分三个阶段(图6)。对于这种形式的干燥曲线, La

Toison, M.^[46]认为, 第一阶段为材料表面饱和水份蒸发, 干燥速率基本是常数, 与材料性质无关。第二阶段为材料内部的自由水向外渗透, 但不足以使表面饱和, 这是吸湿阶段, 与材料性质(如气孔等)有关。第三阶段为胶态结合水向表面扩散阶段, 干燥速率缓慢下降。

“非匹配”吸收干燥曲线形式与匹配吸收干燥曲线不同, 它并不明显地分为三个阶段, 而是呈 $1 - e^{-x}$ 形式。

设环境温度为 θ_0 , 则在干燥的初始时刻, 即 $t=0$ 时, 有 $\theta = \theta_0$ 。在某时刻 t , 试样单位面积吸收的有效辐射通量为 $\phi(\theta)$, 则在 dt 时间间隔内, 每单位面积上获得的能量为 $\phi(\theta) dt$, 导致试样温度升高 θ , 这时应有

$$\phi(\theta) dt = l\gamma d\theta \quad (1)$$

其中 γ 为试样单位体积的热容量, l 是试样厚度。

由于试样是非匹配吸收, 故试样在整个厚度 l 上的吸收是近似均匀的。所以 $\phi(\theta)$ 是温度的线性函数。设 $\theta = \theta_1$ 时, 试样达到平衡, 这时 $\phi(\theta_1) = 0$, 因此,

$$\phi(\theta) = h(\theta_1 - \theta). \quad (2)$$

把式(1)代入式(2), 有

$$\frac{d\theta}{\theta_1 - \theta} = \frac{h}{l\gamma} dt,$$

积分后利用初始条件, 得到

$$\theta - \theta_0 = (\theta_1 - \theta_0) (1 - e^{-\frac{h}{l\gamma} t}).$$

为简化起见, 令 $Y = (\theta - \theta_0) / (\theta_1 - \theta_0)$, 就得到

$$Y = 1 - e^{-\frac{h}{l\gamma} t}, \quad (3)$$

其形式如图 7 所示。这与图 5 中由实验得到的非匹配吸收干燥曲线是一致的。

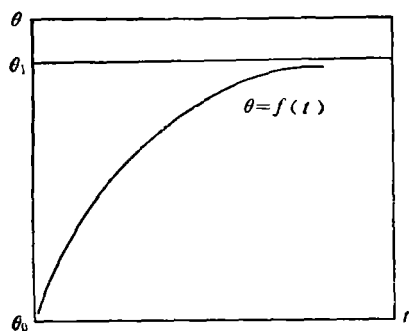


图 7 在非匹配吸收情况下, 木材试样升温示意图

3. 关于干燥速率

整个干燥过程包含两个阶段: 水分子的脱附和移走脱附后的水分子。前者是在物质内部的能量转移过程, 后者是从物质内部到物质外部的质量转移过程。干燥速率由这两个步骤决定。

能量转移^[17]。蒸发的实质在于水分子之间以及水分子与木材纤维素间的氢键的破坏。因此, 首先应使欲被破坏的氢键减弱, 亦即激发与此键相联系的振动, 因为处于振动激发态的分子比处于振动基态的分子更易脱附。“非匹配”吸收的能量到达物质内部之后, 可以使大部份分子中存在的极其丰富复杂的振动模式部分激发, 各振动模式间的耦合又使得各模式间出现能量转移, 而且转移速度非常快。另外, 分子的平动、转动、振动之间也要耦合, 因而还会出现这些自由度之间的能量转移。由于木材结构的复杂性, 使得能量转移的途径非常之多。

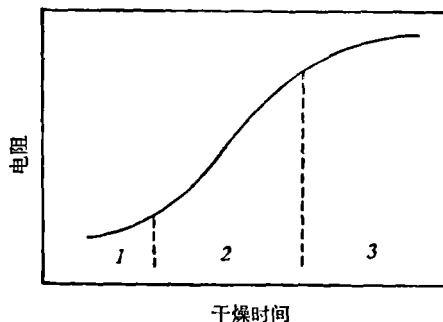


图 6 匹配吸收干燥过程的三个阶段

由于自吸收效应,物体内部的辐射在逸出之前,要经过大量发射和吸收过程而陷入一群振子之中,形成所谓共振陷禁^[18],这也是“非匹配”能量在材料内被大量吸收的原因。

质量转移。已知蒸发过程中的质量转移速度为^[19]

$$\frac{dM}{dt} = \frac{h_D}{RT} (P_w - P_g),$$

其中 h_D 为质量传递系数, P_w 和 P_g 分别为表层内外两侧的水蒸汽分压, R 为气体常数, T 为绝对温度。在 h_D 一定的情况下,为加快质量传递速度,关键在于增加水蒸汽的分压差。

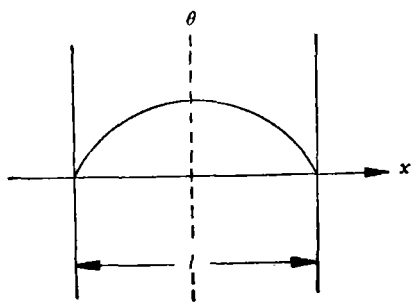


图8 试样内部均匀加热时
温度分布曲线
 l : 试样厚度

在非匹配吸收加热情况下,木材试样中热量基本是均匀分布的,记每单位体积中的热量为 Q ,在平衡状态下,有热传导方程

$$KS \frac{d^2\theta}{dx^2} dx dt + QS dx dt = 0,$$

其中 K 为热导率, S 为样品面积。化简上式得

$$\frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{Q}{K} = 0.$$

假设试样两表面处于同一温度 θ_1 , 这个方程积分结果表明试样内部温度变化呈抛物线形状(如图8), 最高温度 θ_m 在试样中部, 且

$$\theta_m - \theta_1 = \frac{Ql^2}{8K},$$

其中 l 为试样厚度。显然,这种温度分布增加了表层内外两侧水蒸汽分压差,造成了和质量扩散方向一致的热扩散,因此大大加快了干燥速度。

五、结 束 语

匹配吸收和“非匹配”吸收都有加热干燥效果。但在某些情况下,如干燥木材、肥皂,加热成形热可塑型树脂等物质时,主要是“非匹配”吸收起作用。

采用“非匹配”吸收实行深部加热,除考虑吸收光谱外,尚须考虑反射比光谱,使所选择的辐射波段能够避开表面吸收区和高反射区。

在考虑了“非匹配”吸收以后,所谓选择性发射体的概念也应赋予新的、更广泛的意义。即应有两类选择性发射体:一类是针对匹配吸收的选择性发射体,另一类是针对“非匹配”吸收的选择性发射体。在实际应用中,可以根据需要加热的深度,设计在相应波段上有较强发射的红外辐射源。

参 考 文 献

- [1] 上海化工学院、清华大学、成都工学院合编,干燥技术进展(第二分册),1973,5.
- [2] 细川秀克,涂装技术,12(1973),6: 81-87.
- [3] 细川秀克,涂装と涂料,(1974),244,131-143.
- [4] 芳贺幸明,涂装と涂料(1973),231: 35-53.
- [5] Pople, J. A., Proc. Roy. Soc., A205(1951), 1081: 163-178.

- [6] Eisenberg, D. and Kauzmann, W., *Structure and Properties of Water*, London: Oxford University Press, 1977, 229—231.
- [7] 堀口博, 赤外吸光図说总览, 东京: 三共出版株式会社, 1977, 337.
- [8] Plyler, E. K. and Aguista, N., *J. Opt. Soc. Amer.*, **44**(1954), 6: 505.
- [9] Юхвельч, Г. В., *Инфракрасная Спектроскопия Воды*, Москва, 1973.
- [10] Holman, J. P., *Heat Transfer (4th ed)*, McGraw-Hill Book Company, 1976, 499—502.
- [11] 高岛广夫(江涛译), *红外*(1980), 9: 36.
- [12] Кивель, В. А., *Отражение Света*, Москва, 1973, 272—277.
- [13] 细川秀克, *涂装と涂料*, (1974), 244: 137.
- [14] 细川秀克, *涂装と涂料*, (1976), 264: 61.
- [15] 尼基琴, B. M., *木材与纤维素化学*, 天津大学化工系译, 高等教育出版社, 1956, 69.
- [16] La Toison, M., *Infrared and Its Thermal Applications*, Netherland: Centrex Publishing Company, 1964, 100.
- [17] 吴存恺、刘颂豪, *自然杂志*, **4**(1981), 1: 3.
- [18] Max Garbuny, *Optical Physics*, 1965, 中译本: 光学物理, 北京大学激光教研室译, 北京: 科学出版社, 1976 113—114.
- [19] 蒋栋成、李铁津, *化学通报*, (1978), 5: 44.

INVESTIGATION ON INFRARED SPECTROSCOPY AND NON-MATCHING ABSORPTION OF WOOD FOR INFRARED RADIATION

HOU LANTIAN, TANG DAXIN, LI YUREN
(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University*)

ABSTRACT

The interaction between wood and infrared radiation is investigated by absorption and reflection spectra of wood specimens of different thickness. Energy transformation of infrared radiation in wood specimens is discussed. A new method, i. e., non-matching absorption method, is presented. The experiments show that this method is more effective than the matching absorption one.