

优化红外加热的机理和应用

曾庆裕

(广州师范学院物理系, 广东, 广州, 510400)

根据晶格动力学和声子理论, 阐述了晶格振动的固有频率与晶格结构和杂质性质的相互关系, 在此基础上研制了高温节能耐腐蚀陶瓷涂料, 使匹配波段的能谱优化, 提高了热辐射的传热效率.

关键词: 晶格动力学, 红外加热, 红外涂料.

1 引言

红外加热机理研究和应用, 目前基本上仍停留在经典热力学状态, 近代发展的固体理论、晶格动力学和声子理论在加热领域的应用尚少, 西欧的 ET-4 高辐射率涂料被西方视为加热炉发展的里程碑, 其机理研究突破了经典热力学局限.

经典热力学忽略了辐射波谱和吸收波谱的匹配关系, 未能从固体晶格结构上能动地实现辐射能谱的优化分布, 把辐射能量集中到匹配波段上去. 本文针对这一问题进行了研究和总结.

2 理论探讨

2.1 经典晶格动力学

根据固体晶格动力学理论^[1,2], 对于一维双原子 M_1 与 M_2 交替排列的原子链(见图 1),

声子谱可以通过解以下久期方程求得:

$$\det |D(K) - \omega^2 I| = 0; \quad (1)$$

解得频率本征值为

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{1}{2}(f_1 + f_2) \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \cdot \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{8f_1 f_2 M_1 M_2}{(f_1 + f_2)^2 (M_1 + M_2)^2} (1 - \cos K a)} \right]. \quad (2)$$

从式 (2) 看出, 晶格振动固有频率 $\omega_{\pm}(k)$

随原子间相互作用力常数 f_1, f_2 的增加而增加, 随相互作用原子质量 M_1, M_2 的增大而减小,

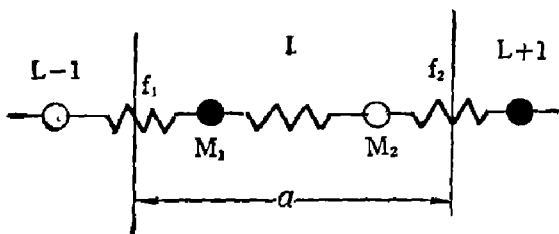


图 1 一维复式晶格模型

Fig. 1 Model of one-dimension complex lattice

即晶格常数愈小,组成晶胞的原子(离子)的质量愈小,相互耦合作用就愈强,晶格振动固有频率也愈高。例如BN,其折合质量小,晶格常数 $a=0.2504\text{ nm}$, $c=0.6661\text{ nm}$ ^[4,7],其光谱热辐射带主要在 $2\sim 6.5\ \mu\text{m}$ ^[3,5],SiO的折合质量稍大,晶格常数 $a=0.151\text{ nm}$, $c=0.189\text{ nm}$ ^[4],其热辐射波段在 $2\sim 8\ \mu\text{m}$ ^[3,5]。多原子晶体振动虽然比双原子振动复杂,但其本征频率仍然决定于晶格常数,离子间耦合强弱以及离子约化质量。把多原子晶体的分子诱导极矩 $\mu(r)$ 分解为 $\mu_x(r)$ 、 $\mu_y(r)$ 、 $\mu_z(r)$ 三个分量,利用分子诱导极矩的非线性特点,在分子振动平衡位置附近把分子极矩展开,则对于足够小的位移 ξ_i ($i=1, 2, 3$ 对应于三个坐标分量)展开式为^[8]

$$\begin{cases} \mu_x(r) = \mu_{x0} + \sum_{i=1}^3 \left. \frac{\partial \mu_x(r)}{\partial \xi_i} \right|_0 \cdot \xi_i \\ \mu_y(r) = \mu_{y0} + \sum_{i=1}^3 \left. \frac{\partial \mu_y(r)}{\partial \xi_i} \right|_0 \cdot \xi_i \\ \mu_z(r) = \mu_{z0} + \sum_{i=1}^3 \left. \frac{\partial \mu_z(r)}{\partial \xi_i} \right|_0 \cdot \xi_i \end{cases} \quad (3)$$

由式(3)可见,多原子分子产生红外振动波谱(即红外活性振动辐射)的条件,只要求诱导偶极矩坐标分量相对于简正坐标在平衡位置附近的导数中至少有一个不等于零。

$\left. \frac{\partial \mu}{\partial \xi_i} \right|_0$ 的值愈大,因振动而引起的瞬时偶极矩的变化也愈大,相应的红外辐射和吸收愈强,其振动的本征频率仍然决定于晶体结构、晶格常数、耦合强弱和振子约化质量。表1给出了各种固体材料的辐射波段与晶体结构的关系。

表1 固体材料的辐射波段与晶体结构

Table 1 Radiation wavelengths and crystal structures of solid materials

材料名称	分子质量 (H单位)	晶型	晶格常数(10^{-10}m)			强辐射波段 (μm)
			a	b	c	
BN	34	六方 ^[4]	2.504		6.661	2~6.5 ^[3]
SiO	40	六方 ^[4]	1.51		1.89	2~8 ^[3]
MgO	40	立方 ^[4]	4.21			2~10 ^[5]
α -SiO ₂	60	四方 ^[4]	4.913		5.405	4.5~10 ^[5]
α -Fe ₂ O ₃	168	六方 ^[4]	5.025		13.735	4~10 ^[5]
ZrO ₂	123	单斜 ^[4]	5.147	5.203	5.315	4~10 ^[5]
α -Al ₂ O ₃	102	六方 ^[6]	4.75	4.75	12.97	远红外 ^[5]
ZrO ₂ ·SiO ₂	183	四方 ^[7]	6.6		6.6	远红外 ^[5]

2.2 声子理论^[1]

设波长为 λ 的红外波在晶体中传播,由于晶体中晶格常数 a 是 10^{-10} m 的数量级,故 $\lambda \gg a$,可视为长波光学模来研究。

利用Maxwell方程和黄昆方程,可求得平面波色散关系:

$$\begin{cases} \varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi \left(\gamma_{22} + \frac{\gamma_{12}^2}{\gamma_{11} - \omega^2} \right); \\ \varepsilon_0 = 1 + 4\pi \left(\gamma_{22} + \frac{\gamma_{12}^2}{\gamma_{11}} \right); \\ \varepsilon_{\infty} = 1 + 4\pi \gamma_{22} \end{cases} \quad (4)$$

系数 γ_{ij} 反映了晶体短程作用和长程作用的复位能力,它决定了晶体的弹性系数 f 和振动固有频率 ω_0 。若把晶格振动的光学模分为纵波模 (LO) 和横波模 (TO), 分别用 ω_L 和 ω_T 来表示它们的固有频率,那么便可以导出 LST 关系:

$$\omega_L^2 = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \omega_T^2; \quad (5)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}; \quad (6)$$

$$\begin{cases} \omega_T = \gamma_{11}^{1/2}, \\ \omega_L = \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}\right)^{1/2} \cdot \omega_T = \left(\gamma_{11} + \frac{4\pi\gamma_{12}^2}{1+4\pi\gamma_{22}}\right)^{1/2}. \end{cases} \quad (7)$$

对式(6)讨论(参见图 2)如下:

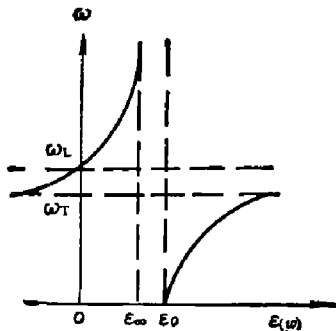


图 2 极化晶体介电常数

Fig. 2 Static dielectric constant of polarized crystal

(1) 若入射波为 $\omega \in [\omega_T, \omega_L]$, 则 $\varepsilon(\omega) < 0$, 正好与耦合模的禁带相重合, 入射波 ω 不能在该晶体中传播, 而在该晶体表面全反射。虽然这是理想模型的结果, 但对于加热炉的炉衬设计和高温节能涂料的研制是有指导意义的。

(2) 若入射波 $\omega > \omega_L$ 或 $\omega < \omega_T$, 都有 $\varepsilon(\omega) > 0$, 波将在晶体内传播。对于加热炉, 波将透过该层衬料, 耗散能量。这是加热炉设计和涂料研制中应避免的。

根据对式(6)的分析和对高温加热炉节能涂料的研制与试用。我们认为优化红外加热的条件是使涂层的带宽 $\Delta\omega = \omega_L - \omega_T$ 覆盖燃料燃烧所辐射波谱的带宽, 覆盖被加

热工件吸收波谱的带宽, 覆盖炉膛工艺温度下 Plank 能谱分布曲线的频带主值范围。

当然, 实际过程是非常复杂的, 但是做为炉膛内衬节能涂料的研制, 我们的实践证明, 必须遵循上述优化条件。

2.3 杂质影响

含有杂质和缺陷的晶体, 其平移对称性被破坏, 它的声子谱将不同于完整的晶体, 将产生以杂质、缺陷为中心的局域振动模式。这时杂质能级处于禁带之内, 容易发生跃迁。杂质也可能产生比热激发更多的载流子, 增加自由载流子的吸收和辐射, 从而改变材料的辐射和吸收性能。通常“轻杂质”将使晶体简正模频率向短波方向移动, “重杂质”将使晶体简正模频率向长波方向移动。例如石英玻璃掺入少量轻元素氧化物, 使其辐射带短波端从 $4\mu\text{m}$ “兰”移到 $3.5\mu\text{m}$, 以改善其高温辐射特性^[9]。通常使用的 SiO 和 Fe_2O_3 等辐射材料, 亦可以提高短波段的辐射效果。所以掺 Fe_2O_3 杂质的高密度 β -锂辉石陶瓷系列在 $2\sim 4\mu\text{m}$ 区域具有极高的热辐射效率^[10]。

3 优化红外加热机理在加热炉中的应用

本文以燃油轧钢加热炉为例, 分析优化红外加热机理的应用。

3.1 燃料燃烧的发射光谱

重油和气体燃烧火焰的火炬是个复杂的多相系统, 它由气态的完全燃烧产物 CO_2 和

表 2 重油燃烧火焰的辐射谱

Table 2 The Radiation spectrum of heavy oil flame

成 份	主要辐射频谱 ^[1] (μm)
CO_2	1.9; 2.7; 4.3; 15 (以 4.3 为中心)
CO	2.3; 4.7 (以 4.7 为中心)
H_2O	1.38; 1.87; 2.7; 6.3 (以 6.3 为中心)
炭黑	可见光和红外光区连续波谱

H_2O 以及悬浮于气流中的炭黑粒子所组成。其燃烧火焰的辐射谱见表 2。

炉烟 CO_2 和 H_2O 在红外光谱区具有多个振动—转动光谱带。火焰发光性与炭黑粒子的辐射有关。在燃烧同空气理想混合的极端情况下, 炭黑粒子的辐射已不存在, 因此这种燃烧可能是不发可见光的。

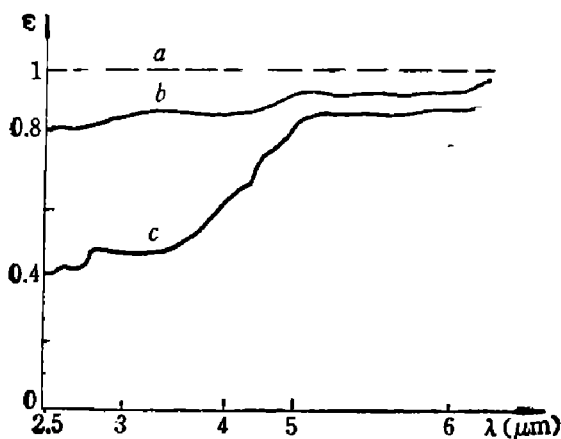
3.2 钢锭的吸收光谱

被加热的工件是钢锭, 其表面是氧化铁, 强吸收带位于 $1\sim 15\ \mu\text{m}$ ^[3]。

3.3 高温节能耐蚀陶瓷涂料(HES)

大体上说, 重油燃烧发射波谱和钢锭的吸收波谱是匹配的, 但因辐射是直线传输的, 大多数的辐射能量不是直接射到工件上, 而是通过炉膛内壁表面的二次辐射和反射来加热工件, 使钢锭加热到轧钢工艺温度 1250°C 。根据普朗克定律, 绝对黑体 1250°C 时辐射能量的绝大多数是集中在 $\lambda_m = 2\ \mu\text{m}$ 为中心的 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段。因此要求炉膛内壁在 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段的辐射率愈高愈好。但是耐火砖表面 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段的辐射率很低, 为此我们研制了高温节能耐蚀涂料(HES)(见图 3), 以达到提高热效率和节省能源的目的(见图 4)。图 4 中, $e(\lambda, T)$ 是温度为 T 时黑体单色辐照度, $e_r(\lambda, T)$ 是温度为 T 时物体单色辐照度。

在理论上可以估算 HES 涂料所提高的热效率。当 800°C 时, 耐火砖在 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段

图 3 不同材料发射率 ϵ

a: 绝对黑体; b: “HES”涂料;
c: 粘土耐火砖 测试温度: 800°C

Fig. 3 Emissance of different materials

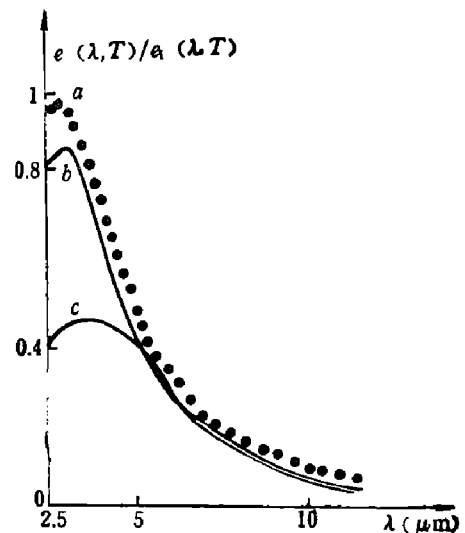


图 4 材料热辐射能谱

a: 绝对黑体; b: “HES”涂料;
c: 粘土耐火砖 测试温度: 800°C

Fig. 4 Thermal radiation energy spectrum of different materials

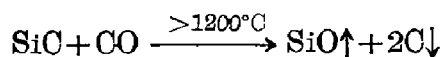
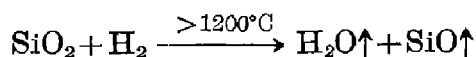
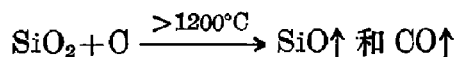
平均发射率为 $\bar{\varepsilon}_1=0.6$; HES 涂料在此波段的平均发射率为 $\bar{\varepsilon}_2=0.8$, 钢锭的平均发射率为 $\bar{\varepsilon}_3=0.7$, 从斯忒藩-波尔兹曼定律可求得所提高热效率为

$$\eta = \frac{\bar{\varepsilon}_2\bar{\varepsilon}_3 - \bar{\varepsilon}_1\bar{\varepsilon}_2}{\bar{\varepsilon}_1\bar{\varepsilon}_2 + \bar{\varepsilon}_1\bar{\varepsilon}_3 - \bar{\varepsilon}_1\bar{\varepsilon}_2\bar{\varepsilon}_3} = 13\%$$

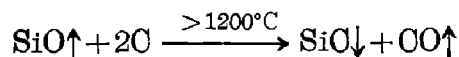
我们在轧钢加热炉、电阻炉、沸腾炉以及实验室 SX₂-10-13 电阻炉上做过多次试验, 都得到了 12% 左右的节能效果. 1990 年 11 月, 广东省节能测试中心对涂料处理前后轧钢加热平衡进行测试, 结果证明单耗降低 12.6%.

3.4 节能涂料的高温耐蚀性研究

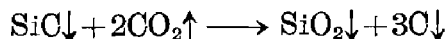
在高温节能涂料里, 有 SiC 和 SiO₂ 等成份, 虽然涂料的耐火度达到要求, 可是在 1200°C 以上高温下 SiC 和 SiO₂ 受到腐蚀:



为了防止这种腐蚀, 我们利用石墨碳在大于 1200°C 时还原 SiO,



并利用 1525°C 以下 SiC 作为碳的氧化抑制剂^[2]:



SiC 还可以作为添加剂加进 Al₂O₃ 和碳的制品中, 碳的氧化过程因堵塞气孔而受阻, 提高了涂层的致密度, 防止了碳的继续氧化^[3]. 这样, 我们使 SiC 和 C 在高温氧化还原气氛下处于动态的平衡, 既防止了腐蚀, 又实现了涂层辐射能谱的“兰移”. 在现场试验中, 涂层在 1250°C 以上的高温下仍保持其高辐射性能达八个月之久, 有力地证明了这一方法的良好效果.

致谢: 本课题的研究, 承蒙中山大学化学系曾昭槐教授的支持和多次有益的帮助和讨论; 有关测试工作得到上海计量技术研究所王燕燕高级工程师帮助, 在此表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- 1 李正中. 固体理论, 北京: 高等教育出版社, 1987: (23~28)
- 2 Brüesch P. *Phonons: Theory and Experiments I*, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1982
- 3 王宝明 et al. 红外研究, 1983; 2(1):55
- 4 Wells, *Structural Inorg. Chem.* 5th Ed, 1984
- 5 TPRC *Numerical Data on Thermal Radiative Properties of Nonmetallic Solids*, (1~570)
- 6 周公度. 无机结构化学, 北京: 科技出版社, 1982: 327~329
- 7 Демиденко Л М. *Высокоогнетупривные Композиционные покрытия*, 1979: 72~80
- 8 Brügel D W. *An Introduction to Infrared Spectroscopy*, Mothuen & Co. Ltd., New York: John Wiley & Sons Inc. 1962
- 9 McMahon Howard. *O. J. Am. Cer. Soc.* 1951; 34(3): 91
- 10 山本博考, 二官秀明. 密业协会志, 1981; 89(2):31
- 11 王兴安, 梅飞鸣. 辐射传热, 北京: 高等教育出版社, 1989: 168~195
- 12 山口明良, 耐火物, 1983; 35(11):617

MECHANISM AND APPLICATION OF OPTIMIZED INFRARED HEATING

ZENG QINGJIN

(Department of Physics, Guangzhou Teachers' College, Guangzhou, Guangdong 510400, China)

Based on lattice dynamics and phonon theories, the correlative relationship between the intrinsic frequency of lattice vibration and lattice structure as well as impurity properties is described. High-temperature energy-saving corrosion-resistant coatings have been developed, which can raise the transmission efficiency of thermal radiation by optimizing the energy spectrum of matched wavelengths.

Key words: Lattice dynamics, infrared heating, infrared coatings.