

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

A. G. Zadvornyi, Yu. A. Zhuravlev, V. V. Mechev,
Effect of chemical and mineralogical composition of
oxide systems on their radiative properties,
TVT, 1982, Volume 20, Issue 3, 457–463

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt6337>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that
you have read and agreed to these terms of use

<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.84

April 26, 2025, 04:05:18



УДК: 536.3

**О ВЛИЯНИИ ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА
ОКИСНЫХ СИСТЕМ НА ИХ РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА***Задворный А. Г., Журавлев Ю. А., Мечев В. В.*

На основе проведенного обзора исследований радиационных свойств окисных систем выявлено влияние отдельных компонентов химико-минералогического состава данных систем на их спектральную и интегральную степени черноты. Проанализирован механизм этого влияния.

Показана связь между концентрацией и подвижностью свободных носителей заряда и радиационными свойствами окисных систем с полупроводниковым характером проводимости. Сделаны выводы о возможности оценки радиационных свойств широко распространенных промышленных окисных систем по их составу и структуре.

Степень черноты окисных систем не определяется однозначно по излучательным свойствам входящих в них окислов. Поэтому, несмотря на известные для большинства чистых окислов спектральные ϵ_λ и интегральные ϵ_x степени черноты, найти их для каждой системы определенного состава можно только с помощью эксперимента, который в случае материалов, обладающих высокой теплопроводностью, достаточно трудоемок. Таким образом, выяснение общих закономерностей влияния отдельных компонентов химико-минералогического состава данных систем на степень черноты позволило бы свести число экспериментов к минимуму или вообще исключить для составов, находящихся в примерно одинаковых условиях.

Подобные попытки в отношении отдельных компонентов химического состава сделаны в ряде работ. В [1, 2] исследовано влияние окислов железа и основности (отношения CaO/SiO_2) на степень черноты мартеновских шлаков, состоящих на 98 мас. % из CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , окислов железа; в [3—7] — влияние окислов железа и CaO на степень черноты золотых отложений энергетических углей (90 мас. % составляли перечисленные выше окислы), в [8] — влияние окислов железа на ϵ_λ шлаков медной плавки (те же окислы в других пропорциях). На рис. 1, 2 приведены обобщенные кривые ϵ_λ для шлаков и зол различных составов по [1—8]. Тем не менее выяснить влияние отдельных компонентов на степень черноты широкого класса интересующих современную теплотехнику окисных систем из этих работ невозможно. Ни в одной из существующих публикаций нет объяснения механизма указанных выше влияний.

В данной работе делается попытка выявления и объяснения на основе имеющихся экспериментальных данных роли отдельных компонентов окисных систем на их степень черноты.

Промышленные окисные системы (золы и шлаки) состоят, как правило, более чем на 90 % из окислов кальция, алюминия, кремния и железа, поэтому влияние этих компонентов на ϵ_x и ϵ_λ систем будет определяющим. Почти все авторы работ по излучательным свойствам окисных систем отмечают сильное влияние окислов железа. Оно выражается в резком увеличении ϵ_λ в коротковолновом (1—3 мкм) диапазоне. Причем отмеченный максимум с увеличением температуры и содержания окислов железа смещается в сторону коротких волн. Исследователи металлургических шлаков [1, 2] указывают на увеличение значений ϵ_λ во всей области спектра с повышением содержания CaO ; напротив, исследователи золотых отложений [5, 6] отмечают прямо противоположный эффект. И в том, и в другом случае достаточная статистика не позволяет подвергать сомнению полученные результаты. Следовательно, противоречие кажущееся и может быть объяснено.

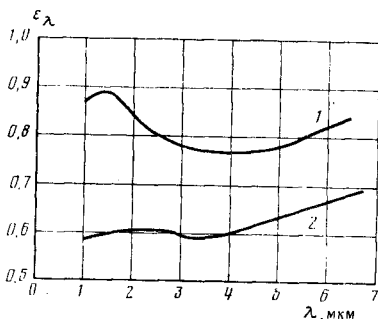


Рис. 1

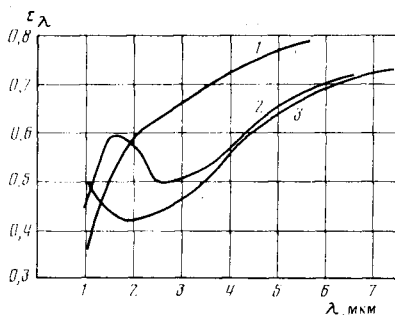


Рис. 2

Рис. 1. Спектральная зависимость ϵ_λ металлургических шлаков: 1 — высокоосновный ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1,5$) шлак с большим ($> 15\%$) содержанием окислов железа [1, 2]; 2 — низкоосновный ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1$) шлак с малым ($< 5\%$) содержанием окислов железа [8]

Рис. 2. Спектральная зависимость ϵ_λ золотых отложений: 1 — золотые отложения, содержащие преимущественно SiO_2 с высоким содержанием окислов железа (15–20%) [3, 4]; 2 — золотые отложения, содержащие преимущественно CaO с высоким содержанием окислов железа (10–20%) [6] (железо в виде Fe^{2+} , Fe^{3+}); 3 — золотые отложения, содержащие преимущественно CaO со средним содержанием окислов железа (6–15%) [5] (железо в виде Fe^{3+})

Другим противоречием является то, что, согласно основным теоретическим положениям [9, 10], рост электропроводности окисла должен вести к уменьшению его степени черноты. Однако окислы железа, сильно увеличивающие электропроводность окисных систем [11], также приводят к увеличению степени черноты [1, 6, 7].

Реальные окисные системы — диэлектрики при сравнительно низких температурах (до 1300 К) и отсутствии или малом количестве электропроводных примесей и компонентов (окислов железа, марганца, включений чистых металлов, серы и т. п.). В то же время при высоких температурах в размягченном или расплавленном состоянии с высоким содержанием электропроводных компонентов окисные системы относят к полупроводникам [12]. Потому оптические, а следовательно, и радиационные свойства окисных систем необходимо в каждом конкретном случае, в зависимости от условий, рассматривать с точки зрения теории оптических свойств полупроводников или диэлектриков.

Степень черноты по закону Кирхгофа определяется выражением

$$\epsilon_\lambda = 1 - D_\lambda - R_\lambda, \quad (1)$$

где D_λ — спектральная пропускательная способность; R_λ — спектральная отражательная способность.

Отражение определяет степень черноты только у непрозрачных тел. Причем слой, в котором еще возможно пропускание, должен обладать высокой оптической однородностью (не иметь градиента преломления). Таким условиям полностью удовлетворяют «массивные» образцы металлов и чистых полупроводников. Технические окисные системы могут только приближаться в некоторой степени к этим условиям (расплавленные шлаки). В любом случае в прозрачном слое имеет место градиент преломления, что приводит к многократному внутреннему отражению. При этом энергия излучения, отраженная от вещества, делится на две составляющие — зеркальную и диффузную [13].

Для окисных порошков (большинства золотых отложений), как и для спеченных порошков окислов (огнеупоров, спекшейся золы), основной вклад в отражение вносит диффузная компонента.

Таким образом, ϵ_λ подобных систем будет определяться поглощением и отражением элементарных зерен. Чем они мельче, тем выше их прозрачность и тем большую роль играет отражение на границе «элементарное зерно — воздух» или «элементарное зерно — окружающая среда» (для спеченных порошков). Все это приведет к уменьшению ϵ_λ .

Отражение определяется соотношением показателей преломления n_1/n_2 , где n_1 — показатель преломления вещества элементарных зерен, n_2 — показатель преломления среды, в которой они находятся (для неспекшихся порошков — воздух).

Коэффициент отражения, относящийся к интенсивности излучения, определяется формулой

$$R = [(n-1)^2 + K^2] / [(n+1)^2 + K^2]. \quad (2)$$

Здесь $n = n_1/n_2$; $K = \alpha\lambda/4\pi$ — показатель поглощения; α — коэффициент поглощения, м^{-1} .

Величина K для окисных систем слишком мала, чтобы влиять на величину R , поэтому ею можно пренебречь. Исключение составляют системы с большим содержанием электропроводных примесей при высоких (>1300 К) температурах.

Теория отражательных свойств порошков разработана в ряде работ [14, 15]. В них получены зависимости R от n и характеристического диаметра αd (в оригинале k), где d — геометрический диаметр частиц. Согласно теории [15], для частиц, размеры которых значительно больше λ , при $0,5 < \alpha d < 0,05$ имеет место слабая зависимость $R(n)$ для значений $n = 1,4-1,9$, характерных для широко распространенных окисных систем. В первом случае порошок — темный, во втором — белый. Чистые окислы Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO имеют высокую прозрачность в диапазоне $0,4-4$ мкм. Поэтому ϵ_λ для таких порошков очень мала и практически не зависит от n . Окислы железа, частицы углерода (графит, сажа и т. п.) благодаря большим значениям α имеют в порошкообразном состоянии высокую ϵ_λ . Для окислов железа важна и дисперсия α (см. ниже).

После того, как частицы золы с малой оптической плотностью (для характерных значений α золowych отложений энергетических углей «критический», исключающий пропускание на отдельном зерне диаметр этих частиц не превышает $25-50$ мкм) спекаются в более крупные с высоким, вплоть до полной непрозрачности, поглощением, ϵ_λ и ϵ_λ значительно возрастают. В работах Б. А. Хрусталева, а также американских и австралийских ученых [3, 4, 16-18] по исследованию радиационных свойств сыпучих золowych отложений отмечается подобный эффект — при спекании золowych частиц их степень черноты увеличивается и весьма значительно. Особенно наглядно это показано в [4] на примере температурной зависимости ϵ_λ золowych отложений для четырех длин волн. При $\lambda = 4,8$ мкм эффект не проявляется, так как в этом случае характеристический диаметр золowych частиц становится очень большим и величина ϵ_λ определяется в основном зеркальной компонентой отражения.

Согласно (1) и (2), увеличение n_λ вещества частиц при сохранении $\alpha_\lambda = \text{const}$ приведет к значительному уменьшению ϵ_λ . Таким образом, присутствие CaO должно снижать ϵ_λ вещества по сравнению с SiO_2 в области прозрачности этих окислов (для CaO $n = 1,84$; для SiO_2 $n = 1,49$ при $\lambda = 0,59$ мкм; с увеличением длины волны n медленно уменьшается по одинаковому закону для обоих веществ [19]). Эти выводы подтверждаются экспериментальными данными по золowym отложениям. Так, наиболее «высокоосновными» являются золowe отложения эстонских сланцев, несколько меньше CaO содержится в отложениях углей Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна. Соответственно и ϵ_λ золowych отложений эстонских сланцев ниже, чем березовских, а березовских ниже, чем экибастузских или АП (антрацитовый штыб) [5-7]. Для правильной оценки влияния n на ϵ необходимо знать минеральный состав, а не химический, который обычно приводится.

Исходя из сказанного выше, присутствие окислов железа, обладающих высоким преломлением, должно приводить к еще большему увеличению отражения и уменьшению ϵ_λ образцов. Однако, напротив, окислы железа вызывают сильное увеличение ϵ_λ окисных систем в коротковолновом ИК-диапазоне ($0,8-3$ мкм) [1, 2, 7] за счет высоких значений α . Именно в этом диапазоне расположена основная часть энергии излучения при ин-

тересующих теплофизиков высоких температурах (1000—2000 К). Поэтому присутствие окислов железа сильно увеличивает ϵ_z .

Ионы железа в кристаллическом поле минералов являются ионами «хромофорами». Они дают так называемые «полосы переноса заряда», расположенные в видимом и ближнем ИК-диапазоне [20]. Механизм этого эффекта связан с взаимодействием электронных и колебательных состояний (эффект Яна — Теллера) [13]. Интересно, что ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} дают полосы поглощения в разных участках спектра. Присутствие иона Fe^{3+} приводит к появлению очень интенсивной и широкой полосы поглощения на границе УФ- и видимого диапазонов. «Хвост» этой полосы заходит глубоко в видимую область. При обычных значениях силы кристаллического поля в отсутствие расщепления полоса поглощения Fe^{2+} попадает в ближнюю ИК-область (в кислородных соединениях с кубической и тригональной симметрией). При тетрагональной и более низкой локальной симметрии одна из расщепленных полос смещается в видимую (красную) область, что вызывает появление зеленой окраски. Это явление хорошо заметно на стеклах [21] и также будет проявляться на аморфных телах (в том числе расплавах).

Таким образом, присутствие ионов железа в образцах с различной валентностью будет по-разному влиять на ϵ_λ . Опираясь на мессбауэровский анализ, можно оценить величину ϵ_λ для образцов, содержащих по данным химического анализа окислы железа. Для Fe^{2+} (например, FeO) сильное увеличение ϵ_λ в области 1—2 мкм, для Fe^{3+} (Fe_2O_3) — от 0,6 мкм и короче. При увеличении концентрации окислов железа и температуры происходит уширение полос поглощения и наложение более слабых полос кристаллического поля.

Из приведенных выше цифр видно, что наибольшее влияние на ϵ_z при температурах, достигаемых в наиболее распространенных теплотехнических агрегатах (металлургических и энергетических), окажет присутствие ионов железа в шлаках, золах и огнеупорах в виде Fe^{2+} . Таким образом, в агрегатах с недостатком кислорода ϵ_z рабочей поверхности футеровки и шлаков выше, чем в агрегатах, где его избыток, при одинаковых химическом составе и температуре.

У веществ, приближающихся по величине электропроводности к проводникам (с высокой концентрацией N и подвижностью свободных носителей заряда u), вклад в поглощение и отражение электромагнитного излучения видимого и ближнего ИК-диапазонов вносит «плазма» свободных носителей [9].

В теории полупроводников рассматриваются эффекты поглощения и отражения электромагнитных волн свободными носителями [9, 22]. Эти эффекты проявляются на легированных полупроводниках, обладающих высокими значениями N и u .

В сильно нестехиометрических и многокомпонентных полупроводниках, какими и являются рассматриваемые в данной работе материалы, при высоких температурах велика концентрация свободных носителей заряда различных типов. Они влияют как на отражательную R_λ , так и на пропускательную D_λ способности полупроводниковых соединений.

Для однородных (расплавы) и застывшие (расплавы) окисных систем с высокой поглощательной способностью степень черноты определяется согласно закону Кирхгофа, отражением

$$\epsilon_\lambda = 1 - R_\lambda, \quad (3)$$

так как пропускание практически равно нулю, а многократные отражения в приповерхностном слое играют незначительную роль. Таким образом в данном случае R_λ однозначно определяет ϵ_λ .

В интересующей теплотехников области ИК-излучения (1—10 мкм) наблюдается аномальная дисперсия отражения полупроводника; R стремится к единице по мере того, как частота падающего излучения приближается к плазменной частоте. Плазменная частота в твердом теле опреде-

ляется выражением [22]

$$\omega_p = [\sigma_0 / (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)]^{1/2}, \quad (4)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума $(4\pi \cdot 9 \cdot 10^9)^{-1}$ Ф/м; ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость материала исследуемого тела, Ф/м; $\sigma_0 = Nq^2\tau/m^*$ — вклад свободных носителей в удельную электропроводность твердого тела; N — концентрация носителей, m^{-3} ; τ — время релаксации, с; m^* — эффективная масса носителя, кг; q — заряд носителя, Кл. С известными допущениями эти положения верны для полупроводниковых расплавов.

Поскольку плазменная частота возрастает с увеличением концентрации носителей, в примесном и сильно нестехиометричном полупроводнике область сильного отражения начинается при более коротких длинах волн, чем в чистом и упорядоченном материале. Однако области сильного возрастания R предшествует область так называемого плазменного минимума, определяемого соотношением $R_{\min} \propto m^*/uN$, где u — подвижность носителя заряда, $m^2/(В \cdot с)$. Чем меньше эффективная масса носителей и чем больше их концентрация и подвижность, тем меньше отражение при частоте ω_{\min} .

Минимум отражения, согласно (3), даст максимум ϵ_λ . Этот максимум будет смещаться в область более коротких волн с увеличением N и соответственно σ_0 [9]. Так как окислы железа в значительной степени увеличивают электропроводность окисных систем [14], то увеличение их содержания в материале должно увеличивать абсолютную величину максимума ϵ_λ в коротковолновой области и вызывать смещение максимума в сторону более коротких волн. Аналогичная картина будет наблюдаться при подъеме температуры, вызывающем увеличение электропроводности. Приведенные эффекты отмечены в ряде работ, посвященных излучательным свойствам технических окисных систем [2, 3, 6].

Влияние одного из основных компонентов технических окисных систем СаО на σ зависит от температуры. Электропроводность окиси кальция резко возрастает при увеличении температуры с 1300 до 1500 К [19]. Поэтому выше таких температур присутствие СаО дает увеличение σ окисных систем, а ниже — уменьшение [14].

Для большинства окисных систем большой вклад в ϵ_λ вносит пропускание. На пропускание полупроводниками электромагнитного излучения оказывает большое влияние поглощение свободными носителями. Коэффициент поглощения зависит от σ по следующему закону [9]:

$$\alpha = 4\pi\sigma/nc, \quad (5)$$

где n — показатель преломления; $c = 2,998 \cdot 10^8$ м/с — электродинамическая постоянная.

Когда σ очень велика, из уравнений электродинамики следует, что и n и K могут принимать большие и почти равные значения. В этом случае R , согласно (2), также стремится к единице. Подобные условия выполняются для хороших проводников.

Соотношение (5) не учитывает дисперсию поглощения и определяет α весьма приближенно. Спектральный коэффициент поглощения свободными носителями α_λ определяется по формуле из [9]

$$\alpha_\lambda = Nq^2\lambda^2/m^*8\pi^2nc^3\tau. \quad (6)$$

Экспериментальные данные [22] показывают как увеличение α_λ во всем спектральном диапазоне с возрастанием N , так и значительно более резкое увеличение α_λ в области, близкой к длинноволновому краю поглощения, что и должно быть согласно (6). Происходит «размывание» этого края, отмечаемое многими исследователями [23, 24].

Вообще, примеси, увеличивающие электропроводность, увеличивают и степень черноты окисных систем при высоких температурах [1, 2, 17].

Причины уменьшения степени черноты окислов с повышением температуры рассмотрены в работах [10, 25]. Разработанные в них положения не находятся в противоречии с приведенными выше. Авторы этих работ рас-

смаатривают влияние на ϵ_2 только зеркальной компоненты R . Действительно, при невысоких температурах значения R в этом случае будут малы. Повышение электропроводности при высоких температурах должно вызвать увеличение R , что вытекает из уравнений электродинамики [9].

Если учитывать вклад пропускания в степень черноты, то тогда ситуация усложняется сдвигом длинноволнового края поглощения и общим увеличением α_λ с температурой, согласно (5), при увеличении σ с ростом T .

Таким образом, на радиационные свойства дисперсных окисных систем (огнеупоры, золотые отложения) большое влияние оказывают размеры элементарных частиц; увеличение размеров приводит к возрастанию степени черноты. Увеличение же значений показателя преломления вещества частиц ведет к уменьшению степени черноты состоящего из них материала и тем в большей степени, чем меньше размеры частиц и коэффициент поглощения их вещества. При увеличении коэффициента поглощения по законам Бугера и Кирхгофа возрастает степень черноты. Основную роль при этом в рассматриваемых системах играют окислы железа, причем наиболее значительную — окислы с двухвалентным железом.

На радиационные свойства квазиоднородных окисных систем (расплавленные шлаки с полупроводниковым характером проводимости) большое влияние оказывают концентрация и подвижность свободных носителей заряда. При повышении температуры или концентрации электропроводных примесей степень черноты шлаков увеличивается преимущественно в коротковолновой области ($\lambda < 3$ мкм).

Красноярский институт
цветных металлов

Поступила в редакцию
17.VI.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Каиров Э. А., Машрюков Б. С., Кривандин В. А. Влияние химического состава расплавленного мартеновского шлака на его радиационные характеристики. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1970, № 7, с. 155.
2. Кривандин В. А., Каиров Э. А. Радиационные характеристики расплавленных мартеновских шлаков. — В кн.: Радиационный теплообмен в промышленных печах. М.: Металлургиздат, 1976, с. 34.
3. Хрусталева Б. А. Спектральные излучательные свойства некоторых материалов при высоких температурах и их влияние на интегральные поглощательные и излучательные свойства. — В кн.: Теплофизические свойства твердых веществ. М.: Наука, 1971, с. 133.
4. Хрусталева Б. А., Раков А. М. Исследование спектральных излучательных свойств золотых отложений пылеугольной топочной камеры. — В кн.: Двухфазные потоки и вопросы теплообмена. М.: Наука, 1970, с. 121.
5. Микк И. Р., Тийкма Т. Б. О поглощательной способности загрязненных лучевоспринимающих поверхностей парогенераторов. — В кн.: Материалы V Всес. конф. по тепломассообмену. Т. 8, Минск, 1976, с. 303.
6. Задворный А. Г., Журавлев Ю. А., Мечев В. В., Процайло М. Я. Радиационные характеристики золотых отложений и шлаков березовских углей Канско-Ачинского бассейна. — В кн.: Тез. докл. III Всес. конф.: Влияние минеральной части энергетических топлив на условия работы парогенераторов. Таллин, 1980, с. 30.
7. Митов В. В., Конопелько И. Н. Исследование структуры излучения топочных камер паровых котлов. — В кн.: Материалы V Всес. конф. по тепломассообмену. Т. 8, Минск, 1976, с. 310.
8. Задворный А. Г., Журавлев Ю. А., Мечев В. В. Радиационные свойства футеровки шлака и шихты отражательной медеплавильной печи. — Цветные металлы, 1980, № 7, с. 64.
9. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973, 456 с.
10. Жоров Г. А. О связи между степенью черноты полного нормального излучения и электросопротивления в окислах. — ТВТ, 1972, т. 10, № 3, с. 863.
11. Ондеев И. А. Физико-химические свойства шлаков цветной металлургии. Алма-Ата: Наука, 1972, 148 с.
12. Есин О. А., Чучмарев С. К., Пастухов Э. А. О полупроводниковом характере электропроводности железистых шлаков. — В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. М.: Химия, 1968, с. 72.
13. Марфуни А. С. Введение в физику минералов. М.: Недра, 1974, 324 с.
14. Melamed N. T. Optical properties of powders. — J. Appl. Phys., 1963, v. 34, N 3, p. 560.
15. Johnson P. D. Optical absorption and diffuse reflectance of powders. — J. Appl. Phys., 1964, v. 35, N 2, p. 334.
16. Mulcahy M. F. R., Boow J., Goard P. K. C. — J. Inst Fuel., 1966, N 39, p. 385.

17. *Godridge A. M., Morgan E. S.* Emissivities of materials from coal- and oil-fired water-tube Boilers.— J. Inst. Fuel., 1971, N 4, p. 207.
18. *Boow J., Goard P. R. C.*— J. Inst. Fuel., 1969, N 11, p. 12.
19. Физико-химические свойства окислов. Спр. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978, 471 с.
20. *Бокша О. Н., Грум-Гржимайло С. В.* Исследование оптических спектров кристаллов с ионами группы железа при комнатной и низких температурах. М.: Наука, 1972, 99 с.
21. *Богвикин О. К., Авраменко Е. И., Колба Т. Е. и др.* Кинетика твердения стекла. М.—Л.: Гизлегпром, 1941, 84 с.
22. *Уханов Ю. И.* Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977, 366 с.
23. *Задворный А. Г., Кутвицкий В. А., Шагаров Б. П.* Теплофизические свойства $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.— ТВТ, 1979, т. 17, № 3, с. 515.
24. *Лагыев Л. Н., Петров В. А., Чеховской В. Я., Шестаков Е. И.* Излучательные свойства твердых материалов. М.: Энергия, 1974, 472 с.
25. *Жеров Г. А., Павловская Т. Г.* Некоторые закономерности в излучении энергии окисными пленками на металлах.— ТВТ, 1969, т. 7, № 6, с. 1107.