

高发射率红外辐射节能材料的制备及性能研究

李 飞, 靳 鹏, 王旭峰, 谷小虎, 张 静, 王丽杰

(炼焦煤资源绿色开发全国重点实验室, 河南 平顶山 467000)

摘 要: 将原料 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 按比例混合, 在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下经固相高温烧结制备成高温高发射率节能材料, 再与粘结剂混合球磨制备高温高发射率节能涂料。通过扫描电子显微镜(SEM)、红外辐射测量仪对材料的微观结构和理化性能进行表征, 结果表明, 在 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $2\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波段, 制备的涂层样品的发射率随测量温度的升高逐渐增大; 在测量温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 测得样品的发射率最高达到 0.94。采用热震法对涂层的抗热震性能进行了测试, 结果表明, 将涂层加热到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 进行水冷退热并反复循环操作 50 次, 涂层未发现脱落, 这说明涂层的抗热震性能良好。此外, 20T(SZS20-1.25-Q) 燃气锅炉工业试验表明, 在燃气锅炉水冷壁外表面喷涂该高温高发射率节能材料后, 锅炉排烟温度降低、效率提升, 与喷涂前相比效率提高了 3.42%, 节能效果显著。

关键词: 红外发射率; 红外辐射材料; 节能涂料; 高温固相反应

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)06-0521-04

引用格式: 李飞, 靳鹏, 王旭峰, 等. 高发射率红外辐射节能材料的制备及性能研究[J]. 中国材料进展, 2023, 42(6): 521-524.

LI F, JIN P, WANG X F, *et al.* Study on Preparation and Properties of Infrared Radiation Energy-Saving Materials with High Emissivity [J]. Materials China, 2023, 42(6): 521-524.

Study on Preparation and Properties of Infrared Radiation Energy-Saving Materials with High Emissivity

LI Fei, JIN Peng, WANG Xufeng, GU Xiaohu, ZHANG Jing, WANG Lijie

(State Key Laboratory of Coking Coal Resources Green Exploitation, Pingdingshan 467000, China)

Abstract: High-temperature high-emissivity energy-saving materials were prepared using Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , CuO , SiO_2 and Al_2O_3 powders as raw materials via a high temperature solid phase sintering at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ and a sequence mixture with binder for ball milling. The microstructure and physicochemical properties of the material were characterized by scanning electron microscope (SEM) and infrared radiation measuring instrument. Results indicated that the emissivity of the prepared coating sample gradually increased with the increase of measuring temperature at $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$, $2\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ band. When the measuring temperature is $700\text{ }^\circ\text{C}$, the highest emissivity of the sample is 0.94. The thermal shock resistance of the coating was tested using the thermal shock method, and the results showed that the coating was heated to $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for water-cooling to deheat and cooling for 50 cycles, and no coating peeling was found, which indicated that the thermal shock resistance of the coating is good. In addition, the results of industrial tests on 20T (SZS20-1.25-Q) gas-fired boilers showed that the exhaust gas temperature of the boiler can be reduced, and the boiler efficiency can be improved after spraying high-temperature and high-emissivity energy-saving materials on the outer surface of water wall of a gas boiler. Compared with unpainted boilers, the efficiency of sprayed boilers was increased by 3.42%, which showed that this material has a significant energy-saving effect.

Key words: infrared emissivity; infrared radiation material; energy-saving coatings; solid state reaction

1 前 言

目前, 我国已成为世界上最大的能源消费国和生产

国。尽管我国能源发展取得了巨大成绩, 但能源利用效率与世界平均水平相比还有较大差距, 同时还面临着能源需求压力巨大、能源供给制约较多、能源技术水平总体落后等挑战。因此, 提高能源利用效率是我国面临的一项紧迫任务。高温高发射率节能材料通过红外辐射的形式加强对热量的吸收和发射, 在高温下具有良好的传热性能, 有助于减少能源消耗, 提高能源利用效率。高

收稿日期: 2021-08-31 修回日期: 2021-10-13

第一作者: 李 飞, 男, 1981 年生, 高级工程师,

Email: 215743780@qq.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202108045

高温高发射率材料可以用于航空航天、环保、节能、医疗等领域,应用比较广泛。目前应用较多的是节能环保领域,高温高发射率材料在节能环保领域主要应用于工业窑炉及换热器。当使用温度超过 1000 ℃ 时,工业窑炉和换热器内部 80% 的热量通过辐射的方式进行传递^[1-4],且以短波辐射传热为主。在工业窑炉内衬表面喷涂高温高发射率节能材料后,其热辐射效率提高、炉内温度均匀性改善、热量损失减少,进而可以保护窑炉内衬,延长窑炉使用寿命。

自 20 世纪 60 年代起,国外开始对高温高发射率材料展开研究,比较著名的有美国 CRC 公司、日本 CRC 公司和日本日上公司。美国、日本首先基于 SiC、Fe₂O₃ 进行了研究,发现单一材料辐射性能有限,且在使用过程中发射率会明显下降。随后日本开始对过渡金属氧化物红外辐射材料开展研究,通过掺杂多种氧化物来提高材料的发射率^[5,6]。国内对高温高发射率节能材料的研究始于 20 世纪 80 年代,比较著名的团队有中国科学院上海硅酸盐研究所、北京科技大学、武汉钢铁集团等,其中中国科学院上海硅酸盐研究所开发了多种使用温度在 600~1800 ℃ 的高温高发射率节能材料。

本文以 CuO-Fe₂O₃-Cr₂O₃-MnO₂-SiO₂-Al₂O₃ 氧化物体系为研究对象,进行高温高发射率节能材料的制备研究,分析了所制备的高温高发射率节能材料的物相及显微组织结构,并对其抗热震性能和红外发射率进行了检测和分析。在 20T(SZS20-1.25-Q) 燃气锅炉上进行了工业性试验,对耐高温高辐射节能材料的节能效果进行了测试。

2 实验

2.1 样品制备

实验使用的试剂包括 Fe₂O₃、Cr₂O₃、MnO₂、CuO、SiO₂ 和 Al₂O₃,均为分析纯。将所选试剂在干燥箱中烘干,按照一定配比称量,并将称取的试剂置于球磨机中研磨 4 h,取出烘干;然后 1200 ℃ 反应烧结 3 h,随炉冷却得到烧结产物;最后在球磨机中研磨 4 h,制得后续检测及试验所用的粉体。

2.2 涂层制备

将 60%~70% (质量分数,下同) 的添加剂和 40%~30% 的高温高发射率基料通过高速机械搅拌制成流体,即可获得高温高发射率节能涂料。将制备的涂料喷涂到高铝耐火砖表面,得到厚度约为 270 μm 的涂层。

2.3 样品表征

采用荷兰 Phenom-World 公司的 Phenom-Pure 型扫描电子显微镜(SEM)对样品进行显微形貌表征。采用北京中科光析化工技术研究所的 IRE-2 型红外辐射测试仪测

量样品发射率,根据 GJB5023.2—2003 方法检测,测量温度为 400~700 ℃,光谱范围为 2~14 μm。

采用热震法对涂层的抗热震性能进行测试,将高铝耐火砖样品置于马弗炉中以 10 ℃/min 升到 1000 ℃,保温 30 min 后取出耐火砖样品,然后进行水冷,冷却至室温为一次热循环,重复上述操作并观察样品表面状况以判断涂层的抗热震性能。

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

耐高温红外辐射节能材料的性能主要取决于材料的化学成分和微观结构,在材料化学成分一定的情况下,材料的微观结构对其性能影响很大。为了观察耐高温粉体材料和涂层的微观形貌,对所制备的粉体和涂层进行了 SEM 分析,结果如图 1 所示。

图 1a 和 1b 分别为粉体样品经 300 和 1200 ℃ 烧结 3 h、保温 2 h 后的 SEM 照片。由图 1a 可以看出,300 ℃ 烧结后的粉体材料呈现出无规则的形状,粉体颗粒多数为不规则的片状和块状,大小不一、排列紧密,但整体排列杂乱无序,松散的颗粒形成多孔结构。由图 1b 可以看出,1200 ℃ 烧结后的颗粒发育良好,晶体之间排列紧密,孔隙消失。

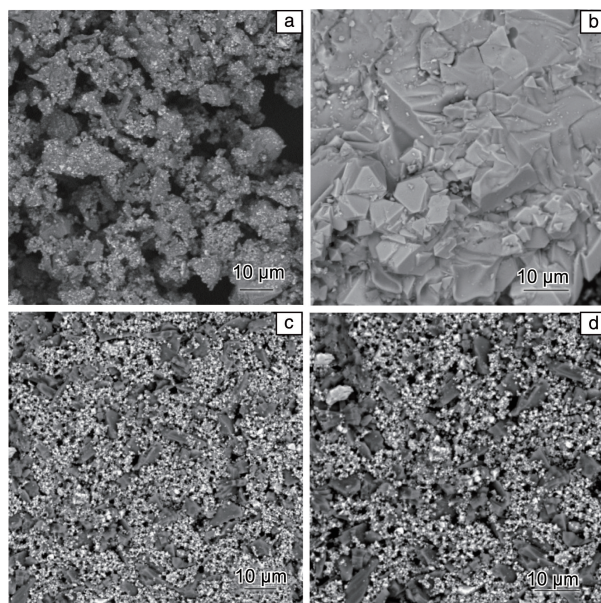


图 1 粉体样品(a, b)和涂层样品(c, d)的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of powder samples (a, b) and coating samples (c, d)

图 1c 和 1d 为涂层样品表面不同位置处的 SEM 照片,可以看出涂层表面比较粗糙。涂层表面粗糙有利于发射率的提高。同时可以看到有大量颗粒存在,它们均匀分布在涂层中,但存在部分大小不一的孔隙。

3.2 抗热震性能测试

涂层经 50 次热循环后未出现脱落,说明其热膨胀系数与基体较为匹配,抗热震性能良好。

3.3 红外发射率测试

涂层发射率是用来评价涂层材料红外辐射性能的主要指标。测得的涂层样品发射率如图 2 所示,可以看出涂层在 400~700 ℃ 时的发射率均超过 0.85,在 700 ℃ 时涂层的发射率最高,达 0.94^[7]。

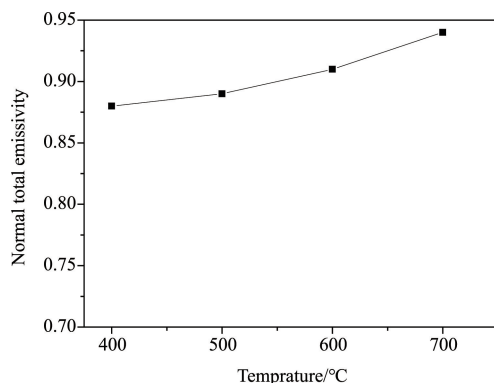


图2 实验制备涂层样品的发射率

Fig.2 Emissivity of the coating sample

4 工业试验

4.1 工业试验方法

工业试验在 20T(SZS20-1.25-Q) 燃气锅炉中进行,根据锅炉实际运行情况,对锅炉炉膛内的水冷壁外表面喷涂所制备的高温高发射率节能涂料,测试锅炉运行效率。

试验严格根据《锅炉节能技术监督管理规程》TSG G0002—2010 以及《工业锅炉能效测试与评价规则》TSG G0003—2010 标准中的规定进行测试,锅炉能效测试试验采用对比的方法,喷涂高温高发射率节能材料前锅炉能效测试在 70% 额定负荷下进行,喷涂后在相同负荷下再次测试,确定喷涂高温高发射率节能材料后锅炉的换热效果^[8]。

4.2 结果与讨论

在锅炉水冷壁表面喷涂高温高发射率节能材料后,在 70% 额定负荷下,锅炉排烟温度从无喷涂时的 178.26 降低到喷涂后的 131.26 ℃,降低了 47 ℃(表 1)。这表明喷涂高温高发射率节能材料增大了炉膛内的辐射换热量,减少了尾部烟道的换热量,使得排烟温度降低^[9]。此外,喷涂后锅炉效率为 93.24%,比喷涂前提高了 3.42%(表 1),这主要是因为喷涂后水冷壁发射率的提高增强了炉膛内壁的有效传热面积和辐射传热能力,提高了炉膛温度,使炉膛内焦炉煤气燃烧得更加充分。

表1 锅炉效率测试结果

Table 1 Test results of boiler efficiency

Test items	Before spraying	After spraying
Exhaust gas temperature/°C	178.26	131.26
O ₂ in the fuel gas/%	4.91	1.34
CO in the fuel gas/%	0.0028	0.0003
Temperature of cold air entering the furnace/°C	14.11	5.63
Boiler operating output/(kg/h)	14680.00	15800.00
Heat loss due to exhaust gas/%	8.21	5.26
Heat loss due to unburned gases/%	0.20	0.20
Heat loss due to radiation/%	1.77	1.3
Boiler efficiency/%	89.82	93.24

在 20T(SZS20-1.25-Q) 燃气锅炉水冷壁喷涂高温高发射率节能材料且经过 30 d 工业试验后的试验结果表明,喷涂前和喷涂后锅炉消耗焦炉煤气分别为 2650 和 2559.37 m³/h,锅炉效率提高了 3.42%,年节约焦炉煤气约 72.50 万立方米(每年按 8000 h 计算),折合标煤约 43.50 万吨。

5 结论

本研究采用高温固相法在 1200 ℃ 灼烧 3 h 成功制备出 CuO-Fe₂O₃-Cr₂O₃-MnO₂-SiO₂-Al₂O₃ 体系样品,并对所制备的样品进行了一系列实验表征和工业试验,结论如下:

(1) 在测量温度 400~700 ℃、光谱范围为 2~14 μm 的条件下,测得样品的发射率最高达 0.94。涂层的抗热震性能良好,加热到 1000 ℃ 进行水冷退热,如此反复循环操作 50 次,涂层未发现脱落。

(2) 20T(SZS20-1.25-Q) 燃气锅炉的工业试验表明,喷涂高温高发射率节能材料后,降低了锅炉排烟温度,提升了锅炉效率,与喷涂前相比锅炉效率提高了 3.42%,节能效果显著。

参考文献 References

- [1] 杨震晓,倪立勇,杨杰,等. 表面技术[J], 2018, 47(5): 154-158. YANG Z X, NI L Y, YANG J, et al. Surface Technology[J], 2018, 47(5): 154-158.
- [2] 徐冰洁,陈琦,刘鹏飞,等. 功能材料[J], 2018, 49(12): 12062-12070. XU B J, CHEN Q, LIU P F, et al. Journal of Functional Materials [J], 2018, 49(12): 12062-12070.
- [3] 徐继洋,武晓燕,于宏兵. 人工晶体学报[J], 2016, 45(9): 2222-2226. XU J Y, WU X Y, YU H B. Journal of Synthetic Crystals[J], 2016,

- 45(9): 2222–2226.
- [4] 俞家红, 王贵祥, 陈卓, 等. 建材世界[J], 2017, 38(4): 13–17.
YU J H, WANG G X, CHEN Z, *et al.* The World of Building Materials[J], 2017, 38(4): 13–17.
- [5] 王俊, 丁锡锋, 朱文亮, 等. 功能材料[J], 2015, 46(17): 17014–17016.
WANG J, DING X F, ZHU W L, *et al.* Journal of Functional Materials[J], 2015, 46(17): 17014–17016.
- [6] 王曲, 王刚, 李江涛, 等. 耐火材料[J], 2019, 53(6): 475–480.
WANG Q, WANG G, LI J T, *et al.* Refractories[J], 2019, 53(6): 475–480.
- [7] 刘庆生, 程华金, 谈成亮, 等. 化工进展[J], 2020, 39(5): 1897–1906.
- LIU Q S, CHENG H J, TAN C L, *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2020, 39(5): 1897–1906.
- [8] 朱小平, 肖坤伟, 黄煊官. 钢铁研究[J], 1997(6): 42–46.
ZHU X P, XIAO K W, HUANG X G. Research on Iron and Steel[J], 1997(6): 42–46.
- [9] 白皓, 王苗, 苍大强, 等. 北京科技大学学报[J], 2010, 32(7): 915–921.
BAI H, WANG M, CANG D Q, *et al.* Journal of University of Science and Technology Beijing[J], 2010, 32(7): 915–921.

(编辑 吴 锐)