



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΑΝΘΡΑΚΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΚΑΘΑΡΩΝ
ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΜΕ
ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΜΙΧΑΗΛ Ν. ΣΑΜΟΥΧΟΥ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:
Ι. ΠΑΣΠΑΛΙΑΡΗΣ
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΑΝΘΡΑΚΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΚΑΘΑΡΩΝ
ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΜΕ
ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΜΙΧΑΗΛ Ν. ΣΑΜΟΥΧΟΥ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Ι. ΠΑΣΠΑΛΙΑΡΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)
2. Ν. ΟΥΖΟΥΝΟΓΛΟΥ, Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Δ. ΠΑΝΙΑΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Ι. ΠΑΣΠΑΛΙΑΡΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)
2. Ν. ΟΥΖΟΥΝΟΓΛΟΥ, Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Δ. ΠΑΝΙΑΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
4. Η. ΧΑΛΙΚΙΑ, Καθ. Ε.Μ.Π.
5. Α. ΞΕΝΙΔΗΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
6. Μ. ΤΑΞΙΑΡΧΟΥ, Λέκτορας Ε.Μ.Π.
7. Γ. ΑΓΓΕΛΟΠΟΥΛΟΣ, Καθ. Πανεπιστημίου Πατρών

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2013

«η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Μηχανικών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμών του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»

*Αφιερώνεται στη μητέρα μου
Στέλλα και στον πατέρα μου Νίκο για την
αμέριστη υποστήριξή τους κατά τη
διάρκεια της πολυετούς ενασχόλησής μου
με τη διατριβή.*

Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή είναι το αποτέλεσμα μιας πενταετούς επιστημονικής αναζήτησης στον τομέα της μεταλλουργίας κατά τη διάρκεια της οποίας η αγωνία για την επιτυχή έκβαση των πειραμάτων, η αντιμετώπιση αντικειμενικών δυσκολιών αλλά και η χαρά από την ανακάλυψη νέων επιστημονικών δεδομένων εναλλάσσονταν κατά τρόπο συναρπαστικό. Φθάνοντας στο τέλος λοιπόν αυτής της προσπάθειας αισθάνομαι πηγαία την ανάγκη να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ιωάννη Πασπαλιάρη για τις καθοριστικές υποδείξεις του καθώς και για το συνεχές του ενδιαφέρον για την εξέλιξη της διατριβής. Ωστόσο, ακόμη περισσότερο, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για δυο επιπρόσθετους λόγους: πρώτον, για την εμπιστοσύνη με την οποία με περιέβαλε από τη πρώτη μέρα δεδομένου ότι δεν με γνώριζε προγενέστερα καθώς προερχόμουν από άλλη σχολή του πολυτεχνείου και δεύτερον, για τις πατρικές συμβουλές με τις οποίες με εφοδίαζε κάθε φορά που αντιμετώπιζα μια προσωπική δυσκολία όλα αυτά τα χρόνια.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω:

- Τον κ. Νικόλαο Ουζούνογλου, Καθηγητή του Ε.Μ.Π, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για την πολύτιμη μετάδοση των γνώσεών στον τομέα των μικροκυμάτων καθώς και για την αδιάλειπτη ηθική του υποστήριξη σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.
- Τον κ. Δημήτριο Πάνια, Αναπληρωτή Καθηγητή του Ε.Μ.Π, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για τις χρήσιμες επισημάνσεις του και το ενδιαφέρον του για την πορεία της διατριβής.
- Την κα. Μαρία Ταξιάρχου, Λέκτορα του Ε.Μ.Π, μέλος της επταμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για τις πολύτιμες υποδείξεις της οι οποίες αφορούσαν τόσο την διατριβή αυτή καθεαυτή όσο και έναν αριθμό άρθρων επί του θέματος της διατριβής σε επιστημονικά περιοδικά.
- Τα μέλη της επταμελούς συμβουλευτικής επιτροπής κα. Ηλιάνα Χαλικιά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π και τον κ. Άνθιμο Ξενίδη Αναπληρωτή Καθηγητή του Ε.Μ.Π για τις πολύτιμες γνώσεις τους στους τομείς της μεταλλουργίας σιδήρου και της θερμοδυναμικής καθώς και τον κ. Γεώργιο Αγγελόπουλο Καθηγητή του Πανεπιστημίου Πατρών.

- Τον κ. Κωνσταντίνο Τσακαλάκη, Καθηγητή Ε.Μ.Π, Διευθυντή του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, για την άδειά του να χρησιμοποιώ απρόσκοπτα οποιαδήποτε στιγμή τον εξοπλισμό του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού.
- Τον Δρ. Αντώνιο Πέππα, Ερευνητή Ε.Μ.Π, ο οποίος με καθοδήγησε στα πρώτα βήματά μου στην εκπόνηση της διατριβής ενώ συνεχώς ήταν έτοιμος να με βοηθήσει σε οποιαδήποτε πρόβλημα ανέκυπτε.
- Τον κ. Ηλία Χατζηθεοδωρίδη, Επίκουρο Καθηγητή Ε.Μ.Π και τον κ. Αθανάσιο Γκοντελίτσα Επίκουρο Καθηγητή του Πανεπιστημίου Αθηνών, με τους οποίους συνδέομαι σε φιλικό επίπεδο ήδη πριν την έναρξη της διατριβής, για τις εξαιρετικά χρήσιμες υποδείξεις τους στον τομέα των ενόργανων μεθόδων ανάλυσης αλλά και σε κάθε γενικής φύσεως επιστημονική απορία.
- Τους καλούς μου φίλους, και διδάκτορες της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Παναγιώτη Αγγελόπουλο και Χαράλαμπο Ζωγραφίδη με τους οποίους μοιραστήκαμε κοινές προκλήσεις και ανησυχίες. Ως ομάδα περάσαμε αμέτρητες ώρες στο Εργαστήριο Πυρομεταλλουργίας αναζητώντας απαντήσεις σε διάφορα επιστημονικά αλλά και «φιλοσοφικά» ζητήματα. Ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, ο Παναγιώτης ήταν ένας από τους ελάχιστους φίλους που μου συμπαραστάθηκε σε δύσκολες στιγμές.
- Τον διδάκτορα της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Απόστολο Κούρτη ο οποίος δεν παραπονέθηκε για την «αναστάτωση» που ορισμένες φορές προκαλούσε η παραπάνω παρέα στο Εργαστήριο Πυρομεταλλουργίας.
- Τις διπλωματούχες της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Κατερίνα Μαλιαχώβα, Χριστίνα Καπράλου και Ειρήνη Κωστοπούλου καθώς και την χημικό μηχανικό Μαρία Γρέγου οι οποίες από τη πρώτη στιγμή με υποδέχτηκαν με αγάπη και μου έδειξαν όλα τα «κατατόπια» της Σχολής και του Εργαστηρίου. Χάρη στη βοήθεια της Κατερίνας έγιναν όλες οι απαραίτητες διαδικαστικές ενέργειες για την περάτωση της διατριβής ενώ εκπλήρωνα την στρατιωτική μου θητεία.
- Τους Ερευνητές του Δημόκριτου Eamonn Devlin, Κωνσταντίνο Ποτηριάδη και Ευάγγελο Κούβελο για την υποστήριξή τους σε γνωστικό αλλά και εργαστηριακό επίπεδο. Χάρη σε εκείνους κατέστη δυνατό να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις Mössbauer στα ανηγμένα δείγματα λατερίτη,

η φασματοσκοπία ακτίνων γάμμα της ερυθράς ιλύος και η φασματομετρία μάζας των απαερίων κατά την αναγωγή του λατερίτη.

- Τον ερευνητή Ron Hutcheon από το Οντάριο του Καναδά με τον οποίο, παρόλη την δυσκολία της επικοινωνίας (μόνο μέσω του διαδικτύου), είχαμε μια εξαιρετικά εποικοδομητική συνεργασία. Ο κ. Hutcheon είναι ένας από τους λίγους ερευνητές διεθνώς με υψηλό επίπεδο γνώσεων σχετικά με την μέτρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων σε υψηλές θερμοκρασίες.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η συμβολή στην εμβάθυνση της διερεύνησης χρήσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας, ως πηγή ενέργειας, στην ανθρακοθερμική αναγωγή καθαρών οξειδίων των μετάλλων, μεταλλευμάτων καθώς και μεταλλουργικών καταλοίπων. Συγκεκριμένα εξετάζεται η αναγωγή: καθαρού οξειδίου του χαλκού (CuO), ενός χαλκούχου ανθρακικού μεταλλεύματος, μεταλλεύματος αιματιτικού λατερίτη και ερυθράς ιλύος. Σε κάθε περίπτωση μελετώνται οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιούνται οι αναγωγικές αντιδράσεις (θερμοκρασία, ρυθμός θέρμανσης, σύσταση αναγωγικής ατμόσφαιρας), ο βαθμός αναγωγής συναρτήσει του χρόνου καθώς και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων προϊόντων. Η ακριβής γνώση των παραπάνω δεδομένων καθίσταται απαραίτητη για την κλιμάκωση μεγέθους (scale up) των διεργασιών αναγωγής με χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας με απώτερο σκοπό την ενεργειακή σύγκριση τους με τις αντίστοιχες διεργασίες όπου η θέρμανση γίνεται με συμβατικό τρόπο.

Αρχικά, μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά στη μικροκυματική θέρμανση και η αναγωγή καθαρού οξειδίου του χαλκού (CuO) και ενός χαλκούχου ανθρακικού μεταλλεύματος μαλαχίτη [Cu₂CO₃(OH)₂]. Διαπιστώθηκε ότι οι διηλεκτρικές επιτρεπότητες των υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας, και ιδιαίτερα η φανταστική επιτρεπότητα $\epsilon''(T)$, καθορίζουν το ποσό της απορροφώμενης μικροκυματικής ισχύος και συνακόλουθα το ρυθμό θέρμανσης και τη μέγιστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται. Οι διηλεκτρικές ιδιότητες μετρήθηκαν με τη μέθοδο διαταραχής κοιλότητας (cavity perturbation method). Η τιμές της ϵ'' του CuO στη συχνότητα των 2.45 GHz στο θερμοκρασιακό εύρος των 25-800 °C κυμαίνονται μεταξύ 1.9 και 36.3, ενώ οι αντίστοιχες τιμές του μεταλλεύματος μαλαχίτη κυμαίνονται μεταξύ 0.07 και 0.98. Η μέγιστη θερμοκρασία του CuO με παρεχόμενη ισχύ 800 W προσεγγίζει τους 900 °C ύστερα από 160 s, αντίθετα η μέγιστη θερμοκρασία του μεταλλεύματος μαλαχίτη είναι μόλις 150 °C.

Ο ρυθμός αναγωγής του CuO εξετάστηκε συναρτήσει τεσσάρων παραγόντων: (α) της παρεχόμενης μικροκυματικής ισχύος, (β) του είδους του στερεού αναγωγικού μέσου, (γ) της περιεκτικότητας του συμπυκνώματος CuO-αναγωγικού μέσου σε άνθρακα, και (δ) της κοκκομετρίας του αναγωγικού μέσου. Διαπιστώθηκε ότι πλήρης αναγωγή CuO μάζας 10 g προς μεταλλικό χαλκό επιτυγχάνεται ύστερα από 240 s θέρμανσης σε παρεχόμενη ισχύ 800 W, 100% περίσσεια σε άνθρακα και με τη χρήση

λιγνίτη ως αναγωγικό μέσο. Η αδυναμία θέρμανσης του μίγματος μεταλλεύματος μαλαχίτη-λιγνίτη ($T_{\max} < 200 \text{ } ^\circ\text{C}$) αντιμετωπίστηκε με την προσθήκη ποσότητας 5% w/w, επί της μάζας του μίγματος, γραφίτη ο οποίος διαθέτει εξαιρετικά υψηλές τιμές ϵ'' . Το συμπύκνωμα μεταλλεύματος μαλαχίτη-λιγνίτη-γραφίτη θερμαίνεται πέραν των $900 \text{ } ^\circ\text{C}$ ύστερα από 160 s θέρμανσης στα 800 W, ενώ ο βαθμός αναγωγής του ένυδρου ανθρακικού χαλκού προς μεταλλικό χαλκό ξεπερνά το 90% στα 480 s.

Στο δεύτερο μέρος της διατριβής μελετήθηκε η αναγωγή ενός μεταλλεύματος αιματιτικού νικελιούχου λατερίτη από το επιφανειακό μεταλλείο του Αγίου Ιωάννη Λοκρίδας. Η αναγωγική φρύξη, κατά την οποία λαμβάνει χώρα η προθέρμανση και η προαναγωγή του μεταλλεύματος πριν την αναγωγική τήξη, αποτελεί το πιο ενεργοβόρο στάδιο της πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας των ελληνικών νικελιούχων λατεριτών για την παραγωγή κράματος Fe-Ni. Με βάση αυτό το δεδομένο, η διερεύνηση εναλλακτικών και δυνητικά λιγότερο ενεργοβόρων μεθόδων αναγωγής, όπως με τη χρήση μικροκυματικής ενέργειας, καθίσταται ενδιαφέρουσα.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το μίγμα αιματιτικού λατερίτη-λιγνίτη είναι εξαιρετικά επιδεκτικό στη μικροκυματική θέρμανση. Η εξωτερική επιφάνεια του μίγματος μάζας 10 g ξεπερνά τους $900 \text{ } ^\circ\text{C}$ ύστερα από 120 s θέρμανσης σε ισχύ 800 W. Ο ρυθμός θέρμανσης αυξάνεται απότομα εξαιτίας του σχηματισμού φάσεων – προϊόντων της αναγωγικής αντίδρασης, όπως μαγνητίτη και μεταλλικού σιδήρου, οι οποίες διαθέτουν υψηλές τιμές ϵ'' . Η χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων X και φασματοσκοπίας Mössbauer στα ανηγμένα δείγματα έδειξε τη γρήγορη αναγωγή του αιματίτη κατά κύριο λόγο προς μεταλλικό σίδηρο (Fe-Ni) και δευτερευόντως προς φάσεις δισθενούς σιδήρου όπως σπινέλιους, φαναλίτη και φεροσιλίτη. Ωστόσο, οι παραπάνω αναλυτικές μέθοδοι καθώς και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης των ανηγμένων δειγμάτων έδειξαν τη μορφολογική και χημική ανομοιογένεια των δειγμάτων. Η φάση του Fe-Ni είναι διάσπαρτη εντός ενός πυριτικού υποβάθρου, ενώ συνυπάρχουν οι φάσεις εναπομείναντος αιματίτη και ασβεστίτη. Ο βαθμός αναγωγής του λατερίτη εξετάστηκε συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης, της παρεχόμενης ισχύος, της μάζας του δείγματος και της περισσειας του στερεού άνθρακα. Υπολογίστηκε ότι ο μέγιστος βαθμός αναγωγής για μίγμα μάζας 13.5 g προσεγγίζει το 69% και επιτυγχάνεται ύστερα από 480 s θέρμανσης σε ισχύ 800 W και προσθήκη 100% περισσειας άνθρακα. Η μάζα του δείγματος έχει σημαντική επίδραση στο βαθμό αναγωγής, καθώς η αποτελεσματική θέρμανση του δείγματος καθορίζεται από το λόγο της απορροφώμενης ισχύος προς τη μάζα του δείγματος (P_{abs}/m). Η ανάλυση

των απαερίων της αναγωγικής αντίδρασης με χρήση φασματοσκοπίας μάζας έδειξε το σχηματισμό σε σημαντικό βαθμό των αναγωγικών αερίων CO και H₂ μετά το πέρας 120 s μικροκυματικής θέρμανσης.

Στο τρίτο μέρος της διατριβής μελετήθηκε η αναγωγή (αναγωγική φρύξη) ερυθράς ιλύος, η οποία αποτελεί το κύριο μεταλλουργικό κατάλοιπο της βιομηχανίας αλουμινίου. Η μεταλλουργική επεξεργασία του συγκεκριμένου κατάλοιπου εξετάζεται εντατικά σε εργαστηριακό επίπεδο τα τελευταία χρόνια εξαιτίας του υψηλού περιβαλλοντικού του φορτίου και των μεγάλων ποσοτήτων που απορρίπτονται σε ετήσια βάση. Στις πειραματικές δοκιμές της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε ερυθρά ιλύς από τη βιομηχανία «Αλουμίνιο της Ελλάδος». Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιελάμβανε την ανθρακοθερμική αναγωγή της ερυθράς ιλύος με χρήση λιγνίτη ως αναγωγικού μέσου ακολουθούμενη από υγρό μαγνητικό διαχωρισμό των ανηγμένων δειγμάτων με σκοπό την παρασκευή ενός πλούσιου σε σίδηρο συμπυκνώματος, το οποίο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία στη βιομηχανία του χυτοσιδήρου. Το βέλτιστο συμπύκνωμα που παράχθηκε περιείχε 35.15 % w/w σε σίδηρο με βαθμό μεταλλοποίησης 69.3%. Η αποτελεσματικότητα του μαγνητικού διαχωρισμού περιορίζεται εξαιτίας της παρουσίας πληθώρας φάσεων σιδήρου, προϊόντων της αναγωγικής αντίδρασης, με διαφορετικές τιμές μαγνητικής επιδεκτικότητας. Η περιθλασιμετρία ακτίνων X των ανηγμένων δειγμάτων έδειξε την παρουσία μεταλλικού σιδήρου, μαγνητίτη, βουσίτιη και FeAl₂O₄. Επίσης, η φάση του μεταλλικού σιδήρου βρίσκεται σε σημαντικό βαθμό υπό τη μορφή νανοσωματιδίων ή σωματιδίων διαστάσεων λίγων μm εντός μιας υαλώδους αργιλοπυριτικής φάσης με αποτέλεσμα σημαντική μάζα μη μαγνητικού υλικού να συμπαρασύρεται στο μαγνητικό κλάσμα κατά το μαγνητικό διαχωρισμό. Το αρχικό δείγμα της ερυθράς ιλύος όσο και τα μαγνητικά και μη μαγνητικά κλάσματα που προέκυψαν ύστερα από την αναγωγή και το μαγνητικό διαχωρισμό αναλύθηκαν ως προς τις συγκεντρώσεις των ραδιονουκλιδίων τους. Ευρέθηκε η παρουσία των φυσικής προέλευσης ραδιονουκλιδίων: ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²³⁸U, ²²⁸Th, ²³²Th και ⁴⁰K σε μερικές συγκεντρώσεις μικρότερες των 1000 Bq.kg. Ωστόσο, η συνολική συγκέντρωση των ραδιονουκλιδίων στο μαγνητικό κλάσμα υπερβαίνει το όριο των 1000 Bq.kg, ισούται με 1631 Bq.kg, που τίθεται για τη χρήση ενός υλικού ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία του χυτοσιδήρου. Η συνολική συγκέντρωση των ραδιονουκλιδίων στο μαγνητικό κλάσμα διαμορφώνεται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία θορίου στον ανατάση (TiO₂) και ραδίου στο λιγνίτη Πτολεμαϊδας που

χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικό μέσο. Η μείωση της είναι δυνατή μέσω της απομάκρυνσης των φάσεων του τιτανίου από το μαγνητικό κλάσμα και της χρήσης λιγνίτη με μικρές συγκεντρώσεις σε ραδιονουκλίδια.

Στο τελευταίο μέρος της διατριβής έγινε προσπάθεια θεωρητικής προσέγγισης του φαινομένου της θέρμανσης μεταλλεύματος αιματιτικού λατερίτη εντός ενός μικροκυματικού φούρνου χρησιμοποιώντας το λογισμικό MathCad 11. Η μελέτη επικεντρώθηκε στην επίλυση του ισοζυγίου ισχύος στο χώρο, ο οποίος αποτελείται από τη μικροκυματική πηγή, τη μικροκυματική κοιλότητα (θάλαμο φούρνου) και τον κυματοδηγό μεταξύ πηγής και κοιλότητας, καθώς και στον υπολογισμό της θερμοκρασίας του δείγματος συναρτήσει του χρόνου (T/t) μέσω της εύρεσης του ηλεκτρικού πεδίου στο εσωτερικό του όγκου του δείγματος. Εξετάστηκε η επίδραση που έχουν η παρεχόμενη από την πηγή ισχύς καθώς και η μάζα, η κοκκομετρία και το σχήμα του δείγματος στο ρυθμό θέρμανσης. Υπολογίστηκε ότι, στο συγκεκριμένο μικροκυματικό φούρνο που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές δοκιμές, η θερμοκρασία στο εσωτερικό μεταλλεύματος λατερίτη μάζας 100 g προσεγγίζει τους 1000 °C ύστερα από 180 s θέρμανσης όταν η απορροφώμενη ισχύς ανά μάζα δείγματος ισούται με 6.25 W/g. Ακόμα, διαπιστώθηκε η αύξηση της απορροφώμενης από το δείγμα ισχύος αυξανόμενου του μεγέθους των κόκκων του λατερίτη λόγω της αύξησης της τιμής της φανταστικής επιτρεπτότητας.

Extended abstract

The current Phd thesis investigates the use of microwave radiation as an energy source in the carbothermal reduction of pure metal oxides, ores and metallurgical byproducts. In particular, the reduction of pure copper oxide (CuO), a copper carbonate [Cu₂CO₃(OH)₂] ore, hematitic laterite and red mud is studied. In each case the conditions under which the reduction takes place (temperature, heating rate, composition of reduction atmosphere), the reduction degree rate, and the physicochemical characteristics of the reduction products are examined. Good knowledge of the above data is necessary to scale up the reduction process by microwave radiation and utterly to compare the energy consumption to that of conventional heating methods.

Initially, the thermal behavior of microwave heating and the reduction degree of pure copper oxide (CuO) and a malachite ore were studied. It was proven that the dielectric permittivities of the materials in relation to the temperature, and particularly the imaginary permittivity $\epsilon''(T)$, determine the amount of the absorbed microwave power and subsequently the heating rate and the maximum attained temperature of the sample. The dielectric properties were measured by the cavity perturbation method. The values of ϵ'' for the CuO at the frequency of 2.45 GHz and at the temperature range between 25 – 800 °C vary from 1.9 to 36.3, while the corresponding values for the malachite ore vary from 0.07 to 0.98. The maximum temperature of the CuO with a supplied power of 800W reached 900 °C after 160 s, in contrast to the maximum temperature of the malachite ore, which was only 150 °C.

The reduction degree rate of CuO was investigated as a function of four factors: (a) the supplied microwave power, (b) the type of the solid reducing agent, (c) the carbon content in the mixture of CuO-reducing agent, and (d) the granulometry of the reducing agent. Complete reduction of 10 g CuO to metallic copper was achieved after 240 s of microwave heating at 800W using lignite as reducing agent and twice the stoichiometric quantity of carbon. The inability to heat the mixture of malachite ore-lignite ($T_{\max} < 200$ °C) was resolved by adding 5% w/w graphite on the mixture mass, which exhibits high ϵ'' values. The malachite ore – lignite – graphite mixture is heated above 900 °C after 160 s of heating at 800W, while the reduction degree of the malachite ore to metallic copper exceeds 90% after 480 s.

In the second part of the thesis the carbothermic reduction of a hematitic nickeliferous laterite from Agios Ioannis open pit at Lokrida, Greece, is studied.

Greek nickeliferous laterites are processed pyrometallurgically through a smelting process for the production of ferronickel alloy (Fe-Ni). This process involves (a) the simultaneous drying, preheating and pre-reduction of the metallurgical mixture of laterite, lignite and coke in rotary kilns (RK) for the production of calcine; (b) the smelting and reduction of calcine in electric furnaces (EF) for the production of a Fe-Ni alloy with 12-15% Ni; and (c) the refining and enrichment of Fe-Ni alloy in converters. The first step is the most energy consuming and the most essential for the recovery of Fe-Ni. Taking this into account, the research for a potential less energy consuming reduction method, such as the use of microwaves as a source of heating, becomes significant.

The experimental results show that the hematitic lateritelignite mixture is extremely receptive to microwave heating. The outer surface of a 10 g mixture exceeds 900 °C after 120 s of heating at 800 W. The heating rate increases rapidly due to the formation of phases, such as magnetite and metallic iron that exhibit high ϵ'' values, as a result of the reduction reaction. X ray diffraction and Mössbauer phasmatoscopy of the reduced samples, showed the quick reduction of hematite mainly to metallic iron (Fe-Ni) and secondarily to Fe^{+2} phases, such as spinel, fayalite and ferrosilite. However, the aforementioned analytical methods as well as scanning electronic microscopy have shown the lack of morphological and chemical homogeneity of the reduced samples. The Fe-Ni phase is spread within an aluminum-silicate matrix, while phases of not reduced hematite and calcite still coexist. The reduction degree of the laterite ore was examined as a function of the heating duration, the supplied power, the sample mass and the excess of carbon. The optimum reduction conditions in case of a 10 g laterite sample required twice the stoichiometric amount of carbon and a forward power of 800 W, implying maximum temperatures. In these conditions, a reduction degree of 69% has been achieved after 480 s of heating. The reduction degree is strongly affected by the mass/volume of the laterite-lignite sample, and drops to 25% when 493.5 g of laterite-lignite sample were heated under the same conditions. Mass spectrometry analysis of the reduction reaction gases showed the emission of reductive CO and H₂ in significant quantities after 120 s of microwave heating.

The third part of the thesis presents the microwave reduction (reductive roasting) of red mud, which is the main metallurgical byproduct of the aluminum industry. The metallurgical reprocess of this byproduct is currently under extensive study at

laboratory level, due to its high environmental impact and its production at large amounts annually. Red clay, provided by the company “Aluminum of Greece” was used for the current study. The experimental process included the reductive roasting of red mud by using lignite as a reducing agent, followed by the wet magnetic separation of the reduced samples aiming at the production of a metallic iron rich concentrate that potentially could be used in the cast iron industry. The optimum magnetic concentrate that was produced contained 35.15% w/w iron, presenting a 69.3% metallization degree.

The efficiency of the magnetic separation is reduced due to the presence of various iron phases, products of the reduction process, with different values of magnetic susceptibility. X-ray diffraction of the reduced samples has shown the presence of metallic iron, magnetite, wustite and FeAl_2O_4 . In addition, the metallic iron phase mainly consists of nanoparticles or particles of a few μm , widespread within an aluminum-silicate matrix, so significant part of non-magnetic material is being carried over in the magnetic concentrate during the magnetic separation.

The initial sample of the red mud, as well as the magnetic and non magnetic samples that were produced by the reductive roasting and the magnetic separation processes, were radiologically analyzed. The presence of the of natural occurring radionuclides ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U , ^{228}Th , ^{232}Th and ^{40}K in concentrations below 1000 Bq.kg has been detected. However, the total concentration of the radionuclides in the magnetic concentrate is equal to 1631 Bq.kg, exceeding the limit of 1000 Bq.kg, which determines the possibility of a material to be used as feed in the cast-iron industry. The total concentration of the radionuclides in the magnetic concentrate is highly influenced by the presence of thorium in anatase (TiO_2) phase and of radium contained in the lignite from Ptolemaida, which was used as a reducing agent. Its decrease should be examined by the removing of the titanium phases from the magnetic concentrate and by using an alternative lignite source, poor in radionuclides.

The final part of the thesis attempts to theoretically analyze the phenomenon of heating a hematitic bearing laterite ore in a microwave oven by using MathCad v.11 software. The study focuses on solving the power balance in a finite space, which consists of the microwave source (magnetron), the microwave cavity (oven) and the waveguide between the magnetron and the oven's chamber, and calculating the sample temperature as a function of time by solving the electric field created within the sample volume. The effect of the amount of the provided power by the microwave

source as well as the sample mass, granulometry and shape on the heating rate have been thoroughly examined. It was calculated that, in case of the microwave oven which was used in the experimental work of the thesis, the temperature in the core of a 100 g laterite sample reaches 1000 °C after 180 s of heating, while the absorbed power per mass of the sample equals to 6.25 W/g. Furthermore, it was found that the absorbed power per sample mass is strongly affected by the granulometry of the laterite and is significantly increased in the case of coarse laterite fractions due to the increase of the imaginary permittivity value.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	4
Extended abstract	8
Πίνακας Περιεχομένων	12
Κατάλογος σχημάτων	16
Κατάλογος πινάκων	29
Κεφάλαιο 1 ^ο . Εισαγωγή	31
Κεφάλαιο 2 ^ο . Θεωρητικά στοιχεία για τα μικροκύματα και την αλληλεπίδρασή τους με την ύλη	35
2.1. Γενικά στοιχεία για τα μικροκύματα	35
2.2. Παραγωγή μικροκυματικών ταλαντώσεων.....	36
2.2.1. Λυχνία οδεύοντος κύματος.....	37
2.2.2. Κλείστρο	37
2.2.3. Μαγνητρόνη.....	38
2.3. Διάδοση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας	41
2.4. Αλληλεπίδραση των μικροκυμάτων με την ύλη.....	49
2.4.1. Ταξινόμηση των υλικών με βάση τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών	49
2.4.2. Η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της μικροκυματικής ακτινοβολίας.....	51
2.4.3. Η επίδραση του μαγνητικού πεδίου της μικροκυματικής ακτινοβολίας στη θέρμανση μετάλλων και σιδηρομαγνητικών υλικών.....	60
2.4.5. Ανώμαλη μικροκυματική θέρμανση - Θερμική διαφυγή (thermal runaway)	66
2.5. Μέτρηση διηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων.....	68
2.5.1. Η τεχνική πυκνωτή παραλλήλων πλακών	70
2.5.2. Η τεχνική ανοικτής ομοαξονικής γραμμής.....	70
2.5.3. Η τεχνική χοανοειδών κεραιών.....	72
2.5.4. Η τεχνική της ανακλασιμετρίας χρόνου TDR (time domain reflectometry)	73
2.5.5. Η τεχνική με χρήση μικροταινίας (microstrip transmission line).....	73
2.5.6. Η τεχνική της κοιλότητας διαταραχής.....	75
Κεφάλαιο 3 ^ο . Βιβλιογραφική ανασκόπηση εφαρμογών των μικροκυμάτων στη πυρομεταλλουργία	76
3.1. Εισαγωγικά στοιχεία	76
3.2. Διηλεκτρικές ιδιότητες ανόργανων υλικών	80
3.3 Μελέτες σχετικές με τη θερμική συμπεριφορά ανόργανων ενώσεων, ορυκτών, μεταλλευμάτων και αναγωγικών μέσων.....	92
3.3.1. Ανόργανες ενώσεις υψηλής καθαρότητας.....	92
3.3.2. Ορυκτά	96
3.3.3. Αναγωγικά μέσα	104
3.4. Εφαρμογές των μικροκυμάτων στην πυρομεταλλουργία.....	106
3.4.1. Ανθρακοθερμική αναγωγή οξειδίων μετάλλων.....	106
3.4.2. Ανθρακοθερμική αναγωγή μεταλλευμάτων και μεταλλουργικών καταλοίπων	115
3.5. Μέτρηση θερμοκρασίας σε μικροκυματικό περιβάλλον	121
3.6. Συστήματα μικροκυματικής θέρμανσης	123
3.6.1. Τροποποιημένος οικιακός φούρνος	123
3.6.2. Κυματοδότηση μικροκυματικής ακτινοβολίας σε κοιλότητα	124
3.6.3. Θέρμανση εντός κυματοδηγού	125
Κεφάλαιο 4 ^ο . Περιγραφή πειραματικών διατάξεων	128

4.1. Μικροκυματικός φούρνος.....	128
4.2. Διατάξεις μέτρησης των διηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων.....	133
4.2.1. Οργανολογία τεχνικής διαταραχής κοιλότητας – συμβατική θέρμανση δείγματος.....	134
4.2.2. Οργανολογία τεχνικής διαταραχής κοιλότητας – θέρμανση με μικροκυματική ακτινοβολία.....	135
4.3. Διάταξη μικροκυματικού φούρνου – φασματομέτρου μάζας.....	138
Κεφάλαιο 5 ^ο . Αναγωγή οξειδίου του χαλκού (CuO) και χαλκούχου ανθρακικού μεταλλεύματος	142
5.1. Σκοπός κεφαλαίου	142
5.2. Χαρακτηρισμός και προετοιμασία των πρώτων υλών.....	142
5.2.1. Οξείδιο του χαλκού (CuO).....	142
5.2.2 Οξειδωμένο συμπύκνωμα χαλκούχου μετάλλευματος.....	145
5.2.3. Αναγωγικά μέσα	148
5.3. Θερμοδυναμική ανάλυση ανθρακοθερμικής αναγωγής	151
5.3.1. Θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος CuO – άνθρακα	151
5.3.2. Θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος χαλκούχου μεταλλεύματος-άνθρακα.....	158
5.4. Μέτρηση του βαθμού αναγωγής.....	162
5.4.1. Μέτρηση του βαθμού αναγωγής του οξειδίου του χαλκού	162
5.4.2. Μέτρηση του βαθμού αναγωγής του χαλκούχου ανθρακικού μεταλλεύματος	163
5.5. Μέτρηση διηλεκτρικών ιδιοτήτων	164
5.5.1. Διηλεκτρικές επιτρεπτότητες του οξειδίου του χαλκού (CuO)	166
5.5.2. Διηλεκτρικές επιτρεπτότητες του χαλκούχου συμπυκνώματος.....	170
5.5.3. Λιγνίτης.....	173
5.6. Μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των υλικών κάτω από την επίδραση μικροκυματικής ακτινοβολίας	174
5.6.1. Θερμική συμπεριφορά του CuO και του χαλκούχου συμπυκνώματος....	174
5.6.2. Αναγωγικά μέσα	176
5.6.3. Μεταβολή θερμοκρασίας μιγμάτων καθαρού CuO και χαλκούχου συμπυκνώματος με επίδραση μικροκυματικής ακτινοβολίας	179
5.7. Ανθρακοθερμική αναγωγή του CuO	181
5.7.1. Επίδραση του αναγωγικού μέσου	181
5.7.2. Επίδραση της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στο μίγμα.....	183
5.7.3. Επίδραση της κοκκομετρίας του γραφίτη στο βαθμό αναγωγής του CuO	184
5.7.4. Επίδραση της ισχύος της μικροκυματικής ακτινοβολίας	185
5.8. Αναγωγή χαλκούχου ανθρακικού μεταλλεύματος	188
5.9. Συμπεράσματα κεφαλαίου	192
Κεφάλαιο 6 ^ο . Αναγωγή μεταλλεύματος αιματιτικού λατερίτη.....	194
6.1. Γενικά στοιχεία για τα μεταλλεύματα λατερίτη	194
6.2. Σκοπός κεφαλαίου	195
6.3. Προετοιμασία και χαρακτηρισμός των πρώτων υλών.....	198
6.4. Θερμοδυναμική μελέτη συστήματος λατερίτη-άνθρακα.....	202
6.5. Θερμική συμπεριφορά αιματιτικού λατερίτη Λοκρίδας και γκαιτιτικού λατερίτη Καστοριάς υπό την επίδραση μικροκυματικής ακτινοβολίας	211
6.6. Επίδραση της κοκκομετρίας στη θερμική συμπεριφορά του λατερίτη με την εφαρμογή μικροκυμάτων	220

6.7. Μεταβολή των διηλεκτρικών σταθερών του λατερίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας και συσχετισμός τους με τα δεδομένα της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA).....	229
6.8. Μαγνητικές ιδιότητες μίγματος λατερίτη-λιγνίτη	236
6.9. Ορυκτολογικοί μετασχηματισμοί κατά τη διάρκεια της αναγωγής.....	239
6.10. Εξέταση ανηγμένων δειγμάτων λατερίτη σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	241
6.11. Εφαρμογή της φασματοσκοπίας Mössbauer με σκοπό τη διερεύνηση της δομής των οξειδίων του σιδήρου των ανηγμένων δειγμάτων.....	244
6.11.1. Γενικά στοιχεία για τη φασματοσκοπία Mössbauer	244
6.11.2. Δεδομένα φασματοσκοπίας Mössbauer των ανηγμένων δειγμάτων	248
6.12. Αναγωγή αιματιτικού λατερίτη.....	250
6.12.1. Η τεχνική της μέτρησης του βαθμού αναγωγής	250
6.12.2. Παραμετρική μελέτη του βαθμού αναγωγής	251
6.13. Ανάλυση απαερίων που εκλύονται κατά τη μικροκυματική αναγωγή του λατερίτη	254
6.14. Συμπεράσματα κεφαλαίου	258
Κεφάλαιο 7 ^ο . Αναγωγή ερυθράς ιλύος	260
7.1. Γενικά στοιχεία για την ερυθρά ιλύ	260
7.2. Σκοπός κεφαλαίου	262
7.3. Προετοιμασία και χαρακτηρισμός των πρώτων υλών.....	263
7.4. Θερμοδυναμική μελέτη συστήματος ερυθράς ιλύος – άνθρακα	266
7.5. Θερμική συμπεριφορά του μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη.....	274
7.6. Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη σε συσχετισμό με τη μέτρηση των διηλεκτρικών σταθερών.....	277
7.7. Ορυκτολογικοί μετασχηματισμοί της ερυθράς ιλύος κατά τη διάρκεια της αναγωγικής φρύξης.....	281
7.8. Αναγωγική φρύξη ερυθράς ιλύος και μαγνητικός διαχωρισμός φρύγματος ..	282
7.8.1. Προσδιορισμός Fe_m και Fe^{+2} στα ανηγμένα δείγματα ερυθράς ιλύος.....	282
7.8.2. Η τεχνική του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού.....	285
7.8.3. Παραμετρική μελέτη αναγωγικής φρύξης της ερυθράς ιλύος.....	286
7.9. Ραδιολογικός και χημικός χαρακτηρισμός των ανηγμένων συμπτυκνωμάτων.....	297
7.9.1. Ραδιολογική μελέτη ερυθράς ιλύος και ανηγμένων συμπτυκνωμάτων	297
7.9.2. Χημική ανάλυση αλκαλικών μετάλλων, θείου και άνθρακα.....	306
7.10. Συμπεράσματα κεφαλαίου	308
Κεφάλαιο 8 ^ο . Υπολογιστική μελέτη θέρμανσης δειγμάτων λατερίτη σε μικροκυματικό φούρνο.	311
8.1. Σκοπός κεφαλαίου	311
8.2. Περιγραφή των εξισώσεων που χρησιμοποιούνται στον κώδικα.....	311
8.2.1. Κατασκευαστικά στοιχεία του μικροκυματικού φούρνου και ισοζύγιο ισχύος της μικροκυματικής ακτινοβολίας.....	311
8.2.2. Τα ενδογενή μεγέθη β και Q του φούρνου και ο συσχετισμός τους με τις P_{rev} και P_{wall} αντίστοιχα.....	312
8.2.3. Παραδοχές και υπολογισμός του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου παρουσία δείγματος (E_{Sext}).....	315
8.2.4. Η εξίσωση της πηγής θερμότητας, $S(r,t)$ (W/m^3) στο δείγμα.....	317
8.2.5. Υπολογισμός του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου $E_{int}(r,t)$	317
8.2.6. Εξισώσεις ροής θερμότητας.....	319
8.2.7. Η επίλυση των εξισώσεων	320
8.3. Αποτελέσματα επίλυσης του κώδικα.....	320

8.3.1. Επίδραση του ποσού της παρεχόμενης ισχύος (P_{out}) και της κοκκομετρίας του λατερίτη	321
8.3.2. Επίδραση του σχήματος του δειγματοφορέα και της μάζας του δείγματος	328
8.4. Συμπεράσματα κεφαλαίου	332
Κεφάλαιο 9°. Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	335
9.1. Συμπεράσματα	335
9.1.1. Αναγωγή CuO και χαλκούχου μεταλλεύματος.....	335
9.1.2. Αναγωγή νικελιούχου αιματιτικού λατερίτη	336
9.1.3. Αναγωγική φρύξη ερυθράς ιλύος	338
9.1.4. Θεωρητική μελέτη θέρμανσης μεταλλεύματος λατερίτη σε μικροκυματικό φούρνο	339
9.2. Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη.....	339
Βιβλιογραφία	345

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 2.1. Το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας	35
Σχήμα 2.2. Διάταξη λυχνίας οδεύοντος κύματος (www.britannica.com)	37
Σχήμα 2.3. Διάταξη ενισχυτή κλειστρού δυο κοιλοτήτων (en.wikipedia.org)	38
Σχήμα 2.4. Απλοποιημένη δομή μαγνητρόνης (xstreamscience.org)	39
Σχήμα 2.5. Κίνηση ηλεκτρονίων μεταξύ ανόδου και καθόδου στη μαγνητρόνη (johnhearfield.com , radartutorial.eu)	40
Σχήμα 2.6. Διάδοση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας	42
Σχήμα 2.7. Δημιουργία στάσιμου κύματος: προσπίπτον (πράσινη γραμμή), ανακλώμενο (κυανή γραμμή) και στάσιμο (ερυθρή γραμμή) κύμα	44
Σχήμα 2.8. Ζεύξη δύο σημείων με γραμμή μεταφοράς (συνεχής γραμμή) και με ακτινοβολία (διακεκομμένη γραμμή) [2]	45
Σχήμα 2.9. (α) ζεύγος παράλληλων αγωγών, (β) ομοαξονική γραμμή, (γ) ορθογώνιος κυματοδηγός, (δ) κυλινδρικός κυματοδηγός	46
Σχήμα 2.10. Κατανομές TE και TM σε κυματοδηγό ορθογώνιας διατομής (με συνεχή γραμμή το ηλεκτρικό πεδίο και με διακεκομμένη το μαγνητικό)	47
Σχήμα 2.11. Ενεργειακές ζώνες μονωτή, αγωγού και ημιαγωγού	49
Σχήμα 2.12. Ηλεκτρονιακή πόλωση	51
Σχήμα 2.13. Ιοντική πόλωση. Το θετικά φορτισμένο ιόν (κυανό) προσανατολίζεται προς την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου ενώ τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα (ερυθρά) προς την αντίθετη κατεύθυνση	52
Σχήμα 2.14. Πόλωση προσανατολισμού σε μόρια νερού	52
Σχήμα 2.15. Δυο εσωτερικά μικροσκοπικά πεδία αντίθετης διεύθυνσης σε υδατικό διάλυμα NaCl: (α) μεταξύ δυο ιοντικών διπόλων (ιοντική πόλωση), (β) μεταξύ μορίων-διπόλων νερού (πόλωση προσανατολισμού) (http://www.kirbyresearch.com)	53
Σχήμα 2.16. Συνεισφορά των τριών μηχανισμών ηλεκτρικής πόλωσης στις σταθερές ϵ' και ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας του ασκούμενου πεδίου	56
Σχήμα 2.17. Η εξέλιξη της σταθεράς $\tan\delta$ κατά την αύξηση της θερμοκρασίας σε ένα υλικό: με πολικά μόρια (A), με ιοντικούς δεσμούς (B) και σε ένα σύνθετο υλικό (C) [21].	59
Σχήμα 2.18. Δημιουργία δινορευμάτων σε αγώγιμη επιφάνεια πεπερασμένης αντίστασης [28]	61
Σχήμα 2.19. Πρόσκρουση ηλεκτρονίων σε ιόντα σύμφωνα με το μοντέλο Drude κατά την ανάπτυξη δινορευματος	62
Σχήμα 2.20. Μικροκυματική τήξη σφαιριδίων χαλκού [31]	63
Σχήμα 2.21. Αύξηση του διανύσματος Raynting σε περιοχές γειτνίασης σφαιριδίων χαλκού (κόκκινο χρώμα) [32]	64
Σχήμα 2.22. (α) Η τροχιακή στροφορμή (L), η στροφορμή του spin (S) και η ολική στροφορμή (J) σε ένα ηλεκτρόνιο, (β) Διαχωρισμός των διανυσματικών μεγεθών L και S υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου [34]	66

Σχήμα 2.23. Η θερμοκρασία στο κέντρο θερμαινόμενου δισκίου αλούμινας συναρτήσκει της ισχύος του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου [37]	68
Σχήμα 2.24. Μέτρηση διηλεκτρικής επιτρεπτότητας με χρήση πυκνωτή παράλληλων πλακών [43]	70
Σχήμα 2.25. Η διάταξη της ανοικτής ομοαξονικής γραμμής [44]	71
Σχήμα 2.26. Ο N-type υποδοχέας [44]	71
Σχήμα 2.27. Απλοποιημένο σχεδιάγραμμα της διάταξης μέτρησης διηλεκτρικών σταθερών με χρήση κεραιών. Οι θύρες 1 και 2 συνδέονται με τον αναλυτή δικτύων [38]	72
Σχήμα 2.28. Η γεωμετρία της μικροταινίας [2]	74
Σχήμα 2.29. Μικροταινία κατάλληλη για την μέτρηση διηλεκτρικής σταθεράς [50]	74
Σχήμα 2.30. Είσοδος κυλινδρικού δειγματοφορέα στην κοιλότητα διαταραχής [54]	75
Σχήμα 3.1. Απορροφώμενη ισχύς ανά μονάδα όγκου συναρτήσκει της φανταστικής επιτρεπτότητας για διάφορα υλικά [67]	82
Σχήμα 3.2. (α) Διηλεκτρικές επιτρεπότητες του γκαιτίτη έως τη θερμοκρασία των 1000 °C στα 2.45 GHz και (β) εφαπτομένη απώλειας (tanδ) γκαιτίτη συναρτήσκει της συχνότητας και της θερμοκρασίας [63].	86
Σχήμα 3.3. (α) Διηλεκτρικές επιτρεπότητες νικελιούχου λατερίτη και αιματίτη συναρτήσκει της θερμοκρασίας στα 2460 MHz και (β) εφαπτομένη απώλειας νικελιούχου λατερίτη και αιματίτη συναρτήσκει της θερμοκρασίας στα 912 και 2460 MHz [70]	87
Σχήμα 3.4. Επιτρεπτοότητες ανθρακικού μαγγανίου (MnCO ₃) συναρτήσκει της θερμοκρασίας σε σύγκριση με την διαφορική βαρυτομετρική καμπύλη [63]	88
Σχήμα 3.5. Πραγματική επιτρεπότητα συναρτήσκει της θερμοκρασίας σουλφιδίων στα 2.216 GHz [65]	89
Σχήμα 3.6. Φανταστική επιτρεπότητα συναρτήσκει της θερμοκρασίας σουλφιδίων στα 2.216 GHz [65]	89
Σχήμα 3.7. Διηλεκτρικές επιτρεπότητες γαιάνθρακα στα 912 και 2460 MHz συναρτήσκει της θερμοκρασίας [71]	90
Σχήμα 3.8. Διηλεκτρικές επιτρεπότητες τεχνητού γραφίτη (Α), καθαρού άνθρακα (Β) και αιθάλης (Γ) συναρτήσκει της συχνότητας και της πυκνότητας των δειγμάτων [72]	91
Σχήμα 3.9. (α) Σύνθετη διηλεκτρική επιτρεπότητα CuO σε διαφορετικές συχνότητες συναρτήσκει της θερμοκρασίας και (β)εφαπτομένη απώλειας CuO σε διαφορετικές συχνότητες συναρτήσκει της θερμοκρασίας [73]	92
Σχήμα. 3.10. Ρυθμοί θέρμανσης καθαρών ενώσεων υψηλής επιδεκτικότητας στην μικροκυματική θέρμανση [74]	95
Σχήμα 3.11. Θέρμανση καθαρού CuO μάζας 10 g και πυκνότητας 2.29 g/cm ³ εντός κυματοδηγού για διαφορετικές τιμές ισχύος: ● 74 W, 72 W, □ 70 W [57-59]	95

Σχήμα 3.12. Μικροκυματική θέρμανση νικελιούχου λατερίτη και αιματίτη (Ισχύς 700 W, μάζα δειγμάτων 15 g), (β) Μικροκυματική θέρμανση (για 20 min) συμβατικά προθερμασμένων (για 60 min) δειγμάτων [70]	102
Σχήμα 3.13. (α) Ποσοστό απορροφώμενης ισχύος σε σχέση με την αποδιδόμενη από μίγμα λατερίτη-γαιάνθρακα μάζας 10 g συναρτήσει του μεγέθους της αποδιδόμενης ισχύος και (β) ποσοστό απορροφώμενης ισχύος σε σχέση με την αποδιδόμενη (575 W) από μίγμα λατερίτη-γαιάνθρακα μάζας συναρτήσει της μάζας του δείγματος [64]	103
Σχήμα 3.14 (α) Επίδραση της μάζας στο ρυθμό θέρμανσης γυψιτικού βωξίτη στην ισχύ των 825 W και (β) επίδραση της πυκνότητας στην αναπτυσσόμενη θερμοκρασία (5 min θέρμανσης) γυψιτικού βωξίτη μάζας 30 g σε διάφορες τιμές ισχύος [80]	104
Σχήμα 3.15. Ρυθμοί θέρμανσης αναγωγικών μέσων στην ισχύ των 800 W [81]	105
Σχήμα 3.16. (α) θερμοκρασία σταθεροποίησης γραφίτη (παρεχόμενη ισχύς 90 W) σε E_{max} και H_{max} για διαφορετικές κοκκομετρικές κατανομές, (β) ρυθμός θέρμανσης γραφίτη διαφόρων κοκκομετρικών κατανομών στο H_{max} (παρεχόμενη ισχύς 90W) [82]	106
Σχήμα 3.17. Απώλεια βάρους μιγμάτων αιματίτη-κωκ-CaO και μαγνητίτη-κωκ-CaO με μικροκυματική και συμβατική θέρμανση [83]	107
Σχήμα 3.18. (α) Ρυθμοί θέρμανσης μεταλλευμάτων αιματίτη και μαγνητίτη από διάφορα μεταλλεία: MCS, MKL, MCL μεταλλεύματα μαγνητίτη, HKS, HKL μεταλλεύματα αιματίτη, (β) απώλεια βάρους μιγμάτων $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$ / γαιάνθρακα – κωκ [84]	108
Σχήμα 3.19. Ρυθμός θέρμανσης μίγματος μαγνητίτη-άνθρακα με πηγή θέρμανσης gyrotron (α) και magnetron (β) [85]	109
Σχήμα 3.20. Δείγμα χυτοσιδήρου παραχθέν (α) στη συχνότητα των 30 GHz και (β) στη συχνότητα των 2.45 GHz [85]	109
Σχήμα. 3.21. Ρυθμοί μετατροπής $F_3O_4 \rightarrow FeO$ και $FeO \rightarrow Fe$ [86]	110
Σχήμα 3.22. (α) Απεικόνιση αναγωγής μαγνητίτη προς βουσίτη όπως προτείνεται από τους Stiretal. και (β) ομογενής πυρηνοποίηση όπως περιγράφεται από το μοντέλο Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (β) [86,87]	110
Σχήμα 3.23. (α) Αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας για την παραγωγή χυτοσιδήρου, (β) τομή αντιδραστήρα στην οποία φαίνεται η θέση της μικροκυματικής πηγής και ο τροφοδότης του μεταλλεύματος [88]	111
Σχήμα 3.24 (α) Ρυθμοί θέρμανσης μη συμπιεσμένου (A) και συμπιεσμένου μίγματος ww% SnO_2 -λιθάνθρακα ($w/wSnO_2/C=0.84$) και (β) Βαθμός αναγωγής SnO_2 :μη συμπιεσμένο (A) και συμπιεσμένο (B) μίγμα SnO_2 -λιθάνθρακα [89]	113
Σχήμα. 3.25. Βαθμός αναγωγής του ZnO συναρτήσει της μικροκυματικής ισχύος [81]	114
Σχήμα 3.26. Βαθμός αναγωγής του ZnO συναρτήσει της κοκκομετρίας του οξειδίου [81]	114
Σχήμα 3.27. Η ένταση του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου στον ορθογώνιο κυματοδηγό εντός του οποίου τοποθετήθηκε μίγμα NiO-άνθρακα [90]	115

Σχήμα 3.28. Βαθμός ανάκτησης ψευδαργύρου από μεταλλουργικό κατάλοιπο [91]	116
Σχήμα 3.29. Ανάκτηση νικελίου με τη μέθοδο του «διαχωρισμού», ● Μικροκυματική θέρμανση, ▲ Συμβατική θέρμανση στους 1150 °C, ■ Συνδυασμός μικροκυματικής και συμβατικής θέρμανσης [71]	117
Σχήμα 3.30. Ανηγμένο δείγμα νικελιούχου λατερίτη (600 W, 12 min) [94]	118
Σχήμα 3.31. Ανάκτηση νικελίου ύστερα από τις διεργασίες της αναγωγικής τήξης και του μαγνητικού διαχωρισμού (●) και περιεκτικότητα νικελίου στο ανηγμένο τήγμα (○) [94]	118
Σχήμα 3.32. Παραχθέν μεταλλικό κράμα και υπόλειμμα γραφίτη [97]	119
Σχήμα 3.33. Ακτινοδιάγραμμα μεταλλουργικής σκόνης (α) πριν και (β) μετά την αναγωγή [97]	120
Σχήμα 3.34. Βαθμός αναγωγής μεταλλεύματος αιματίτη στην ισχύ των 1500 W [98]	121
Σχήμα 3.35. Τροποποιημένος οικιακός φούρνος που χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή MgO [101]	124
Σχήμα 3.36. Η μικροκυματική διάταξη των Picklesetal. στις πειραματικές τους δοκιμές [64]	125
Σχήμα 3.37. Κυματοδηγός-αντιδραστήρας με δυνατότητα ελέγχου διάφορων πειραματικών παραμέτρων [102]	126
Σχήμα 4.1. Ο φούρνος CeralinkThermWave 1.3 στην αρχική του μορφή	128
Σχήμα 4.2. Σκαρίφημα της πειραματικής διάταξης. (1) ρυθμιστής ισχύος, (2) οπτικό πυρόμετρο, (3) κυλινδρικός κυματοδηγός, (4) δειγματοφορέας, (5) βάση δειγματοφορέα, (6) θέση μαγνητρόνης, (7) σύστημα ψύξης (είσοδος-έξοδος νερού)	130
Σχήμα 4.3. Ο τροποποιημένος φούρνος CeralinkThermWave 1.3	131
Σχήμα 4.4. Προσαρμογή οπτικού πυρομέτρου στο κυλινδρικό κυματοδηγό	131
Σχήμα 4.5. Ο ρυθμιστής ισχύος	132
Σχήμα 4.6. Δειγματοφορέας και βάση δειγματοφορέα	133
Σχήμα 4.7. Μέτρηση διηλεκτρικών ιδιοτήτων σε κοιλότητα-κυματοδηγό TM _{0n0} [53]	134
Σχήμα 4.8. Μέτρηση διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων σε κοιλότητα TM ₀₁₀ . Το δείγμα θερμαίνεται με χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας [54]	136
Σχήμα 4.9. Μέτρηση διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων σε κοιλότητα TM ₀₁₀	137
Σχήμα 4.10. Η κυλινδρική κοιλότητα-κυματοδηγός TM ₀₁₀	137
Σχήμα 4.11. Η διάταξη του φασματογράφου μάζας, του ρυθμιστή παροχής αερίων και του μικροκυματικού φούρνου	138
Σχήμα 4.12. Κυλινδρικός δειγματοφορέας από SiO ₂	139
Σχήμα 4.13. Σημεία εισόδου μίγματος οξυγόνου-ηλίου και εξόδου των προς ανάλυση αερίων	139
Σχήμα 4.14. Ανηγμένος λατερίτης μετά το πέρας της μικροκυματικής αναγωγής στον πυθμένα του κυλινδρικού δειγματοφορέα	140

Σχήμα 5.1. Διάγραμμα διαφορικής θερμικής (DTA) και βαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) οξειδίου του χαλκού (CuO)	143
Σχήμα 5.2. Ελεύθερη ενέργεια αντιδράσεων θερμικής διάσπασης οξειδίων του χαλκού σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και πίεση 1 bar συναρτήσει της θερμοκρασίας	144
Σχήμα 5.3. Διάγραμμα φάσεων χαλκούχων φάσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας (εισαγωγή: 3 kmolesCu ₂ O, πίεση 0.001 bar)	145
Σχήμα 5.4. Αθροιστική κοκκομετρική κατανομή του οξειδωμένου χαλκούχου μεταλλεύματος.	146
Σχήμα 5.5. Ακτινοδιάγραμμα χαλκούχου μεταλλεύματος	147
Σχήμα 5.6. Διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυση (DTA) χαλκούχου ανθρακικού συμπυκνώματος	148
Σχήμα 5.7. Αθροιστική κοκκομετρική κατανομή του λειοτριβημένου λιγνίτη	150
Σχήμα 5.8 Ελεύθερη ενέργεια αντιδράσεων αναγωγής οξειδίων του χαλκού με στερεό άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση 1 bar	152
Σχήμα 5.9. Ελεύθερη ενέργεια των αντιδράσεων καύσης του στερεού άνθρακα και αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση 1 bar	153
Σχήμα 5.10. Ελεύθερη ενέργεια των αντιδράσεων έμμεσης αναγωγής οξειδίων του χαλκού με μονοξείδιο του άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση 1 bar	154
Σχήμα 5.11. Φάσεις ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα (T = 200 °C, 3 kmolesCuO)	155
Σχήμα 5.12. Φάσεις ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα (T = 400 °C, 3 kmoles CuO)	155
Σχήμα 5.13. Φάσεις ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα (T = 600 °C, 3 kmoles CuO)	156
Σχήμα 5.14. Φάσεις ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα (T = 900 °C, 3 kmoles CuO)	156
Σχήμα 5.15. Φάσεις ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα (T = 1200 °C, 3 kmoles CuO)	157
Σχήμα 5.16. Ελεύθερη ενέργεια (ΔG) της αντίδρασης της θερμικής διάσπασης του Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ προς οξείδιο του χαλκού συναρτήσει της θερμοκρασίας	158
Σχήμα 5.17. Φάσεις των ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα [T = 200 °C, 3 kmoles Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂]	159
Σχήμα 5.18. Φάσεις των ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα [T = 400 °C, 3 kmoles Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂]	159

Σχήμα 5.19. Φάσεις των ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα [T = 600 °C, 3 kmoles Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂]	160
Σχήμα 5.20. Φάσεις των ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα [T = 900 °C, 3 kmoles Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂]	160
Σχήμα 5.21. Φάσεις των ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα [T = 1200 °C, 3 kmoles Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂]	161
Σχήμα 5.22. Ανηγμένο δείγμα CuO ύστερα από 160 s θέρμανσης σε ισχύ 800 W	162
Σχήμα 5.23. Πραγματική (ε') και φανταστική (ε'') διηλεκτρική επιτρεπτότητα του CuO στις συχνότητες των 2.45 GHz και 912 MHz (πυκνότητα σκόνης 2.71 g/cm ³)	166
Σχήμα. 5.24. Το FTIR φάσμα του CuO πριν και μετά τη θέρμανσή του με μικροκύματα (800 W) έως τους 450 °C	168
Σχήμα 5.25. Η εφαπτομένη απώλειας (tanδ) του CuO στις συχνότητες των 912 MHz και 2.45 GHz	169
Σχήμα 5.26. Το βάθος διείσδυσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο CuO συναρτήσει της αύξησης της θερμοκρασίας στις συχνότητες των 2.45 GHz και 912MHz	169
Σχήμα 5.27. Πραγματική (ε') και το φανταστική (ε'') διηλεκτρική επιτρεπτότητα του χαλκούχου συμπυκνώματος στις συχνότητες των 2.45 GHz και 912 MHz (πυκνότητα σκόνης 2.36 g/cm ³)	170
Σχήμα 5.28. Η εφαπτομένη απώλειας (tanδ) του χαλκούχου συμπυκνώματος στις συχνότητες των 912 MHz και 2.45 GHz	172
Σχήμα 5.29. Το βάθος διείσδυσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο χαλκούχο συμπύκνωμα συναρτήσει της θερμοκρασίας στις συχνότητες των 2.45 GHz και 912MHz	173
Σχήμα 5.30. Πραγματική (ε') και φανταστική (ε'') διηλεκτρική επιτρεπτότητα του λιγνίτη στη συχνότητα των 2.45 GHz	174
Σχήμα 5.31. Ρυθμός θέρμανσης CuO συναρτήσει της ισχύος και ρυθμός θέρμανσης του χαλκούχου μεταλλεύματος στα 800 W (μάζα δειγμάτων 10 g, κοκκομετρία -50 μm)	175
Σχήμα 5.32. Ρυθμός θέρμανσης των αναγωγικών μέσων γραφίτη, λιγνίτη και κωκ στην ισχύ των 800 W (μάζα δειγμάτων 10 g, κοκκομετρία +350 -450 μm)	177
Σχήμα 5.33. Η επίδραση της κοκκομετρίας στη θέρμανση 10 g σκόνης γραφίτη στην ισχύ των 800 W	178
Σχήμα 5.34. Ρυθμοί θέρμανσης μιγμάτων CuO-γραφίτη, CuO-λιγνίτη και χαλκούχου μεταλλεύματος-λιγνίτη στα 800 W (κοκκομετρία γραφίτη και λιγνίτη: +350-450 μm)	180
Σχήμα. 5.35. Βαθμός αναγωγής CuO με χρήση διάφορων αναγωγικών μέσων (100% περίσσεια σε άνθρακα, 650 W ισχύς)	181

Σχήμα 5.36. Η ελεύθερη ενέργεια (ΔG) της αντίδρασης αναγωγής του νερού από το στερεό άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας	182
Σχήμα. 5.37. Επίδραση της περίσσειας άνθρακα στο βαθμό αναγωγής του CuO (650 W ισχύς, αναγωγικό μέσο: κωκ)	184
Σχήμα. 5.38. Επίδραση της κοκκομετρίας του αναγωγικού μέσου (γραφίτη) στο βαθμό αναγωγής του CuO (100% περίσσεια σε άνθρακα, 650 W ισχύς)	185
Σχήμα. 5.39. Επίδραση της ισχύος στον βαθμό αναγωγής (100% περίσσεια σε άνθρακα, αναγωγικό μέσο: λιγνίτης με κοκκομετρία -50 μm)	186
Σχήμα. 5.40. Μικρογραφία SEM ανηγμένου CuO : Σφαιρικά σωματίδια μεταλλικού χαλκού (300 x) ύστερα από 120 s θέρμανσης (600 W)	187
Σχήμα. 5.41. Μικρογραφία SEM ανηγμένου CuO : Ελασματοειδής μεταλλικός χαλκός (1500 x) ύστερα από 120 s θέρμανσης (600 W)	187
Σχήμα. 5.42. Θέρμανση χαλκούχου συμπυκνώματος-λιγνίτη και χαλκούχου συμπυκνώματος-λιγνίτη + γραφίτη (λιγνίτης -50 μm , γραφίτης -90+110 μm , προσθήκη γραφίτη 5% w/w μίγματος, άνθρακας σε 100% περίσσεια, ισχύς 800 W)	189
Σχήμα. 5.43. Βαθμός αναγωγής του χαλκούχου μεταλλεύματος συναρτήσει του χρόνου (συνθήκες: 100% περίσσεια σε άνθρακα, αναγωγικό μέσο μίγμα λιγνίτη -50 μm και 5% γραφίτη 1 mm)	190
Σχήμα 5.44 Ακτινοδιάγραμμα ανηγμένου χαλκούχου συμπυκνώματος ύστερα από 240 s αναγωγής (Ισχύς 800 W, 100% περίσσεια σε άνθρακα)	191
Σχήμα. 5.45. Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) του μίγματος χαλκούχου μεταλλεύματος-λιγνίτη πριν και μετά την αναγωγή για 180 και 300 s (συνθήκες: ατμόσφαιρα περιβάλλοντος, ρυθμός θέρμανσης 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	192
Σχήμα 6.1. Διάγραμμα ροής της πυρομεταλλουργικής κατεργασίας λατερίτη για παραγωγή FeNi της βιομηχανίας ΛΑΡΚΟ [117]	196
Σχήμα 6.2. Ακτινοδιάγραμμα λατερίτη μεταλλείου Αγίου Ιωάννη	200
Σχήμα 6.3. Διάγραμμα διαφορικής θερμικής (DTA) και βαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) λατερίτη Αγίου Ιωάννη	201
Σχήμα 6.4. Ακτινοδιάγραμμα λατερίτη μεταλλείου Καστοριάς	202
Σχήμα 6.5. Διάγραμμα ισορροπίας σιδηρούχων φάσεων (λατερίτης 10 kmoles, άνθρακας 6.15 kmoles)	203
Σχήμα 6.6. Ελεύθερη ενέργεια αντιδράσεων αναγωγής οξειδίων του σιδήρου συναρτήσει της θερμοκρασίας (πίεση συστήματος 1 bar)	204
Σχήμα 6.7. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του άνθρακα (λατερίτης 10 kmoles, άνθρακας 6.15 kmoles)	204
Σχήμα 6.8. Διάγραμμα ισορροπίας μη σιδηρούχων φάσεων (λατερίτης 10 kmoles, άνθρακας 6.15 kmoles)	205

Σχήμα 6.9. Διάγραμμα ισορροπίας σιδηρούχων φάσεων (λατερίτης 10 kmoles, άνθρακας 12.3 kmoles)	206
Σχήμα 6.10. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του άνθρακα (λατερίτης 10 kmoles, άνθρακας 12.3 kmoles)	207
Σχήμα 6.11. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων των ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της ποσότητας του στερεού άνθρακα στους 600 °C	208
Σχήμα 6.12. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων των ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της ποσότητας του στερεού άνθρακα στους 900 °C	208
Σχήμα 6.13. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων των ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της ποσότητας του στερεού άνθρακα στους 1200 °C	209
Σχήμα 6.14. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων των αέριων προϊόντων του άνθρακα συναρτήσει της ποσότητας του στερεού άνθρακα στους 600 °C	210
Σχήμα 6.15. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων των αέριων προϊόντων του άνθρακα συναρτήσει της ποσότητας του στερεού άνθρακα στους 900 °C	210
Σχήμα 6.16. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων των αέριων προϊόντων του άνθρακα συναρτήσει της ποσότητας του στερεού άνθρακα στους 1200 °C	211
Σχήμα 6.17. Θέρμανση αιματιτικού λατερίτη για τιμές ισχύος 200, 400 και 800 W και λατερίτη Καστοριάς στην ισχύ των 800 W (κοκκομετρική κατανομή δειγμάτων +900 -1100 μm, μάζα δειγμάτων 10 g)	212
Σχήμα 6.18. Θέρμανση μιγμάτων λατερίτη – λιγνίτη συναρτήσει της ισχύος και της w/w αναλογίας λατερίτη-λιγνίτη	214
Σχήμα 6.19. Η άνω εξωτερική επιφάνεια μίγματος λατερίτη-λιγνίτη (συνολική μάζα 11.75 g, μάζα λιγνίτη 1.75 g) μόλις έχει εξέλθει από τον φούρνο ύστερα από θέρμανση στα 800 W για 360 s	215
Σχήμα 6.20. Επίδραση της μάζας στην θέρμανση του μίγματος λατερίτη – λιγνίτη στην ισχύ των 800 W (w/w αναλογία λατερίτη/λιγνίτη 100/35, κοκκομετρία υλικών +900-1100 μm)	216
Σχήμα 6.21. Υπέρυθρες απεικονίσεις του δειγματοφορέα με περιεχόμενο 47 g μίγματος λατερίτη-λιγνίτη. Πλευρική απεικόνιση δειγματοφορέα για χρόνους θέρμανσης: 120 (α), 240 (β) και 360 (γ) s και κάτοψη δείγματος στα 120 s (δ)	217, 218
Σχήμα 6.22. Τεμάχια του ανηγμένου κελύφους λατερίτη ύστερα από 120 s μικροκυματικής θέρμανσης	219
Σχήμα 6.23. Επίδραση της κοκκομετρίας στην θέρμανση του αιματιτικού λατερίτη (μάζα δειγμάτων 11.75 g, περιεκτικότητα λιγνίτη 14.9% w/w, ισχύς 800 W)	220
Σχήμα 6.24. Πραγματική διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ϵ') κλασμάτων λατερίτη συναρτήσει της συχνότητας και της κοκκομετρίας (d: φαινόμενη πυκνότητα g/cm ³)	221
Σχήμα 6.25. Φανταστική διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ϵ'') κλασμάτων λατερίτη συναρτήσει της συχνότητας και της κοκκομετρίας	222

Σχήμα 6.26. Πραγματική και φανταστική διηλεκτρική επιτρεπτότητα κλασμάτων λατερίτη στη συχνότητα των 2466 MHz ανηγμένη στην πυκνότητα των 2.5 g/cm ³ στη θερμοκρασία περιβάλλοντος	223
Σχήμα 6.27. Το δείγμα του συμπαγούς λατερίτη του οποίου οι διηλεκτρικές ιδιότητες μετρήθηκαν (α). Λεπτομέρεια-τομή του δείγματος στο οποίο είναι διακριτοί πισσόλιθοι αιματίτη (β)	224
Σχήμα 6.28. Πραγματική διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ε') δειγμάτων λατερίτη συναρτήσει της συχνότητας και της κοκκομετρίας	225
Σχήμα 6.29. Φανταστική διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ε'') δειγμάτων λατερίτη συναρτήσει της συχνότητας και της κοκκομετρίας	225
Σχήμα 6.30. Πραγματική και φανταστική διηλεκτρική επιτρεπτότητα κλασμάτων λατερίτη ανηγμένη στην πυκνότητα των 2.5 g/cm ³ στη συχνότητα των 2466 MHz	226
Σχήμα 6.31. Μορφολογία σωματιδίων λατερίτη διαφόρων κοκκομετρικών κατανομών σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης: α) + 900 – 1100 μm, β) + 280 – 320 μm και γ) – 100 μm	227
Σχήμα 6.32. Διηλεκτρικές σταθερές [ε'(T) και ε''(T)] λατερίτη (d ₁ = 1.58 g/cm ³) και μίγματος λατερίτη-λιγνίτη (d ₂ = 1.32 g/cm ³) με μορφή κόνεως	230
Σχήμα 6.33. Σύγκριση διηλεκτρικών σταθερών [ε'(T) και ε''(T)] συμπιεσμένου μίγματος λατερίτη-λιγνίτη (d = 1.89 g/cm ³) σε ροή ατμοσφαιρικού αέρα και ασυμπίεστου μίγματος με ανηγμένη πυκνότητα στα 1.89 g/cm ³ σε στατικό αέρα	231
Σχήμα 6.34. Εφαπτομένη απώλειας, tanδ, του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη σε μορφή σκόνης (πυκνότητα 1.32 g/cm ³) σε περιβάλλον στατικού αέρα συναρτήσει της θερμοκρασίας	231
Σχήμα 6.35. Το βάθος διείσδυσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο μίγμα λατερίτη-λιγνίτη σε μορφή σκόνης (πυκνότητα 1.32 g/cm ³) σε περιβάλλον στατικού αέρα συναρτήσει της θερμοκρασίας	232
Σχήμα 6.36. Σύγκριση της εξέλιξης των διηλεκτρικών σταθερών [ε'(T) και ε''(T)] του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη με την καμπύλη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης	234
Σχήμα 6.37. Η εξέλιξη της πραγματικής μαγνητικής διαπερατότητας (μ') του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας	237
Σχήμα 6.38. Η εξέλιξη της φανταστικής μαγνητικής διαπερατότητας (μ'') του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας	237
Σχήμα 6.39. Ακτινοδιαγράμματα μεταλλεύματος λατερίτη πριν (α) και μετά την αναγωγή του για 120 (β), 240 (γ), 360 (δ) και 480 (ε) s	239
Σχήμα 6.40. Σχηματισμός σφαιρικού σωματιδίου κράματος Fe(Ni) διαμέτρου 0.7 mm ύστερα από μικροκυματική αναγωγή 240 s	240
Σχήμα 6.41. Φωτογραφία στιλπνής τομής ανηγμένου λατερίτη ύστερα από κατεργασία για 480 s σε ισχύ 800 W	242

Σχήμα 6.42. Φωτογραφίες στιλπνών τομών πυροσυσσωματωμένου – ανηγμένου λατερίτη ύστερα από κατεργασία για 480 s σε ισχύ 800 W: (α) 550 x, (β) 1100 x, (γ) 250x, (δ) 350x	241, 242
Σχήμα 6.43. Μικρογραφία στιλπνής τομής ανθρακοθερικά ανηγμένου νικελιούχου λατερίτη στη θερμοκρασία των 1100 °C για 30 min (1000 x) [129]	243
Σχήμα 6.44. Μικρογραφία στιλπνής τομής ανθρακοθερικά ανηγμένου νικελιούχου λατερίτη στη θερμοκρασία των 1100 °C για 30 min (4000 x) [129]	243
Σχήμα 6.45. (α) Απορρόφηση πυρηνικού συντονισμού και (β) η επικάλυψη των φασματικών γραμμών απορρόφησης και εκπομπής	245
Σχήμα 6.46. Το φάσμα Mössbauer του αιματίτη και του μεταλλικού σιδήρου με τις έξι κορυφές λόγω της υπέρλεπτης μαγνητικής αλληλεπίδρασης. Διακριτή η διαφορά ισομερούς μετατόπισης μεταξύ των δυο υλικών [130]	248
Σχήμα 6.47. Φάσματα Mössbauer ανηγμένων δειγμάτων λατερίτη για χρόνους θέρμανσης 120 (α), 240 (β), 360 (γ) και 480 (δ) s, αντίστοιχα (συνθήκες αναγωγής: 800 W ισχύς, στοιχειομετρική προσθήκη άνθρακα, μάζα δειγμάτων 11.75 g)	249
Σχήμα 6.48. Βαθμός αναγωγής συναρτήσει του χρόνου και της ισχύος (στοιχειομετρική προσθήκη άνθρακα, μάζα δείγματος 11.75 g)	252
Σχήμα 6.49. Βαθμός αναγωγής συναρτήσει του χρόνου και της ισχύος (100% περίσσεια άνθρακα, μάζα δείγματος 13.5 g)	252
Σχήμα 6.50. Τήξη βάσης δειγματοφορέα ύστερα από 600 s θέρμανσης στα 800 W	253
Σχήμα 6.51. Βαθμός αναγωγής συναρτήσει της μάζας του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη σε λογαριθμική κλίμακα (100% περίσσεια άνθρακα, 800 W)	254
Σχήμα 6.52. Ανάλυση της ατμόσφαιρας εντός του δειγματοφορέα πριν την έναρξη της θέρμανσης (t=0)	256
Σχήμα 6.53. Ανάλυση της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη	256
Σχήμα 6.54. Ανάλυση της ατμόσφαιρας στα 120 s θέρμανσης του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη	257
Σχήμα 7.1. (α) Πεπιεσμένος κύλινδρος μίγματος ερυθράς ιλύος– λιγνίτη και (β) σφαιρίδια (pellets) ευθράς ιλύος	263
Σχήμα 7.2. Αθροιστική κοκκομετρική κατανομή της ερυθράς ιλύος	264
Σχήμα 7.3. Το ακτινοδιάγραμμα της ερυθράς ιλύος	265
Σχήμα 7.4. Διάγραμμα διαφορικής θερμικής (DTA) και βαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) της ερυθράς ιλύος	266
Σχήμα 7.5. Φάσεις ισορροπίας ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της θερμοκρασίας (10 kmoles E.I, 5.775 kmolesC)	268

Σχήμα 7.6. Φάσεις ισορροπίας άνθρακα, CO ₂ και CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (10 kmoles E.I, 5.775 kmoles C)	268
Σχήμα 7.7. Φάσεις ισορροπίας μη σιδηρούχων ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας (10 kmoles E.I, 5.775 kmoles C)	269
Σχήμα 7.8. Φάσεις ισορροπίας ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της θερμοκρασίας (10 kmoles E.I, 11.55 kmoles C)	270
Σχήμα 7.9. Φάσεις ισορροπίας ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στους 600 °C (10 kmoles E.I)	270
Σχήμα 7.10. Φάσεις ισορροπίας ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στους 900 °C (10 kmoles E.I)	271
Σχήμα 7.11. Φάσεις ισορροπίας ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στους 1200 °C (10 kmoles E.I)	272
Σχήμα 7.12. Φάσεις ισορροπίας CO ₂ και CO συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στους 600 °C. (10 kmoles E.I)	272
Σχήμα 7.13. Φάσεις ισορροπίας CO ₂ και CO συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στους 900 °C. (10 kmoles E.I)	273
Σχήμα 7.14. Φάσεις ισορροπίας CO ₂ και CO συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στους 900 °C. (10 kmoles E.I)	273
Σχήμα 7.15. Φάσεις ισορροπίας CO ₂ και CO συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στους 1200 °C. (10 kmoles E.I)	274
Σχήμα 7.16. Ρυθμός θέρμανσης (θερμοκρασία στην εξωτερική επιφάνεια) δείγματος ερυθράς ιλύος μάζας 22 g στα 400, 600 και 800 W μικροκυματικής ακτινοβολίας	275
Σχήμα 7.17. Ρυθμός θέρμανσης (θερμοκρασία στην εξωτερική επιφάνεια και στο κέντρο) μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη μάζας 22 g σε ισχύ 800 W	276
Σχήμα 7.18. Η εξέλιξη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη στη συχνότητα των 2.45 GHz σε σύγκριση με τα DTA δεδομένα στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 25 και 1100 °C	277
Σχήμα 7.19. Ακτινοδιαγράμματα μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη ύστερα από συμβατική θέρμανση στους (α) 610 και (β) 880 °C	279
Σχήμα 7.20. Βάθος διείσδυσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο μίγμα ερυθράς ιλύος-λιγνίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας στις συχνότητες των 912 MHz και 2.45 GHz	280
Σχήμα 7.21. Ακτινοδιαγράμματα ανηγμένων δειγμάτων ερυθράς ιλύος ύστερα από 4 (α), 8 (β) and 12 (γ) min αναγωγής (ισχύς 800 W, 100% περίσσεια σε άνθρακα)	281
Σχήμα 7.22. Το σφάλμα στον υπολογισμό της περιεκτικότητας του Fe ⁺² συναρτήσει της περιεκτικότητας του Fe ⁺³ στο αρχικό δείγμα (Fe ⁺³ /Fe _{tot} x 100)	284
Σχήμα 7.23. Ο μαγνητικός διαχωριστής της εταιρείας Carpro	285

Σχήμα 7.24. Η επίδραση του χρόνου φρύξης στον βαθμό μεταλλοποίησης δειγμάτων ερυθράς ιλύος με διαφορετική μορφή	286
Σχήμα 7.25. Φωτογραφίες στιλπνών τομών ανηγμένης ερυθράς ιλύος με μορφή σκόνης στην ισχύ των 600 W: (α) 4 min 800x, (β) 4 min 1000x, (γ) 8 min συσσωμάτωση σωματιδίων σιδήρου 800x, (δ) 12 min ευμεγέθες συσσωματωμένο σωματίδιο σιδήρου 100x	288
Σχήμα 7.26. Φαινοκρύσταλλοι κορουνδίου	289
Σχήμα 7.27. Τοπική φρύξη και συσσωμάτωση σφαιριδίων ερυθράς ιλύος	289
Σχήμα 7.28. Φωτογραφίες στιλπνών τομών ανηγμένων δειγμάτων ερυθράς ιλύς με μορφή σφαιριδίων στα 8 min και στην ισχύ των 600 W: (α) 140x, (β) λεπτομέρεια την προηγούμενης εικόνας 700x	290
Σχήμα 7.29. Λεπτομέρεια εξωτερικού στρώματος σιδήρου σε ανηγμένο δισκίο EI-λιγνίτη (1000x)	290
Σχήμα 7.30. Βαθμός μεταλλοποίησης (BM) του φρύγματος και του μαγνητικού κλάσματος και λόγος Fe^{+2}/Fe_{tot} στο φρύγμα συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα (600 W, 12 min αναγωγικής φρύξης)	291
Σχήμα 7.31. Βαθμός μεταλλοποίησης (BM) του φρύγματος και του μαγνητικού κλάσματος και λόγος Fe^{+2}/Fe_{tot} στο φρύγμα συναρτήσει της μικροκυματικής ισχύος (12 min αναγωγικής φρύξης, 150% περίσσεια σε άνθρακα)	293
Σχήμα 7.32. Οι μάζες του μαγνητικού και του μη μαγνητικού κλάσματος συναρτήσει της μικροκυματικής ισχύος που χρησιμοποιήθηκε κατά την αναγωγική φρύξη (πειραματικές δοκιμές Σχήματος 7.31)	294
Σχήμα 7.33. Η περιεκτικότητα σε ολικό σίδηρο στο μαγνητικό και στο μη μαγνητικό κλάσμα και ο βαθμός μεταλλοποίησης στο μη μαγνητικό κλάσμα (πειραματικές δοκιμές Σχήματος 7.31)	295
Σχήμα 7.34. Ο βαθμός μεταλλοποίησης και η ολική συγκέντρωση σιδήρου στο μαγνητικό κλάσμα του φρύγματος συναρτήσει της έντασης του ρεύματος στο διαχωριστή	296
Σχήμα 7.35. Φασματική αποτύπωση των μηχανισμών αλληλεπίδρασης της γ ακτίνας με τον ανιχνευτή από έναν αναλυτή πολλαπλών καναλιών	301
Σχήμα 7.36. Το φάσμα γ ακτινοβολίας της ερυθράς ιλύος	303
Σχήμα 7.37. Το φάσμα γ ακτινοβολίας του μαγνητικού κλάσματος 4	303
Σχήμα 7.38. Το φάσμα γ ακτινοβολίας του μη μαγνητικού κλάσματος 8	304
Σχήμα 8.1. Απλοποιημένη τομή του μικροκυματικού φούρνου με το δείγμα	312
Σχήμα 8.2. Ισοζύγιο ισχύος συναρτήσει του χρόνου (Συνθήκες: $P_{out} = 800$ W, μάζα λατερίτη = 10 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm, διάμετρος δείγματος 30 mm)	321
Σχήμα 8.3. Ρυθμοί θέρμανσης κυλινδρικού δείγματος λατερίτη κατά μήκος της ακτίνας (Συνθήκες: $P_{out} = 800$ W, μάζα λατερίτη = 10 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm, διάμετρος δείγματος 30 mm)	322

Σχήμα 8.4. Ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος λατερίτη (+900 -1100 μm) στην αρχική κατάσταση και ύστερα από την θέρμανσή του για 80 και 160 s στα 800 W (μάζα δείγματος 10 g, διάμετρος δείγματος 30 mm)	324
Σχήμα 8.5. Η ενθαλπία πιθανών αντιδράσεων σχηματισμού των ορυκτών τρεβορίτη και μαγνησιοφερρίτη κατά τη θέρμανση του λατερίτη	325
Σχήμα 8.6. Ισοζύγιο ισχύος συναρτήσει του χρόνου (Συνθήκες: $P_{\text{out}} = 200 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 10 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 30 mm)	325
Σχήμα 8.7. Ρυθμοί θέρμανσης κυλινδρικού δείγματος λατερίτη κατά μήκος της ακτίνας (Συνθήκες: $P_{\text{out}} = 200 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 10 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 30 mm)	326
Σχήμα 8.8. Ισοζύγιο ισχύος συναρτήσει του χρόνου (Συνθήκες: $P_{\text{out}} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 10 g, κοκκομετρία λατερίτη +90 -120 μm , διάμετρος δείγματος 30 mm)	327
Σχήμα 8.9. Ρυθμοί θέρμανσης κυλινδρικού δείγματος λατερίτη κατά μήκος της ακτίνας (Συνθήκες: $P_{\text{out}} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 10 g, κοκκομετρία λατερίτη +90 -120 μm , διάμετρος δείγματος 30 mm)	327
Σχήμα 8.10. Ισοζύγιο ισχύος συναρτήσει του χρόνου (Συνθήκες: $P_{\text{out}} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 100 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 30 mm)	328
Σχήμα 8.11. Ρυθμοί θέρμανσης κυλινδρικού δείγματος λατερίτη κατά μήκος της ακτίνας (Συνθήκες: $P_{\text{out}} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 100 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 30 mm)	329
Σχήμα 8.12. Ισοζύγιο ισχύος συναρτήσει του χρόνου (Συνθήκες: $P_{\text{out}} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 100 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 65 mm)	330
Σχήμα 8.13. Ρυθμοί θέρμανσης κυλινδρικού δείγματος λατερίτη κατά μήκος της ακτίνας (Συνθήκες: $P_{\text{out}} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 100 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 65 mm)	330
Σχήμα 8.14. Ισοζύγιο ισχύος συναρτήσει του χρόνου (Συνθήκες: $P_{\text{out}} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 500 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 65 mm)	331
Σχήμα 8.15. Ρυθμοί θέρμανσης κυλινδρικού δείγματος λατερίτη κατά μήκος της ακτίνας (Συνθήκες: $P_{\text{out}} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 500 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 65 mm)	331
Σχήμα 9.1. Σύγκριση διαγραμμάτων βαθμών αναγωγής συμβατικά και μικροκυματικά ανηγμένων δειγμάτων λατερίτη [167]	337

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 2.1. Διηλεκτρικές και μαγνητικές σταθερές σκόνης χαλκού αποτελούμενης από σφαιρίδια χωρίς επικάλυψη οξειδίου του χαλκού [32]	64
Πίνακας 2.2. Διηλεκτρικές και μαγνητικές σταθερές σκόνης χαλκού αποτελούμενης από σφαιρίδια με επικάλυψη οξειδίου του χαλκού πάχους 5 nm [32]	64
Πίνακας 3.1. Διηλεκτρικές επιτρεπτότητες ανόργανων και οργανικών ενώσεων [66]	81
Πίνακας 3.2. Διηλεκτρικές ιδιότητες και απορροφώμενη ισχύς ανά μονάδα όγκου ουκτών στα 915 MHz [69]	85
Πίνακας 3.3. Θέρμανση ανόργανων υλικών στα 800 W [56]	93
Πίνακας 3.4. Ταξινόμηση καθαρών ενώσεων σε σχέση με την επιδεκτικότητά τους στη μικροκυματική θέρμανση [57-59]	94
Πίνακας 3.5. Θερμική συμπεριφορά ουκτών κατά τη μικροκυματική τους θέρμανση [75]	97
Πίνακας 3.6. Χρόνοι θέρμανσης και μέγιστες θερμοκρασίες επιλεγμένων ουκτών [76]	98
Πίνακας 3.7. Μέγιστες θερμοκρασίες οξειδίων, σουλφιδίων και ανθρακικών ουκτών ύστερα από 4 min μικροκυματικής θέρμανσης [77]	99
Πίνακας 3.8. Ταχύτητα θέρμανσης χημικών ενώσεων συναρτήσει των διηλεκτρικών τους σταθερών [78]	100
Πίνακας 3.9. Επίδραση της μικροκυματικής ισχύος στη θερμική συμπεριφορά διάφορων χημικών ενώσεων [79]	101
Πίνακας 4.1. Τεχνικά χαρακτηριστικά του μικροκυματικού φούρνου	128
Πίνακας 5.1. Χημική ανάλυση χαλκούχου μεταλλεύματος	147
Πίνακας 5.2. Κοκκομετρική κατανομή κωκ	149
Πίνακας 5.3. Χημική ανάλυση του μεταλλουργικού κωκ	150
Πίνακας 5.4. Χημική ανάλυση του λιγνίτη Πτολεμαΐδας	150
Πίνακας 6.1. Κοκκομετρική ανάλυση λατερίτη μεταλλείου Αγίου Ιωάννη	198
Πίνακας 6.2. Χημική ανάλυση ολικού δείγματος λατερίτη μεταλλείου Αγίου Ιωάννη	198
Πίνακας 6.3. Χημική ανάλυση κοκκομετρικών κλασμάτων λατερίτη μεταλλείου Αγίου Ιωάννη	199
Πίνακας 6.4. Χημική ανάλυση ολικού δείγματος λατερίτη Καστοριάς	201
Πίνακας 6.5. Τα συστατικά του λατερίτη που εισήχθησαν στο πρόγραμμα HSC	203

Πίνακας 6.6 Χαρακτηριστικές EDS στοιχειακές αναλύσεις σε διάφορα σημεία του πυριτικού υποβάθρου	244
Πίνακας 6.7. Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης διεγερμένου πυρήνα με το περιβάλλον του [130]	247
Πίνακας 6.8. Περιεκτικότητες σιδηρούχων φάσεων (wt%) σε ανηγμένα δείγματα λατερίτη	249
Πίνακας 7.1. Χημική ανάλυση ερυθράς ιλύος	264
Πίνακας 7.2. Χημική σύσταση της ερυθράς ιλύος αναγόμενη στα βασικά της συστατικά	267
Πίνακας 7.3. EDS αναλύσεις σε ανηγμένα σωματίδια ερυθράς ιλύος	288
Πίνακας 7.4. Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης μεταξύ των ακτίνων γ της πηγής και του ανιχνευτή [158,159]	300
Πίνακας 7.5. Συγκεντρώσεις ραδιονουκλιδίων φυσικής προέλευσης στην ερυθρά ιλύ, στο μαγνητικό κλάσμα 4 και στο μη μαγνητικό κλάσμα 8	302
Πίνακας 7.6. Στοιχειακές συγκεντρώσεις (w/w %) μαγνητικών και μη μαγνητικών κλασμάτων	307

Κεφάλαιο 1^ο. Εισαγωγή

Οι ενεργειακές απαιτήσεις αποτελούν συνήθως το σημαντικότερο παράγοντα κόστους στην εξαγωγική μεταλλουργία και ειδικότερα στη πυρομεταλλουργία. Αναζητώντας μεθόδους οι οποίες θα μπορούσαν να περιορίσουν την ενεργειακή κατανάλωση, τις τελευταίες δυο δεκαετίες ένα μέρος της έρευνας στρέφεται στην εξέταση της μικροκυματικής ακτινοβολίας ως δυνητικής πηγής θέρμανσης στη πυρομεταλλουργία.

Στις πυρομεταλλουργικές διεργασίες είναι απαραίτητη η παροχή ενέργειας υπό τη μορφή θερμότητας για την πραγματοποίηση μιας σειράς ενδόθερμων φυσικοχημικών διεργασιών (πχ. αναγωγή, φρύξη, τήξη). Η ποσότητα της απαιτούμενης ενέργειας παρέχεται υπό τη μορφή ηλεκτρικής ενέργειας ή/και από τη καύση των αναγωγικών μέσων. Η θερμότητα μεταφέρεται από το περιβάλλον στο εσωτερικό του μεταλλεύματος με τους μηχανισμούς της αγωγής, της συναγωγής και της ακτινοβολίας.

Η αποτελεσματικότητα της μικροκυματικής θέρμανσης εξαρτάται από τις διηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες του στερεού υλικού και από την ικανότητά του να μετατρέπει σημαντικό ποσό της απορροφώμενης ισχύος σε θερμότητα. Η εφαρμογή των μικροκυμάτων σε μια σειρά διεργασιών σε πειραματικό επίπεδο, έδειξε ότι η μικροκυματική ενέργεια παρουσιάζει τα εξής βασικά πλεονεκτήματα: (α) ταχύτατους ρυθμούς θέρμανσης (της τάξεως των δεκάδων °C ανά s) με αποτέλεσμα τη συντόμευση του απαιτούμενου χρόνου της κατεργασίας και τη μείωση του ενεργειακού κόστους, (β) ογκομετρική ταυτόχρονη θέρμανση σε όλη τη μάζα του υλικού (με τη προϋπόθεση ότι το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις διαστάσεις του υλικού) με ακτινοβολία αντί της μεταφοράς θερμότητας με αγωγή και συναγωγή από το περιβάλλον στο εσωτερικό του υλικού και (γ) μικρή απώλεια ενέργειας υπό τη μορφή θερμότητας στο περιβάλλον του υλικού.

Ωστόσο, παρά τα σημαντικά της πλεονεκτήματα, η μικροκυματική ενέργεια δεν έχει μέχρι στιγμής εφαρμοστεί σε βιομηχανικό επίπεδο εξαιτίας δυο σημαντικών εμποδίων. Το πρώτο εμπόδιο συνίσταται σε κατασκευαστικούς περιορισμούς και συγκεκριμένα στην αδυναμία, μέχρι στιγμής, κατασκευής μικροκυματικών πηγών που να αποδίδουν ισχύ μεγαλύτερη των 100 kW στη περιοχή των GHz.

Επιπροσθέτως, οι συγκεκριμένες μικροκυματικές πηγές (μαγνητρόνη) έχουν μικρό χρόνο ζωής.

Το δεύτερο εμπόδιο που δυσχεραίνει τη χρήση των μικροκυμάτων σε μεγάλη κλίμακα σχετίζεται με την πολυπλοκότητα της αλληλεπίδρασής τους με την ύλη. Τα χαρακτηριστικά της μικροκυματικής θέρμανσης εξαρτώνται, όπως ήδη ειπώθηκε, από τις διηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες του υλικού. Όμως, στη περίπτωση μιας ετερογενούς αντίδρασης, όπως είναι η αντίδραση ενός μεταλλεύματος με ένα αναγωγικό μέσο, οι διηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες μεταβάλλονται: (α) λόγω χημικών και ορυκτολογικών μετασχηματισμών, (β) με τη θερμοκρασία και το χρόνο, (γ) λόγω φυσικών και μορφολογικών μεταβολών (αλλαγή πυκνότητας, τήξη, συσσωμάτωση). Έτσι, η πρόβλεψη των χαρακτηριστικών της θέρμανσης, και κατά συνέπεια της εφικτότητας ή μη μιας διεργασίας, είναι σχεδόν αδύνατη. Κατά συνέπεια απαιτείται αυτοτελής και λεπτομερής μελέτη, μέσω πειραματικών δοκιμών, μιας διεργασίας για να αποδειχτεί αν η χρήση των μικροκυμάτων είναι εφικτή για τη συγκεκριμένη διεργασία.

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής στοχεύει στην καλύτερη κατανόηση της ανθρακοθερμικής αναγωγής οξειδίων των μετάλλων και μεταλλευμάτων με τη χρήση μικροκυματικής ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη εστιάστηκε στην:

1. Αναγωγή οξειδίου του χαλκού (CuO) και ενός χαλκούχου ανθρακικού μεταλλεύματος με σκοπό την ανάκτηση χαλκού και ενός συμπυκνώματος πλούσιου σε μεταλλικό χαλκό, αντίστοιχα.
2. Προαναγωγή ενός ελληνικού νικελιούχου λατερίτη με σκοπό την παραλαβή ενός υλικού πλούσιου σε δισθενή και μεταλλικό σίδηρο που να μπορεί να τροφοδοτήσει την ηλεκτροκάμινο αναγωγικής τήξης για τον σχηματισμό κράματος FeNi .
3. Αναγωγική φρύξη ερυθράς ύλης (καταλοίπου βιομηχανίας βωξίτη), ακολουθούμενη από μαγνητικό διαχωρισμό, με σκοπό τη παρασκευή συμπυκνώματος πλούσιου σε σίδηρο για τη χρήση του ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία παραγωγής χυτοσιδήρου.

Οι εφαρμογές (2) και (3) παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για την Ελληνική μεταλλουργική βιομηχανία. Ουσιαστικά, η εφαρμογή (2) αποτελεί το στάδιο της προαναγωγής του λατερίτη στις περιστροφικές καμίνους όπως εφαρμόζεται σήμερα

από τη βιομηχανία ΛΑΡΚΟ. Η αναγωγική φρύξη της ερυθράς ιλύος έχει εξεταστεί πειραματικά με θέρμανση μίγματος ερυθράς ιλύος και στερεού αναγωγικού μέσου σε κάμινο ηλεκτρικού τόξου και εντάσσεται στις προσπάθειες που γίνονται τα τελευταία χρόνια για την αξιοποίηση της περιβαλλοντικά επιβλαβούς ερυθράς ιλύος. Η διατριβή αποτελείται από εννέα κεφάλαια συνολικά, εκ των οποίων το παρόν αποτελεί το πρώτο εισαγωγικό κεφάλαιο ενώ το τελευταίο αναφέρεται στα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη. Ακολουθεί μια συνοπτική παρουσίαση των κεφαλαίων 2 έως 8:

- Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφονται θεωρητικά στοιχεία που αφορούν: τη διάδοση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, τις λυχνίες εκπομπής μικροκυμάτων, τους μηχανισμούς αλληλεπίδρασης μικροκυμάτων και ύλης, μέσω των οποίων παράγεται θερμότητα και τις τεχνικές μέτρησης των διηλεκτρικών ιδιοτήτων.
- Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται μια εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση των εφαρμογών των μικροκυμάτων στη μεταλλουργία σε εργαστηριακή κλίμακα.
- Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφονται οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τις πειραματικές δοκιμές αναγωγής, καθώς και για τις μετρήσεις των διηλεκτρικών ιδιοτήτων.
- Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναγωγής του CuO και του χαλκούχου ανθρακικού μεταλλεύματος σε διαφορετικές συνθήκες αναγωγής. Οι συγκεκριμένες πειραματικές δοκιμές είχαν ως σκοπό την κατανόηση της επίδρασης που έχουν διάφορες παράμετροι (ισχύς ακτινοβολίας, κοκκομετρία υλικών, ποσότητα προσθήκης αναγωγικού μέσου κλπ.) στον βαθμό αναγωγής.
- Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αναγωγής ενός νικελιούχου αιματιτικού λατερίτη. Μελετήθηκε ο βαθμός αναγωγής του λατερίτη συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες συνθήκες αναγωγής. Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε μια σειρά αναλυτικών τεχνικών στα ανηγμένα δείγματα λατερίτη όπως: φασματοσκοπία Mössbauer, περιθλασιμετρία ακτίνων X, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, μέτρηση των διηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων με τη τεχνική της διαταραχής κοιλότητας.
- Στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αναγωγικής φρύξης της ερυθράς ιλύος ακολουθούμενης από υγρό μαγνητικό διαχωρισμό.

Ακολούθησε ο ραδιολογικός και χημικός χαρακτηρισμός των ανηγμένων και μαγνητικά διαχωρισμένων κλασμάτων και εξετάστηκε κατά πόσο το μαγνητικό κλάσμα πληροί τις προϋποθέσεις που θέτει η βιομηχανία παραγωγής χυτοσιδήρου για τη χρήση του ως πρώτη ύλη.

- Στο όγδοο κεφάλαιο μελετάται σε θεωρητικό επίπεδο η θέρμανση δειγμάτων λατερίτη (διαφορετικής μάζας και κοκκομετρίας) σε έναν μικροκυματικό φούρνο. Μέσω ενός ισοζυγίου ισχύος υπολογίστηκε ο ρυθμός θέρμανσης των δειγμάτων, και εντοπίστηκαν οι συνθήκες στις οποίες η απόδοση του φούρνου μεγιστοποιείται. Τέλος έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα.

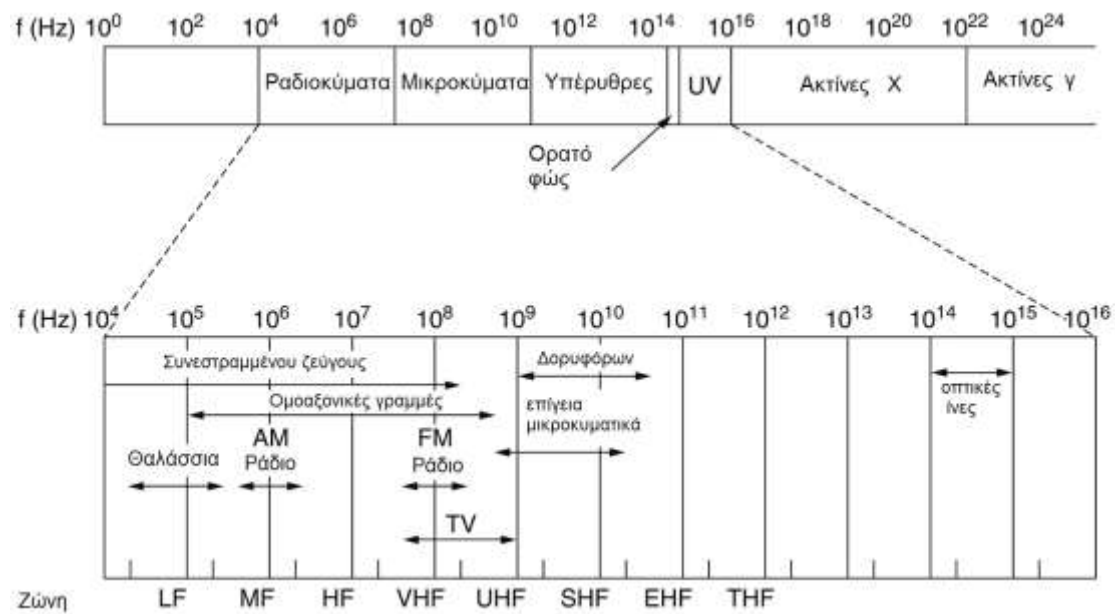
Τα βασικότερα σημεία στα οποία εντοπίζεται η πρωτοτυπία της διατριβής είναι τα ακόλουθα:

- Για πρώτη φορά εξετάζεται η ανθρακοθερμική αναγωγή με χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας CuO και χαλκούχου ανθρακικού μεταλλεύματος.
- Η ανθρακοθερμική αναγωγή λατερίτη με χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας αναφέρεται στη βιβλιογραφία, ωστόσο η διεργασία δεν είχε μελετηθεί σε βάθος. Στην παρούσα διατριβή διερευνώνται οι χημικοί και οι ορυκτολογικοί μετασχηματισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της αναγωγικής αντίδρασης. Ειδικότερα, με χρήση της φασματοσκοπίας Mössbauer βρέθηκε η κατανομή του σιδήρου σε διάφορες βαθμίδες οξειδωσης σε διαφορετικούς χρόνους αναγωγής. Επιπροσθέτως, η μελέτη εμπλουτίστηκε με την ανάλυση των αερίων που εκλύονται κατά τη διάρκεια της αναγωγής του λατερίτη με χρήση φασματοσκοπίας μάζας.
- Είναι η πρώτη φορά που εξετάζεται η αναγωγική φρύξη ερυθράς ιλύος με μικροκυματική ακτινοβολία. Μια ακόμα καινοτομία έγκειται στο γεγονός ότι μετρώνται οι συγκεντρώσεις των ραδιονουκλιδίων μεταλλουργικά επεξεργασμένης ερυθράς ιλύος.
- Μετρήθηκαν οι διηλεκτρικές ιδιότητες συναρτήσει της θερμοκρασίας ενός αριθμού πρώτων υλών και στερεών καταλοίπων που σχετίζονται με την Ελληνική μεταλλουργική βιομηχανία, όπως: αιματιτιτικού λατερίτη, λιγνίτη και ερυθράς ιλύος. Ανάλογα δεδομένα δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία.

Κεφάλαιο 2^ο. Θεωρητικά στοιχεία για τα μικροκύματα και την αλληλεπίδρασή τους με την ύλη.

2.1. Γενικά στοιχεία για τα μικροκύματα

Τα μικροκύματα είναι οι ηλεκτρομαγνητικές ταλαντώσεις με συχνότητα ταλάντωσης μεγαλύτερης των 300 MHz (μήκος κύματος 1 m) και μικρότερης των 300 GHz (μήκος κύματος 1 mm). Καταλαμβάνουν το παράθυρο του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μεταξύ της υπέρυθρης ακτινοβολίας ($\lambda < 1 \text{ mm}$) και των ραδιοκυμάτων ($\lambda > 1 \text{ m}$) (Σχήμα 1.1) και εμφανίζουν παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του ορατού φωτός, όπως: ανάκλαση, απορρόφηση, πόλωση, περίθλαση και σκέδαση [1].



Σχήμα 2.1. Το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Κύρια αφετηρία της εξέλιξης της μικροκυματικής τεχνολογίας ήταν η ανακάλυψη της λυχνίας μαγνητρόνης (magnetron) το 1940 από τους J. Randall και H. Boot στο πανεπιστήμιο του Birmingham. Η μαγνητρόνη, που αποτελεί μικροκυματική πηγή παλμικών ταλαντώσεων υψηλής ισχύος σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων, έδωσε τη δυνατότητα για τη χρήση των μικροκυμάτων σε συστήματα ραντάρ, τηλεπικοινωνίες (επίγειες ζεύξεις) και δορυφόρους [2]. Η διάδοση της μικροκυματικής ακτινοβολίας

και η ζεύξη δυο σημείων γίνεται είτε ασύρματα είτε, όταν απαιτείται η μικρότερη δυνατή απώλεια ισχύος, μέσω γραμμών μεταφοράς.

Το 1946 κατά τη διάρκεια πειραμάτων για την κατασκευή ενός ραντάρ, ο P. Spencer διαπίστωσε αναπάντεχα τις θερμικές ιδιότητες των μικροκυμάτων, όταν ένα τρόφιμο το οποίο είχε στην τσέπη του τήχθηκε [3]. Εκτός από την ευρέως γνωστή πρακτική της θέρμανσης των τροφίμων η οποία ξεκίνησε την δεκαετία του 60, ένα πλήθος εφαρμογών αξιοποιούν την ιδιότητα πολλών υλικών να απορροφούν μικροκυματική ακτινοβολία και να τη μετατρέπουν σε θερμική ενέργεια. Ο καθαρισμός αστικών και νοσοκομειακών λυμάτων, ο πολυμερισμός και η εξώθηση πολυμερών, η ξήρανση υφαντουργικών προϊόντων, η παρασκευή κεραμικών και η συσσωμάτωση μεταλλικών κραμάτων γίνονται αποτελεσματικά με τα μικροκύματα λόγω της εντοπισμένης και ογκομετρικής θέρμανσης που προκαλούν [4]. Η παρούσα διατριβή εστιάστηκε στη μελέτη της χρήσης της μικροκυματικής ενέργειας σε ανθρακοθερμικές μεταλλουργικές διεργασίες.

2.2. Παραγωγή μικροκυματικών ταλαντώσεων

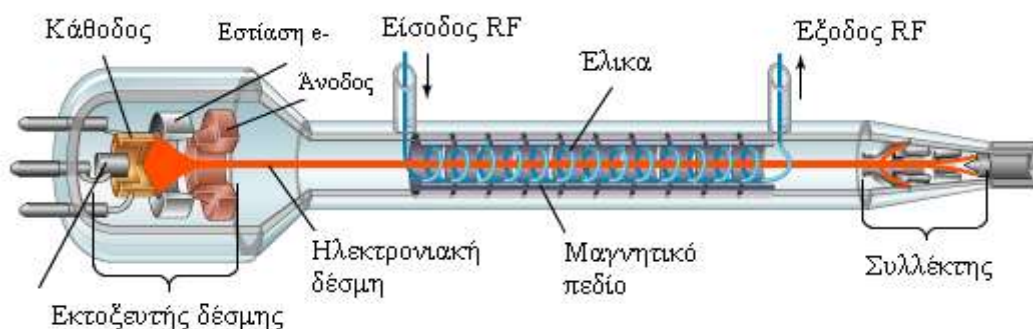
Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται οι διάφορες μικροκυματικές πηγές υψηλής ισχύος (λυχνίες). Ως τέτοιες νοούνται οι πηγές που έχουν ισχύ εξόδου μεγαλύτερη από 10-20 W. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της λειτουργίας τους, οι διατάξεις παραγωγής μικροκυματικών ταλαντώσεων διαχωρίζονται σε ενισχυτές και ταλαντωτές [2].

Οι ενισχυτές αυξάνουν την ισχύ ενός προϋπάρχοντος ασθενούς RF σήματος αξιοποιώντας την αλληλεπίδραση του RF κύματος με μια δέσμη κινούμενων ηλεκτρονίων. Η επίλυση της εξίσωσης κίνησης του ηλεκτρονίου υπό την επίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου αποδεικνύει ότι μεταφορά ισχύος από το ηλεκτρόνιο στην ακτινοβολία λαμβάνει χώρα όταν η ταχύτητα του ηλεκτρονίου, v_e , είναι λίγο μικρότερη από την ταχύτητα φάσης του κύματος, v_p . Η συνθήκη $v_e < v_p$ καλείται συνθήκη συγχρονισμού [2].

Οι ταλαντωτές λειτουργούν παλμικά δημιουργώντας μικροκυματικές ταλαντώσεις μέσω της αλληλεπίδρασης ενός περιστρεφόμενου, γύρω από έναν άξονα, ηλεκτρονιακού νέφους με ένα περιστρεφόμενο ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες μικροκυματικές πηγές είναι: η λυχνία οδεύοντος κύματος (travelling wavetube), το κλείστρο (klystron) και η μαγνητρόνη (magnetron) [2].

2.2.1. Λυχνία οδεύοντος κύματος

Η λυχνία οδεύοντος κύματος αποτελεί ενισχυτή ασθενούς RF σήματος και η λειτουργία της έχει ως εξής: Ηλεκτρόνια εκπέμπονται κατά συνεχή τρόπο από τη θερμαινόμενη κάθοδο προς την άνοδο, ενώ ταυτόχρονα ένα μαγνητικό πεδίο εστιάζει την ηλεκτρονιακή δέσμη. Η ηλεκτρονιακή δέσμη διασχίζει ευθύγραμμα όλο το μήκος της λυχνίας, ενώ ταυτόχρονα, μια εισερχόμενη RF ακτινοβολία κατευθύνεται παράλληλα προς τη κατεύθυνση της ηλεκτρονιακής δέσμης (Σχήμα 2.2) [5-7]. Η ταχύτητα κίνησης των ηλεκτρονίων ρυθμίζεται από τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου. Υπολογίζεται ότι για $V_a = 1\text{kV}$, $v_e \approx 0.025c$ [2]. Η ταχύτητα φάσης του ηλεκτρομαγνητικού κύματος επιβραδύνεται κατά την όδυσή του σε ένα ελικοειδή κυματοδηγό και με αυτό τον τρόπο ικανοποιείται η συνθήκη συγχρονισμού ($v_e < v_p$) και η ηλεκτρονιακή δέσμη προσδίδει ενέργεια στο ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Το ενισχυμένο κατά 70 dB κύμα εξέρχεται στο πέρασ του κυματοδηγού.



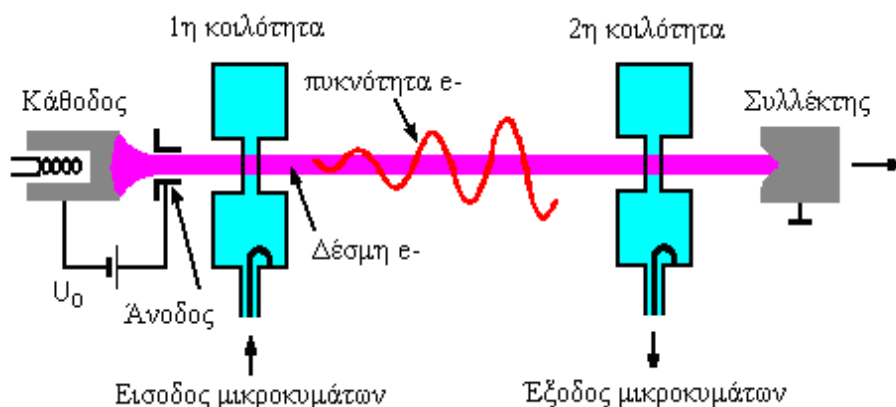
Σχήμα 2.2. Διάταξη λυχνίας οδεύοντος κύματος (www.britannica.com).

Η λυχνία οδεύοντος κύματος χρησιμοποιείται ως ενισχυτής συνεχούς κύματος σε τηλεπικοινωνιακές εφαρμογές και, συγκεκριμένα, σε δορυφορικούς αναμεταδότες, όπου το αρχικό σήμα είναι πολύ ασθενές, ενώ το εξερχόμενο πρέπει να διαθέτει υψηλή ισχύ. Το εύρος λειτουργίας της είναι μεταξύ 300 MHz και 50 GHz.

2.2.2. Κλείστρο

Το κλείστρο αποτελεί λυχνία ενίσχυσης ασθενούς μικροκυματικής ακτινοβολίας [5-7]. Η λυχνία εκπέμπει ηλεκτρονιακή δέσμη καθώς θερμαίνεται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου που παράγεται στην άνοδο. Η ηλεκτρονιακή δέσμη κατευθύνεται προς την άλλη άκρη της λυχνίας εξαιτίας του θετικού φορτίου που αναπτύσσεται στις δυο κοιλότητες (Σχήμα 2.3). Τα ηλεκτρόνια εισερχόμενα στην πρώτη κοιλότητα

συναντούν την ασθενή μικροκυματική ακτινοβολία, η οποία αναγκάζει κάποια να επιταχυνθούν και κάποια από αυτά να επιβραδυνθούν. Έτσι, στο σωλήνα μεταξύ των δυο κοιλοτήτων αρχίζουν να δημιουργούνται «δεσμίδες» ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (υψηλής πυκνότητας) και περιοχές με αραιά κατανεμημένα ηλεκτρόνια. Μόλις οι δεσμίδες ηλεκτρονίων υψηλής πυκνότητας φτάσουν στη δεύτερη κοιλότητα αποδίδουν μέρος της ενέργειάς τους, προκαλώντας μικροκυματικές ταλαντώσεις μεγαλύτερου πλάτους σε σύγκριση με την εισερχόμενη μικροκυματική ακτινοβολία. Με αυτό τον τρόπο έχει επιτευχθεί η ενίσχυση του μικροκυματικού σήματος. Το ενισχυμένο μικροκυματικό σήμα εξέρχεται και οδηγείται στην επιθυμητή περιοχή, ενώ τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια συλλέγονται στο άκρο της λυχνίας, όπου η κινητική τους ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα.



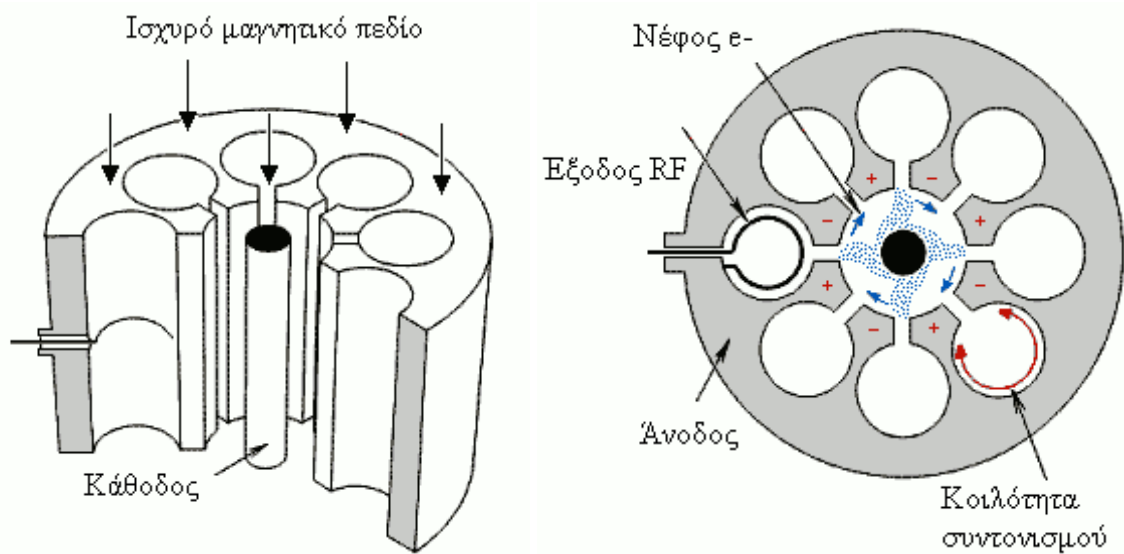
Σχήμα 2.3. Διάταξη ενισχυτή κλειστρου δυο κοιλοτήτων (en.wikipedia.org).

Το κλειστό χρησιμοποιείται ως ενισχυτής μέσης, υψηλής και πολύ υψηλής ισχύος στις περιοχές των UHF (300 MHz – 3 GHz) για συνεχή ή παλμική λειτουργία. Ωστόσο, μπορεί να ενισχύσει κύματα συχνότητας μέχρι 95 GHz, ενώ η απόδοσή του κυμαίνεται μεταξύ 35 και 50%, Εφαρμόζεται σε τηλεπικοινωνιακά συστήματα και ραντάρ.

2.2.3. Μαγνητρόνη

Ο συνήθης τύπος λυχνίας μαγνητρόνης αποτελείται από μια κυλινδρική θερμιοδική κάθοδο περιβαλλόμενη από μια άνοδο. Η άνοδος αποτελείται από ένα συμπαγές σώμα χαλκού κυλινδρικού σχήματος, εντός του οποίου έχουν κατασκευαστεί κοιλοτήτες. Η λυχνία διατρέχεται από δύο σταθερά πεδία: (α) ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο παράλληλο με τους κυλινδρικούς άξονες καθόδου-άνόδου

που προκαλείται από έναν εξωτερικό ηλεκτρομαγνήτη, (β) ένα ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ καθόδου και ανόδου κάθετο προς το μαγνητικό (Σχήμα 2.4) [5-7].



Σχήμα 2.4. Απλοποιημένη δομή μαγνητρόνης (xstreamscience.org).

Απουσία μαγνητικού πεδίου τα παραγόμενα στην κάθοδο ηλεκτρόνια θα μετέβαιναν με ευθύγραμμη κίνηση στην άνοδο (Σχήμα 2.5 Α). Ωστόσο, η ανάπτυξη του μαγνητικού πεδίου έχει ως αποτέλεσμα την επενέργεια μιας επιπλέον δύναμης στο ηλεκτρόνιο με κατεύθυνση παράλληλη σε εκείνη του μαγνητικού πεδίου. Η εξίσωση κίνησης των ηλεκτρονίων είναι [2]:

$$m_e \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -e \cdot (E_0 + \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{B}_0) \quad (2.1)$$

Όπου:

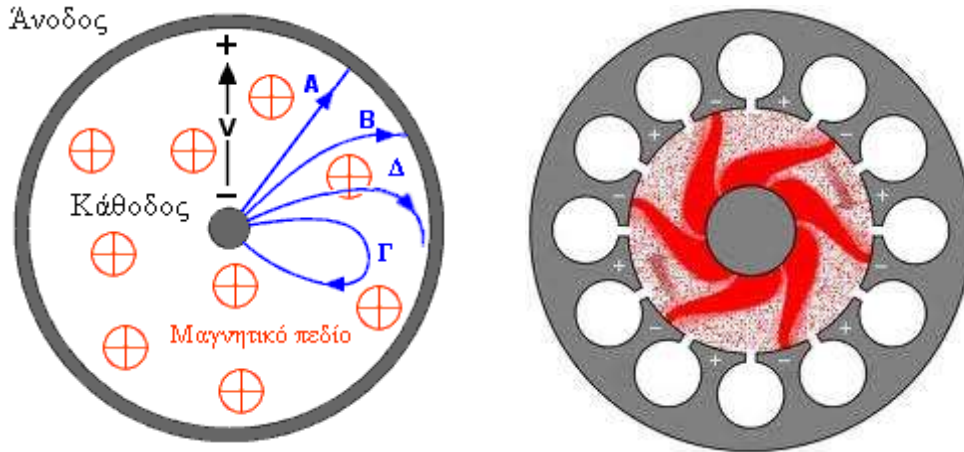
$\vec{r} = x(t)\hat{x} + y(t)\hat{y} + z(t)\hat{z}$ είναι το διάνυσμα θέσης του ηλεκτρονίου

B_0 , η μαγνητική επαγωγή

E_0 , το στατικό ηλεκτρικό πεδίο

Υπό την επίδραση των δυο πεδίων τα ηλεκτρόνια εξαναγκάζονται σε κυκλοειδή κίνηση που ορίζεται ως η κίνηση ενός σημείου της περιφέρειας κύκλου με ακτίνα R κυλιόμενου σε ευθεία. Η ακτίνα της κυκλοειδούς καμπύλης εξαρτάται από την ένταση των δυο πεδίων και ιδιαίτερα από τη μαγνητική επαγωγή [2]:

$$R = \frac{m_e \cdot E_0}{B_0^2 \cdot e} \quad (2.2)$$



Σχήμα 2.5. Κίνηση ηλεκτρονίων μεταξύ ανόδου και καθόδου στη μαγνητρόνη
(johnhearfield.com, radartutorial.eu).

Όταν η μαγνητική επαγωγή είναι ασθενής, η ακτίνα R θα είναι μεγαλύτερη από το μισό της απόστασης μεταξύ ανόδου και καθόδου ($R > D/2$) και το ηλεκτρόνιο θα φτάσει στην άνοδο (Σχήμα 2.5 Β). Στη περίπτωση πολύ ισχυρής μαγνητικής επαγωγής θα ισχύει $R < D/2$ και το ηλεκτρόνιο θα καταπέσει στην κάθοδο χωρίς να προσεγγίσει την άνοδο (Σχήμα 2.5 Γ). Υπάρχει μια κρίσιμη τιμή μαγνητικής επαγωγής με την οποία το ηλεκτρόνιο μόλις που θα αποτύχει να προσεγγίσει την άνοδο (Σχήμα 2.5 Δ). Εκείνη τη χρονική στιγμή το ηλεκτρόνιο θα αυξήσει την ένταση του ρεύματος της ανόδου και θα προκαλέσει τη φόρτιση των τεμαχίων των κοιλοτήτων συντονισμού δημιουργώντας μια μικροκυματική ταλάντωση. Εξαιτίας της φόρτισης των τεμαχίων δημιουργείται ένα εναλλασσόμενο ηλεκτροστατικό πεδίο στο χώρο μεταξύ ανόδου και καθόδου με ροή μεταξύ των τεμαχίων των κοιλοτήτων. Το δευτερογενές αυτό πεδίο συντηρεί την κυκλοειδή κίνηση των ηλεκτρονίων. Το μικροκυματικό σήμα λαμβάνεται μέσω μιας κοιλότητας που είναι συνδεδεμένη με κυματοδηγό. Το σύνολο της κίνησης των ηλεκτρονίων μοιάζει με ελικοειδείς βραχίονες, ο αριθμός των οποίων εξαρτάται από τον αριθμό των κοιλοτήτων.

Η κύρια εφαρμογή της μαγνητρόνης είναι η χρήση της σε παλμικά ραντάρ, ενώ δευτερευόντως χρησιμοποιείται ως πηγή θέρμανσης στους μικροκυματικούς φούρνους. Το εκπεμπόμενο σήμα έχει εύρος συχνότητας μεταξύ UHF και των ακτίνων X. Η αποδιδόμενη ισχύς κυμαίνεται μεταξύ 0.05 και 5 MW και εξαρτάται από τη συχνότητα της ακτινοβολίας.

2.3. Διάδοση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Η διάδοση των μικροκυμάτων και γενικότερα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στο χώρο περιγράφεται από τις εξισώσεις του Maxwell [2,8]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.4)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \partial \mathbf{B} / \partial t \quad (2.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \mu_0 \epsilon_0 \partial \mathbf{E} / \partial t \quad (2.6)$$

Όπου:

\mathbf{D} (C/m²), η πυκνότητα ηλεκτρικής ροής

ρ_f (C/m³), η πυκνότητα ηλεκτρικού φορτίου

\mathbf{B} (tesla), η πυκνότητα της μαγνητικής ροής

\mathbf{E} (V/m), η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου

\mathbf{H} (A/m), η ένταση του μαγνητικού πεδίου

\mathbf{J}_f (A/m²), η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος

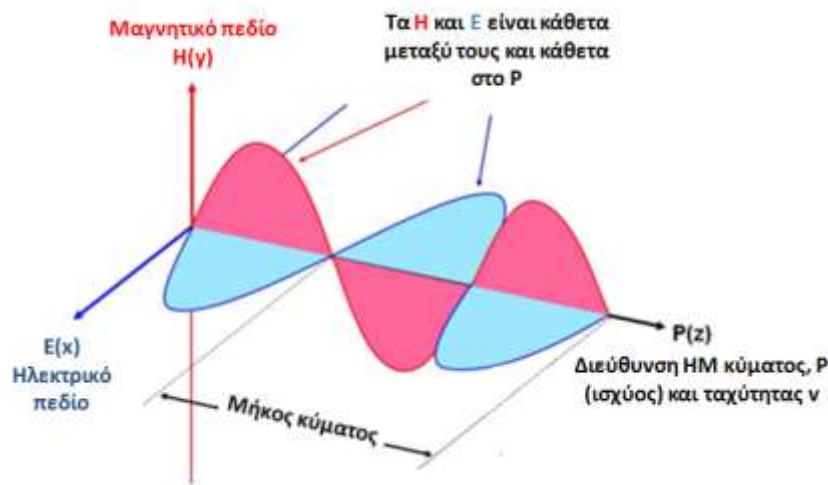
ϵ_0 , η διηλεκτρική επιτρεπότητα του κενού

μ_0 , η μαγνητική διαπερατότητα του κενού

Η εξίσωση 2.3 που ονομάζεται νόμος του Gauss συσχετίζει την ηλεκτρική ροή εντός μιας υποθετικής κλειστής «γκουσιανής» επιφάνειας με το περιεχόμενο σε αυτή ηλεκτρικό φορτίο. Ο νόμος του Gauss για τον μαγνητισμό (εξίσωση 2.4) δείχνει ότι δεν υπάρχουν μαγνητικά φορτία ανάλογα με την έννοια των ηλεκτρικών. Ο νόμος του Faraday (εξίσωση 2.5) περιγράφει την επαγωγή ενός ηλεκτρικού πεδίου από ένα χρονικά μεταβαλλόμενο μαγνητικό. Τέλος, ο νόμος του Ampère (εξίσωση 2.6) εκφράζει τη «γέννηση» ενός μαγνητικού πεδίου: (α) από ηλεκτρικό ρεύμα και (β) από μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Οι εξισώσεις του Maxwell δεν εξετάζουν την κίνηση των σωματιδίων σε μικροσκοπικό επίπεδο, αλλά υπολογίζουν τις μέσες τιμές των μεγεθών που προκύπτουν κατά την κίνηση των σωματιδίων συνολικά.

Το Σχήμα 2.6 παριστάνει την όδευση ενός συνημιτονοειδούς επίπεδου ηλεκτρομαγνητικού κύματος στο κενό με περίοδο λ (μήκος κύματος) στη θετική κατεύθυνση του άξονα z . Ως επίπεδο ορίζεται το κύμα του οποίου το πλάτος είναι

σταθερό διάνυσμα σε κάθε σημείο του επιπέδου, xy , το οποίο είναι κάθετο στην κατεύθυνση όδευσης.



Σχήμα 2.6. Διάδοση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Η διάδοση του κύματος στο κενό σημαίνει απουσία ηλεκτρικού φορτίου και ρεύματος, οπότε η εξίσωση 2.3 καθώς και ο όρος \mathbf{J}_f στην εξίσωση 2.6 μηδενίζονται. Το ηλεκτρομαγνητικό κύμα του Σχήματος 2.6 διαθέτει το διάνυσμα \mathbf{E}_x στη κατεύθυνση x και το διάνυσμα \mathbf{H}_y στη κατεύθυνση y . Η λύση των εξισώσεων του Maxwell σε καρτεσιανές συντεταγμένες στη κατεύθυνση $+z$ έχει ως αποτέλεσμα [9]:

$$\vec{E} = E_x(z, t) \hat{x} = E_0 \cos k(z - vt) \hat{x} = E_0 \cos(kz - \omega t) \hat{x} \quad (2.7)$$

$$\vec{H} = H_y(z, t) \hat{y} = H_0 \cos k(z - vt) \hat{y} = H_0 \cos(kz - \omega t) \hat{y} \quad (2.8)$$

$$\frac{E_0}{H_0} = \frac{\omega}{k} = c \quad (2.9)$$

Όπου:

v (m/s), η ταχύτητα του κύματος που στο κενό ισούται με την ταχύτητα του φωτός, c

ω (rad/s), η γωνιακή συχνότητα

k , ακέραιος αριθμός που σχετίζεται με το μήκος κύματος $k=2\pi/\lambda$ και ονομάζεται σταθερά διάδοσης

Τα πεδία γράφονται και σε μιγαδική μορφή σύμφωνα με τις εξισώσεις [2]:

$$\vec{E}(z) = \hat{x} A \exp(-jkz) \quad (2.10)$$

$$\vec{H}(z) = \hat{y} \frac{A}{Z_0} \exp(-jkz) \quad (2.11)$$

Όπου:

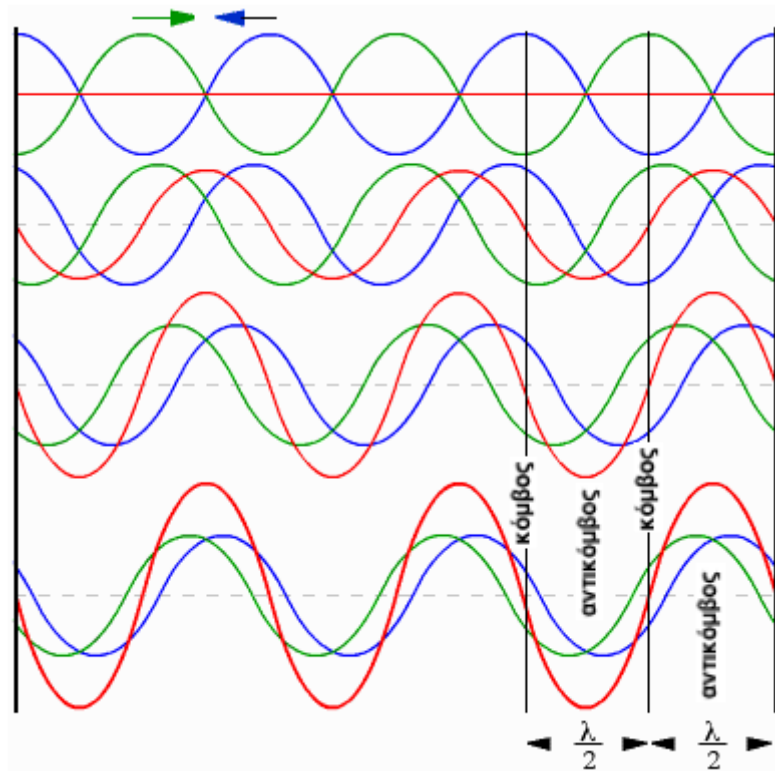
A, μια σταθερά ίση με τη μέγιστη τιμή του ηλεκτρικού πεδίου

Z_0 , η κυματική αντίσταση του μέσου διάδοσης ($Z_0=377$ ohms για το κενό), η οποία έχει μια χαρακτηριστική τιμή για κάθε υλικό.

Η κυματική αντίσταση μιας γραμμής μεταφοράς είναι εξορισμού η αντίσταση που μετράται στην είσοδο της γραμμής όταν το μήκος της είναι άπειρο. Η μέση τιμή της ισχύος του μικροκυματικού κύματος είναι διανυσματικό μέγεθος με κατεύθυνση ίδια με εκείνη της κατεύθυνσης διάδοσης του κύματος (z στη περίπτωση του Σχήματος 2.6). Το διάνυσμα ονομάζεται Poynting και δίνεται από το εξωτερικό γινόμενο του ηλεκτρικού με το μαγνητικό πεδίο [9].

$$\left| \vec{P}(z,t) \right| = \left| \vec{E} \times \vec{H} \right| / \mu_0 \quad (2.12)$$

Στη πράξη, οι γραμμές μεταφοράς όχι μόνο δεν έχουν άπειρο μήκος αλλά παρουσιάζουν διαφορετικές απώλειες σε σχέση με τη χαρακτηριστική τους αντίσταση. Κατά συνέπεια, το κύμα κατά την όδυσή του υφίσταται συνεχώς απόσβεση, με αποτέλεσμα όταν φτάσει στο πέρας της γραμμής μεταφοράς να μην έχει απορροφηθεί όλη η απολεσθείσα ενέργεια από την αντίσταση πέρατος Z_t ($Z_t \neq Z_0$) και ένα ποσοστό του κύματος να ανακλαστεί. Η συμβολή του προσπίπτοντος και του ανακλωμένου κύματος έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός στάσιμου κύματος (Σχήμα 2.7). Το στάσιμο κύμα χαρακτηρίζεται από σημεία κατά μήκος του άξονα z στα οποία το πλάτος του είναι μηδενικό (κόμβους) και από σημεία στα οποία το πλάτος του μεγιστοποιείται (αντικόμβους) (Σχήμα 1.7) [4].



Σχήμα 2.7. Δημιουργία στάσιμου κύματος: προσπίπτον (πράσινη γραμμή), ανακλώμενο (κυανή γραμμή) και στάσιμο (ερυθρή γραμμή) κύμα.

Στη περίπτωση που λαμβάνει χώρα ανάκλαση στάσιμου κύματος με όδευση στον άξονα z , θεωρείται ότι υπάρχουν δυο κύματα που διαδίδονται σε αντίθετες κατευθύνσεις [9]:

$$\vec{E}_{1x}(z,t) = E_{10} \cos(k_1 z - \omega_1 t) \quad \vec{H}_{1y}(z,t) = H_{10} \cos(k_1 z - \omega_1 t) \quad (2.13)$$

$$\vec{E}_{2x}(z,t) = -E_{20} \cos(k_2 z - \omega_2 t) \quad \vec{H}_{2y}(z,t) = H_{20} \cos(k_2 z - \omega_2 t) \quad (2.14)$$

Προσθέτοντας τα πεδία των δυο κυμάτων και θεωρώντας ότι $\omega_1 = \omega_2$, $k_1 = k_2$ και $E_{10} = E_{20} = E_0$ - $H_{10} = H_{20} = H_0$, λαμβάνεται:

$$\vec{E}(z,t) = 2E_0 \sin kz \sin \omega t \quad \vec{H}(z,t) = 2H_0 \cos kz \cos \omega t \quad (2.15)$$

Η μεταφορά μικροκυματικής ισχύος μεταξύ δύο σημείων στο χώρο, μεταξύ μιας κεραίας εκπομπής A και μιας κεραίας λήψης B, είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί είτε με ακτινοβολία (ασυρματική ζεύξη), είτε με τη χρήση γραμμών μεταφοράς (Σχήμα 2.8) [2].



Σχήμα 2.8. Ζεύξη δύο σημείων με γραμμή μεταφοράς (συνεχής γραμμή) και με ακτινοβολία (διακεκομμένη γραμμή) [2].

Στην ασυρματική ζεύξη, ελάχιστο ποσό της εκπεμπόμενης ισχύος φθάνει στον δέκτη. Η ισχύς που συλλέγεται στην κεραία λήψης είναι αντιστρόφως ανάλογη του τετραγώνου της απόστασης μεταξύ των σημείων A και B. Στη περίπτωση ζεύξης με γραμμή μεταφοράς, η εξασθένηση A_T της ισχύος δίνεται από την σχέση [2]:

$$A_T = \exp(-2a(\omega) \cdot \ell) \quad (2.16)$$

Όπου:

ℓ , το μήκος της γραμμής

$a(\omega)\ell$, η εξασθένηση ανά μονάδα μήκους (dB/m)

Άρα όταν είναι δυνατή η ζεύξη δύο σημείων A και B με γραμμή μεταφοράς, που παρουσιάζει ανεκτή ολική εξασθένηση A_T , είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί γραμμή μεταφοράς παρά ασύρματη ζεύξη. Προϋπόθεση για την ύπαρξη κυματοδότησης μεταξύ των σημείων A και B είναι η ημιτονική (σε σχέση με το χρόνο) μεταβολή των συνιστωσών του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου (\mathbf{E}_x , \mathbf{E}_y , \mathbf{E}_z , \mathbf{H}_x , \mathbf{H}_y , \mathbf{H}_z) σύμφωνα με την εξίσωση [2]:

$$\vec{\Psi}(\vec{r}, t) = A_0(x, y) \cdot e^{-\alpha z} \cdot \cos(\omega t - \beta z) \quad (2.17)$$

Όπου:

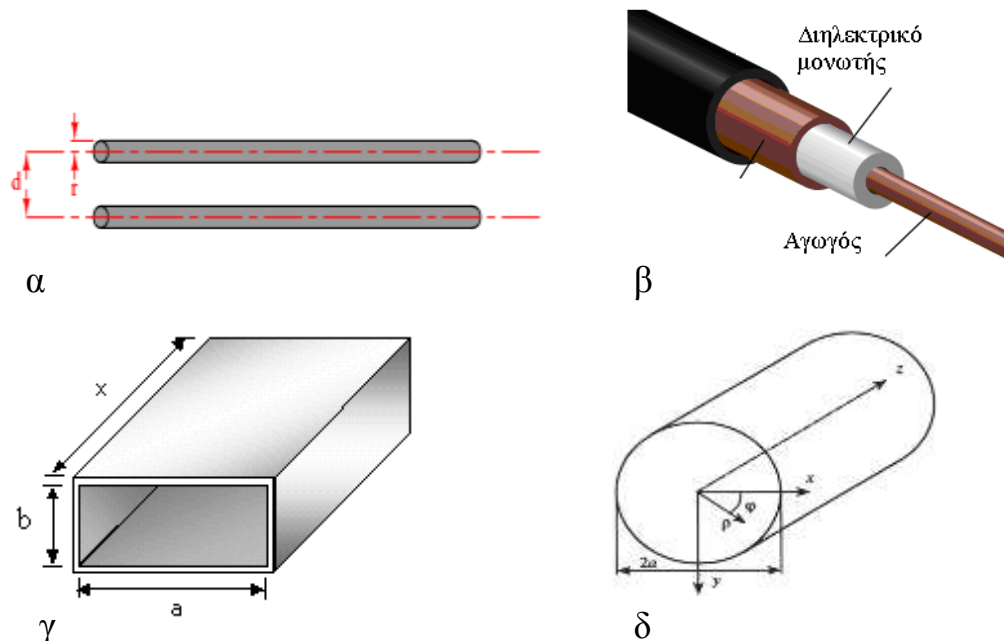
$\vec{\Psi}(\vec{r}, t)$, μια συνιστώσα του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου

$A_0(x, y)$, συνάρτηση που δείχνει την κατανομή της συνιστώσας $\vec{\Psi}(\vec{r}, t)$ σε επίπεδο κάθετο στο επίπεδο διάδοσης

α (dB/m), η εξασθένηση ανά μονάδα μήκους

β (rad/m), η στροφή φάσης η οποία δείχνει την αλλαγή της φάσης κατά τη διάδοση του κύματος εξαιτίας της απώλειας ενέργειας.

Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες γραμμές μεταφοράς στη μικροκυματική περιοχή συχνοτήτων είναι τα ζεύγη παράλληλων αγωγών, οι ομοαξονικές γραμμές και οι ορθογώνιοι και κυλινδρικοί κυματοδηγοί (Σχήμα 2.9). Η χρήση ζεύγους παράλληλων αγωγών αν και είναι απλή και οικονομική στην κατασκευή (δύο χάλκινοι ή ορειχάλκινοι αγωγοί στηριζόμενοι κατά διαστήματα πάνω σε μονωτές), έχει περιορισμένη εφαρμογή στο πεδίο των μικροκυμάτων, διότι σε συχνότητες άνω των 200 MHz παρουσιάζει μεγάλες απώλειες λόγω ακτινοβολίας. Οι ομοαξονικές γραμμές αποτελούνται από δύο ομοαξονικούς αγωγούς, οι οποίοι διαχωρίζονται μεταξύ τους με μονωτικό υλικό. Οι ομοαξονικές γραμμές χρησιμοποιούνται ικανοποιητικά μέχρι τη συχνότητα των 3000 MHz. Οι κυματοδηγοί είναι μεταλλικοί σωλήνες με ορθογώνια, κυκλική ή ελλειπτική εγκάρσια διατομή και θεωρούνται ιδανικός τύπος γραμμής μεταφοράς λόγω της απλούστατης κατασκευής τους και των ελάχιστων απωλειών που παρουσιάζουν, βρίσκοντας για το λόγο αυτό ευρεία εφαρμογή στην όδευση μικροκυμάτων και άνω του 1 GHz [2].

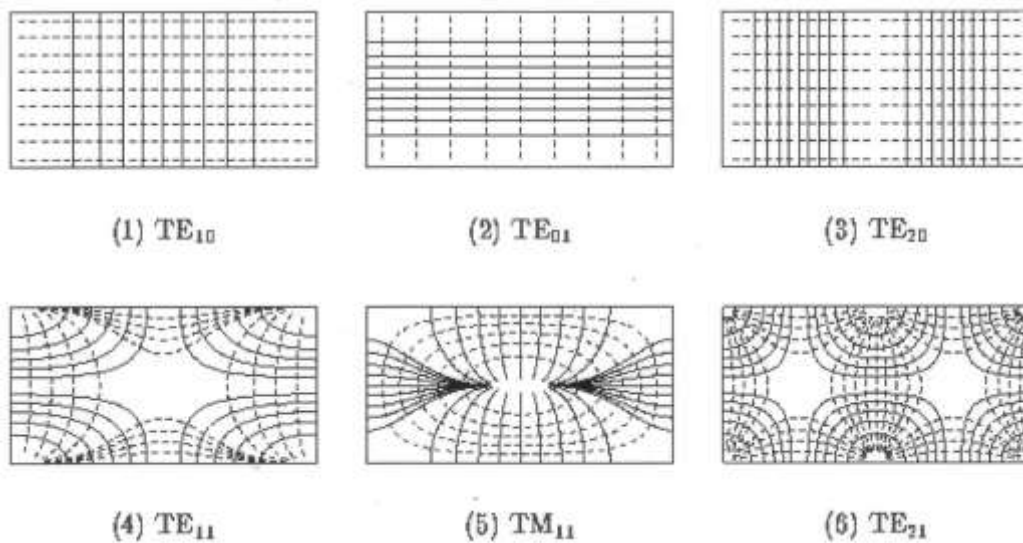


Σχήμα 2.9. (α) ζεύγος παράλληλων αγωγών, (β) ομοαξονική γραμμή, (γ) ορθογώνιος κυματοδηγός, (δ) κυλινδρικός κυματοδηγός.

Η όδευση του κύματος εντός των γραμμών μεταφοράς περιγράφεται από τον ρυθμό διάδοσής του. Οι ρυθμοί διάδοσης είναι το αποτύπωμα των εγκάρσιων, στη κατεύθυνση διάδοσης, συνιστωσών του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου. Οι ρυθμοί διάδοσης διακρίνονται σε [2]:

- TE (Transverse Electric) εγκάρσιος ηλεκτρικός - απουσία ηλεκτρικού πεδίου στη διεύθυνση διάδοσης.
- TM (Transverse Magnetic) εγκάρσιος μαγνητικός - απουσία μαγνητικού πεδίου στη διεύθυνση διάδοσης.
- TEM (Transverse Electromagnetic) εγκάρσιος ηλεκτρομαγνητικός ρυθμός - απουσία ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου στη διεύθυνση διάδοσης - δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε ορθογώνιους κυματοδηγούς.

Οι ρυθμοί διάδοσης χαρακτηρίζονται από δυο δείκτες, m, n , οι οποίοι έχουν διαφορετική έννοια για κάθε είδος γραμμής μεταφοράς. Στον κυματοδηγό TE_{mn} , και γενικά στους ορθογώνιους κυματοδηγούς, ο δείκτης m αντιστοιχεί στον αριθμό των μεγίστων του ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος της μεγάλης διάστασης (a), ενώ ο δείκτης n αντιστοιχεί στον αριθμό των μεγίστων του ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος της μικρής διάστασης (b) (Σχήματα 2.9 και 2.10).



Σχήμα 2.10. Κατανομές TE και TM σε κυματοδηγό ορθογώνιας διατομής (με συνεχή γραμμή το ηλεκτρικό πεδίο και με διακεκομμένη το μαγνητικό).

Ο συνηθέστερα χρησιμοποιούμενος τύπος κυματοδηγού στη μεταφορά μικροκυματικής ισχύος σε συχνότητα της τάξης των GHz, και κυρίως στη μεταφορά ισχύος με σκοπό τη θέρμανση σε μικροκυματικούς φούρνους, είναι ο TE. Παρακάτω αναφέρονται ορισμένα βασικά μεγέθη των TE κυματοδηγών:

A) μήκος αποκοπής

Οι διαστάσεις του κυματοδηγού θέτουν ένα ανώτατο όριο μήκους κύματος (ή κατώτερο όριο συχνότητας) του οδηγούμενου σήματος, το οποίο καλείται μήκος αποκοπής λ_c [10]:

$$\lambda_c = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{\mu}{a}\right)^2 + \left(\frac{\nu}{b}\right)^2}} \quad (2.18)$$

Όπου:

μ, ν οι δείκτες του ρυθμού διάδοσης

a, b οι διαστάσεις του κυματοδηγού (συνήθως σχεδιάζεται $a=2b$).

B) Ταχύτητα φάσης

Η ταχύτητα φάσης είναι η ταχύτητα κίνησης του μετώπου του κύματος εντός του κυματοδηγού και δίνεται από τη σχέση [10]:

$$u_p = \frac{c}{\sqrt{1 - (\lambda / \lambda_c)^2}} \quad (2.19)$$

Γ) Μεταφερόμενη ισχύς

Η συνολικά μεταφερόμενη ισχύς στο κυματοδηγό, $P_\sigma(W)$, είναι [2]:

$$P_\sigma = \frac{\omega \cdot \mu \cdot \beta \cdot a^2}{\pi^2} |H_0| \frac{a \cdot b}{4} \quad (2.20)$$

Όπου, μ , είναι η σχετική μαγνητική διαπερατότητα του μέσου, στο οποίο διαδίδεται το κύμα

Δ) Απολεσθείσα ισχύς

Η απολεσθείσα ισχύς ανά μονάδα επιφάνειας (W/m^2) λόγω της πεπερασμένης αγωγιμότητας των τοιχωμάτων του κυματοδηγού είναι [2]:

$$P_{απ} = \frac{1}{2σ \cdot δ_σ} \left| \vec{J}_s \right|^2 \quad (2.21)$$

Όπου:

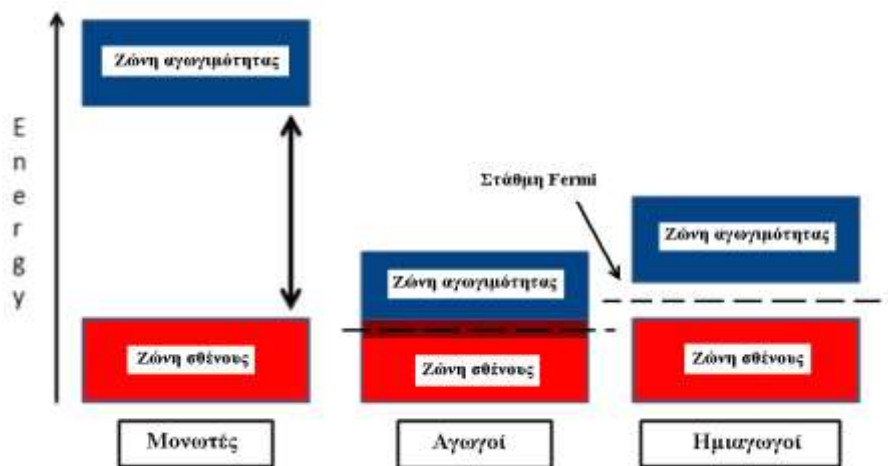
J_s (A/m), είναι η γραμμική πυκνότητα των επιφανειακών ρευμάτων (δινορευμάτων) που αναπτύσσονται στα τοιχώματα.

$δ_σ$ (m), το επιδερμικό βάθος διείσδυσης του κύματος στο εσωτερικό των τοιχωμάτων. Ως βάθος διείσδυσης ορίζεται η απόσταση από την εξωτερική επιφάνεια μέχρι το σημείο στο οποίο η ισχύς του κύματος μειώνεται κατά e (P/2.718 περίπου).

2.4. Αλληλεπίδραση των μικροκυμάτων με την ύλη

2.4.1. Ταξινόμηση των υλικών με βάση τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών

Τα στερεά υλικά διακρίνονται σε αγωγούς, μονωτές και ημιαγωγούς με βάση τη κβαντική θεωρία των ενεργειακών ζωνών (band theory of solids). Σύμφωνα με τη θεωρία, τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου απομονωμένου στο χώρο καταλαμβάνουν συγκεκριμένες ενεργειακές στάθμες. Όταν N (αριθμός της τάξης του Avogadro) άτομα πλησιάσουν κοντά μεταξύ τους σχηματίζοντας ένα κρυσταλλικό πλέγμα, οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων τους παραμορφώνονται λόγω ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων, παύουν να είναι εντοπισμένες και εκτείνονται σε ακτίνα πολλών ατόμων [11,12]. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι δυνατό να βρεθούν σε περισσότερες ενεργειακές θέσεις και να κατανεμηθούν σε ενεργειακές ζώνες (Σχήμα 2.11).



Σχήμα 2.11. Ενεργειακές ζώνες μονωτή, αγωγού και ημιαγωγού.

Οι δυο ζώνες με την υψηλότερη ενέργεια είναι η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας. Το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας καλείται απαγορευμένη ζώνη, E_g , ενώ το περισσότερο ενεργειακά αναβαθμισμένο ηλεκτρόνιο στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός (0°K) έχει την ενέργεια Fermi, E_f . Στους μονωτές (ή διηλεκτρικά υλικά), η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη από ηλεκτρόνια και το χάσμα της από τη ζώνη αγωγιμότητας είναι της τάξης των 10 eV (E_g). Τα ηλεκτρόνια αδυνατούν να υπερκεράσουν την E_g και να φτάσουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Στους αγωγούς, η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας αλληλεπικαλύπτονται. Η ζώνη σθένους είναι μερικώς πληρωμένη και ηλεκτρόνια μπορούν να μεταβαίνουν εύκολα στη ζώνη αγωγιμότητας (Σχήμα 2.11). Τα υλικά στα οποία το ενεργειακό χάσμα E_g είναι μικρότερο των 2 eV καλούνται ημιαγωγοί. Η προσφορά θερμότητας αυξάνει την πιθανότητα κάποιων ηλεκτρονίων, λόγω θερμικής κίνησης, να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας· έτσι σε υψηλές θερμοκρασίες οι ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως αγωγοί. Από τη στιγμή που ένα ηλεκτρόνιο φθάσει στη ζώνη αγωγιμότητας (αυθόρμητα στους αγωγούς και με αύξηση της θερμοκρασίας στους ημιαγωγούς) είναι ελεύθερο να κινηθεί υπό την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και έτσι γίνεται φορέας ηλεκτρικής αγωγιμότητας [11,12]. Τα μέταλλα και οι ηλεκτρολύτες (υδατικοί, στερεοί και τήγματα) συμπεριφέρονται ως αγωγοί. Τα οξείδια κάποιων μετάλλων και μεταλλοειδών (πυρίτιο) είναι μονωτές, ενώ τα σουλφίδια των μετάλλων είναι ενδογενείς ημιαγωγοί.

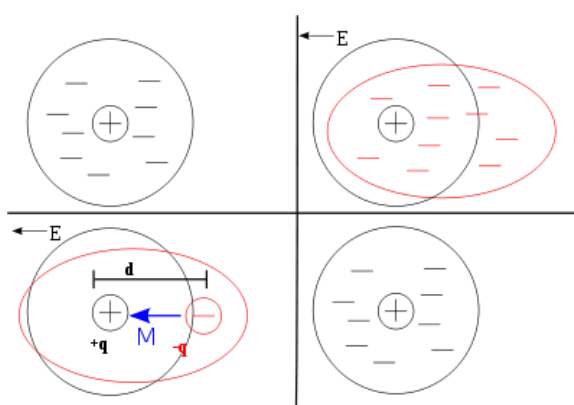
Απορρόφηση της μικροκυματικής ισχύος σε κάποιο βαθμό είναι δυνατό να συμβεί από υλικά που περιλαμβάνονται και στις τρεις ομάδες, όπως περιγράφηκαν με βάση την ηλεκτρική αγωγιμότητα: αγωγούς, μονωτές και ημιαγωγούς. Όταν ο λόγος της απορροφώμενης προς τη διαδιδόμενη ισχύ είναι σημαντικός, το υλικό θερμαίνεται. Το ηλεκτρικό πεδίο, μέσω μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα σε μοριακή, ατομική και υποατομική κλίμακα, έχει τον κυρίαρχο ρόλο στη θέρμανση των ημιαγωγών και ως ένα βαθμό των μονωτών, ενώ σημαντική είναι η επίδραση του μαγνητικού πεδίου στη θέρμανση των μετάλλων και των σιδηρομαγνητικών υλικών.

2.4.2. Η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της μικροκυματικής ακτινοβολίας

Οι μονωτές και οι ημιαγωγοί αποκρίνονται στην επιβολή του ηλεκτρικού πεδίου δημιουργώντας παροδικά δίπολα σε υποατομικό, ατομικό και μοριακό επίπεδο [13-17]. Η γρήγορη εναλλαγή πόλωσης και αποπόλωσης προκαλεί τη θέρμανση των υλικών λόγω τριβής.

2.4.2.1. Ηλεκτρονιακή πόλωση

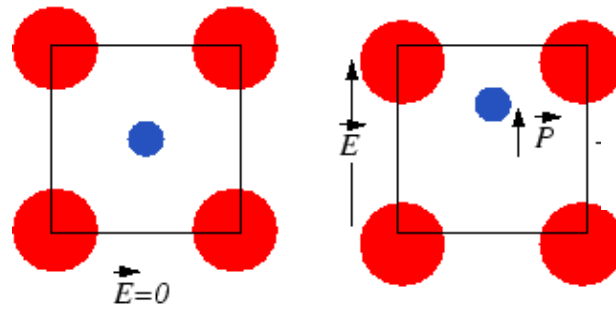
Η επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί μια ελαφριά μετατόπιση του ηλεκτρονιακού φορτίου από τη θέση ισορροπίας του. Κάθε άτομο μετατρέπεται σε ένα δίπολο, καθώς η δομή του ηλεκτρονιακού νέφους παραμορφώνεται και μετατοπίζεται σε κατεύθυνση αντίθετη από αυτή του ηλεκτρικού πεδίου (Σχήμα 2.12).



Σχήμα 2.12. Ηλεκτρονιακή πόλωση.

2.4.2.2. Ιοντική πόλωση

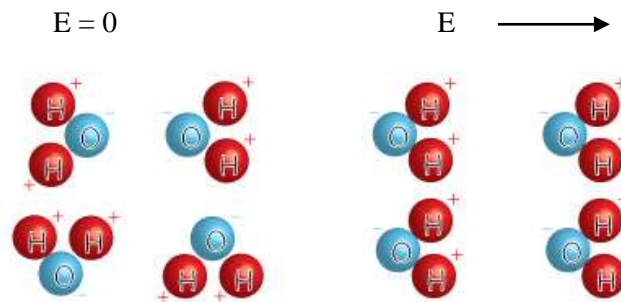
Στην περίπτωση των διηλεκτρικών υλικών και των ημιαγωγών με ιοντικούς δεσμούς, ταυτόχρονα με την ηλεκτρονιακή πόλωση, λαμβάνει χώρα και ιοντική πόλωση. Τα θετικά και τα αρνητικά ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος τείνουν να απομακρυνθούν μεταξύ τους σχηματίζοντας δίπολα ατομικών διαστάσεων (Σχήμα 2.13).



Σχήμα 2.13. Ιοντική πόλωση. Το θετικά φορτισμένο ιόν (κυανό) προσανατολίζεται προς την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου ενώ τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα (ερυθρά) προς την αντίθετη κατεύθυνση.

2.4.2.3. Πόλωση προσανατολισμού

Η πόλωση προσανατολισμού παρατηρείται στα υλικά, τα οποία περιέχουν πολικά μόρια και χαρακτηρίζονται από ασυμμετρία στη δομή τους. Τα πολικά μόρια απουσία ηλεκτρικού πεδίου είναι άτακτα προσανατολισμένα, ενώ με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου τείνουν να ευθυγραμμίζονται με τη διεύθυνσή του. Συνηθέστερο παράδειγμα πολικού μορίου είναι αυτό του νερού, το οποίο μπορεί να περιέχεται σε πλήθος υλικών είτε ως κρυσταλλικό είτε ως ελεύθερο (Σχήμα 2.14).



Σχήμα 2.14. Πόλωση προσανατολισμού σε μόρια νερού.

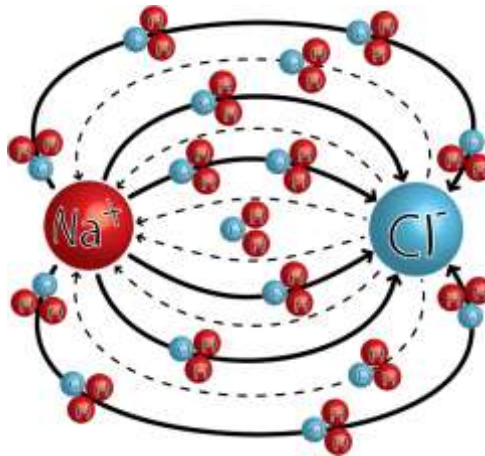
2.4.2.4. Περιγραφή του φαινομένου της πόλωσης και τα χαρακτηριστικά της μεγέθη

Η πόλωση των διπόλων όλων των ειδών εξαιτίας της εφαρμογής ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, \mathbf{E} , έχει ως αποτέλεσμα τη γέννηση δυο εσωτερικών ηλεκτρικών πεδίων: (α) ενός μακροσκοπικού, \mathbf{E}_{mac} , που αναπτύσσεται σε όλη τη μάζα του υλικού και (β) ενός μικροσκοπικού, \mathbf{E}_{mic} , που δημιουργείται μεταξύ των διπόλων [14]. Το

μέγεθος και των δυο εσωτερικών ηλεκτρικών πεδίων εξαρτάται από τη δομή και τη γεωμετρία του υλικού. Η πυκνότητα του ηλεκτρικού φορτίου $\rho(\mathbf{r})$ μεταβάλλεται ραγδαία σε κάθε σημείο του χώρου \mathbf{r} μεταξύ των διπόλων. Το μικροσκοπικό εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο συνδέεται με την πυκνότητα φορτίου σύμφωνα με την εξίσωση του Maxwell:

$$\text{Div } \mathbf{E}_{\text{mic}}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{mic}}(\mathbf{r})/\epsilon_0 \quad (2.22)$$

Το μακροσκοπικό ηλεκτρικό πεδίο $\mathbf{E}_{\text{mac}}(\mathbf{r})$ σε ένα σώμα υπολογίζεται ως το άθροισμα των $\mathbf{E}_{\text{mic}}(\mathbf{r})$ που περιέχονται στον όγκο του σώματος. Σε πολλές περιπτώσεις συνυπάρχουν ταυτόχρονα περισσότερα από ένα ηλεκτρικά πεδία που γεννώνται από διαφορετικούς μηχανισμούς πόλωσης (Σχήμα 2.15).



Σχήμα 2.15. Δυο εσωτερικά μικροσκοπικά πεδία αντίθετης διεύθυνσης σε υδατικό διάλυμα NaCl: (α) μεταξύ δυο ιοντικών διπόλων (ιοντική πόλωση), (β) μεταξύ μορίων-διπόλων νερού (πόλωση προσανατολισμού) (<http://www.kirbyresearch.com>).

Έστω ένα υλικό που τοποθετείται σε ένα **σταθερό** ηλεκτρικό πεδίο \mathbf{E} . Η ηλεκτρική πόλωση (μέτρο διπολικής ροπής/όγκος διπόλου) των διπόλων του, \mathbf{P} , συνδέεται με το ηλεκτρικό πεδίο σύμφωνα με τη σχέση [14-17]:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \mathbf{E} \quad (2.23)$$

Η μεταβλητή χ ονομάζεται ηλεκτρική επιδεκτικότητα και εξαρτάται από την ατομική δομή και τη θερμοκρασία του διηλεκτρικού μέσου, ενώ εκφράζει το βαθμό

πόλωσής του εντός του ηλεκτρικού πεδίου. Η ηλεκτρική πόλωση μπορεί να εκφραστεί επίσης σύμφωνα με τη σχέση:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \mathbf{E} \quad (2.24)$$

Το μέγεθος ϵ ονομάζεται διηλεκτρική επιτρεπτότητα και αποτελεί μέτρο της έντασης του μικροσκοπικού ηλεκτρικού που δημιουργείται μεταξύ των διπόλων. Η πυκνότητα ηλεκτρικής ροής \mathbf{D} (C/m²), όπως έχει ήδη οριστεί στις εξισώσεις του Maxwell, συνδέεται με την ηλεκτρική πόλωση:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \quad (2.25)$$

Στην περίπτωση ενός **χρονικά μεταβαλλόμενου** εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, το μέτρο της ηλεκτρικής πόλωσης σε μια χρονική στιγμή t δεν προσδιορίζεται από το μέτρο του ηλεκτρικού πεδίου στον ίδιο χρόνο t . Η μεταβολή της πόλωσης υστερεί χρονικά της μεταβολής του πεδίου κατά ένα χρονικό διάστημα τ καθώς τα δίπολα δεν προσανατολίζονται ακαριαία. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται διηλεκτρική χαλάρωση (dielectric relaxation) και ο χρόνος τ , χρόνος χαλάρωσης. Τα πεδία $\mathbf{E}(t)$ και $\mathbf{D}(t)$ παρουσιάζουν ημιτονοειδή μεταβολή και εξαρτώνται από τη γωνιακή συχνότητα του κύματος:

$$\mathbf{E}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad \mathbf{D}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{D}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (2.26)$$

Ακόμη, παρουσία ενός χρονικά μεταβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου, η διηλεκτρική επιτρεπτότητα και η σχετική ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$) διηλεκτρική επιτρεπτότητα του υλικού αποτελεί μιγαδικό αριθμό:

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (2.27)$$

ϵ_r , η σχετική διηλεκτρική επιτρεπτότητα

ϵ_r' , η σχετική πραγματική διηλεκτρική επιτρεπτότητα

ϵ_r'' , η σχετική φανταστική διηλεκτρική επιτρεπτότητα

Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας αποτελεί μέτρο της ικανότητας ενός υλικού να πολώνεται από ένα ηλεκτρικό πεδίο, ενώ το φανταστικό μέρος εκφράζει την απόδοση της μετατροπής της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας σε θερμότητα μέσω μηχανισμών τριβής που αναπτύσσονται κατά την εναλλαγή προσανατολισμού και αποπροσανατολισμού των διπόλων σε ένα μεταβαλλόμενο πεδίο.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σ (S/m), η οποία εκφράζει την ευκολία διάδοσης του ηλεκτρικού φορτίου, συνδέεται με την διηλεκτρική επιτρεπτότητα:

$$\sigma = \varepsilon_r' + i \frac{\sigma}{\omega} \quad (2.28)$$

Ένας ακόμη όρος που εκφράζει την απορρόφηση ή την απώλεια ενέργειας από ένα υλικό σε συγκεκριμένη τιμή συχνότητας είναι η εφαπτομένη απώλειας (loss tangnet):

$$\tan \delta = \frac{\omega \varepsilon_r'' + \sigma}{\omega \varepsilon_r'} \quad (2.29)$$

Η μέση τιμή της ηλεκτρικής ενέργειας που αποθηκεύεται σε ένα υλικό ανά μονάδα όγκου στη διεύθυνση z σε χρόνο t δίνεται από τη σχέση [16]:

$$W_{ave} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r' (T) \left| \vec{E}_{int}(z, t) \right|^2 \quad (\text{J/m}^3) \quad (2.30)$$

Όπου:

$\vec{E}_{int}(\mathbf{z}, \mathbf{t})$, το μέγιστο εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο (Vm^{-1}) στη θέση x την χρονική στιγμή t .

Αντίστοιχα, η μέση τιμή της μικροκυματικής ενέργειας που μετατρέπεται σε θερμότητα δίνεται από τη σχέση [16]:

$$dP(z, t) / dV = \frac{1}{2} \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' (T) \left| \vec{E}_{int} \right|^2 \quad (\text{W/m}^3) \quad (2.31)$$

Ως βάθος διείσδυσης (penetration depth) ορίζεται η απόσταση από την εξωτερική επιφάνεια ενός σημείου εσωτερικά του υλικού όπου η ροή της ηλεκτρομαγνητικής

ενέργειας είναι μειωμένη κατά $1/e$ σε σχέση με τη ροή στην επιφάνειά του και δίνεται από τη σχέση [16]:

$$D_p = \frac{\lambda_o}{2\pi\sqrt{2\varepsilon_r'}} \frac{1}{\sqrt{\left[\left\{ 1 + \left(\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \right)^2 \right\}^{0.5} - 1 \right]}} \quad (2.32)$$

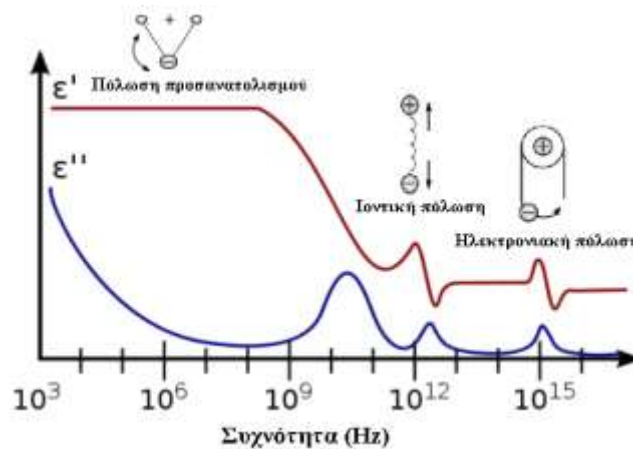
Όταν $\varepsilon_r'' \leq \varepsilon_r'$, η εξίσωση απλοποιείται στην παρακάτω, με ένα σφάλμα της τάξης του 10%:

$$D_p = \frac{\lambda_o \sqrt{\varepsilon_r'}}{2\pi\varepsilon_r''} \quad (2.33)$$

2.4.2.5. Η εξάρτηση των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων από διάφορους παράγοντες

A) Συχνότητα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Οι τρεις μηχανισμοί της ηλεκτρικής πόλωσης που περιγράφηκαν προηγουμένως συνεισφέρουν στη διηλεκτρική σταθερά σε διαφορετικά εύρη συχνότητας ο καθένας. Για την διέγερση-πόλωση των ηλεκτρονίων απαιτείται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής συχνότητας εξαιτίας της μικρής τους μάζας. Αντίθετα η πόλωση ιόντων και μορίων απαιτεί την ύπαρξη ακτινοβολίας χαμηλής συχνότητας (Σχήμα 2.16) [13-15].



Σχήμα 2.16. Συνεισφορά των τριών μηχανισμών ηλεκτρικής πόλωσης στις σταθερές ε' και ε'' συναρτήσει της συχνότητας του ασκούμενου πεδίου.

Η συχνότητα επηρεάζει επίσης το χρόνο χαλάρωσης των διπόλων. Ο χρόνος χαλάρωσης των ιοντικών διπολών είναι της τάξεως του 1.0×10^{-15} s, ενώ τα μοριακά δίπολα προσανατολίζονται ύστερα από 1.2×10^{-11} s. Η θεωρία της διηλεκτρικής χαλάρωσης του Debye (Debye's dielectric relaxation theory) αποδεικνύει την εξάρτηση της διηλεκτρικής πόλωσης και των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων από τη συχνότητα του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και το χρόνο χαλάρωσης [18]:

$$\tau \frac{dP}{dt} + P = P_0 \frac{V_{\text{applied}}(t)}{V_{\text{max}}} \quad (2.34)$$

$$\varepsilon'(\omega, \tau) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.35)$$

$$\varepsilon''(\omega, \tau) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cdot \omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.36)$$

Όπου:

V_{applied} , η τάση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου

V_{max} , η μέγιστη τάση του πεδίου

P_0 , η διηλεκτρική πόλωση στη μέγιστη τάση

ε_s , η διηλεκτρική σταθερά όταν $\omega\tau \ll 1$

ε_{∞} , η διηλεκτρική σταθερά σε πολύ υψηλή συχνότητα όταν δεν υπάρχει χαλάρωση ($\omega\tau \gg 1$)

B) Θερμοκρασία υλικού

Για κάθε ιστροπικό μονωτή ή ημιαγωγό ισχύει η μακροσκοπική εξίσωση Clausius-Mossotti [19]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi\alpha_m}{3V} \quad (2.37)$$

Όπου:

ε , η διηλεκτρική σταθερά

α_m , η πολωσιμότητα μιας μικρής μακροσκοπικής σφαίρας του υλικού με όγκο V (ο όγκος είναι μεγάλος συγκριτικά με τις διαστάσεις του κρυσταλλικού πλέγματος).

Το μέγεθος α_m είναι ανάλογο με τον αριθμό των κελιών του πλέγματος που περιέχονται στη σφαίρα και εξαρτάται από τη γεωμετρία της δομής, την πολωσιμότητα των ατόμων και τις δεσμικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων.

Παραγωγίζοντας την εξίσωση Clausius-Mossotti ως προς τη θερμοκρασία προκύπτει [19, 20]:

$$\frac{1}{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \frac{1}{3\alpha_m} \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \frac{1}{3\alpha_m} \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial T} \right)_V \quad (2.38)$$

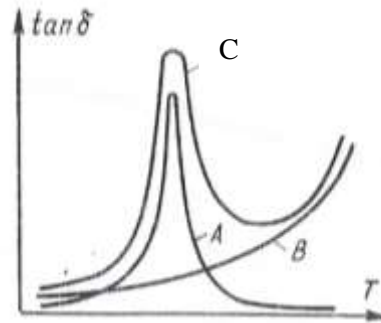
$$\frac{1}{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P = A + B + C \quad (2.39)$$

Οι τρεις παράγοντες A , B και C εκφράζουν τις παρακάτω φυσικές έννοιες [9, 10]:

- A : τη μείωση του αριθμού των πολωμένων διπόλων ανά όγκο εξαιτίας της διαστολής του υλικού που προκαλείται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- B : την αύξηση της πολωσιμότητας ενός σταθερού αριθμού διπόλων όταν ο όγκος και η θερμοκρασία αυξάνουν ταυτόχρονα.
- C : την εξάρτηση της πολωσιμότητας από τη θερμοκρασία όταν ο όγκος παραμένει σταθερός.

Στα υλικά που περιέχουν ένα πολικό ρευστό ή ένα εν δυνάμει ρευστό μέσο (πχ. κρυσταλλικό νερό που απελευθερώνεται), η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται τη μείωση του ιξώδους του ρευστού μέσου [21]. Συνακόλουθα, αυτό επιδρά με δυο τρόπους στο μηχανισμό πόλωσης προσανατολισμού: (α) αυξάνει η πόλωση των μορίων-διπόλων (\mathbf{P}) διότι προσανατολίζονται με μεγαλύτερη ευκολία και (β) μειώνεται η ενέργεια που απαιτείται για την περιστροφή των διπόλων κατά μια γωνία. Ο πρώτος παράγοντας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της σταθεράς $\tan\delta$, ενώ ο δεύτερος παράγοντας προκαλεί την μείωσή της. Στα υλικά που περιέχουν πολικά μόρια, η σταθερά $\tan\delta$ αυξάνει μέχρι μιας ανώτατης τιμής σε μια κρίσιμη θερμοκρασία T_c και στη συνέχεια μειώνεται (Σχήμα 7Α). Αντίθετα, στην περίπτωση

των ιοντικών ενώσεων η σταθερά $\tan\delta$ αυξάνει συνεχώς με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της αύξησης της ιοντικής πόλωσης (Σχήμα 7B) [21].



Σχήμα 2.17. Η εξέλιξη της σταθεράς $\tan\delta$ κατά την αύξηση της θερμοκρασίας σε ένα υλικό: με πολικά μόρια (A), με ιοντικούς δεσμούς (B) και σε ένα σύνθετο υλικό (C) [21].

Ειδική αναφορά αξίζει να γίνει για την εξάρτηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων από τη θερμοκρασία στη περίπτωση των σιδηροηλεκτρικών υλικών. Τα σιδηροηλεκτρικά υλικά, συνήθως κεραμικά, πολώνονται αυθόρμητα σε ένα μοναδικό άξονα πόλωσης με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η ιοντική πόλωσή τους διακόπτεται πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία που ονομάζεται θερμοκρασία Curie (T_c) [22]. Η ηλεκτρική επιδεκτικότητα, η οποία μπορεί να συνδεθεί με την επιτρεπτότητα, σε ένα σιδηροηλεκτρικό υλικό ακολουθεί τον νόμο Curie-Weiss σύμφωνα με τον οποίο [22]:

$$\chi = \frac{C_{cw}}{(T - T_c)} \quad (\text{όπου } C_{cw} \text{ η σταθερά Curie}) \quad (2.40)$$

Γ) Πυκνότητα υλικού

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες ενός συμπαγούς υλικού εμφανίζουν μεγάλη απόκλιση σε σύγκριση με τις διηλεκτρικές ιδιότητες του ίδιου υλικού σε μορφή κόκκων. Μια σειρά εμπειρικών μεθόδων έχει αναπτυχθεί με σκοπό τον υπολογισμό της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας του κοκκώδων υλικών. Οι τεχνικές βασίζονται στη θεώρηση του κοκκώδους υλικού ως ενός μίγματος αέρα-σωματιδίων. Η εξίσωση Looyenga είναι η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη [23, 24]. Η σύνθετη διηλεκτρική επιτρεπτότητα του υλικού υπό μορφή κόνεως, ϵ , δίνεται από την εξίσωση:

$$(\varepsilon)^{1/2} = u_1(\varepsilon_1)^{1/2} + u_2(\varepsilon_2)^{1/2} \quad (2.41)$$

Όπου:

ε_1 , η επιτρεπτότητα του μέσου (πχ. αέρας), στο οποίο είναι διεσπαρμένο υλικό με επιτρεπτότητα ε_2

u_1, u_2 , τα ογκομετρικά κλάσματα των δύο υλικών ($u_1+u_2=1$).

Δ) Δομή του υλικού

Η διηλεκτρική επιτρεπτότητα ενός υλικού επηρεάζεται από τη παρουσία ξένων ατόμων στο κρυσταλλικό του πλέγμα γιατί αυτά αλλοιώνουν την διηλεκτρική πόλωση. Έχει αποδειχθεί θεωρητικά ότι το μικροσκοπικό εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο $\mathbf{E}_{mic}(\mathbf{r})$ παραμορφώνεται σε σημεία που γειτνιάζουν με ξένα άτομα. Το φαινόμενο γίνεται εξαιρετικά σημαντικό στην περίπτωση των νοθευμένων (doped) ημιαγωγών [25-27]. Η σχετική διηλεκτρική επιτρεπτότητα του μη καθαρού υλικού, ε_r , διαφέρει σε σχέση με τη διηλεκτρική επιτρεπτότητα του καθαρού υλικού, ε_{r0} [27]:

$$\varepsilon_r(N) = \varepsilon_{r0} + \frac{N \cdot a(\varepsilon_{r0} + 2)(4\varepsilon_{r0} - 1)}{9\varepsilon_{r0} - N \cdot a(\varepsilon_{r0} + 2)} \quad (2.42)$$

Όπου:

N , η πυκνότητα των ξένων ατόμων

a , η πολωσιμότητα των ατόμων του αρχικού υλικού

2.4.3. Η επίδραση του μαγνητικού πεδίου της μικροκυματικής ακτινοβολίας στη θέρμανση μετάλλων και σιδηρομαγνητικών υλικών

Στα συμπαγή μέταλλα, σε αντίθεση με τους μονωτές και τους αγωγούς, το βάθος επηρεασμού (a) της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, το οποίο καλείται και επιδερμικό βάθος (skin depth), είναι πολύ μικρό (της τάξης των μερικών μm) και δίνεται από την παρακάτω σχέση [28]:

$$a = \frac{\omega\sqrt{\mu\varepsilon}}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\omega\varepsilon}\right)^2} - 1 \right]^{0.5} \quad (2.43)$$

Στις μικροκυματικές συχνότητες, το επιδερμικό βάθος δίνεται προσεγγιστικά:

$$a = \sqrt{\frac{2}{\mu \cdot \sigma \cdot \omega}} \quad (2.44)$$

Ο νέος όρος μ (H/m) που εισάγεται ονομάζεται μαγνητική διαπερατότητα (magnetic permeability) και εκφράζει την ικανότητα ενός υλικού να σχηματίζει ένα εσωτερικό μαγνητικό πεδίο (\mathbf{H}) υπό την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (\mathbf{B}) [28-30]:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2.45)$$

Όπου:

μ_0 , η μαγνητική διαπερατότητα του κενού ($4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m)

\mathbf{B} , η πυκνότητα μαγνητικής ροής (εξωτερικό μαγνητικό πεδίο) σε Tesla

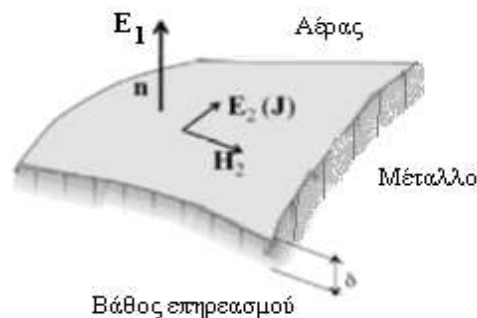
\mathbf{H} , η ένταση του εισαγόμενου μαγνητικού πεδίου (A/m)

\mathbf{M} , η μαγνήτιση (A/m) που είναι η μαγνητική ροπή ανά μονάδα όγκου

Σε αντιστοιχία με τη διηλεκτρική επιτρεπτότητα, η μαγνητική διαπερατότητα δίνεται στην μιγαδική της μορφή:

$$\mu_r = \mu_r' - j\mu_r'' \quad (2.46)$$

Η επιδερμική επίδραση του εξωτερικού, χρονικά μεταβαλλόμενου, μαγνητικού πεδίου στα συμπαγή μέταλλα συνίσταται στη δημιουργία δινορευμάτων στην επιφάνειά τους, τα οποία προκαλούν επιφανειακή μόνο θέρμανση (Σχήμα 2.18).



Σχήμα 2.18. Δημιουργία δινορευμάτων σε αγώγιμη επιφάνεια πεπερασμένης αντίστασης [28].

Το επιφανειακό δινορεύμα σε μια αγωγίμη επιφάνεια πεπερασμένης αντίστασης προοριζεται από τις οριακές συνθήκες [28]:

$$\mathbf{n} \times \mathbf{E}_1 = \zeta_s \cdot \mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{H}_1) \quad (2.47) \quad E_{2t} = \zeta_s H_{2t} \quad (2.48) \quad \zeta_s = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\sigma}} \cdot (1 - i) \quad (2.49)$$

Όπου:

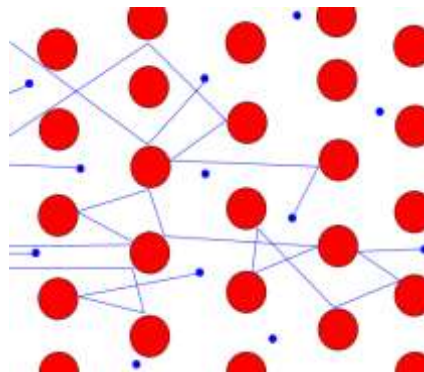
\mathbf{n} , το μοναδιαίο διάνυσμα στην αγωγίμη επιφάνεια

\mathbf{E}_1 , η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου του ηλεκτρομαγνητικού κύματος

\mathbf{E}_{2t} , η ένταση του δινορεύματος

ζ_s , η επιφανειακή αντίσταση σε cgs μονάδες (τάξη μεγέθους δ/λ όπου δ το επιδερμικό βάθος

Τα δινορεύματα ενεργοποιούν το φαινόμενο Joule. Η θέρμανση προκαλείται εξαιτίας της πρόσκρουσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων στα ιόντα του μετάλλου. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων αποδίδεται στα ιόντα αυξάνοντας το πλάτος της ταλάντωσής τους (Σχήμα 2.19).

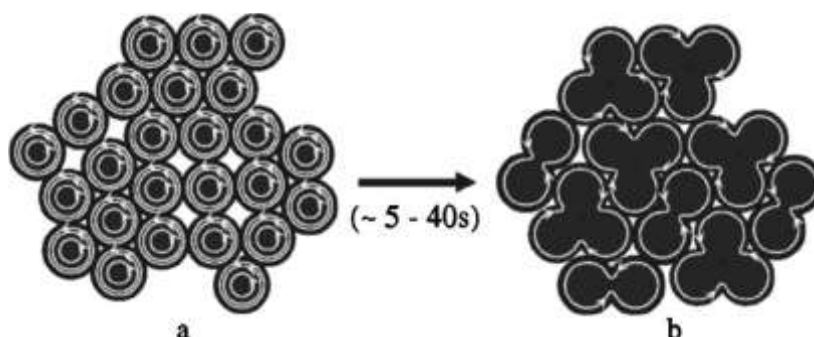


Σχήμα 2.19. Πρόσκρουση ηλεκτρονίων σε ιόντα σύμφωνα με το μοντέλο Drude κατά την ανάπτυξη δινορεύματος.

Η μικροκυματική θέρμανση των μεταλλικών επιφανειών δεν είναι αποτελεσματική λόγω του μικρού όγκου που υφίσταται θέρμανση και λόγω των μεγάλων επιφανειακών απωλειών που υπερισχύουν της μετάδοσης της θερμότητας στο εσωτερικό του σώματος μέσω της αγωγής [30]. Αντίθετα, τα αγωγίμα υλικά (μέταλλα) υπό τη μορφή κόνεων παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά και είναι δυνατή η θέρμανσή τους διότι η μείωση των μεγεθών μ και σ στο μικτό πλέον υλικό μετάλλου-ατμοσφαιρικού αέρα θα οδηγήσει στην αύξηση του επιδερμικού βάθους

(εξίσωση 2.44). Ωστόσο, έχει υπολογιστεί ότι η αύξηση αυτή καθεαυτή του επιδερμικού βάθους δεν εξηγεί την ταχύτατη (μερικά s) και σε υψηλές θερμοκρασίες (ακόμη και άνω των 1500°C) μικροκυματική θέρμανση πολλών λεπτόκοκκων μετάλλων (όπως πχ. του χαλκού). Στη βιβλιογραφία υπάρχει μια σειρά εργασιών [31-33] που αναφέρονται στην ερμηνεία του συγκεκριμένου φαινομένου.

Οι Ma et al. (2007) [31] αναφέρουν ότι τα μέταλλα σε λεπτομερή μορφή αποτελούνται από κόκκους περιβεβλημένους από ένα λεπτό εξωτερικό στρώμα οξειδίου του μετάλλου (Σχήμα 2.20). Όταν η διάμετρος ενός μεταλλικού σφαιρικού σωματιδίου είναι της τάξης των λίγων μm, το στρώμα του οξειδίου έχει πάχος λίγων nm. Το λεπτό επιφανειακό στρώμα προκαλεί την αύξηση του επιδερμικού βάθους. Σε γενικές γραμμές η θέρμανση ενός τέτοιου υλικού ακολουθεί τρία στάδια: (α) στο πρώτο η θέρμανση γίνεται με κάποιο μηχανισμό ιοντικής πόλωσης εξαιτίας του ηλεκτρικού πεδίου, (β) η θέρμανση προκαλεί τη συσσωμάτωση των σφαιριδίων με συνέπεια τη δημιουργία διεπιφανειών δίχως οξείδιο · στο στάδιο αυτό η θέρμανση επιταχύνεται εξαιτίας των δινορευμάτων, (γ) καθώς η μάζα των κόκκων έχει συσσωματωθεί πέραν ενός συγκεκριμένου όγκου, η θέρμανση επιβραδύνεται εξαιτίας της μείωσης του επιδερμικού βάθους.



Σχήμα 2.20. Μικροκυματική τήξη σφαιριδίων χαλκού [31].

Οι Galek et al. (2010) [32] προσεγγίζοντας θεωρητικά το ζήτημα, εξέτασαν τις διηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες δυο διαφορετικών ειδών σκόνης χαλκού. Η πρώτη αποτελούνταν από απομονωμένα σφαιρίδια που απείχαν μεταξύ τους 5 nm, ενώ η δεύτερη αποτελούνταν από εφραπτόμενα σφαιρίδια περιβαλλόμενα από λεπτό στρώμα οξειδίου του χαλκού πάχους 5 nm. Οι υπολογισμοί έδειξαν την έντονη αύξηση (έως και 10^4 φορές) των διηλεκτρικών και μαγνητικών σταθερών στη δεύτερη περίπτωση (Πίνακες 2.1 και 2.2).

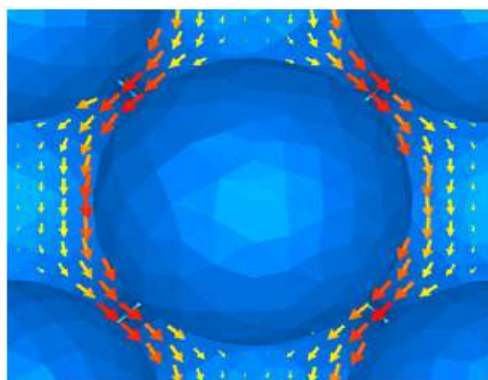
Πίνακας 2.1. Διηλεκτρικές και μαγνητικές σταθερές σκόνης χαλκού αποτελούμενης από σφαιρίδια χωρίς επικάλυψη οξειδίου του χαλκού [32].

Διάμετρος σωματιδίου (μm)	ϵ'	ϵ''	μ'	μ''
3	26.96	0.0006	0.96	0.159
1	28.11	0.017	1.006	0.044
0.5	31.59	0.019	1.009	0.023
0.2	32.39	0.0099	1.005	0.008
0.1	33.75	0.0076	1.006	0.008

Πίνακας 2.2. Διηλεκτρικές και μαγνητικές σταθερές σκόνης χαλκού αποτελούμενης από σφαιρίδια με επικάλυψη οξειδίου του χαλκού πάχους 5 nm [32].

Διάμετρος σωματιδίου (μm)	ϵ'	ϵ''	μ'	μ''
3	27.29	1.10	0.963	0.160
1	28.46	1.41	1.002	0.043
0.5	31.58	1.85	1.005	0.022
0.2	33.34	2.29	1.007	0.008
0.1	34.00	2.62	1.008	0.006

Στην ίδια εργασία οι Galek et al. απεικόνισαν το διάνυσμα Poynting σε έναν όγκο σφαιρικών σωματιδίων χαλκού με χρήση του λογισμικού COMSOL (Σχήμα 2.21). Διαπίστωσαν ότι το μέτρο του διανύσματος Poynting αυξάνει σημαντικά σε περιοχές γειτνίασης των σφαιριδίων εξαιτίας της παραμόρφωσης (αύξησης της έντασης) του ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 2.21. Αύξηση του διανύσματος Poynting σε περιοχές γειτνίασης σφαιριδίων χαλκού (κόκκινο χρώμα) [32].

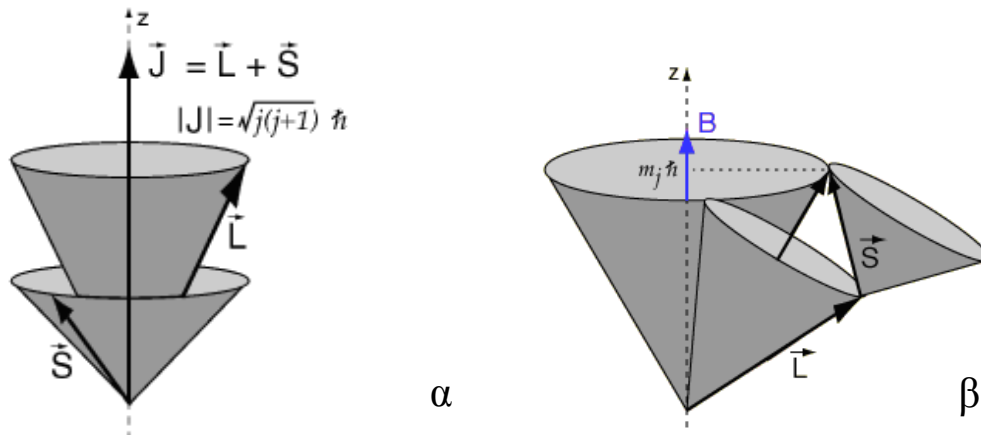
Στην ειδική περίπτωση αγώγιμων και ταυτόχρονα μαγνητικών υλικών (πχ. κράματα FeNi, φερρίτες κλπ.) δύο ακόμη παράγοντες συμβάλλουν στην μικροκυματική θέρμανση [29].

Το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο προκαλεί πρόσθετους βρόγχους ρεύματος και επαγόμενες μαγνητικές ροπές στα μαγνητικά υλικά. Το πεδίο των βρόγχων ρεύματος έχει πάντοτε κατεύθυνση αντίθετη από αυτή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Σε πλήρη αντιστοιχία με το χρόνο χαλάρωσης των επαγόμενων ηλεκτρικών διπόλων, οι βρόγχοι ρεύματος δεν δημιουργούνται ούτε παύουν να υπάρχουν ακαριαία με την εφαρμογή ή παύση του μαγνητικού πεδίου [29]. Το φαινόμενο ονομάζεται υστέρηση (hysteresis) και ο βρόγχος που σχηματίζεται κατά την έναρξη και την παύση της μαγνήτισης ονομάζεται βρόγχος υστέρησης. Η διαδικασία της μαγνήτισης και της απομαγνήτισης συνεπάγεται την κατανάλωση ενέργειας, με αποτέλεσμα την προσφορά θερμικής ενέργειας στο υλικό:

$$W_h = \oint \mathbf{B}d\mathbf{H} \quad (2.50)$$

Όπου, W_h η θερμική ενέργεια που προσδίδεται περιμετρικά ενός $\mathbf{B-H}$ βρόγχου υστέρησης.

Τέλος, μια ακόμα «πηγή» θέρμανσης των αγώγιμων μαγνητικών υλικών είναι η διαταραχή του spin των ασύζευκτων ηλεκτρονίων από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (ferromagnetic resonance). Η κίνηση των ηλεκτρονίων χαρακτηρίζεται από τα διανυσματικά μεγέθη της τροχιακής στροφορμής (\mathbf{L}) και της στροφορμής του spin (\mathbf{S}) (Σχήμα 2.22 α) [34]. Το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο των μικροκυμάτων, \mathbf{B} , προκαλεί τον διαχωρισμό των διανυσμάτων \mathbf{L} και \mathbf{S} (Σχήμα 2.22 β) και τον διαχωρισμό/αύξηση των ενεργειακών σταθμών των ηλεκτρονίων (φαινόμενο Zeeman). Η διαταραχή του διανύσματος \mathbf{L} μπορεί να προκαλέσει την αλλαγή στον προσανατολισμό των ιόντων κάνοντάς τα να βρίσκονται σε μια οιονεί κίνηση που παράγει θερμότητα [34].



Σχήμα 2.22. (α) Η τροχιακή στροφορμή (\vec{L}), η στροφορμή του spin (\vec{S}) και η ολική στροφορμή (\vec{J}) σε ένα ηλεκτρόνιο, (β) Διαχωρισμός των διανυσματικών μεγεθών \vec{L} και \vec{S} υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου [34].

Εν κατακλείδι, για ένα αγωγίμο και ταυτόχρονα μαγνητικό υλικό η μέση τιμή της μικροκυματικής ενέργειας που μετατρέπεται σε θερμότητα θα είναι [33]:

$$dP(z,t)/dV = \frac{1}{2} \omega \mu_0 (\mu_e'' + \mu_h'' + \mu_r'') \cdot (T) |H_{\text{int}}|^2 \quad (\text{W/m}^3) \quad (2.51)$$

Όπου:

$\mathbf{H}_{\text{int}}(\mathbf{z}, t)$, το μέγιστο εσωτερικό μαγνητικό πεδίο (Vm^{-1}) στη θέση x τη χρονική στιγμή t .

μ_e'' , το φανταστικό μέρος της μαγνητικής διαπερατότητας που σχετίζεται με τα δινορεύματα

μ_h'' , το φανταστικό μέρος της μαγνητικής διαπερατότητας που σχετίζεται με την υστέρηση

μ_r'' , το φανταστικό μέρος της μαγνητικής διαπερατότητας που σχετίζεται με την διαταραχή του spin των ηλεκτρονίων

2.4.5. Ανώμαλη μικροκυματική θέρμανση - Θερμική διαφυγή (thermal runaway)

Η θερμική διαφυγή (thermal runaway) είναι ένα είδος θερμικής αστάθειας που προκαλείται όταν ο ρυθμός απορρόφησης της μικροκυματικής ενέργειας είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό των θερμικών απωλειών από το δείγμα προς το περιβάλλον μέσω των μηχανισμών συναγωγής και ακτινοβολίας [35]:

$$\rho_d C_P \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + W_{ave} = Q_{abs} - Q_{loss} \quad (2.52)$$

ρ_d , η πυκνότητα

C_P , η ειδική θερμότητα

W_{ave} , η μέση τιμή της ηλεκτρικής ενέργειας που αποθηκεύεται στο υλικό

Q_{abs} , η ολική διαχεόμενη μικροκυματική ενέργεια στη μάζα του υλικού

Q_{loss} , οι απώλειες θερμότητας λόγω συναγωγής και ακτινοβολίας

Η αύξηση του ρυθμού απορρόφησης της μικροκυματικής ενέργειας οφείλεται στην ισχυρή εξάρτηση της ϵ'' από τη θερμοκρασία [$\epsilon''(T)$]. Το αποτέλεσμα της θερμικής διαφυγής είναι η εμφάνιση μιας ανεξέλεγκτα απότομης αύξησης της θερμοκρασίας που συνοδεύεται από μια ογκομετρικά ανομοιογενή θερμοκρασιακή κατανομή και την ύπαρξη διάσπαρτων υπέρθερμων σημείων (hotspots) στον όγκο του υλικού. Έχει παρατηρηθεί ότι ένα πλήθος ορυκτών (κυρίως οξειδίων μετάλλων), κεραμικών, τροφίμων και ελαστικών θερμαίνονται ανεξέλεγκτα.

Οι Roussy et al. (1987) και Mercier (1985) [36], μελετώντας την μικροκυματική θέρμανση ενός κυλινδρικού δείγματος:

$$\rho \cdot C \frac{dT}{dt} + \frac{2h}{a} (T - T_0) = \epsilon'' \cdot P \left[1 + \alpha \frac{T - T_0}{T_0} + \beta \cdot \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right)^2 \right] \quad (2.53)$$

υπολόγισαν ότι το φαινόμενο της θερμικής διαφυγής θα εμφανιστεί όταν:

$$\left| (2hT_0 / a\epsilon''P) - \alpha \right|^2 < 4\beta \quad (2.54)$$

Όπου:

h (J/m²sK), ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας με συναγωγή

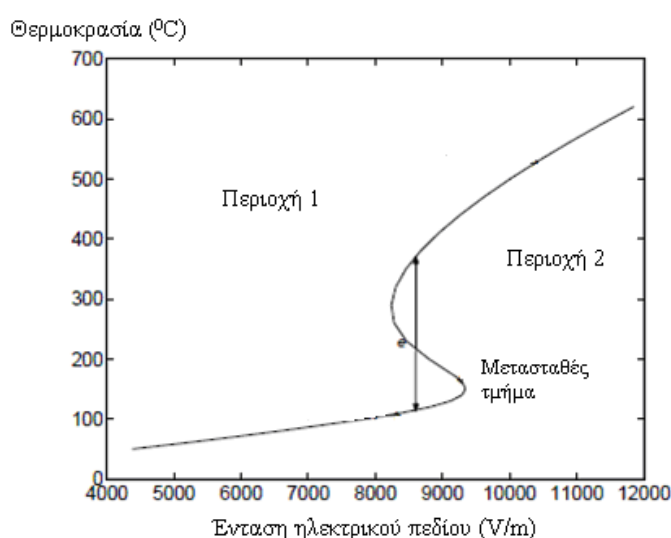
T_0 , η θερμοκρασία περιβάλλοντος

C (J/kgK), η ειδική θερμότητα

ρ (kg/m³), η πυκνότητα

α , β , σταθερές που σχετίζονται με την επιτάχυνση της θέρμανσης συναρτήσει της θερμοκρασίας

Ο Kriegsmann (1992), θερμαίνοντας ένα κεραμικό υλικό με μορφή δισκίου, απέδειξε θεωρητικά ότι η θερμοκρασία του δείγματος εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου μέσω ενός $T_{\text{δείγματος}}/E_{\text{ext}}$ διαγράμματος σιγμοειδούς μορφής (Σχήμα 2.23) [37]. Εκατέρωθεν της καμπύλης διαμορφώνονται δυο περιοχές: στη περιοχή (1) η απώλεια θερμότητας είναι μεγαλύτερη της απορροφώμενης ενέργειας, ενώ στη περιοχή (2) ισχύει το αντίστροφο. Η καμπύλη αποτελείται από ένα μετασταθές τμήμα εντός του οποίου μια πολύ μικρή αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 2.23. Η θερμοκρασία στο κέντρο θερμαινόμενου δισκίου αλούμινας συναρτῆσει της ισχύος του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου [37].

Σε πρακτικό επίπεδο, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η ενδογενής ιδιότητα $\varepsilon''(T)$ δεν μπορεί να ελεγχθεί, η θερμική διαφυγή είναι δυνατό να αποφευχθεί μέσω ενός συστήματος ανάδρασης, όπου το εφαρμοζόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο $E_{\text{ext}}(\mathbf{t})$ ρυθμίζεται συνεχώς με βάση τη μετρούμενη θερμοκρασία του υλικού [35].

2.5. Μέτρηση διηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων

Στην περιγραφή που μόλις προηγήθηκε, έγινε σαφές ότι η θερμική συμπεριφορά ενός υλικού υπό την επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας διαμορφώνεται εν πολλοίς από τις διηλεκτρικές και μαγνητικές του ιδιότητες. Η πολυπλοκότητα των παραμέτρων που επηρεάζουν τις διηλεκτρικές και μαγνητικές σταθερές καθιστούν τη

θεωρητική πρόβλεψή τους κατά τη μεταβολή μιας παραμέτρου (πχ. αύξηση της θερμοκρασίας) σχεδόν αδύνατη. Έτσι, η πειραματική μέτρηση είναι ο ασφαλέστερος τρόπος προσδιορισμού των σταθερών.

Οι εφαρμοζόμενες πειραματικές τεχνικές μέτρησης των διηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων ενός υλικού βασίζονται στη μεταβολή των χαρακτηριστικών μεγεθών ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος όταν σε αυτό παρεμβάλλεται το προς εξέταση υλικό [38-42]. Πιο συγκεκριμένα, αξιοποιούνται πληροφορίες οι οποίες λαμβάνονται από:

- Τη διάδοση του ηλεκτρικού πεδίου στη μάζα του υλικού.
- Την ανάκλαση του H/M πεδίου από το υλικό.
- Τη σκέδαση του H/M πεδίου στην επιφάνεια του υλικού.
- Τη διαταραχή του H/M πεδίου σε μια κοιλότητα όταν σε αυτή εισέρχεται το υλικό.

Στον Παράρτημα 1 παρατίθενται οι σημαντικότερες μέθοδοι μέτρησης των διηλεκτρικών και των μαγνητικών ιδιοτήτων, ενώ παρουσιάζονται συγκριτικά οι δυνατότητες και οι περιορισμοί τους [38-42].

Η επί τόπου μέτρηση των διηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων ενός υλικού που υπόκειται σε μια πυρομεταλλουργική διεργασία με τη χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας πρέπει να πληροί τα εξής χαρακτηριστικά:

- Καταμέτρηση ανά τακτά χρονικά διαστήματα σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος και σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Μέτρηση σε υψηλές συχνότητες, αφού η μικροκυματική θέρμανση γίνεται στα 912 MHz και στα 2.45 GHz.
- Σχετικά υψηλή ακρίβεια μέτρησης για τα υλικά που διαθέτουν μικρή τιμή φανταστικής επιτρεπτότητας.
- Μέτρηση δειγμάτων σε μορφή κόνεως.

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής και με σκοπό την κάλυψη του συνόλου των ανωτέρω απαιτήσεων, επιλέχτηκε η μέθοδος της διαταραχής κοιλότητας (perturbation cavity), η οποία παρουσίασε αποτελέσματα με ικανοποιητική επαναληψιμότητα. Δοκιμαστικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν επίσης με τη μέθοδο της ανοικτής

ομοαξονικής γραμμής, όπου διαπιστώθηκε η αδυναμία λήψης επαναλήψιμων αποτελεσμάτων εξαιτίας της δυσκολίας διατήρησης σταθερών συνθηκών μέτρησης. Στις επόμενες παραγράφους γίνεται σύντομη περιγραφή των κυριότερων τεχνικών μέτρησης της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας, ενώ επιπρόσθετες πληροφορίες για την τεχνική της διαταραχής κοιλότητας θα δοθούν σε επόμενο κεφάλαιο.

2.5.1. Η τεχνική πυκνωτή παραλλήλων πλακών

Το προς μέτρηση διηλεκτρικό υλικό τοποθετείται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή (Σχήμα 2.24). Η εύρεση της σχετικής διηλεκτρικής επιτρεπτότητας (ϵ_r) γίνεται μέσω της σχέσης [43]:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2.55)$$

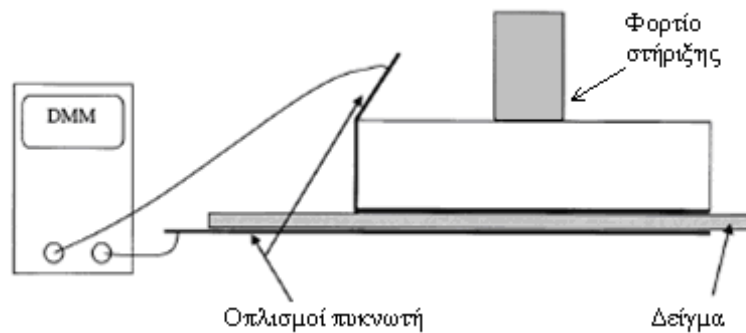
Όπου:

C (F), η χωρητικότητα του πυκνωτή

ϵ_0 , η διηλεκτρική σταθερά του κενού

A, το εμβαδόν των οπλισμών

d, η απόσταση μεταξύ των οπλισμών



Σχήμα 2.24. Μέτρηση διηλεκτρικής επιτρεπτότητας με χρήση πυκνωτή παράλληλων πλακών [43].

2.5.2. Η τεχνική ανοικτής ομοαξονικής γραμμής

Η διάταξη της μεθόδου αποτελείται από μια ομοαξονική γραμμή, το ένα άκρο της οποίας είναι συνδεδεμένο με έναν αναλυτή δικτύων (network analyzer) ενώ το άλλο άκρο απολήγει σε έναν υποδοχέα (N-type connector) σταθερά εφραπτόμενο στην

επιφάνεια του υλικού (Σχήματα 2.25, 2.26) [44,45]. Η τιμή της σχετικής επιτρεπτότητας (ϵ_r) συνδέεται με το ανακλώμενο μικροκυματικό σήμα S_{11} του αναλυτή δικτύων μέσω της σχέσης [44,46]:

$$Y = j\omega\epsilon_r C + \sqrt{\epsilon_r} G \quad (2.56)$$

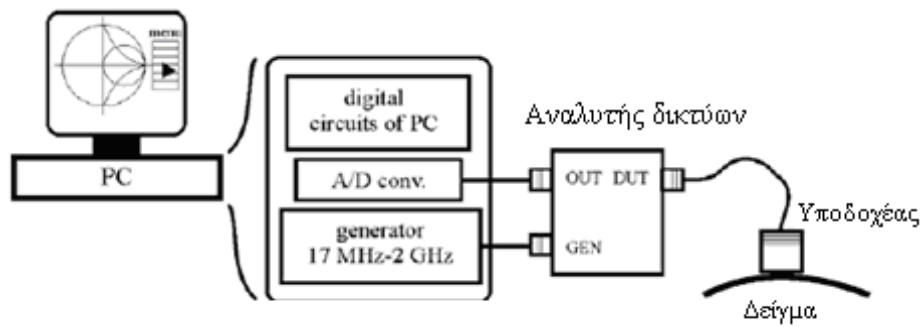
Όπου:

Y , ο μετασχηματισμένος συντελεστής ανάκλασης S_{11}

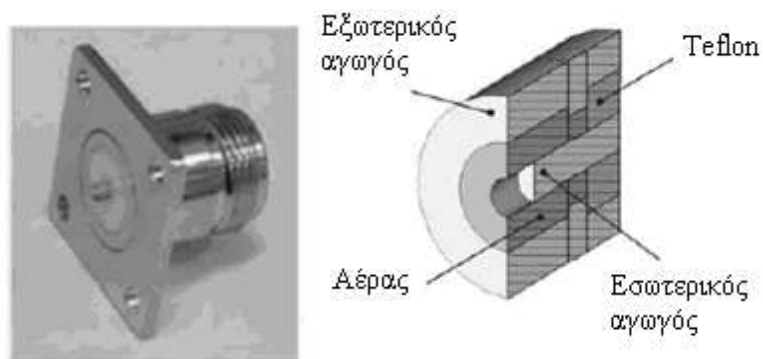
ω (rad^{-1}), η γωνιακή συχνότητα

C (F), η χωρητικότητα μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού αγωγού της ομοαξονικής γραμμής

G ($S \cdot m^{-1}$), η αγωγιμότητα που αντιπροσωπεύει τις απώλειες διάδοσης του ηλεκτρομαγνητικού σήματος



Σχήμα 2.25. Η διάταξη της ανοικτής ομοαξονικής γραμμής [44].



Σχήμα 2.26. Ο N-type υποδοχέας [44].

2.5.3. Η τεχνική χοανοειδών κεραιών

Η τεχνική αυτή βασίζεται στη διάδοση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ανοικτό πεδίο. Το δείγμα υπό τη μορφή λεπτής πλάκας, παρεμβάλλεται μεταξύ μιας κεραίας πομπού και μιας κεραίας δέκτη (Σχήμα 2.27) [46]. Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας υπολογίζονται με βάση την εξασθένηση του σήματος της ακτινοβολίας καθώς διέρχεται μέσα από τη μάζα του δείγματος εκφραζόμενη από τον συντελεστή ανάκλασης εξόδου S_{21} [46]:

$$\varepsilon' = \left[1 + \frac{\Phi \cdot \lambda_0}{360 \cdot d} \right]^2 \quad (2.57)$$

$$\varepsilon'' = \frac{A \cdot \lambda_0}{8.686\pi \cdot d} \sqrt{\varepsilon'} \quad (2.58)$$

Όπου:

Φ ($^\circ$), η μετατόπιση φάσης

λ_0 (m), το μήκος κύματος στο κενό

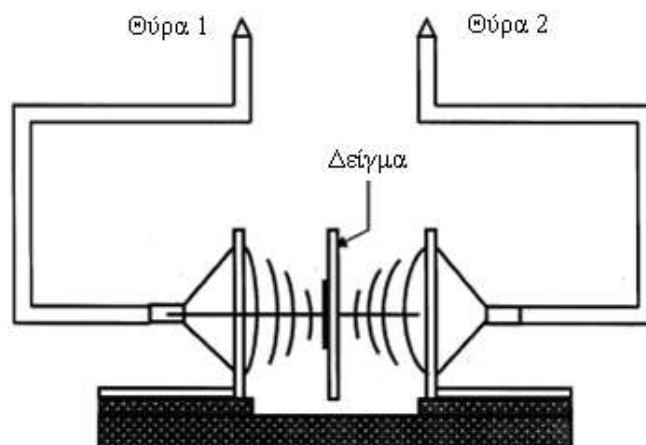
A (dB), η απόσβεση του κύματος

d (m), το πάχος του δείγματος

$$A = 20 \log |S_{21}|$$

$\Phi = \phi - 2\pi \cdot n$, ϕ , οι γωνίες μεταξύ -180° και 180°

n , ένας ακέραιος αριθμός



Σχήμα 2.27. Απλοποιημένο σχεδιάγραμμα της διάταξης μέτρησης διηλεκτρικών σταθερών με χρήση κεραιών. Οι θύρες 1 και 2 συνδέονται με τον αναλυτή δικτύων [38].

2.5.4. Η τεχνική της ανακλασιμετρίας χρόνου TDR (time domain reflectometry)

Το ανακλασίμετρο χρόνου, γενικά, χρησιμοποιείται για τον εντοπισμό και χαρακτηρισμό ατελειών (faults) και ασυνεχειών (discontinuities) σε γραμμές μεταφοράς ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων (ομοαξονικές γραμμές, καλώδια συνεστραμμένου ζεύγους). Η συσκευή ενώνεται με την προς χαρακτηρισμό γραμμή μεταφοράς προκαλώντας τη διάδοση σε αυτή ενός ηλεκτρομαγνητικού παλμού. Στη συνέχεια, αναλύοντας το μέγεθος, τη διάρκεια και το σχήμα της κυματομορφής του ανακλώμενου παλμού, υπολογίζεται μια σειρά μεγεθών (χαρακτηριστική αντίσταση, ταχύτητα διάδοσης ηλεκτρομαγνητικού κύματος κλπ.). Όταν η γραμμή μεταφοράς E/M κύματος ενωθεί με ένα υλικό, αντλούνται πληροφορίες για το σύστημα γραμμή μεταφοράς/υλικό [47,48]. Με τη χρήση της παραπάνω αναφερόμενης τεχνικής είναι δυνατός ο προσδιορισμός της σχετικής επιτρεπτότητας (ϵ_r) μέσω των σχέσεων [47,48]:

$$v = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon_r}} \quad (2.59)$$

$$\epsilon_r = \left(\frac{c}{v}\right)^2 = \left(\frac{ct}{2L}\right)^2 \quad (2.60)$$

Όπου:

v (m/s), η ταχύτητα διάδοσης του E/M κύματος στο υλικό

c , η ταχύτητα του φωτός ($3 \cdot 10^8 m/s$) στο κενό

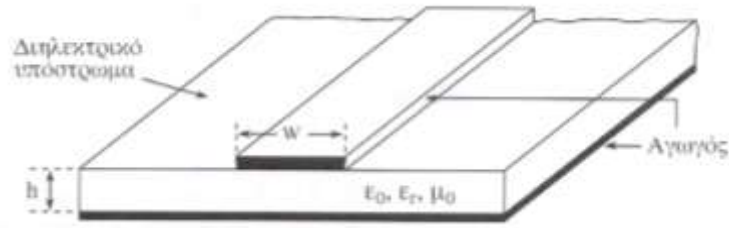
μ , η μαγνητική επιτρεπτότητα ($\mu=1$ για μη μαγνητικά διηλεκτρικά υλικά)

L (m), το μήκος της γραμμής μεταφοράς του E/M κύματος

t (s) , ο χρόνος διάδοσης του κύματος

2.5.5. Η τεχνική με χρήση μικροταινίας (microstrip transmission line)

Η μικροταινία είναι μια γραμμή μεταφοράς εγκάρσιων ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων (TEM). Αποτελείται από έναν αγωγό πλάτους w , ο οποίος εδράζεται στην επιφάνεια διηλεκτρικής πλάκας πάχους h – το υπόστρωμα. Η άλλη πλευρά του υποστρώματος είναι καλυμμένη με αγωγό (Σχήμα 2.28) [2].



Σχήμα 2.28. Η γεωμετρία της μικροταινίας [2].

Για τη μέτρηση των διηλεκτρικών σταθερών, η μικροταινία τροποποιείται κατάλληλα και ο αγωγός w αντικαθίσταται από ένα αντηχείο με πτυχές. Το προς εξέταση υλικό, σε συμπαγή μορφή τοποθετείται σταθερά στο πάνω μέρος της μικροταινίας (Σχήμα 2.29). Με αυτό το τρόπο, οι ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες της μικροταινίας εξαρτώνται από τις διηλεκτρικές σταθερές του υποστρώματος (ϵ_{rbase}) και του υλικού (ϵ_{rDUT}). Η σχετική επιτρεπτότητα του υλικού υπολογίζεται με βάση τη συχνότητα συντονισμού (f_r), η οποία μετράται στην έξοδο του αντηχείου με χρήση αναλυτή δικτύων και σύμφωνα με τη σχέση [49,50]:

$$\epsilon_r = \left(\frac{n \cdot c}{l_F \cdot f_r} \right)^2 \quad (2.61)$$

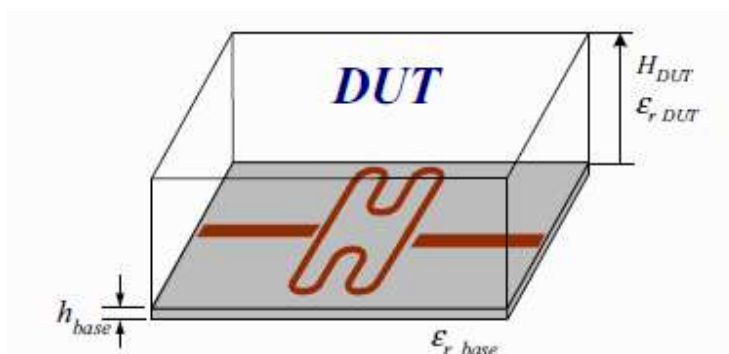
Όπου:

c (m/s), η ταχύτητα του φωτός ($3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$) στο κενό

f_r (Hz), η συχνότητα συντονισμού στην έξοδο του αντηχείου

l_F (m), το συνολικό μήκος του αντηχείου

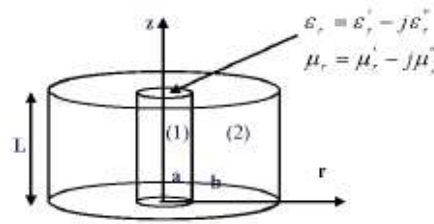
n , αριθμός ημιπεριόδων της συχνότητας συντονισμού



Σχήμα 2.29. Μικροταινία κατάλληλη για την μέτρηση διηλεκτρικής σταθεράς [50].

2.5.6. Η τεχνική της κοιλότητας διαταραχής

Η κοιλότητα διαταραχής (perturbation cavity) είναι ένας κυλινδρικός κυματοδηγός, ο οποίος χαρακτηρίζεται από μια συγκεκριμένη συχνότητα συντονισμού (resonant frequency f_1). Όταν στο κέντρο της κοιλότητας εισέλθει το προς μέτρηση δείγμα, το H/M πεδίο στην κοιλότητα διαταράσσεται και η συχνότητα συντονισμού λαμβάνει την τιμή f_2 (Σχήμα 2.30) [51-55].



Σχήμα 2.30. Είσοδος κυλινδρικού δειγματοφορέα στην κοιλότητα διαταραχής [54].

Η τιμή f_2 μεταβάλλεται ανά πάσα στιγμή, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει. Οι διηλεκτρικές επιτρεπτότητες υπολογίζονται μέσω των παρακάτω σχέσεων [51-55]:

$$\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_2} = B \varepsilon'' \frac{V_S}{V_C} \quad (2.62)$$

$$\frac{f_1 - f_2}{f_2} = A(\varepsilon' - 1) \frac{V_S}{V_C} \quad (2.63)$$

Ο παράγοντας Q (Q_1 και Q_2 πριν και μετά την εισαγωγή του δείγματος, αντίστοιχα) είναι ο λόγος της συχνότητας συντονισμού προς το εύρος συχνότητας, Δf , και εκφράζει τη δυσκολία απόσβεσης του ηλεκτρομαγνητικού κύματος.

Η συχνότητα συντονισμού (f) και ο παράγοντας Q μετρώνται συναρτήσει της αύξησης της θερμοκρασίας του δείγματος με τη χρήση αναλυτή δικτύων. Το δείγμα μπορεί να θερμαίνεται είτε συμβατικά με ηλεκτρικές αντιστάσεις είτε με την όδευση μικροκυματικής ακτινοβολίας μέσα στη κοιλότητα. Οι παράμετροι A και B συσχετίζονται με τα χαρακτηριστικά της κοιλότητας (κυματοδηγού), με το σχήμα του δείγματος και τη θέση του στην κοιλότητα, ενώ η ακριβής τιμή τους βρίσκεται μέσω βαθμονόμησης της κοιλότητας με πρότυπο δείγμα.

Κεφάλαιο 3^ο. Βιβλιογραφική ανασκόπηση εφαρμογών των μικροκυμάτων στη πυρομεταλλουργία

3.1. Εισαγωγικά στοιχεία

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα μικροκύματα είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με περιοχή συχνοτήτων από 300 MHz μέχρι 300 GHz. Αυτή η περιοχή συχνοτήτων των μικροκυμάτων χωρίζεται σε τρεις ζώνες: την εξόχως υψηλή συχνότητα (ultra high frequency UHF) με εύρος από 300 MHz έως 3 GHz, την υπερ-υψηλή συχνότητα (super high frequency SHF) με εύρος από 3 GHz έως 30 GHz και την εξαιρετικά υψηλή συχνότητα (extremely high frequency EHF) με εύρος από 30 GHz έως 300 GHz. Αν και τα μικροκύματα έχουν μεγάλο πεδίο εφαρμογών στις τηλεπικοινωνίες, ορισμένες περιοχές συχνοτήτων, όπως αυτές των 915 MHz και 2450 MHz, έχουν αποδοθεί από τους αντίστοιχους διεθνείς οργανισμούς (Federal Communications Commission, FCC) για χρήσεις που αφορούν βιομηχανικές, επιστημονικές και ιατρικές εφαρμογές [4]. Από αυτές τις συχνότητες η συχνότητα των 2450 MHz είναι αυτή που έχει τύχει των περισσότερων εφαρμογών, με σημαντικότερη αυτή του οικιακού φούρνου μικροκυμάτων που ανακαλύφθηκε από τον Percy L. Spencer εδώ και 60 χρόνια [1].

Η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των ανόργανων υλικών υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικού πεδίου με μικροκυματική συχνότητα άρχισε ήδη να απασχολεί ερευνητικά τους επιστήμονες από τη δεκαετία του 1960 [56]. Από τις πρώτες μελέτες που έγιναν διαπιστώθηκε ότι ένας σημαντικός αριθμός υλικών θερμαίνονται ταχύτατα σε υψηλές θερμοκρασίες με ρυθμούς θέρμανσης που σε ορισμένες περιπτώσεις ξεπερνούν τους 100 °C/s [57-61]. Τα δεδομένα αυτά ήταν η αφετηρία που οδήγησε στις αρχές τις δεκαετίας του 1990 στη μελέτη χρήσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας ως εναλλακτικής πηγής θέρμανσης σε πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές διεργασίες [62,63].

Η χρήση των μικροκυμάτων στη θέρμανση και την επεξεργασία ανόργανων υλικών, παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους συμβατικούς τρόπους θέρμανσης, τα οποία προέρχονται κυρίως από το διαφορετικό μηχανισμό που μεταφέρεται η ενέργεια και διενεργείται η θέρμανση (Κεφάλαιο 2).

Τα βασικά πλεονεκτήματα της χρήσης των μικροκυμάτων σε σχέση με τους συμβατικούς τρόπους θέρμανσης ανόργανων υλικών, όπως περιγράφονται στη βιβλιογραφία, είναι τα παρακάτω [63,64]:

- Η θέρμανση του προς επεξεργασία υλικού πραγματοποιείται χωρίς να είναι απαραίτητη η επαφή του με την πηγή της μικροκυματικής ακτινοβολίας. Η μικροκυματική ισχύς απορροφάται μόνο από το υλικό και όχι από το μέσο που περιβάλλει το υλικό, όταν αυτό είναι διαφανές στη μικροκυματική ακτινοβολία, όπως είναι π.χ. ο αέρας.
- Η ενέργεια μεταφέρεται από την πηγή των μικροκυμάτων ταυτόχρονα και εξ αποστάσεως στο εσωτερικό του υλικού και κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλη τη μάζα, όπου μόνον εκεί μετατρέπεται σε θερμότητα, σε αντίθεση με τους συμβατικούς μηχανισμούς μεταφοράς θερμότητας (αγωγή, συναγωγή και ακτινοβολία), όπου η μεταφορά θερμότητας πραγματοποιείται σταδιακά αρχίζοντας από την εξωτερική επιφάνεια του σώματος και προχωρώντας βαθμιαία προς το εσωτερικό του, μέχρις ότου το υλικό αποκτήσει, μετά την πάροδο κάποιου συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος, μια τελική ομοιόμορφη θερμοκρασία.
- Με την εφαρμογή των μικροκυμάτων σε πολλές περιπτώσεις η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο εσωτερικό του προς θέρμανση υλικού είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή στην επιφάνεια του. Η ανάπτυξη αυτού του αντίστροφου θερμοκρασιακού πεδίου έχει ιδιαίτερη σημασία για πολλά οξειδία μετάλλων, στα οποία η μεταφορά θερμότητας από την επιφάνεια στο εσωτερικό τους είναι δύσκολη λόγω του χαμηλού συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας. Αρκετά οξειδία μετάλλων, που εξαιτίας της μικρής θερμικής τους αγωγιμότητας, θερμαίνονται δύσκολα με το συμβατικό τρόπο (αγωγή), θερμαίνονται εύκολα με τη χρήση μικροκυμάτων.
- Η ενεργειακή πυκνότητα που επιτυγχάνεται στις διατάξεις μικροκυματικής θέρμανσης μπορεί να είναι μεγάλη, γεγονός που σε συνδυασμό με το χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας και τη μη απορρόφηση της μικροκυματικής ισχύος από το περιβάλλον, οδηγεί σε ταχύτατους ρυθμούς θέρμανσης και την επίτευξη πολύ υψηλών τελικών θερμοκρασιών.
- Ως πηγή ενέργειας για τη θέρμανση των υλικών με μικροκύματα χρησιμοποιείται ηλεκτρική ενέργεια. Η ηλεκτρική ενέργεια θεωρείται

περιβαλλοντικά σχετικά καθαρή μορφή ενέργειας από τη στιγμή που για την παραγωγή της χρησιμοποιούνται είτε ανανεώσιμες πηγές είτε καύσιμα καθαρότερα των συμβατικών καυσίμων. Επίσης, σημαντικό πλεονέκτημα της ηλεκτρικής ενέργειας είναι ότι είναι εύκολα διαχειρίσιμη.

- Οι συνθήκες εργασίας με τη χρήση συσκευών μικροκυμάτων είναι πολύ ευκολότερες και πολύ ασφαλέστερες από εκείνες που χρησιμοποιούνται στις συμβατικές συσκευές και στους χημικούς αντιδραστήρες. Επίσης, οι συσκευές των μικροκυμάτων προσφέρουν πολύ μεγαλύτερες δυνατότητες αυτοματισμού.
- Τα μικροκύματα μπορούν να μεταφερθούν από την πηγή παραγωγής τους στην περιοχή εφαρμογής με τη χρήση κυματοδηγού από μη μαγνητικά υλικά (αλουμίνιο).
- Το κόστος του εξοπλισμού που απαιτείται για την εφαρμογή της μικροκυματικής τεχνολογίας, σε ορισμένες περιπτώσεις, ενδέχεται να είναι σημαντικά χαμηλότερο από το κόστος του συμβατικού εξοπλισμού που πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να πραγματοποιηθεί η ίδια κατεργασία. Παραδείγματος χάρη, στην περίπτωση απλών κατεργασιών όπως η ξήρανση, πρέπει να διερευνηθεί αν το κόστος αγοράς, εγκατάστασης και λειτουργίας του εξοπλισμού μικροκυμάτων οδηγεί σε κατεργασία οικονομικότερη της συμβατικής. Αντίθετα, σε περιπτώσεις όπως οι μεταλλουργικές κατεργασίες, όπου ο απαιτούμενος εξοπλισμός είναι αρκετά ακριβός και περίπλοκος στη λειτουργία του, το κόστος εγκατάστασης και χρήσης του αντίστοιχου εξοπλισμού μικροκυμάτων, μπορεί να είναι ιδιαίτερα χαμηλότερο.

Από την άλλη πλευρά όμως αναφέρονται και ορισμένα μειονεκτήματα που αφορούν τη χρήση των μικροκυμάτων, όπως:

- Η πολυπλοκότητα των παραγόντων που ελέγχουν τη θερμική συμπεριφορά των υλικών κατά τη διάρκεια της μικροκυματικής θέρμανσης, όπως: οι διηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες, η αλλαγή της χημικής σύστασης με την αύξηση της θερμοκρασίας, η μάζα και η γεωμετρία του δείγματος καθώς και η κατανομή του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου στο χώρο [65].

- Η μέγιστη αποδιδόμενη ισχύς μιας μικροκυματικής πηγής στις συχνότητες των 912 MHz και 2.45 GHz δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από 100 kW. Για να επιτευχθούν μεγαλύτερες αποδόσεις ισχύος πρέπει να χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα περισσότερες της μίας μικροκυματικές πηγές [63].
- Η απόδοση των μικροκυματικών πηγών κυμαίνεται μεταξύ 65 και 90% έτσι ένα μεγάλο ποσό ενέργειας χάνεται ως θερμότητα στο σύστημα [63].
- Σε πολλά υλικά παρατηρείται ανομοιογενής θέρμανση εξαιτίας του φαινομένου της θερμικής διαφυγής (thermal runaway effect).

Η εφαρμογή των μικροκυμάτων στη μεταλλουργία είναι ακόμη σε αρχικό στάδιο και αρκετά περιορισμένη. Παρ' όλα αυτά, τα πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα που έχει σε σχέση με τις συμβατικές τεχνολογίες, οι δυνατότητες που παρέχει κυρίως όσον αφορά τη μεγάλη ταχύτητα πραγματοποίησης των μεταλλουργικών δράσεων με ταυτόχρονη επίτευξη μεγάλου βαθμού απόδοσης, καθώς και η δυνατότητα χρήσης εξοπλισμού χαμηλού κόστους με σημαντικά περιβαλλοντικά και λειτουργικά πλεονεκτήματα, θεμελιώνουν τις προϋποθέσεις σημαντικών εφαρμογών στο άμεσο μέλλον στην περιοχή τόσο της πυρομεταλλουργίας όσο και της ύδρομεταλλουργίας.

Για τη μελέτη της δυνατότητας επίδρασης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στη θέρμανση ενός υλικού είναι απαραίτητο να είναι γνωστές πληροφορίες που αφορούν:

- (1) Τις τιμές των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων του υλικού σε συνάρτηση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας καθώς και σε σχέση με τις πιθανές αλλαγές φάσεων που συμβαίνουν όταν αυξάνεται η θερμοκρασία του υλικού
- (2) Τη ποσότητα της μικροκυματικής ισχύος που απορροφάται ή ανακλάται από το προς κατεργασία υλικό στον αντιδραστήρα που γίνεται η κατεργασία
- (3) Τη μεταβολή της θερμοκρασίας του υλικού εντός της συσκευής κατεργασίας.

Στη βάση των παραπάνω διενεργείται στις επόμενες παραγράφους μια εκτενής επισκόπηση της υπάρχουσας βιβλιογραφίας, ώστε να συλλεχθούν και να παρουσιαστούν με ενιαίο τρόπο χρήσιμες πληροφορίες που αναφέρονται στις φυσικές ιδιότητες και τη συμπεριφορά των υλικών υπό την επίδραση των μικροκυμάτων. Η βιβλιογραφική επισκόπηση δεν περιορίζεται μόνο στα υλικά που μελετήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, αλλά για λόγους σύγκρισης και πιθανών νέων

εφαρμογών, επεκτείνεται και παρουσιάζει το σύνολο των διαθέσιμων βιβλιογραφικά πληροφοριών.

3.2. Διηλεκτρικές ιδιότητες ανόργανων υλικών

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι μεταβολές που μπορεί να συμβούν στη φυσική κατάσταση ενός ανόργανου υλικού, είτε αυτό είναι μέταλλευμα, συμπίκνωμα ή ορυκτό, κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, εξαρτώνται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τις διηλεκτρικές του ιδιότητες. Ανάλογα με την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα, σ (s/m), τα υλικά χωρίζονται σε μονωτές ($\leq 10^{-8} \Omega^{-1}/\text{m}$), ημιαγωγούς ($10^{-8}-10^6 \Omega^{-1}/\text{m}$) και αγωγούς ($\geq 10^6 \Omega^{-1}/\text{m}$) [11]. Η ενέργεια που μεταφέρουν τα μικροκύματα μετατρέπεται σε θερμότητα με τους μηχανισμούς της ηλεκτρονιακής πόλωσης, της ιοντικής πόλωσης και της πόλωσης προσανατολισμού, όπως περιγράφηκε στο Κεφαλαίο 2. Η ενέργεια των μικροκυμάτων μετατρέπεται σε θερμότητα σε υλικά που δεν είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος, όπως είναι οι ημιαγωγοί και μέχρι ενός βαθμού τα μονωτικά υλικά. Τα υλικά που έχουν αυτές τις ιδιότητες ονομάζονται *διηλεκτρικά*. Τα υλικά που θερμαίνονται με την επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας είναι συνήθως και κακοί αγωγοί της θερμότητας. Η ανάκλαση της μικροκυματικής ακτινοβολίας στην επιφάνεια των αγωγίμων υλικών, εκτός των αγωγών που είναι υπό μορφή σκόνης, έχει ως αποτέλεσμα την αδυναμία απορρόφησης επαρκούς ποσότητας μικροκυματικής ισχύος. Τέλος, τα διηλεκτρικά υλικά που δεν απορροφούν τη μικροκυματική ακτινοβολία με αποτέλεσμα να μην μπορούν να θερμανθούν χαρακτηρίζονται ως υλικά «*διαφανή*» στη μικροκυματική ακτινοβολία.

Ο ρυθμός απορρόφησης της ισχύος που μεταφέρουν τα μικροκύματα από ένα υλικό σε μια θερμοκρασία T εξαρτάται από τη *μυγαδική επιτρεπτότητα του υλικού*, ϵ_r'' , η οποία υπενθυμίζεται ότι είναι:

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (3.1)$$

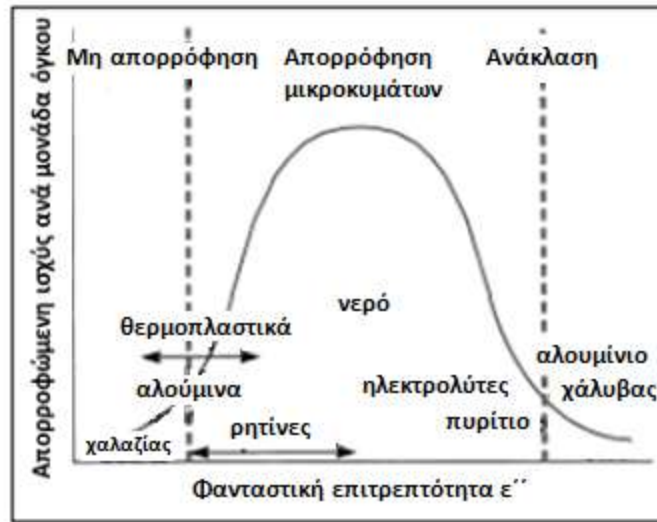
- ϵ_r , η μυγαδική διηλεκτρική επιτρεπτότητα
- ϵ_r' , η πραγματική διηλεκτρική επιτρεπτότητα
- ϵ_r'' , η φανταστική διηλεκτρική επιτρεπτότητα

Η *διηλεκτρική επιτρεπτότητα*, ϵ' , εκφράζει την ικανότητα πόλωσης ενός υλικού κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, ενώ η *διηλεκτρική απώλεια*, ϵ'' , τη δυνατότητα του να μετατρέπει τη μικροκυματική ισχύ σε θερμότητα. Και τα δύο μεγέθη συνεισφέρουν στην κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου στο υλικό, αλλά η σταθερά διηλεκτρικής απώλειας, ϵ'' , είναι αυτή που καθορίζει το ρυθμό θέρμανσης ενός υλικού. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι διηλεκτρικές επιτρεπτότητες ορισμένων επιλεγμένων υλικών.

Πίνακας 3.1. Διηλεκτρικές επιτρεπτότητες ανόργανων και οργανικών ενώσεων [66].

Υλικό	Θερμοκρασία (°C)	30 MHz		2500 MHz	
		ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''
Νερό	-12	3.8	0.7	3.2	0.003
	25	78	0.4	77	13
	85	58	0.3	56	3
Διάλυμα NaCl 0.1 M	25	76	480	76	20
Διάλυμα NaCl 0.1 M	25	75	2400	68	54
Al ₂ O ₃	25	8.9	0.0013	8.9	0.009
SiO ₂	25	3.78	<0.001	3.78	<0.001
nylon66	25	3.2	0.072	3.02	0.041
Πολυαιθυλένιο	25	2.25	<0.0004	2.25	0.0007
Teflon	25			2.05	<0.0005
PVC	20	2.86	0.029	2.85	0.016

Υλικά με υψηλές και χαμηλές τιμές φανταστικής επιτρεπτότητας απορροφούν μικρό ποσοστό της μικροκυματικής ισχύος και δε θερμαίνονται: στην πρώτη περίπτωση η ακτινοβολία ανακλάται στην επιφάνεια του υλικού, ενώ στη δεύτερη διαπερνά το υλικό δίχως να εξασθενεί. Υλικά με ενδιάμεσες τιμές φανταστικής επιτρεπτότητας απορροφούν σημαντικό ποσοστό μικροκυματικής ισχύος και θερμαίνονται. Η παραπάνω συμπεριφορά αποτελεί έναν ενδεικτικό γενικό κανόνα που έχει ισχύ στα περισσότερα είδη υλικών. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται η απορροφώμενη ισχύς ανά μονάδα όγκου συναρτήσει της φανταστικής επιτρεπτότητας.



Σχήμα 3.1. Απορροφώμενη ισχύς ανά μονάδα όγκου συναρτήσει της φανταστικής επιτρεπτότητας για διάφορα υλικά [67].

Η εφαπτομένη απώλειας (*loss tangent*), $\tan \delta$,

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} = \frac{\omega \epsilon_r'' + \sigma}{\omega \epsilon_r'} \quad (3.2)$$

Όπου:

σ (S/m), η AC αγωγιμότητα του υλικού, εκφράζει το λόγο της διηλεκτρικής απώλειας προς τη διηλεκτρική σταθερά και είναι ένα ποσοτικό μέγεθος που δείχνει πόσο εύκολα μπορεί να θερμανθεί ένα υλικό σε ένα πεδίο μικροκυμάτων. Όπως φαίνεται από την παραπάνω εξίσωση ο βαθμός απορρόφησης των μικροκυμάτων από ένα υλικό εξαρτάται από την AC αγωγιμότητα του.

Ανάλογα με το μέγεθος της εφαπτομένης απώλειας τα υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως μη επιδεκτικά και επιδεκτικά στη μικροκυματική θέρμανση. Στην πρώτη ομάδα ανήκουν τα υλικά με $\tan \delta \leq 10^{-3}$ και τα οποία χαρακτηρίζονται ως «διαφανή» στη μικροκυματική ακτινοβολία [68]. Υλικά για τα οποία η εφαπτομένη απώλειας είναι μεταξύ $20 > \tan \delta > 10^{-3}$ εν γένει είναι επιδεκτικά στη θέρμανση με μικροκυματική ακτινοβολία.

Η τιμή της εφαπτομένης απώλειας, όπως έχει ήδη αναφερθεί, εξαρτάται από ένα σύνολο παραγόντων, όπως η συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου, η θερμοκρασία, η υγρασία κλπ. Η θερμοκρασία και η υγρασία είναι οι παράγοντες που μεταβάλλονται πιο πολύ κατά τη διάρκεια μια κατεργασίας με μικροκύματα και η μεταβολή τους,

λόγω της μεταβολής που επιφέρουν στην εφαπτομένη απώλειας, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την όλη κατεργασία. Εν γένει, με την αύξηση της θερμοκρασίας σε ένα υλικό αυξάνει και η εφαπτομένη απώλειάς του. Ένα τέτοιο υλικό μετά την αύξηση της θερμοκρασίας του πέρα από μια κρίσιμη τιμή, T_c , αρχίζει να εκπέμπει πολύ περισσότερη ενέργεια από τις θερμότερες περιοχές του, πράγμα που οδηγεί σε θερμικά ανομοιογενή συμπεριφορά του υλικού και μπορεί να δημιουργήσει τοπικές αλλοιώσεις της ποιότητας του. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως thermal runaway και συνήθως συνδέεται με τις αλλαγές φάσεων που συμβαίνουν στο υλικό.

Η γνώση τις τιμές της εφαπτομένης απώλειας πρέπει να συνοδεύεται και από τη γνώση τις τιμές του *βάθους επηρεασμού* (l), το οποίο ορίζεται ως η απόσταση (m) μεταξύ της επιφάνειας και του εσωτερικού σημείου του υλικού όπου το ηλεκτρικό πεδίο μειώνεται κατά e (2.71..) φορές. Με όρους εφαπτομένης απώλειας, το βάθος επηρεασμού δίνεται από τη σχέση [68]:

$$l = \frac{c}{\omega} \cdot \sqrt{\frac{2[1 + \sqrt{1 + (\tan\delta)^2}]}{\epsilon' \cdot (\tan\delta)^2}} \quad (3.3)$$

όπου:

c (m/s), η ταχύτητα του φωτός

ω (rad/s) , η γωνιακή συχνότητα της ακτινοβολίας

Στα διαφανή στην ακτινοβολία υλικά, παρόλο που το βάθος επηρεασμού είναι της τάξης αρκετών μέτρων (m), η θέρμανση είναι αδύνατη εξαιτίας της μικρής ιοντικής και ηλεκτρονιακής τους πόλωσης. Αντίθετα, στα αγωγίμα υλικά το βάθος επηρεασμού χαρακτηρίζεται ως επιδερμικό, είναι της τάξης των μερικών μm και το μεγαλύτερο ποσοστό της ακτινοβολίας ανακλάται. Το ποσοστό της απορροφώμενης ακτινοβολίας στα αγωγίμα υλικά δίνεται προσεγγιστικά από τη σχέση [68]:

$$1 - R \approx 2 \cdot \sqrt{\frac{2}{\epsilon' \cdot \tan\delta}} \quad (3.4)$$

Όπου: R , το ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας.

Υλικά, με $10^{-3} \leq \tan \delta \leq 10^{-1}$, συνδυάζουν σχετικά μεγάλες τιμές ϵ'' (μετατροπή ηλεκτρομαγνητικής ισχύος σε θερμότητα) και σχετικά μεγάλο βάθους επηρεασμού (l), με αποτέλεσμα να υφίστανται επαρκή ογκομετρική θέρμανση υπό την επίδραση μικροκυματικής ακτινοβολίας [68].

Οι Church et al. (1988) είναι από τους πρώτους ερευνητές που ασχολήθηκαν με τη μέτρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των ορυκτών και επισήμαναν την εξάρτηση της απορροφώμενης από το υλικό μικροκυματικής ισχύος από την εφαπτομένη απώλειας $\tan \delta$, σύμφωνα με τη σχέση [69]:

$$P_d = 2\pi \cdot f \cdot E_0^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \tan \delta \quad (3.5)$$

Με βάση την παραπάνω εξίσωση υπολόγισαν θεωρητικά την απορροφώμενη μικροκυματική ισχύ (πυκνότητα ισχύος) μιας σειράς ορυκτών. Κατόπιν, στηριζόμενοι σε ένα ισοζύγιο ενέργειας κατέληξαν ότι η μέγιστη θερμοκρασία (T_f) που μπορεί να αναπτυχθεί σε ένα υλικό μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση [69]:

$$T_f = \frac{P}{C_0 \cdot C_p \cdot \rho} + T_0 \quad (3.6)$$

Όπου:

C_0 , σταθερά που εξαρτάται από τη γεωμετρία και την αγωγιμότητα του δείγματος

T_0 , η θερμοκρασία περιβάλλοντος ($^{\circ}\text{C}$)

ρ (g/cm^3), η πυκνότητα του δείγματος

C_p ($\text{cal}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{\circ-1}$), η ειδική θερμότητα

P_d ($\text{cal}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$), η απορροφώμενη ισχύς ανά μονάδα όγκου

Οι συγγραφείς, πραγματοποιώντας δοκιμές θέρμανσης ορυκτών στη συχνότητα των 915 MHz, μέτρησαν τη μέγιστη επιταχυνόμενη θερμοκρασία και με βάση την εξίσωση (2.31) υπολόγισαν την απορροφώμενη ισχύ ανά μονάδα όγκου. Η τιμή αυτή που βασίστηκε σε πειραματικά δεδομένα (τελική θερμοκρασία δειγμάτων) συγκρίθηκε με τη θεωρητικά υπολογισμένη ισχύ. Τα αποτελέσματα, μαζί με τις διηλεκτρικές ιδιότητες των ορυκτών, παρατίθενται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2. Διηλεκτρικές ιδιότητες και απορροφώμενη ισχύς ανά μονάδα όγκου ουκτών στα 915 MHz [69].

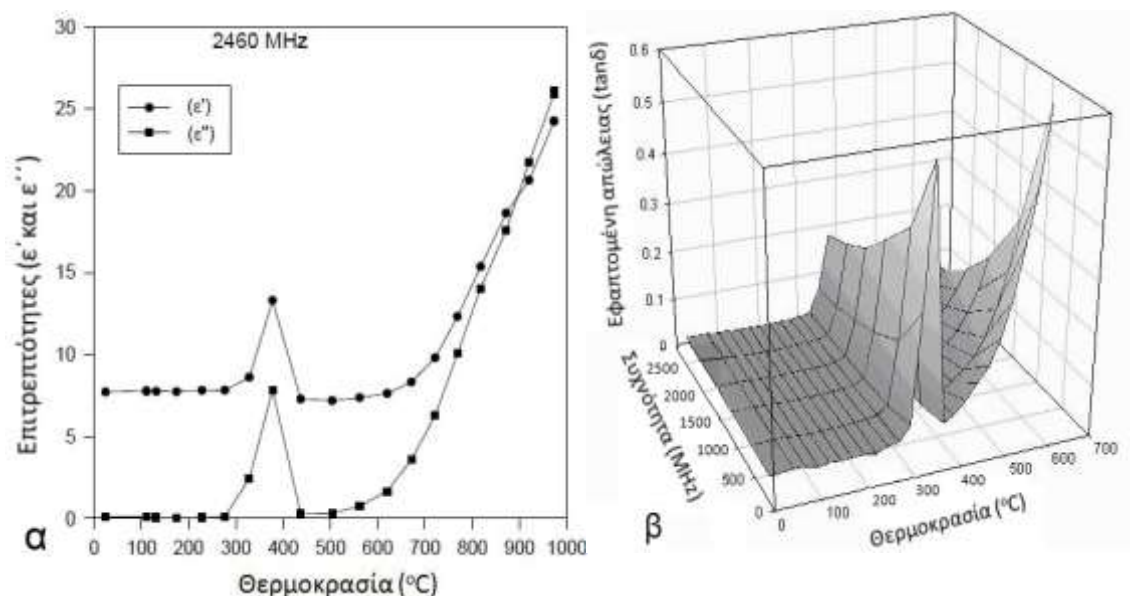
Υλικά	Μέτρηση διηλεκτρικών ιδιοτήτων		Απορροφώμενη ισχύς (W/cm ³)	
	ϵ_r	$\tan\delta \times 10^{-4}$	Πειραματική τιμή	Θωρητικά υπολογισμένη
Χαλαζίας	3.94	1.6	0.12	0.124
Μαγνησίτης	6.61	1.57	0.611	0.204
Φθορίτης	6.58	0.734	0.83	0.94
Κορούνδιο	9.81	0.734	0.192	0.141
Χρωμίτης	11.22	1.63	0.563	0.359
Δολομίτης	7.26	4.32	0.639	0.616
Κρυόλιθος	6.33	4.11	0.34	0.511
Ορυκτό αλάτι	4.83	0.92	0.18	0.087
Μοσχοβίτης	4.23	1.79	0.128	0.149
Σφαλερίτης	9.56	7.36	0.113	1.4
Σμιθσονίτης	9.58	2.15	0.55	0.405
Βολφραμίτης	15.53	2.50	1.17	0.762
Σιδηρίτης	7.10	2.67	0.414	0.373
Ασβεστίτης	8.91	0.466	0.78	0.082
Βύρηλος	5.38	1.89	0.129	0.237
Βαρύτης	9.48	1.07	0.108	0.199
Κερουσίτης	22.98	4.57	0.295	2.052

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.2, γίνεται φανερό ότι σε πολλές περιπτώσεις η απόκλιση μεταξύ της θεωρητικά υπολογισμένης και της πειραματικής τιμής της απορροφώμενης ισχύος είναι σημαντική. Αυτό συμβαίνει επειδή στο θεωρητικό υπολογισμό της P_d δεν λαμβάνεται υπόψη η μεταβολή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των ορυκτών με την αύξηση της θερμοκρασίας, ούτε και ενδεχόμενοι μετασχηματισμοί φάσεων ή και θερμικές διασπάσεις που μπορεί να συμβούν με την αύξηση της θερμοκρασίας έχοντας ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας άλλης ορυκτής φάσης.

Ο Pickles (2009) εξετάζοντας έναν αριθμό ορυκτών και μεταλλευμάτων, έδειξε την εξάρτηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων (ϵ_r' , ϵ_r'' , $\tan\delta$) από τη θερμοκρασία, την

συχνότητα και τους ορυκτολογικούς μετασχηματισμούς που λαμβάνουν χώρα κατά την αύξηση της θερμοκρασίας [63].

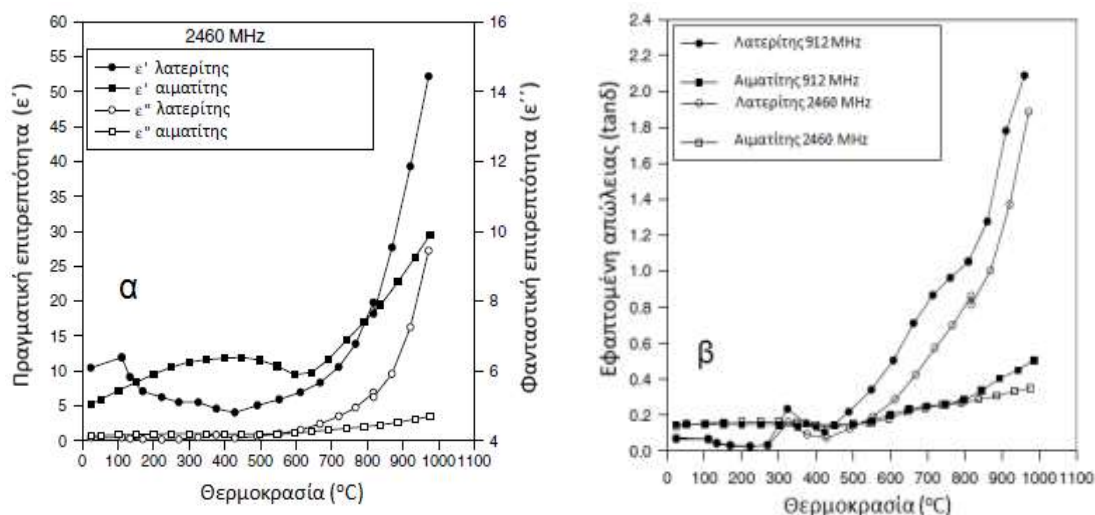
Στο Σχήμα 3.2 (α) παρουσιάζεται η μεταβολή των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων λεπτομερούς δείγματος γκαιτίτη (FeOOH) συναρτήσει της θερμοκρασίας στη συχνότητα των 2.45 GHz, ενώ στο Σχήμα 3.2 (β) παρουσιάζεται η εξέλιξη της εφαπτομένης απώλειας ($\tan\delta$) του ίδιου δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συχνότητας [63].



Σχήμα 3.2.(α) Διηλεκτρικές επιτρεπότητες του γκαιτίτη έως τη θερμοκρασία των 1000 °C στα 2.45 GHz και (β) εφαπτομένη απώλειας ($\tan\delta$) γκαιτίτη συναρτήσει της συχνότητας και της θερμοκρασίας [63].

Η τιμή της $\tan\delta$ εμφανίζει ένα μέγιστο στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ των 305-406 °C, εντός της οποίας συμβαίνει η από-υδροξυλίωση του γκαιτίτη (FeOOH) και ο μετασχηματισμός του σε αιματίτη (Fe_2O_3). Κατόπιν, η $\tan\delta$ αυξάνεται ομαλά αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Η συχνότητα δεν έχει επίδραση στην $\tan\delta$ έως τους 300 °C, όμως μετά τη θερμοκρασία αυτή αύξησή της προκαλεί τη μείωση της $\tan\delta$.

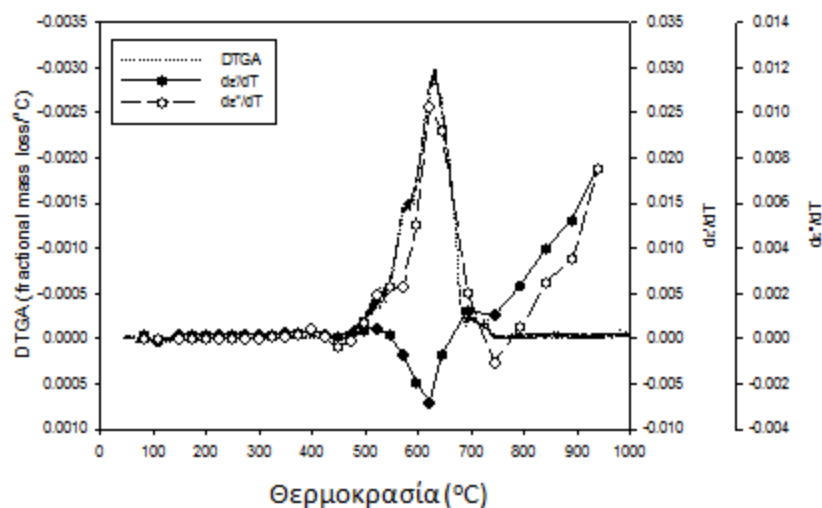
Ο Pickles (2004) [70] μελέτησε τις διηλεκτρικές ιδιότητες ενός μεταλλεύματος νικελιούχου λειμωνιτικού λατερίτη $[(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}]$ συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συχνότητας, τις οποίες συνέκρινε με τις αντίστοιχες ιδιότητες καθαρού αιματίτη σε μορφή σκόνης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3. (α) Διηλεκτρικές επιτρεπτότητες νικελιούχου λατερίτη και αιματίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας στα 2460 MHz και (β)εφαπτομένη απώλειας νικελιούχου λατερίτη και αιματίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας στα 912 και 2460 MHz [70].

Η διαμόρφωση των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων του νικελιούχου μεταλλεύματος γκαϊτίτη εξαρτάται άμεσα από τους ορυκτολογικούς μετασχηματισμούς που λαμβάνουν χώρα (Σχήμα 3.3). Συγκεκριμένα, η μικρή αύξηση της πραγματικής επιτρεπτότητας κοντά στους 100 °C οφείλεται πιθανότατα στην αποβολή του μη χημικά δεσμευμένου νερού, ενώ η μείωση της τιμής της σταθεράς μετά τους 235 °C σχετίζεται με την από-υδροξυλίωση του γκαϊτίτη και τη μετατροπή του σε αιματίτη. Μετά τους 600 °C, τόσο η ϵ' όσο και η ϵ'' του μεταλλεύματος αυξάνονται απότομα, ωστόσο η ϵ'' είναι υψηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του αιματίτη παρόλο που το μετάλλευμα σε εκείνη τη θερμοκρασία αποτελείται επίσης από αιματίτη. Ανάλογη εξέλιξη με εκείνη των επιτρεπτοτήτων ακολουθεί και η εφαπτομένη απώλειας. Η αλλαγή της συχνότητας από τα 912 στα 2460 MHz δε φαίνεται να μεταβάλλει σημαντικά την $\tan\delta$. Η απόκλιση στις τιμές των διηλεκτρικών ιδιοτήτων μεταξύ του καθαρού αιματίτη και του μεταλλεύματος που έχει μετατραπεί σε αιματίτη πιθανώς να οφείλονται στις προσμίξεις του μεταλλεύματος και στην παρουσία οξειδίου του νικελίου.

Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζεται η μεταβολή των επιτρεπτοτήτων ενός μεταλλεύματος ανθρακικού μαγγανίου (MnCO_3) λεπτομερούς μορφής ως προς τη θερμοκρασία σε σύγκριση με τη διαφορική βαρυτομετρική καμπύλη [63].



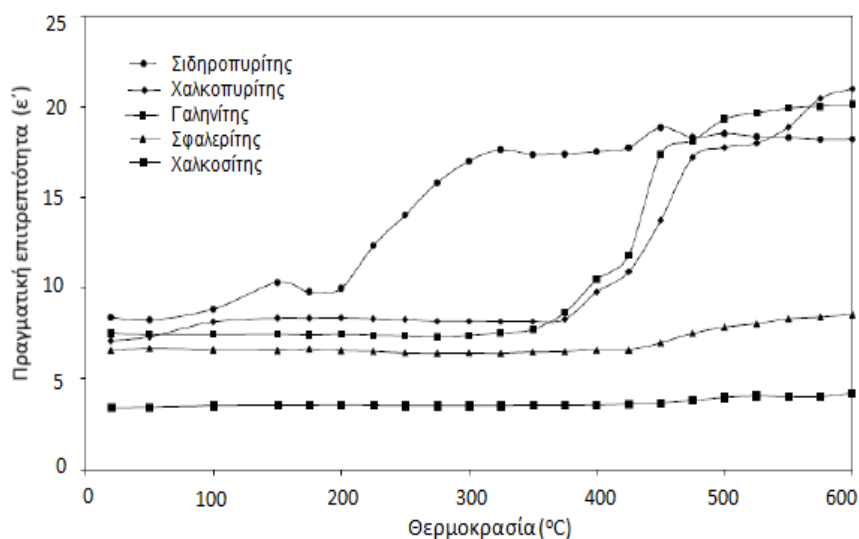
Σχήμα 3.4. Επιτρεπτοότητες ανθρακικού μαγγανίου ($MnCO_3$) συναρτήσει της θερμοκρασίας σε σύγκριση με την διαφορική βαρυτομετρική καμπύλη [63].

Από τα διαγράμματα του Σχήματος 3.4 φαίνεται ότι η μεταβολή των διηλεκτρικών επιτρεπτήτων του ανθρακικού μαγγανίου συνδέεται άμεσα με το ρυθμό διάσπασης του σε οξείδιο του μαγγανίου και διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με την αντίδραση:

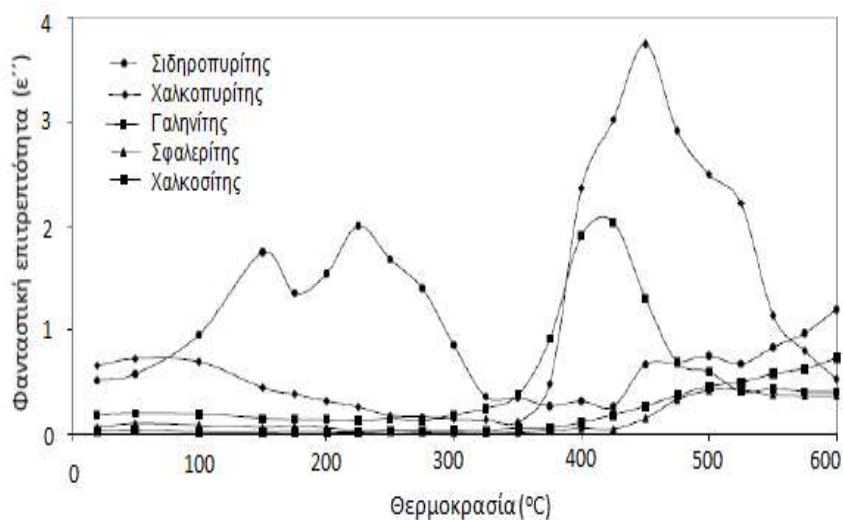


Με την ολοκλήρωση της θερμικής διάσπασης οι σχετικές επιτρεπτότητες του σχηματισθέντος MnO αυξάνονται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Ο Cumbane (2003), χρησιμοποιώντας την τεχνική της διαταραχής κοιλότητας, μέτρησε τις διηλεκτρικές ιδιότητες πέντε σουλφιδίων από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 600 °C (Σχήματα 3.5 και 3.6).



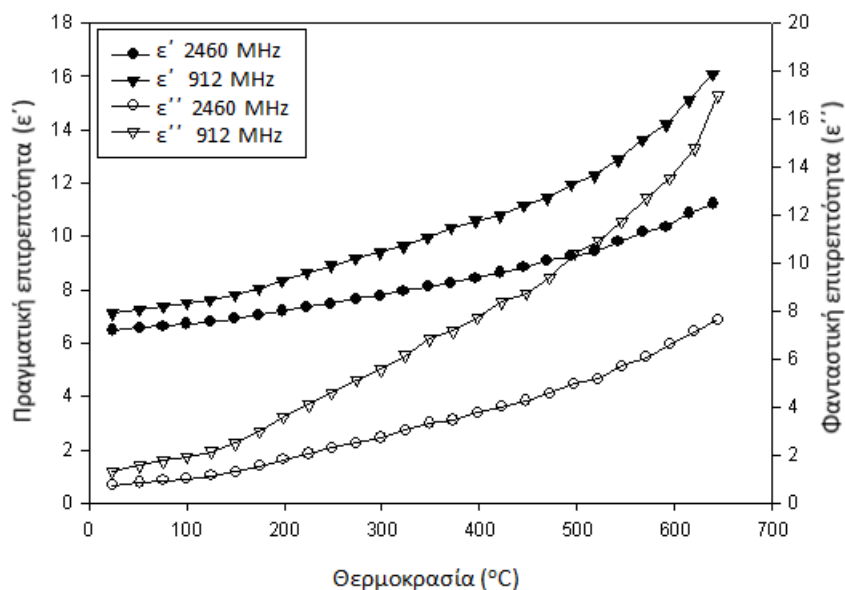
Σχήμα 3.5. Πραγματική επιτρεπότητα συναρτήσεως της θερμοκρασίας σουλφιδίων στα 2.216 GHz [65].



Σχήμα 3.6. Φανταστική επιτρεπότητα συναρτήσεως της θερμοκρασίας σουλφιδίων στα 2.216 GHz [65].

Αποδείχτηκε ότι οι διηλεκτρικές ιδιότητες του γαληνίτη (PbS) και του σφαλερίτη (ZnS) δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτη μεταβολή αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Αντίθετα, οι διηλεκτρικές ιδιότητες του σιδηροπυρίτη (FeS), του χαλκοσίτη (Cu₂S) και του χαλκοπυρίτη (CuFS₂) μεταβάλλονται σημαντικά εξαιτίας χημικών μετασχηματισμών κατά τη διάρκεια της θέρμανσής τους.

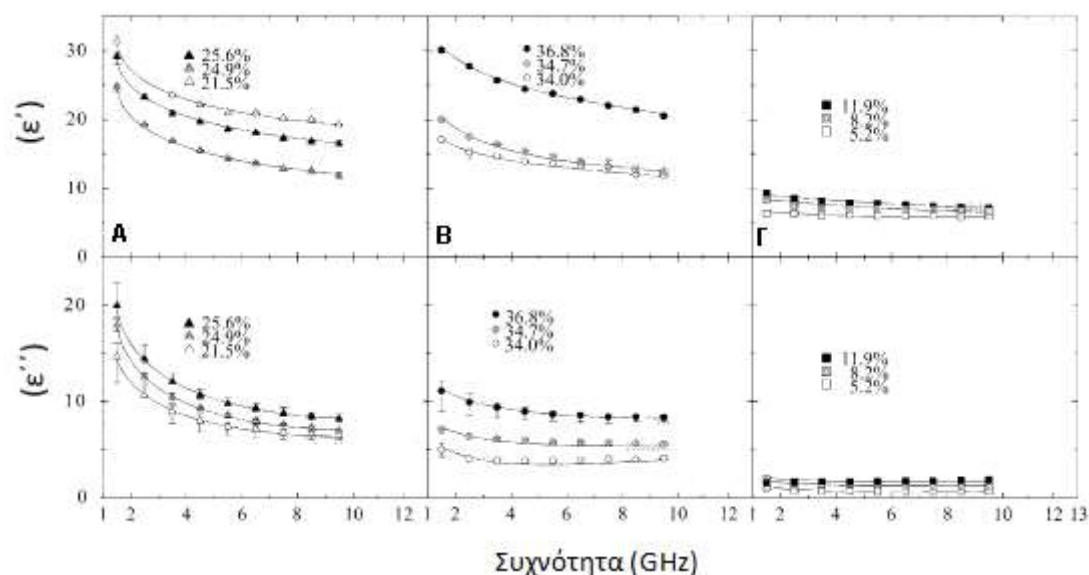
Οι Ma και Pickles (2005) [71] μελέτησαν τις διηλεκτρικές ιδιότητες δείγματος γαιάνθρακα στις συχνότητες των 912 και 2460 MHz συναρτήσεως της θερμοκρασίας (Σχήμα 3.7).



Σχήμα 3.7. Διηλεκτρικές επιτρεπότητες γαιάνθρακα στα 912 και 2460 MHz συναρτήσει της θερμοκρασίας [71].

Οι μετρήσεις των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων του γαιάνθρακα δείχνουν ότι πρόκειται για ένα υλικό εξαιρετικά επιδεκτικό στην απορρόφηση μικροκυματικής ισχύος εξαιτίας της υψηλής φανταστικής επιτρεπότητας που διαθέτει και η οποία αυξάνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα 2460 MHz και στη θερμοκρασία των 600 °C, ο γαιάνθρακας έχει 35 φορές μεγαλύτερη τιμή ϵ'' σε σύγκριση με το νικελιούχο λατερίτη στην ίδια θερμοκρασία (Σχήμα 3.3). Η επαρκής απορρόφηση μικροκυματικής ισχύος από το γαιάνθρακα, και γενικά από τα στερεά αναγωγικά μέσα, έχει μεγάλη σημασία για την επίτευξη μιας πυρομεταλλουργικής διεργασίας.

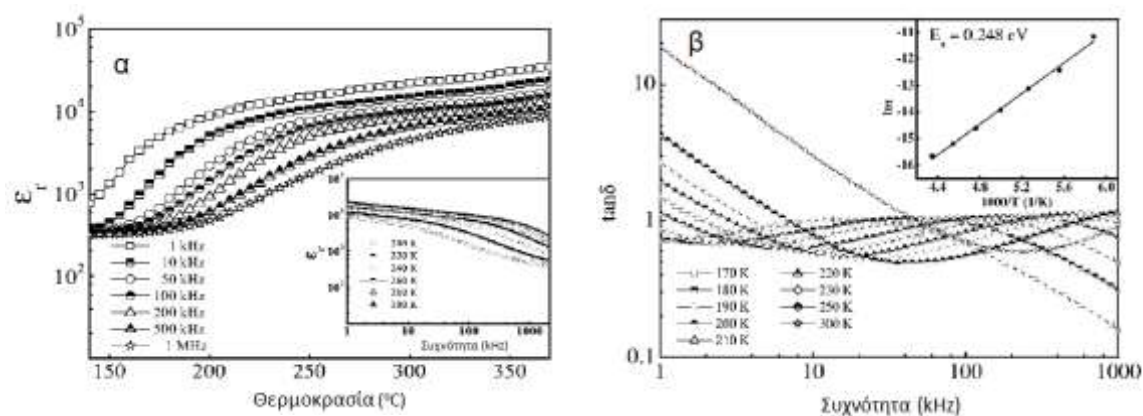
Οι Hotta et al. (2011) [72] εξέτασαν τις διηλεκτρικές ιδιότητες (ϵ' , ϵ'') διαφόρων ειδών λεπτομερούς (20-80 μm) άνθρακα, όπως γραφίτη, καθαρού άνθρακα και αιθάλης, σε σχέση με την πυκνότητά τους και τη μεταβολή της συχνότητας (Σχήμα 3.8). Η μέτρηση των επιτρεπτοτήτων στο εύρος συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz (μήκος κύματος ακτίνων x) έγινε με την πλήρωση με δείγμα ενός ορθογώνιου κυματοδηγού, τεχνική ανάλογη με εκείνη της διαταραχής κοιλότητας, ενώ οι μετρήσεις στις μικρότερες συχνότητες έγινε με την τεχνική της ανοικτής ομοαξονικής γραμμής.



Σχήμα 3.8. Διηλεκτρικές επιτρεπότητες τεχνητού γραφίτη (Α), καθαρού άνθρακα (Β) και αιθάλης (Γ) συναρτήσει της συχνότητας και της σχετικής πυκνότητας των δειγμάτων [72].

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο τεχνητός άνθρακας παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων σε σχέση με τον καθαρό άνθρακα και την αιθάλη. Η αύξηση της συχνότητας προκαλεί εν γένει τη μείωση της τιμής των επιτρεπτοτήτων. Η αύξηση της πυκνότητας των δειγμάτων έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση των ϵ' και ϵ'' του καθαρού άνθρακα και τη μικρή αύξηση των επιτρεπτοτήτων του γραφίτη και της αιθάλης. Τα παραπάνω αποτελέσματα συνδυαζόμενα με δεδομένα των φυσικών ιδιοτήτων των υλικών έδειξαν ότι οι τιμές των ϵ' και ϵ'' αυξάνονται αυξανόμενη της ειδικής επιφάνειας (m^2/g) και του μεγέθους των κρυσταλλιτών.

Οι Sarkar et al. (2006) [73] μελέτησαν τις διηλεκτρικές ιδιότητες οξειδίου του χαλκού (CuO). Το οξείδιο ήταν σε μορφή σφαιριδίων (pellet) που προέκυψαν από σφαιροποίηση λεπτομερούς σκόνης υψηλής καθαρότητας. Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζονται η σχετική διηλεκτρική επιτρεπότητα και η εφαπτομένη απώλειας συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συχνότητας.



Σχήμα 3.9. (α) Σύνθετη διηλεκτρική επιτρεπότητα CuO σε διαφορετικές συχνότητες συναρτήσει της θερμοκρασίας και (β)εφαπτομένη απώλειας CuO σε διαφορετικές συχνότητες συναρτήσει της θερμοκρασίας [73].

Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί την αύξηση τόσο της ϵ_r όσο και της $\tan\delta$ εξαιτίας της αύξησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Οι συγγραφείς αποδίδουν τις υψηλές τιμές των διηλεκτρικών ιδιοτήτων στην ύπαρξη πολύ μικρής ποσότητας ($< 0.7\%$) Cu^{+3} στο πλέγμα το οξειδίου, το οποίο αντικαθιστά μερικώς το Cu^{+2} . Η ύπαρξη ιόντων Cu^{+3} (απώλεια ηλεκτρονίων) έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αντίστοιχου αριθμού οπών στο πλέγμα μέσω των οποίων γίνεται μεταπήδηση φορτίου αυξάνοντας την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι διηλεκτρικές ιδιότητες του CuO σε υψηλότερες συχνότητες (912 MHz και 2.45 GHz) μετρήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

3.3 Μελέτες σχετικές με τη θερμική συμπεριφορά ανόργανων ενώσεων, ορυκτών, μεταλλευμάτων και αναγωγικών μέσων

3.3.1. Ανόργανες ενώσεις υψηλής καθαρότητας

Ήδη από το 1967, δημοσιεύτηκε από τους Ford και Pei (1967) [56] μελέτη που αναφέρεται στη θέρμανση χημικά καθαρών οξειδίων μετάλλων και σουλφιδίων με την επίδραση μικροκυμάτων. Η θέρμανση των υλικών έγινε σε έναν οικιακό φούρνο ισχύος 800 W στη συχνότητα των 2.45 GHz. Η μάζα των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα ήταν 200 g για τα δείγματα ανοικτού χρώματος και 10 g για τα δείγματα σκούρου χρώματος. Οι μέγιστες θερμοκρασίες που καταγράφηκαν καθώς και ο χρόνος επίτευξής τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.

Τα αποτελέσματα παρέχουν χρήσιμα δεδομένα ως ένα πρώιμο στάδιο μελέτης και δείχνουν ότι τα περισσότερα από τα υλικά που μελετήθηκαν μπορούν να θερμανθούν αποτελεσματικά με την επίδραση των μικροκυμάτων επιτυγχάνοντας πολύ υψηλές τελικές θερμοκρασίες σε πολύ μικρούς χρόνους. Όμως, σημαντικές πληροφορίες που έχουν επίδραση στη θέρμανση των υλικών με μικροκύματα, όπως η πυκνότητα του δείγματος και η μορφή του, δεν αναφέρονται από τους συγγραφείς.

Πίνακας 3.3. Θέρμανση ανόργανων υλικών στα 800 W [56].

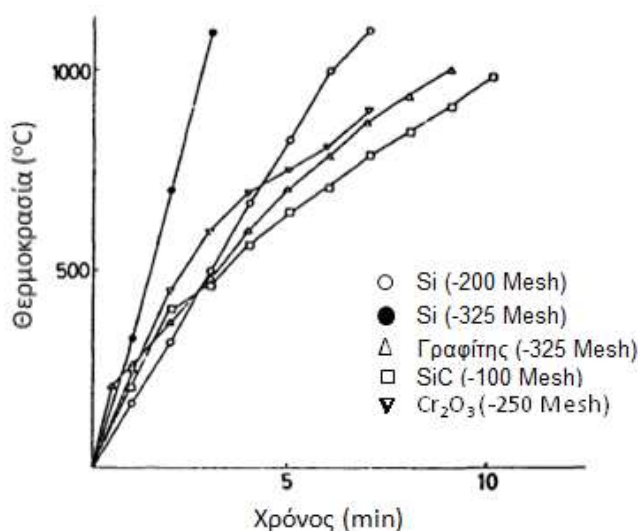
Χημική ένωση	Χρόνος θέρμανσης (min)	Μέγιστη θερμοκρασία (°C)
Al ₂ O ₃	24	1900
C	0.2	1000
CaO	40	200
Co ₂ O ₃	3	900
CuO	4	800
CuS	5	600
Fe ₂ O ₃	6	1000
Fe ₃ O ₄	0.5	500
FeS	6	800
MgO	40	1300
MoO ₃	46	750
MoS ₂	0.1	900
Ni ₂ O ₃	3	1300
PbO	13	900
UO ₂	0.1	1100

Η θερμική συμπεριφορά αρκετών καθαρών ενώσεων (κυρίως οξειδίων και σουλφιδίων μετάλλων) κάτω από την επίδραση μικροκυματικής ακτινοβολίας μελετήθηκε επίσης από τους Wong (1975) [57] και Tinga (1988, 1989) [58,59] τα αποτελέσματα των μελετών αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4. Οι παραπάνω ερευνητές ταξινόμησαν τα υλικά που μελέτησαν σε τέσσερις κατηγορίες ανάλογα με το ρυθμό θέρμανσης τους, *τα υπερενεργά, τα ενεργά, τα δύσκολα θερμαινόμενα και τα αδρανή*. Τα αποτελέσματα τους είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρουσίασαν οι Ford και Pei (1967) (Πίνακας 3.3).

Πίνακας 3.4. Ταξινόμηση καθαρών ενώσεων σε σχέση με την επιδεκτικότητά τους στη μικροκυματική θέρμανση [57-59].

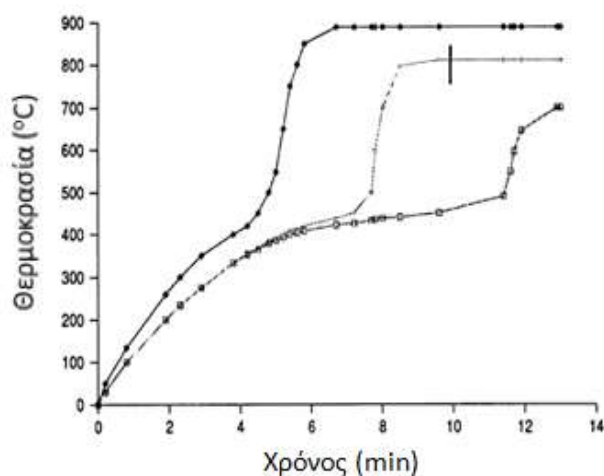
Κατηγοριοποίηση υλικών	Ρυθμοί θέρμανσης	Μέγιστη θερμοκρασία(°C)
Υπερενεργά	(°C/s)	
UO ₂	200	1100
MoS ₂	150	900
C (γαιάνθρακας)	100	1000
Fe ₃ O ₄	20	500-1000
FeS	20	500
CuCl	20	450
Ενεργά	(°C/min)	
Ni ₂ O ₃	400	1300
CuO	200	800
Fe ₂ O ₃	170	1000
CuS	120	600
Co ₂ O ₃	300	900
Δύσκολα θερμαινόμενα	(°C/min)	
Al ₂ O ₃	80	1900
PbO	70	900
MgO	33	1300
ZnO	25	1100
MoO ₃	15	750
Αδρανή	(°C/min)	
CaO	5	200
CaCO ₃	5	130
SiO ₂	2-5	70

Στην ευρεσιτεχνία US patent 4,147,911 (1979) [74] μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά ενός αριθμού υλικών εξαιρετικά επιδεκτικών στη μικροκυματική θέρμανση, τα οποία προστιθέμενα σε μικρές ποσότητες στη μάζα κεραμικών «διαφανών» στα μικροκύματα (πχ. αλούμινα, μολύβης, MgO) θα μπορούσαν να προκαλέσουν τη σύντηξή τους (microwave sintering). Υλικά όπως το SiC, το πυρίτιο, ο γραφίτης και το Cr₂O₃, με μάζα από 100 έως 200 g θερμάνθηκαν σε ισχύ μικροκυματικής ακτινοβολίας 1 kW. Οι καμπύλες θερμοκρασίας-χρόνου παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.10 και δείχνουν την υψηλή ταχύτητα θέρμανσης των υλικών αυτών καθώς και την επίτευξη πολύ υψηλών τελικών θερμοκρασιών. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας δείχνουν επίσης ότι η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων σκόνης πυριτίου από τα -325 στα -200 mesh έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση του ρυθμού θέρμανσης, πράγμα που σημαίνει ότι η κοκκομετρία έχει επίδραση στο ρυθμό θέρμανσης του υλικού.



Σχήμα. 3.10. Ρυθμοί θέρμανσης καθαρών ενώσεων υψηλής επιδεκτικότητας στην μικροκυματική θέρμανση [74].

Οι Wong (1975) [57] και Tinga (1988, 1989) [58,59] μελέτησαν τη θερμική συμπεριφορά καθαρού CuO και παρουσίασαν την αντίστοιχη καμπύλη θερμοκρασίας-χρόνου του οξειδίου του δισθενούς χαλκού (CuO), όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.11. Τα αποτελέσματα δείχνουν την ταχεία αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος, την επίτευξη υψηλής τελικής θερμοκρασίας καθώς και τη σημαντική αύξηση που παρατηρείται στο ρυθμό θέρμανσης του υλικού. Μια μικρή αύξηση της ισχύος των μικροκυμάτων από τα 70 στα 74 W προκαλεί σημαντική αύξηση του ρυθμού θέρμανσης.



Σχήμα 3.11. Θέρμανση καθαρού CuO μάζας 10 g και πυκνότητας 2.29 g/cm³ εντός κυματοδηγού για διαφορετικές τιμές ισχύος: ● 74 W, | 72 W, □ 70 W [57-59].

3.3.2. Ορυκτά

Οι Chen et al. (1984) μελέτησαν την επίδραση που έχει η μικροκυματική ακτινοβολία (2.45 MHz) στη θέρμανση περίπου 40 ορυκτών [75]. Επειδή όμως αντιμετώπισαν προβλήματα στην καταγραφή της θερμοκρασίας του δείγματος δεν αναφέρουν καθόλου θερμοκρασίες αλλά μόνο την ισχύ των μικροκυμάτων που χρησιμοποίησαν, η οποία στις περισσότερες περιπτώσεις δεν ξεπέρασε τα 150 W. Ο χρόνος εφαρμογής των μικροκυμάτων στα δείγματα κυμάνθηκε από 3-5 min. Βάσει των αποτελεσμάτων που προέκυψαν, οι ερευνητές ταξινόμησαν τα υπό μελέτη ορυκτά σε δύο κατηγορίες α) στα ορυκτά τα οποία δε θερμαίνονται με την επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας, των οποίων η δομή πρακτικά παραμένει αναλλοίωτη και β) στα ορυκτά που θερμαίνονται και στα οποία η δομή είτε παραμένει σταθερή, είτε τα ορυκτά διασπώνται ή αντιδρούν σχηματίζοντας νέα προϊόντα. Στον Πίνακα 3.5 φαίνεται ότι τα πυριτικά (αλλανίτης), τα φωσφορικά (μοναζίτης) και ένας αριθμός οξειδίων (κολουμβίτης) δε θερμαίνονται με την επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας και η δομή τους δεν μεταβάλλεται. Τα περισσότερα οξείδια των μετάλλων (κασσιτερίτης, μαγνητίτης, αιματίτης) θερμαίνονται αποτελεσματικά, χωρίς να παρατηρούνται αλλαγές στη μορφολογία τους κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Τα περισσότερα σουλφίδια των μετάλλων θερμαίνονται ταχύτατα (αρσеноπυρίτης, τετραεδρίτης, γαληνίτης) εμφανίζοντας φαινόμενα σύντηξης και εκπομπής αέριων πλούσιων σε θείο. Ορισμένα σουλφίδια δεθερμαίνονται (αντιμονίτης) και τέλος κάποια άλλα (νικελίνης) τήκονται αν και η θέρμανσή τους είναι χρονοβόρα.

Πίνακας 3.5. Θερμική συμπεριφορά ορυκτών κατά τη μικροκυματική τους θέρμανση [75].

Ορυκτό	Ισχύς (W)	Απόκριση στη θέρμανση	Αποτέλεσμα θέρμανσης
Αιματίτης	50	γρήγορη θέρμανση –σχηματισμός σπινθήρα	καμία αλλαγή
Μαγνητίτης	30	γρήγορη θέρμανση –σχηματισμός σπινθήρα	καμία αλλαγή
Κασσιτερίτης	40	γρήγορη θέρμανση	καμία αλλαγή
Αλλανίτης	>150	αδυναμία θέρμανσης	καμία αλλαγή
Κολουμβίτης	60	αδυναμία θέρμανσης	καμία αλλαγή
Μοναζίτης	>150	αδυναμία θέρμανσης	καμία αλλαγή
Αρσеноπυρίτης	15	θέρμανση-σχηματισμός σπινθήρα	αποβολή θειούχου αερίου
Σφαλαερίτης	>100	αδυναμία θέρμανσης	καμία αλλαγή
Γαληνίτης	30	γρήγορη θέρμανση	δημιουργία τήγματος
Σιδηροπυρίτης	30	γρήγορη θέρμανση	μετατρέπεται σε πυρωτήνη αποβάλλοντας θείο
Χαλκοπυρίτης	15	γρήγορη θέρμανση	σχηματισμός δυο ξεχωριστών φάσεων
Τετραεδρίτης	35	γρήγορη θέρμανση	σχηματισμός ξεχωριστών φάσεων
Αντιμονίτης	>100	αδυναμία θέρμανσης	καμία αλλαγή
Νικελίνης	100	θέρμανση χρονοβόρα	Μερική τήξη

Στην εργασία των Walkiewicz et al. (1988) [76] εξετάζεται η θερμική συμπεριφορά, υπό την επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας, ενός ικανού αριθμού καθαρών χημικών ενώσεων καθώς και αρκετών ορυκτών. Αναφέρεται επίσης, τόσο η μέγιστη θερμοκρασία του δείγματος, όσο και χρόνος που απαιτήθηκε για την επίτευξη της μέγιστης αναπτυσσόμενης θερμοκρασίας (Πίνακας 3.6). Όλα τα υλικά ήταν σε μορφή σκόνης και είχαν μάζα 25 g. Η συσκευή θέρμανσης ήταν ένας οικιακός φούρνος με συχνότητα λειτουργίας στα 2.45 GHz. Οι μετρήσεις της θερμοκρασίας έγιναν με τη χρήση ενός K θερμοστοιχείου.

Πίνακας 3.6. Χρόνοι θέρμανσης και μέγιστες θερμοκρασίας επιλεγμένων ορυκτών [76].

Ορυκτό	Χημική σύσταση	Μέγιστη θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (s)
Αλβίτης	NaAlSi ₃ O ₈	82	7
Χαλκοσίτης	Cu ₂ S	760	7
Χαλκοπυρίτης	CuFeS ₂	920	1
Χρωμίτης	FeCr ₂ O ₄	155	7
Κιννάβαρη	HgS	144	8
Γαληνίτης	PbS	956	7
Αιματίτης	Fe ₂ O ₃	182	7
Μαγνητίτης	Fe ₃ O ₄	1258	2.75
Μάρμαρο	CaCO ₃	74	4.25
Μολυβδαινίτης	MoS ₂	192	7
Σανδαράχη κίτρινη	As ₂ S ₃	94	4.5
Ορθόκλαστο	KAlSi ₃ O ₈	67	7
Σιδηροπυρίτης	KAlSi ₃ O ₈	1019	6.76
Πυρρωτίτης	Fe _{1-x} S	886	1.75
Χαλαζίας	SiO ₂	79	7
Σφαλερίτης	ZnS	87	7
Τετραεδρίτης	Cu ₁₁ Sb ₄ S ₁₃	151	7
Ζιρκόνιο	ZrSi ₂ O ₄	52	7

Διαπιστώνεται ότι τα πυριτικά (χαλαζίας, αλβίτης, ορθόκλαστο, ζιρκόνιο κλπ.) και ανθρακικά ορυκτά (CaCO₃) παρουσιάζουν αδυναμία θέρμανσης. Τα οξειδία και τα σουλφίδια παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις στη θερμική συμπεριφορά τους. Κάποια θερμαίνονται σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C (μαγνητίτης, πυρίτης), ενώ κάποια άλλα συμπεριφέρονται ως μονωτές (χρωμίτης, κιννάβαρη). Είναι αναγκαίο να επισημανθούν οι αποκλίσεις που παρατηρούνται στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται για ορισμένες ενώσεις στους Πίνακες 3.3 και 3.6, όπως παραδείγματος χάρη του αιματίτη. Στην εργασία των Ford και Pei αναφέρεται ότι ο αιματίτης θερμαίνεται στους 1000 °C σε χρόνο 6 min, ενώ στην εργασία των Walkiewicz et al. δεν αποκτά θερμοκρασία μεγαλύτερη των 182 °C σε χρόνο 7 min. Η παρατηρούμενη απόκλιση μπορεί να οφείλεται σε ένα πλήθος παραγόντων που επηρεάζουν τη θερμική συμπεριφορά ενός υλικού, όπως: η κοκκομετρία, η πυκνότητα και η μάζα του υλικού καθώς και η ισχύς και η ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Πολλά από αυτά τα μεγέθη δεν αναφέρονται επακριβώς στις δυο εργασίες, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Οι Chunpeng et al. (1990) μελέτησαν τη θερμική συμπεριφορά ενός αριθμού οξειδίων, σουλφιδίων και ανθρακικών ορυκτών χρησιμοποιώντας τις ίδιες

πειραματικές συνθήκες: μάζα δειγμάτων 50 g, κοκκομετρία -200 mesh, ισχύς 500 W, συχνότητα 2.45 GHz, χρόνος θέρμανσης 4 min [77]. Τα αποτελέσματα (Πίνακας 3.7) δείχνουν την αποτελεσματική θέρμανση των σουλφιδίων (με εξαίρεση τον αντιμονίτη), των περισσότερων οξειδίων (με εξαίρεση τον λειμωνίτη, πυρωτίτη, βουλφενίτη, ρουτίλο, και το οξείδιο αντιμονίου), καθώς και την αδυναμία θέρμανσης των ανθρακικών ορυκτών.

Πίνακας 3.7. Μέγιστες θερμοκρασίες οξειδίων, σουλφιδίων και ανθρακικών ορυκτών ύστερα από 4 min μικροκυματικής θέρμανσης [77].

Ορυκτό	Χημική σύσταση	Μέγιστη θερμοκρασία (°C)
Γαληνίτης	PbS	650
Χαλκοπυρίτης	CuFeS ₂	400
Τιτανομαγνητίτης	_x Ti _x O _{2,y} Fe ₃ O ₄	1000
Πετλανδίτης	(Fe,Ni) _{9-x} S ₈	440
θειούχο Cu-Co συμπύκνωμα	_x Cu ₂ S _y CoS	800
Σφαλερίτης	ZnS	160
Μολυβδαινίτης	MoS ₂	510
Αντιμονίτης	Sb ₂ S ₃	25
Πυρωτίτης	Fe _(1-x) S	380
Βορνίτης	Cu ₃ FeS ₄	700
Αιματίτης	Fe ₂ O ₃	980
Λειμωνίτης	mFeO ₂ •nH ₂ O	130
Μαγνητίτης	Fe ₃ O ₄	700
Κασσιτερίτης	SnO ₂	900
Υδροξείδιο του κοβαλτίου	CoO _n H ₂ O	800
Βουλφενίτης	PbMoO ₄	150
Ιλμενίτης	FeTiO ₃	1030
Ρουτίλιο	TiO ₂	25
Κερουσίτης	PbCO ₃	180
Σιδηρίτης	FeCO ₃	160
Σερπεντινίτης	MgSi ₄ O ₁₀ (OH) ₃	200
Οξείδου του αντιμονίου	SbO ₃	150

Οι Yixin και Chunpeng (1996) συσχέτισαν τους ρυθμούς θέρμανσης ορυκτών με την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα [78] και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι υλικά με μικρή αγωγιμότητα ($\leq 10^{-8} \Omega^{-1}/m$) απορροφούν μικρό ποσό μικροκυματικής ισχύος και δε θερμαίνονται. Υλικά με μεγάλη αγωγιμότητα ($\geq 10^6 \Omega^{-1}/m$) δε θερμαίνονται, εξαιτίας του μικρού βάθους επηρεασμού (ανάκλαση ακτινοβολίας). Αντίθετα, υλικά με ενδιάμεσες τιμές αγωγιμότητας (10^{-8} - 10^6) έχουν μεγάλο βάθος επηρεασμού και

ταυτόχρονα απορροφούν σημαντικό ποσό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η συγκεκριμένη ταξινόμηση έχει ισχύ στις περισσότερες περιπτώσεις, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.8 με εξαίρεση ίσως το μαγνητίτη. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές της αγωγιμότητας που παρατίθενται στην εργασία έχουν παρθεί από βιβλιογραφικά δεδομένα και η συχνότητα της μικροκυματικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις δεν είναι ίδια με εκείνη που συνήθως χρησιμοποιείται στη μικροκυματική θέρμανση (2.45 GHz).

Πίνακας 3.8. Ταχύτητα θέρμανσης χημικών ενώσεων συναρτήσει των διηλεκτρικών τους σταθερών [78].

Χημική ένωση	T _{max} (°K)	ΔT/Δt (°K/s)	σ (Ω ⁻¹ /m)
MgO	362	0.43	1.6·10 ⁻¹¹
PbS	1100	5.93	9.1·10 ⁻⁴ – 10 ⁶
Πυρωτίτης Fe _{1-x} S	9.55	16.43	6.3·10 ³ - 5·10 ⁶
CuFeS ₂	980	11.37	6.3·10 ¹ - 5·10 ⁴
Ιλμενίτης FeTiO ₃	1260	6.41	2.5·10 ⁻¹ – 10 ³
Fe ₂ O ₃	455	0.37	10 ⁻⁴ – 4.8·10 ²
Fe ₃ O ₄	1026	4.85	1.4 – 6.7·10 ⁴
MnO ₂	1378	10.8	1 - 6.67·10 ²
SnO ₂	1480	19.7	10 ⁻⁴ – 2.2·10 ³

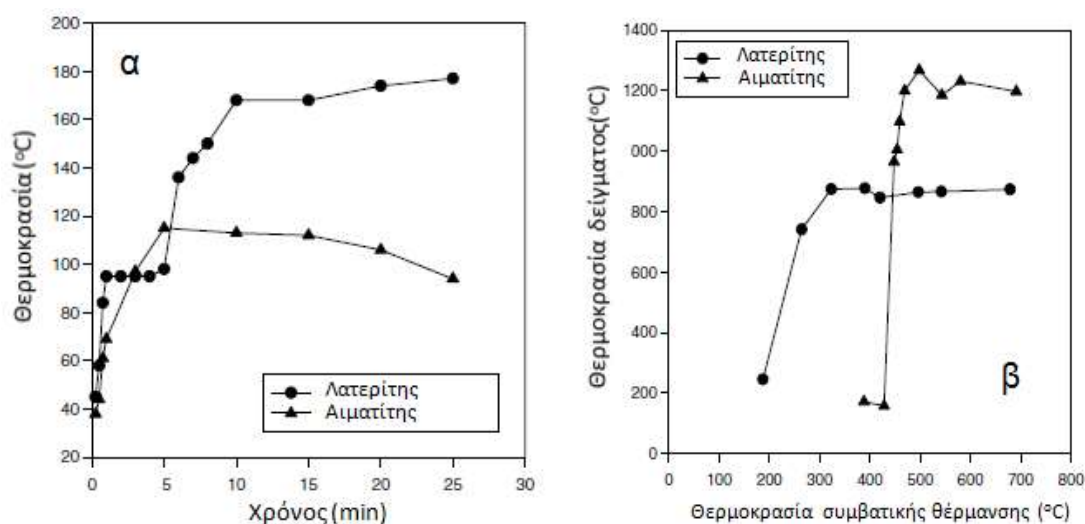
Οι McGill et al. (1988) εξέτασαν την επίδραση της μικροκυματικής ισχύος στη θερμική συμπεριφορά ενός αριθμού χημικών ενώσεων [79]. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 3.9.

Πίνακας 3.9. Επίδραση της μικροκυματικής ισχύος στη θερμική συμπεριφορά διάφορων χημικών ενώσεων [79].

Χημική σύσταση	Μάζα (g)	500 W		1000 W		1500 W		2000 W	
		Tmax (°C)	Χρόνος (min)	Tmax (°C)	Χρόνος (min)	Tmax (°C)	Χρόνος (min)	Tmax (°C)	Χρόνος (min)
Al ₂ O ₃	15	385	7	463	7	498	7	547	7
CaCO ₃	10	32	7	42	7	51	7	55	7
CuFeS ₂	25	908	0.75	930	0.33	1500	0.25	1200	0.13
CuO	25	1083	1.5	1088	0.25	1088	0.5	1200	0.25
FeCr ₂ O ₄	30	110	7	1200	6.25	1200	3.25	1200	2
Fe ₃ O ₄	25	1119	7	1144	7	1123	3	905	1
PbS	50	984	0.5	992	0.4	-	-	-	-
SiO ₂	25	33	7	109	7	150	7	228	7
ZnO	9.5	87	7	128	7	184	7	301	5.75
ZnS	30	139	7	236	7	1200	6	1200	3.75

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα σουλφίδια των μετάλλων θερμαίνονται αποτελεσματικά και η αύξηση της μικροκυματικής ισχύος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μέγιστης θερμοκρασίας ή την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Η αύξηση της ισχύος προκαλεί την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης κάποιων οξειδίων (CuO, μαγνητίτη), ενώ σε κάποια άλλα έχει μικρή επίδραση (ZnO, Al₂O₃). Τέλος, ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας δεν θερμαίνονται ανεξαρτήτως του μεγέθους της ισχύος.

Ο Pickles (2004) [70] σε συνέχεια της μέτρησης των διηλεκτρικών ιδιοτήτων νικελιούχου λειμωνιτικού λατερίτη και καθαρού αιματίτη, που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, μελέτησε και τη θερμική τους συμπεριφορά υπό την επίδραση μικροκυματικής ακτινοβολίας ισχύος 700 W. Η μάζα των δειγμάτων που μελετήθηκαν ήταν 15g (Σχήμα 3.12).

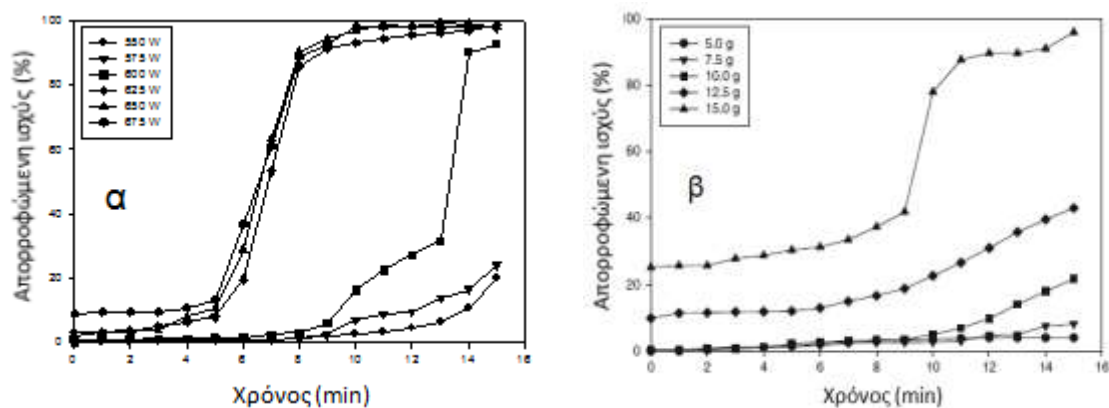


Σχήμα 3.12. (α) Μικροκυματική θέρμανση νικελιούχου λατερίτη και αιματίτη (Ισχύς 700 W, μάζα δειγμάτων 15 g), (β) Μικροκυματική θέρμανση (για 20 min) συμβατικά προθερμασμένων (για 60 min) δειγμάτων [70].

Τόσο το μέταλλευμα νικελιούχου λατερίτη όσο και ο καθαρός αιματίτης παρουσιάζουν αδυναμία θέρμανσης. Οι μέγιστες θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται είναι μόλις 177 °C για το λατερίτη και 120 °C για τον αιματίτη (Σχήμα 3.12α). Η θερμική συμπεριφορά των δυο υλικών στη μικροκυματική ακτινοβολία επανεξετάστηκε αφού προηγήθηκε η θερμική τους κατεργασία με συμβατική θέρμανση για 60 min σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Αποδείχτηκε ότι υπάρχει μια κρίσιμη θερμοκρασία προθέρμανσης, 190 °C για τον λατερίτη και 425 °C για τον αιματίτη, στην οποία τα δυο υλικά γίνονται επιδεκτικά μικροκυματικής θέρμανσης και πλέον ο λατερίτης θερμαίνεται στους 900 °C και ο αιματίτης πέραν των 1200 °C. Ο συγγραφέας δεν έδωσε κάποια ερμηνεία σχετικά με την αιτία που η προθέρμανση μεταβάλλει τη θερμική συμπεριφορά των υλικών αυτών στη μικροκυματική ακτινοβολία. Παράλληλα, η περίπτωση μιας χημικής μεταβολής κατά το στάδιο της προθέρμανσης πρέπει να αποκλειστεί τουλάχιστον μέχρι τους 190 °C.

Σε επόμενη εργασία του ο Pickles (2009) παρουσιάζει την επίδραση που έχουν στην απορρόφηση της μικροκυματικής ισχύος σημαντικοί παράγοντες, όπως η ποσότητα της αποδιδόμενης από την πηγή ισχύος και η μάζα του δείγματος [64]. Το δείγμα που χρησιμοποίησε ήταν μίγμα νικελιούχου λατερίτη-γαιάνθρακα και η διάταξη στην οποία πραγματοποίησε τις πειραματικές του δοκιμές ήταν μια ορθογώνια μικροκυματική κοιλότητα (40x40x26 cm), στην οποία τα μικροκύματα

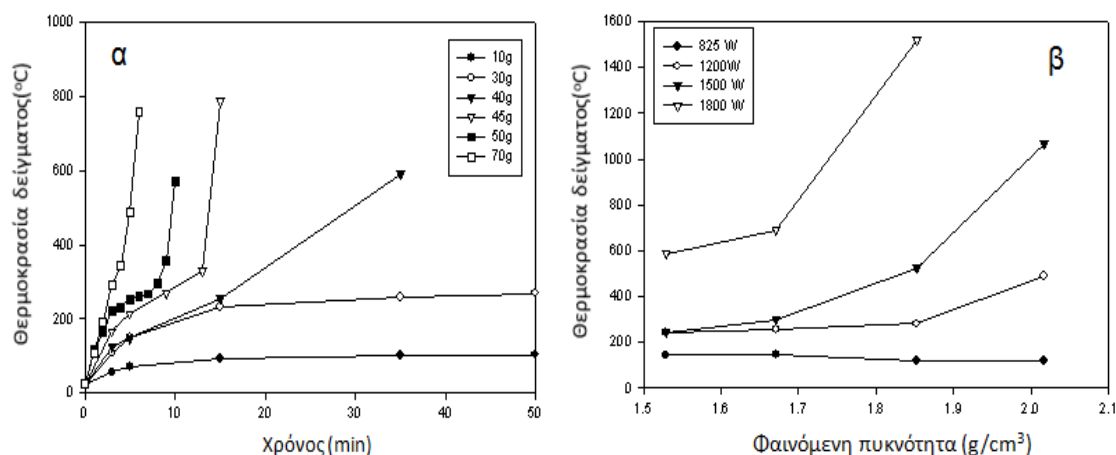
οδεύονταν από την μαγνητρώνη μέσω ενός ορθογώνιου κυματοδηγού. Η αποδιδόμενη ισχύς ήταν ελεγχόμενη (0-2 kW). Η θερμοκρασία των δειγμάτων μετρούνταν με ένα K θερμοστοιχείο, το οποίο εισερχόταν στην κοιλότητα αφού η λειτουργία της πηγής διακόπτονταν (Σχήμα 3.13).



Σχήμα 3.13. (α) Ποσοστό απορροφώμενης ισχύος σε σχέση με την αποδιδόμενη από μίγμα λατερίτη-γαιάνθρακα μάζας 10 g συναρτήσει του μεγέθους της αποδιδόμενης ισχύος και (β) ποσοστό απορροφώμενης ισχύος σε σχέση με την αποδιδόμενη (575 W) από μίγμα λατερίτη-γαιάνθρακα μάζας συναρτήσει της μάζας του δείγματος [64].

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αύξηση της αποδιδόμενης ισχύος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απορροφώμενης ισχύος από το δείγμα εξαιτίας της αύξησης της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου. Η απορροφώμενη ισχύς αυξάνεται αυξανόμενη της μάζας του δείγματος αφού ο ρυθμός αύξησης της απορροφώμενης ισχύς είναι η μερική παράγωγος ως προς τον όγκο του δείγματος.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης τα αποτελέσματα της μελέτης των Lu et al. (2007) [80] που αφορούν την επίδραση που έχουν η μάζα και η πυκνότητα στη θερμική συμπεριφορά ενός δείγματος γυψιτικού βωξίτη (Σχήμα 3.14).



Σχήμα 3.14 (α) Επίδραση της μάζας στο ρυθμό θέρμανσης γυψιτικού βωξίτη στην ισχύ των 825 W και (β) επίδραση της πυκνότητας στην αναπτυσσόμενη θερμοκρασία (5 min θέρμανσης) γυψιτικού βωξίτη μάζας 30 g σε διάφορες τιμές ισχύος [80].

Η επίδραση της μάζας τόσο στο ρυθμό θέρμανσης όσο και στη μέγιστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται στο δείγμα του γυψιτικού βωξίτη, όπως και στην περίπτωση του μεταλλεύματος λατερίτη, είναι σημαντική (Σχήμα 3.14α). Σημαντική επίδραση στη θέρμανση του βωξίτη έχει επίσης η πυκνότητα του δείγματος. Η αύξηση της πυκνότητας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας ύστερα από 5 min θέρμανσης. Η επίδραση της πυκνότητας γίνεται εντονότερη όσο αυξάνεται η ποσότητα της αποδιδόμενης ισχύος. Όπως θα παρουσιαστεί μέσω πειραματικών μετρήσεων στο Κεφάλαιο 6, οι τιμές των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων δειγμάτων σε μορφή σκόνης εξαρτώνται από τη φαινόμενη πυκνότητα των δειγμάτων.

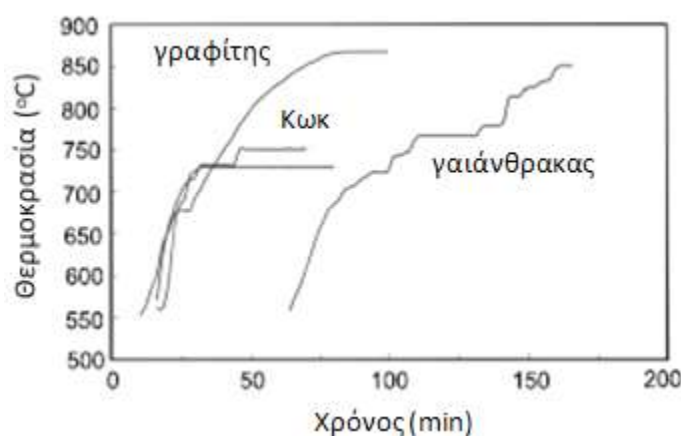
3.3.3. Αναγωγικά μέσα

Η θερμική συμπεριφορά των αναγωγικών μέσων (γραφίτης, κωκ, λιθάνθρακας, λιγνίτης) έχει μεγάλη σημασία σε μια πυρομεταλλουργική διεργασία διότι λόγω της μεγάλης σχετικής επιτρεπτότητας τους καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό θέρμανσης και τη μέγιστη αναπτυσσόμενη θερμοκρασία ενός μεταλλουργικού μίγματος. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η προσθήκη των παραπάνω αναγωγικών μέσων σε μεταλλεύματα, ορυκτά και ανόργανες ενώσεις που δεν είναι επιδεκτικά στη θέρμανση με μικροκύματα, γίνεται έτσι ώστε αυτά να αποκτήσουν ικανοποιητική ταχύτητα θέρμανσης και μεγάλη τελική θερμοκρασία.

Εμπειριστατωμένες μελέτες που να περιγράφουν αναλυτικά τη συμπεριφορά των αναγωγικών μέσων στο μικροκυματικό πεδίο (ρυθμοί θέρμανσης, ταχύτητα καύσης, παραγόμενα αέρια προϊόντα) απουσιάζουν από τη βιβλιογραφία.

Οι Ford και Pei αναφέρουν ότι 10 g λιθάνθρακα θερμαίνονται στη μέγιστη θερμοκρασία των 1000 °C ύστερα από 0.2 min με την εφαρμογή μικροκυματικής ακτινοβολίας ισχύος 800 W (Πίνακας 3.3). Οι Wong και Tinga σε πειράματα που έκαναν για τη θέρμανση λιθάνθρακα κατέληξαν σε παρόμοια αποτελέσματα (Πίνακας 3.4).

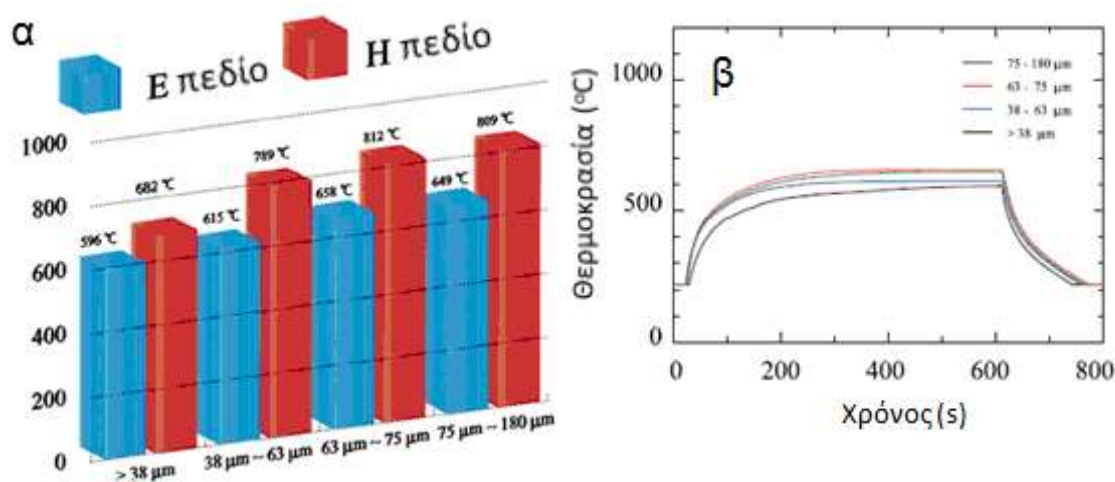
Οι Saidi και Azari στα πλαίσια της εργασίας τους για τη μικροκυματική αναγωγή οξειδίου του ψευδαργύρου, κατέγραψαν τους ρυθμούς θέρμανσης διαφόρων αναγωγικών μέσων [81]. Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποίησαν οπτικό πυρόμετρο λαμβάνοντας υπόψη τους την εκπεμπτικότητα (emissivity ϵ) του κάθε υλικού. Η ισχύς που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1000 W και τα δείγματα είχαν κοκκομετρία -75 μm (η μάζα τους δεν αναφέρεται). Στο Σχήμα 3.15 φαίνεται ότι ο γραφίτης και ο λιθάνθρακας παρουσιάζουν μεγαλύτερη μικροκυματική επιδεκτικότητα σε σχέση με το κωκ και την αιθάλη.



Σχήμα 3.15. Ρυθμοί θέρμανσης αναγωγικών μέσων στην ισχύ των 800 W [81].

Οι Kashimura et al. (2012) μελέτησαν τη μικροκυματική θέρμανση δείγματος γραφίτη απουσία καύσης [82]. Στις πειραματικές τους δοκιμές χρησιμοποίησαν συμπιεσμένα κυλινδρικά δείγματα γραφίτη διαφόρων κοκκομετριών με όγκο 47.04 mm^3 . Τα δείγματα τοποθετούνταν εντός κυματοδηγού σε σημεία μεστιστοποίησης του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου. Η καύση αποφεύχθηκε απομακρύνοντας το οξυγόνο μέσα στο κυματοδηγό με παροχή αζώτου για 30 min πριν από κάθε μικροκυματική θέρμανση.

Ο γραφίτης θερμαίνεται αποτελεσματικότερα στο σημείο μεγιστοποίησης του μαγνητικού πεδίου, ενώ η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων γραφίτη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος (Σχήμα 3.16). Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η θέρμανση του γραφίτη στο μαγνητικό πεδίο προκαλείται εξαιτίας επαγόμενων ηλεκτρικών πεδίων μέσα στη μάζα του δείγματος (που δημιουργούνται από το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο) και όχι από αυτό καθαυτό το μαγνητικό πεδίο. Δηλαδή, η θέρμανση του γραφίτη στο μαγνητικό πεδίο ελέγχεται από τις διηλεκτρικές του ιδιότητες.



Σχήμα 3.16. (α) θερμοκρασία σταθεροποίησης γραφίτη (παρεχόμενη ισχύς 90 W) σε E_{max} και H_{max} για διαφορετικές κοκκομετρικές κατανομές, (β) ρυθμός θέρμανσης γραφίτη διάφορων κοκκομετρικών κατανομών στο H_{max} (παρεχόμενη ισχύς 90W) [82].

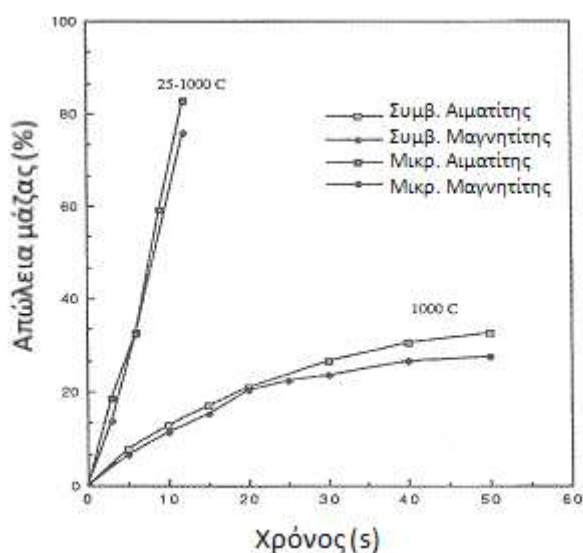
3.4. Εφαρμογές των μικροκυμάτων στην πυρομεταλλουργία

3.4.1. Ανθρακοθερμική αναγωγή οξειδίων μετάλλων

3.4.1.1. Οξείδια και μεταλλεύματα του σιδήρου

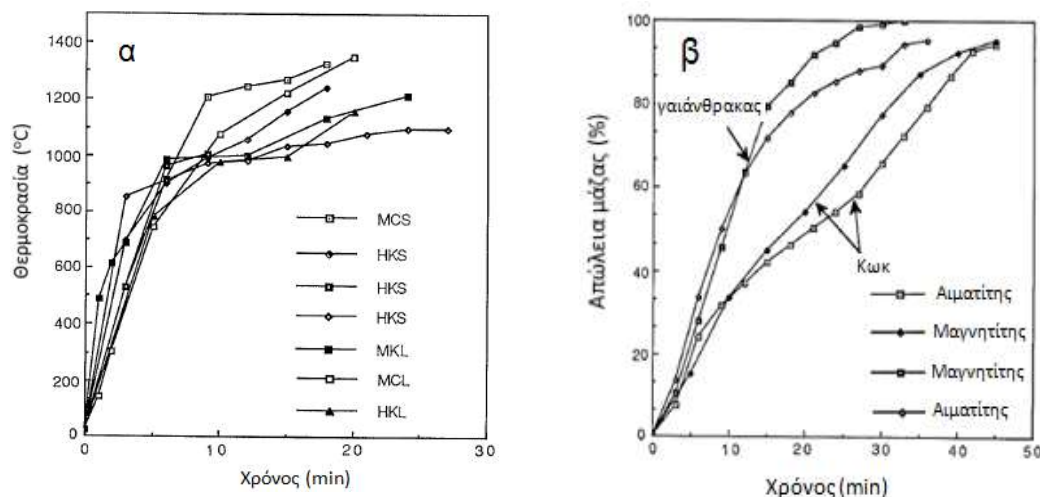
Οι Standish και Worner (1990) ήταν οι πρώτοι που εισήγαγαν τα μικροκύματα στην πυρομεταλλουργία, μελετώντας την ανθρακοθερμική αναγωγή οξειδίων του σιδήρου (Fe_2O_3 και Fe_3O_4) χρησιμοποιώντας έναν οικιακό φούρνο ισχύος 1.3 kW [83]. Ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε κωκ, ενώ στα μίγματα προσέθεταν και ποσότητα CaO. Διαπιστώθηκε ότι η μικροκυματική θέρμανση προκαλεί την ταχύτερη

θέρμανση των μιγμάτων αιματίτη-κωκ-CaO και μαγνητίτη-κωκ-CaO στη θερμοκρασία των 1000 °C σε χρόνο μικρότερο των 10 min με την απώλεια βάρους να προσεγγίζει το 80%. Τα ίδια δείγματα θερμάνθηκαν συμβατικά στους 1000 °C για 50 min η απώλεια βάρους εκείνη τη χρονική στιγμή ήταν περίπου το 30% (Σχήμα 3.17). Οι συγγραφείς απέδωσαν τη μεγαλύτερη απώλεια βάρους κατά τη μικροκυματική θέρμανση στον αυξημένο βαθμό αναγωγής. Η εργασία ως ένα πρώτο βήμα αναδεικνύει τη δυνατότητα χρήσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας σε μια πυρομεταλλουργική διεργασία, ωστόσο δεν παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση των βαθμών αναγωγής, τους ρυθμούς θέρμανσης και τη χρησιμοποιούμενη μάζα των μιγμάτων. Επίσης, δε διευκρινίζεται η επίδραση της μάζας του δείγματος στη θερμική του συμπεριφορά.



Σχήμα 3.17. Απώλεια βάρους μιγμάτων αιματίτη-κωκ-CaO και μαγνητίτη-κωκ-CaO με μικροκυματική και συμβατική θέρμανση [83].

Οι Standish και Huang (1991) [84] σε επόμενη εργασία τους εμβάθυναν περισσότερο στη μελέτη της ανθρακοθερμικής αναγωγής των οξειδίων Fe_2O_3 και Fe_3O_4 χρησιμοποιώντας πολύ πλούσια μεταλλεύματα αιματίτη και μαγνητίτη ώστε πρακτικά να μπορούν να θεωρηθούν ότι συμπεριφέρονται κατά την κατεργασία ως καθαρά οξειδία Fe_2O_3 και Fe_3O_4 , με χρήση ενός οικιακού φούρνου ισχύος 1.4 kW. Όλα τα δείγματα είχαν μάζα 100 g και αποτελούνταν από: αιματίτη ή μαγνητίτη (50 g), γαιάνθρακα (18 g), κωκ (18 g), οξείδιο του ασβεστίου (4 g) και ασβεστόλιθο (10 g). Αρχικά, εξετάστηκε η θερμική συμπεριφορά (ρυθμοί θέρμανσης) του κάθε υλικού ξεχωριστά, καθώς και των αντίστοιχων μεταλλουργικών μιγμάτων.

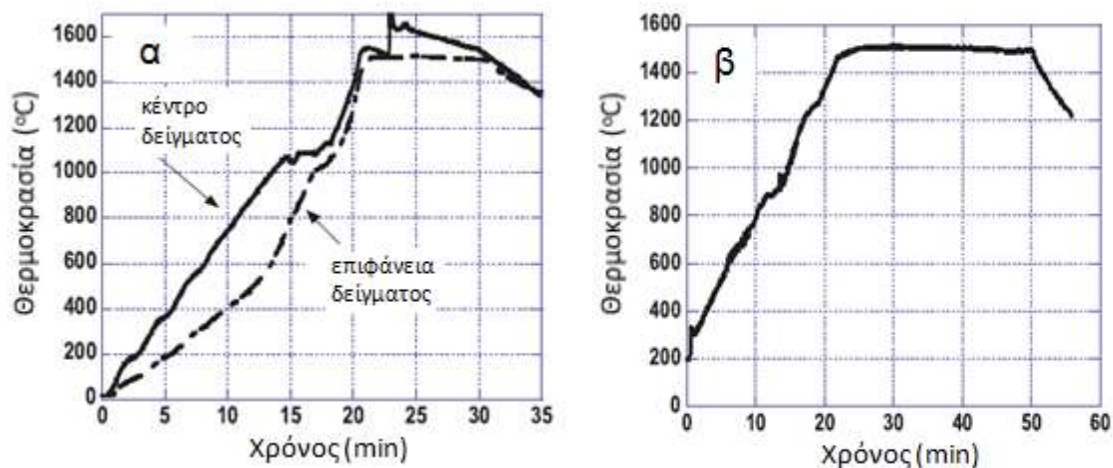


Σχήμα 3.18. (α) Ρυθμοί θέρμανσης μεταλλευμάτων αιματίτη και μαγνητίτη από διάφορα μεταλλεία: MCS, MKL, MCL μεταλλεύματα μαγνητίτη, HKS, HKL μεταλλεύματα αιματίτη, (β) απώλεια βάρους μιγμάτων $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$ / γαιάνθρακα – κωκ [84].

Διαπιστώθηκε ότι η θερμοκρασία των μεταλλευμάτων Fe_2O_3 και Fe_3O_4 προσεγγίζει τους 709 και 826 °C αντίστοιχα (Σχήμα 3.18α), του κωκ τους 464 °C και του γαιάνθρακα τους 594 °C, ύστερα από 3 min θέρμανσης. Τα μεταλλουργικά μίγματα Fe_2O_3 -γαιάνθρακας-CaO και Fe_3O_4 -γαιάνθρακας-CaO παρουσιάζουν παρόμοια θερμική συμπεριφορά, θερμαινόμενα πέραν των 1000 °C μετά από 5 min. Στην παραμετρική μελέτη που ακολούθησε διαπιστώθηκε ότι ο ρυθμός της αναγωγικής αντίδρασης αυξάνεται μετά τους 1000 °C. Ο γαιάνθρακας αποτελεί το βέλτιστο αναγωγικό μέσο εξαιτίας της μεγαλύτερης απορρόφησης μικροκυματικής ισχύος, αλλά και της μεγαλύτερης ποσότητας CO που αποδίδει (Σχήμα 3.18β). Τέλος, η προσθήκη του CaO δεν έχει επίδραση στην αναγωγή. Οι συγγραφείς και σε αυτή την εργασία υπολόγισαν το βαθμό αναγωγής των οξειδίων με βάση την απώλεια βάρους του μίγματος - μια μεθοδολογία που προσδίδει μεγάλο σφάλμα στους υπολογισμούς, καθώς η απώλεια βάρους εκτός από την απομάκρυνση οξυγόνου από τα οξείδια προέρχεται και από την καύση του άνθρακα και την πύρωση του, ενώ δεν αναφέρεται στην εργασία αν αυτοί οι παράγοντες ελήφθησαν υπόψη και σε πιο βαθμό.

Οι Takayama et al. (2008) εξέτασαν την επίδραση της συχνότητας της μικροκυματικής ακτινοβολίας στην αναγωγική τήξη 80 g μίγματος μαγνητίτη-άνθρακα [85]. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν δυο παράλληλες σειρές

πειραμάτων. Στην πρώτη χρησιμοποιήθηκε μικροκυματική κοιλότητα με λυχνία gyrotron (30 GHz) ελεγχόμενης ισχύος 0-15 kW, ενώ στη δεύτερη μικροκυματική κοιλότητα με λυχνία magnetron (2.45 GHz) ισχύος 2.5 kW. Ο ρυθμός θέρμανσης του μίγματος ήταν πανομοιότυπος για τις δυο συχνότητες μικροκυμάτων (Σχήμα 3.19).



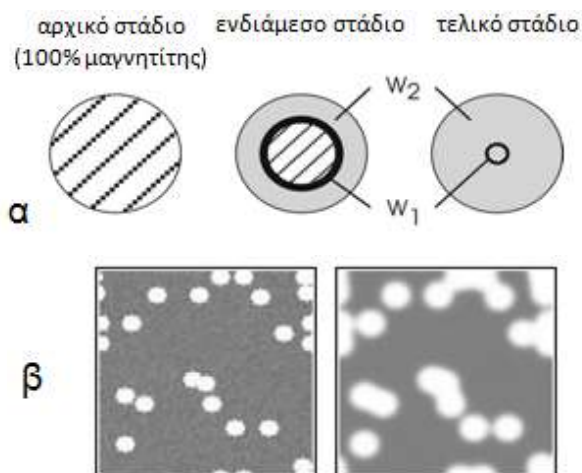
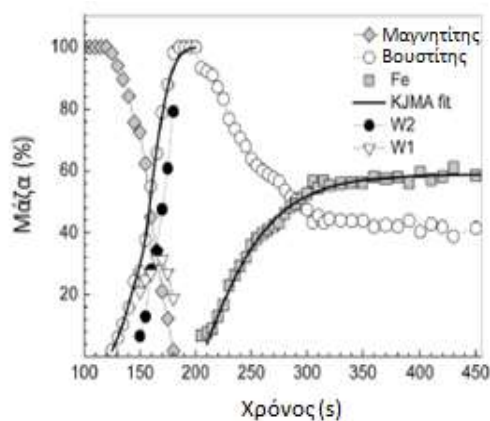
Σχήμα 3.19. Ρυθμός θέρμανσης μίγματος μαγνητίτη-άνθρακα με πηγή θέρμανσης gyrotron (α) και magnetron (β) [85].

Τα ανηγμένα δείγματα αναλύθηκαν με την τεχνική EDX. Διαπιστώθηκε ο επιτυχής σχηματισμός χυτοσιδήρου υψηλής καθαρότητας με 2% περιεκτικότητα σε άνθρακα για το δείγμα που παράχθηκε στην κοιλότητα με πηγή gyrotron. Στο προϊόν της κοιλότητας με πηγή magnetron εντοπίστηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X FeO σε μικρή περιεκτικότητα. Τα παραχθέντα δείγματα χυτοσιδήρου παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.20.



Σχήμα 3.20. (α) Δείγμα χυτοσιδήρου παραχθέν στη συχνότητα των 30 GHz και (β) δείγμα χυτοσιδήρου παραχθέν στη συχνότητα των 2.45 GHz [85].

Στην ενδιαφέρουσα εργασία των Stir et al. (2009) γίνεται προσπάθεια κινητικής μελέτης της αντίδρασης αναγωγής του μαγνητίτη [86]. Το δείγμα μαγνητίτη-άνθρακα τοποθετήθηκε στο σημείο μέγιστης έντασης του ηλεκτρικού πεδίου εντός μιας μονορυθμικής μικροκυματικής κοιλότητας. Η παρεχόμενη ισχύς διατηρείτο σταθερή στα 0.5 kW σε όλη τη διάρκεια της πειραματικής δοκιμής. Η πρόοδος και τα προϊόντα της αντίδρασης προσδιορίζονταν *in situ* με χρήση ενός TRXRD (time-resolved X-ray diffraction) οργάνου. Οι ερευνητές πρότειναν το κινητικό μοντέλο Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami ως το πλέον ενδεδειγμένο για την περιγραφή του ρυθμού μετατροπής του μαγνητίτη σε βουσίτιη και του βουσίτιη σε μεταλλικό σίδηρο. Οι πειραματικές μετρήσεις έδειξαν ότι οι ρυθμοί μετατροπής του F_3O_4 σε FeO και του FeO σε Fe συμπίπτουν με τη χαρακτηριστική σιγμοειδή μορφή του συγκριμένου μοντέλου (Σχήμα 3.21).



Σχήμα. 3.21. Ρυθμοί μετατροπής $F_3O_4 \rightarrow FeO$ και $FeO \rightarrow Fe$ [86].

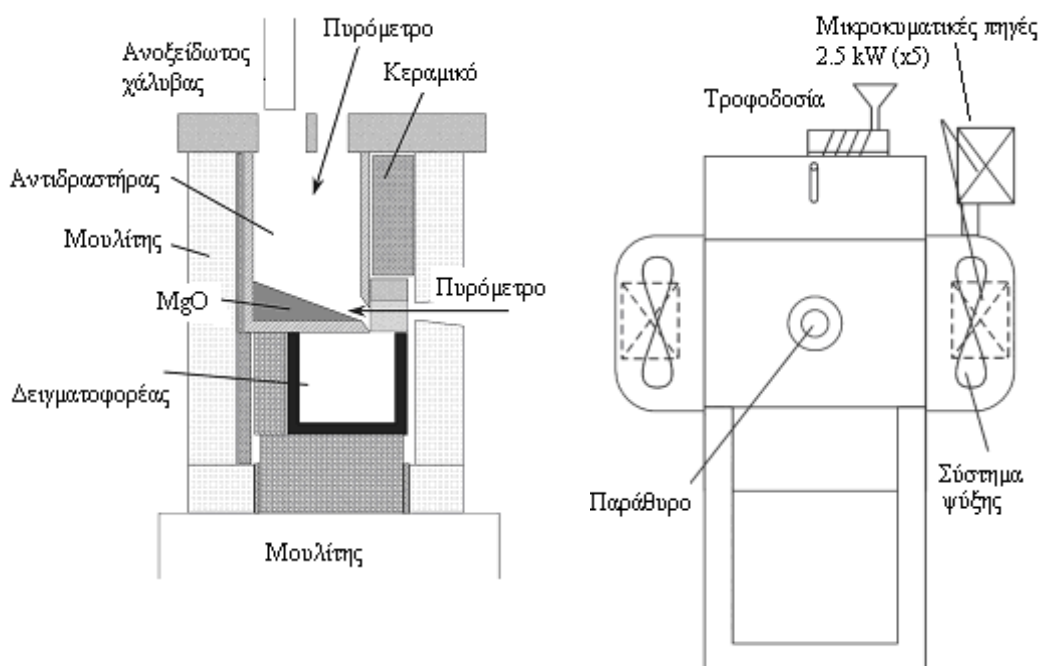
Σχήμα 3.22. (α) Απεικόνιση αναγωγής μαγνητίτη προς βουσίτιη όπως προτείνεται από τους Stir et al. και (β) ομογενής πυρηνοποίηση όπως περιγράφεται από το μοντέλο Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami [86,87].

Επίσης, η θερμοκρασία του δείγματος σταθεροποιείται μετά τα 120 s (η διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας είναι προϋπόθεση για την ισχύ του μοντέλου Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami). Παρά ταύτα, η σχηματική απεικόνιση της αναγωγής του μαγνητίτη, όπως περιγράφεται από τους ερευνητές (μέτωπο αντίδρασης από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό) έρχεται σε αντίθεση με τη μορφολογική εξέλιξη του μετασχηματισμού, όπως περιγράφεται από το μοντέλο

Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami [87], δηλαδή το σχηματισμό και την ανάπτυξη διάσπαρτων πυρήνων της νέας φάσης εντός της μάζας της αρχικής φάσης (Σχήμα 3.22).

Η κινητική μελέτη των αντιδράσεων αναγωγής με μικροκυματική ενέργεια παρουσιάζει τεχνικές δυσχέρειες, καθώς πρέπει να εξασφαλίζονται σταθερές συνθήκες (σταθερή θερμοκρασία και ποσό απορροφημένης ισχύος). Ο ρυθμός αναγωγής του μαγνητίτη στις ίδιες αλλά και σε διαφορετικές συνθήκες με εκείνες των Stir et al. θα άξιζε να μελετηθεί περαιτέρω, ώστε να εξακριβωθεί κατά πόσο τα αποτελέσματα παρουσιάζουν επαναληψιμότητα.

Η δυνατότητα συνεχούς παραγωγής χυτοσιδήρου με ανθρακοθερμική αναγωγή και τήξη μεταλλεύματος μαγνητίτη (Fe_3O_4) σε ειδικά σχεδιασμένο αντιδραστήρα για αυτό το σκοπό (Σχήμα 3.23) μελετήθηκε πρόσφατα από τους Hara et al. (2011) [88]. Ο αντιδραστήρας είναι συνεχούς λειτουργίας και στο σύστημα παρέχεται ισχύς 12.5 kW.



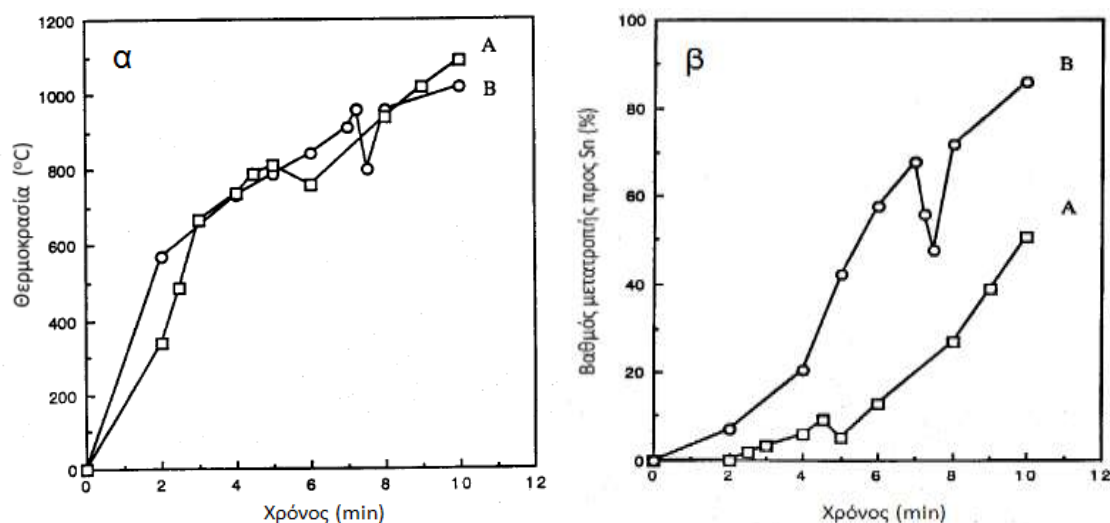
Σχήμα 3.23. (α) Αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας για την παραγωγή χυτοσιδήρου, (β) τομή αντιδραστήρα στην οποία φαίνεται η θέση της μικροκυματικής πηγής και ο τροφοδότης του μεταλλεύματος [88].

Η θερμοκρασία σε όλη τη διάρκεια της κατεργασίας που διαρκούσε 180 min διατηρήθηκε σταθερή μεταξύ 1300-1400 °C, ενώ η τροφοδοσία του μεταλλεύματος

στον αντιδραστήρα κυμαινόταν μεταξύ 50-200 g/min. Το αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε ήταν μίγμα ανθρακίτη, κωκ και γραφίτη. Η ρευστότητα του τήγματος και η συνεχής και απρόσκοπτη ροή του σε μήτρα από κεραμικό υλικό επιτεύχθηκε τοποθετώντας στη βάση του αντιδραστήρα μίγματος γραφίτη και MgO (Σχήμα 3.23). Ο γραφίτης ως εξαιρετικά επιδεκτικό στη μικροκυματική θέρμανση υλικό διατηρούσε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ το MgO προσέδιδε ευτηκτικότητα στο ρευστό. Τα δείγματα του παραγόμενου χυτοσίδηρου είχαν περιεκτικότητα σε άνθρακα μεταξύ 1.7 και 2.8%. Οι ερευνητές έκαναν τις ακόλουθες σημαντικές παρατηρήσεις που αφορούν τη λειτουργία και την κατασκευή του αντιδραστήρα: α) Η απόδοση του συστήματος, εκφρασμένη ως η απαιτούμενη ενθαλπία για πλήρη αναγωγή μιας μάζας μαγνητίτη σε ένα χρονικό διάστημα προς την παρεχόμενη από την πηγή ισχύ, είναι μόλις 1.1 %. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στο μικρό όγκο του δείγματος-δειγματοφορέα σε σχέση με τον όγκο του θαλάμου όπου συγκεντρώνεται η ακτινοβολία, καθώς και στην απορρόφηση μικροκυματικής ισχύος από τους κεραμικούς δειγματοφορείς σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1000 °C και από τα τοιχώματα του θαλάμου. β) Υπάρχουν τεχνικής φύσεως προβλήματα που αφορούν στη φθορά του συστήματος. Το ακροφυσίο αποβολής σιδήρου υφίσταται στένωση, καθώς ο σίδηρος ανακλά την ακτινοβολία, ψύχεται και στερεοποιείται κατά τη ροή του. Επίσης, το σημείο υποδοχής της τροφοδοσίας, κατασκευασμένο από SiO₂, Al₂O₃ ή μουλίτη, θερμαίνεται από την ακτινοβολία και υφίσταται φθορά εξαιτίας της αλληλεπίδρασής του με το FeO.

3.4.1.2. Ανθρακοθερμική αναγωγή οξειδίων και μεταλλευμάτων μη σιδηρούχων μετάλλων

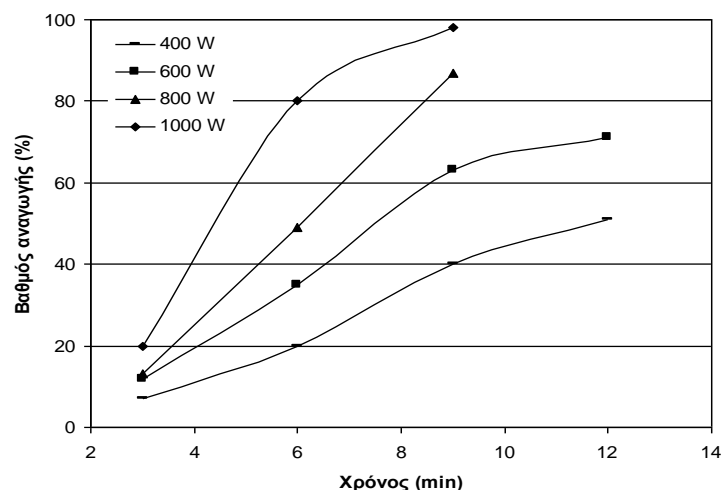
Η αναγωγή μεταλλεύματος κασσιτερίτη (SnO₂) με λιθάνθρακα μελετήθηκε από τους Yu et al. (1994). Το μέταλλευμα που χρησιμοποιήθηκε είχε περιεκτικότητα σε SnO₂ μεγαλύτερη από 95%. Η αναγωγή του πραγματοποιήθηκε σε έναν οικιακό φούρνο μικροκυμάτων ισχύος 700 W [89]. Η κοκκομετρία του SnO₂ και του λιθάνθρακα ήταν -125 μm, ενώ η κατά βάρος αναλογία SnO₂/C ήταν 0.84. Στις πειραματικές δοκιμές εξετάστηκε η θερμική συμπεριφορά και η αναγωγή ενός μίγματος SnO₂/λιθάνθρακα σε μορφή σκόνης και ενός συμπιεσμένου μίγματος με άσκηση πίεσης 0.4 MPa.



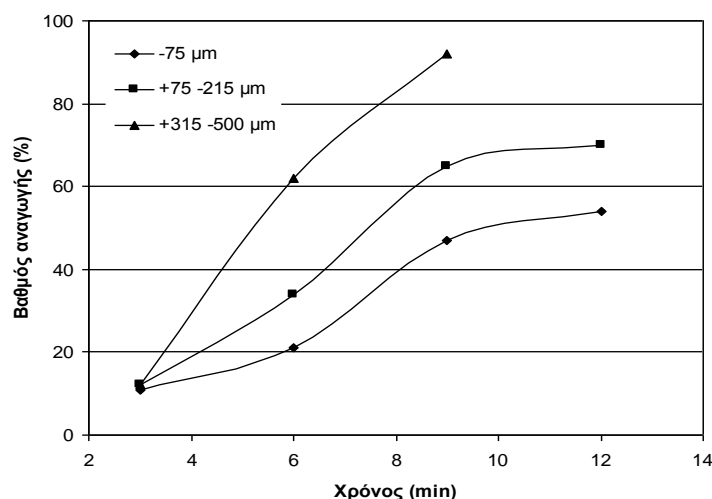
Σχήμα 3.24 (α) Ρυθμοί θέρμανσης μη συμπιεσμένου (A) και συμπιεσμένου μίγματος SnO_2 -λιθάνθρακα ($w/w \text{SnO}_2/\text{C}=0.84$) και(β) Βαθμός αναγωγής SnO_2 για μη συμπιεσμένο (A) και συμπιεσμένο (B) μίγμα SnO_2 -λιθάνθρακα [89].

Οι πειραματικές δοκιμές έδειξαν ότι το μίγμα SnO_2 -λιθάνθρακα εμφανίζει υψηλό ρυθμό θέρμανσης, ενώ η μέγιστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται είναι $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ύστερα από 10 min θέρμανσης (Σχήμα 3.24α). Διαπιστώθηκε ότι δεν υπάρχει ουσιώδης διαφοροποίηση στη θερμική συμπεριφορά των δυο δειγμάτων (συμπιεσμένο και ασυμπιεστο). Αντίθετα, εμφανής είναι η διαφοροποίηση στο βαθμό αναγωγής μεταξύ του ασυμπιεστού και συμπιεσμένου δείγματος. Οι συγγραφείς απέδωσαν την αξιοσημείωτη αύξηση του βαθμού αναγωγής στο συμπιεσμένο δείγμα στην αύξηση της επιφάνειας επαφής μεταξύ του SnO_2 και του άνθρακα.

Οι Saidi και Azari (2005) μελέτησαν την επίδραση που έχουν διάφορες πειραματικές παράμετροι στην ανθρακοθερμική αναγωγή οξειδίου του ψευδαργύρου [81]. Οι παράμετροι που μελέτησαν περιελάμβαναν την ισχύ της μικροκυματικής ακτινοβολίας και τη κοκκομετρία του ZnO . Η συσκευή που χρησιμοποίησαν ήταν ένας τροποποιημένος οικιακός φούρνος μέγιστης ισχύος 1 kW. Τα συμπυκνώματα ZnO -κωκ συμπιέστηκαν σε μορφή δισκίου διαμέτρου 12 mm με άσκηση πίεσης 14 Mpa.



Σχήμα. 3.25. Βαθμός αναγωγής του ZnO συναρτήσει της μικροκυματικής ισχύος [81].

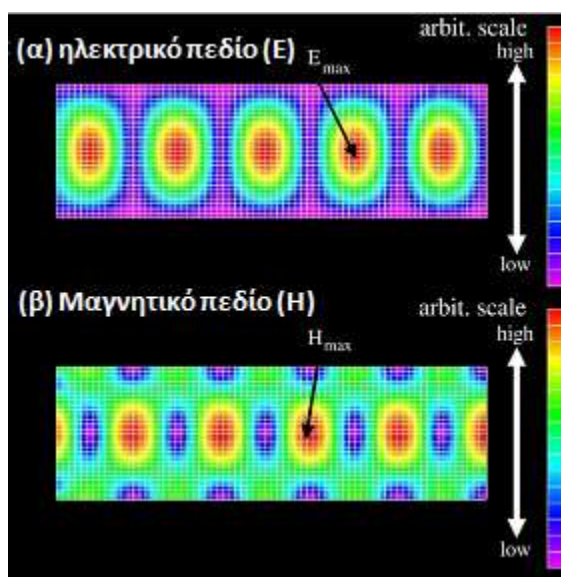


Σχήμα 3.26. Βαθμός αναγωγής του ZnO συναρτήσει της κοκκομετρίας του οξειδίου[81].

Η μελέτη έδειξε τη σημαντική αύξηση του βαθμού αναγωγής αυξανόμενης της ισχύος και αυξανόμενου του μεγέθους των σωματιδίων του οξειδίου (Σχήματα 3.25 και 3.26). Οι συγγραφείς απέδωσαν, δίχως περαιτέρω πειραματική διερεύνηση, τον αυξημένο βαθμό αναγωγής του χονδρομερούς κλάσματος στη μεγαλύτερη απορρόφηση μικροκυματικής ισχύος. Υποστηρίχθηκε η άποψη ότι στα μεγαλύτερα σωματίδια εισάγεται ηλεκτρικό πεδίο μεγαλύτερης έντασης. Ο μέγιστος βαθμός αναγωγής προσεγγίζει το 100% στην ισχύ των 1000 W, παράλληλα όμως πρέπει να σημειωθεί η μικρή μάζα των συμπυκνωμάτων.

Οι Yoshikawa et al. (2006) εξέτασαν την αναγωγή οξειδίου του νικελίου NiO εντός ορθογωνικού κυματοδηγού στο ένα άκρο του οποίου είχε προσαρμοστεί μια μαγνητρόνη [90]. Το δείγμα του NiO-γραφίτη τοποθετήθηκε σε σημεία μέγιστης

έντασης του ηλεκτρικού πεδίου και σε σημεία μέγιστης έντασης του μαγνητικού πεδίου (Σχήμα 3.27).



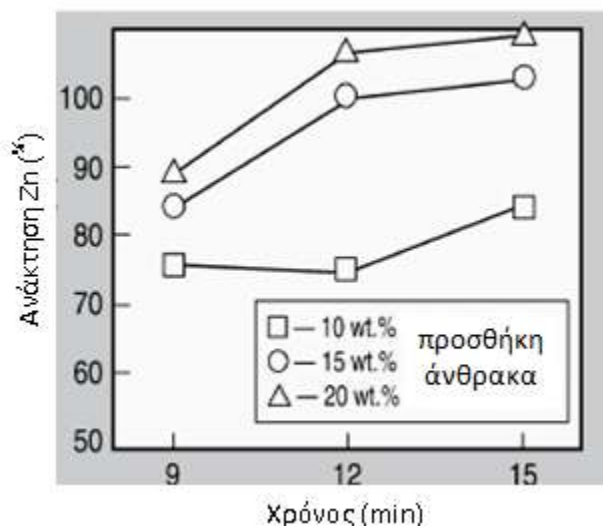
Σχήμα 3.27. Η ένταση του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου στον ορθογώνιο κυματοδηγό εντός του οποίου τοποθετήθηκε μίγμα NiO-άνθρακα [90].

Παρατηρήθηκε ότι η βέλτιστη θέρμανση, και ταυτόχρονα ο υψηλότερος βαθμός αναγωγής (έως 100%), λαμβάνουν χώρα όταν το δείγμα τοποθετείται στο σημείο μέγιστης έντασης του μαγνητικού πεδίου. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι το ποσοστό μετατροπής της μικροκυματικής ισχύος σε θερμική εξαρτάται, πέραν των διηλεκτρικών ιδιοτήτων (ϵ' και ϵ''), και από τις μαγνητικές ιδιότητες (μ' , μ'') του NiO, του γραφίτη και του παραγόμενου Ni. Από τη μελέτη καθίσταται σαφές ότι οι μαγνητικές ιδιότητες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όταν εξετάζεται η θερμική συμπεριφορά ενός σιδηρομαγνητικού υλικού.

3.4.2. Ανθρακοθερμική αναγωγή μεταλλευμάτων και μεταλλουργικών καταλοίπων

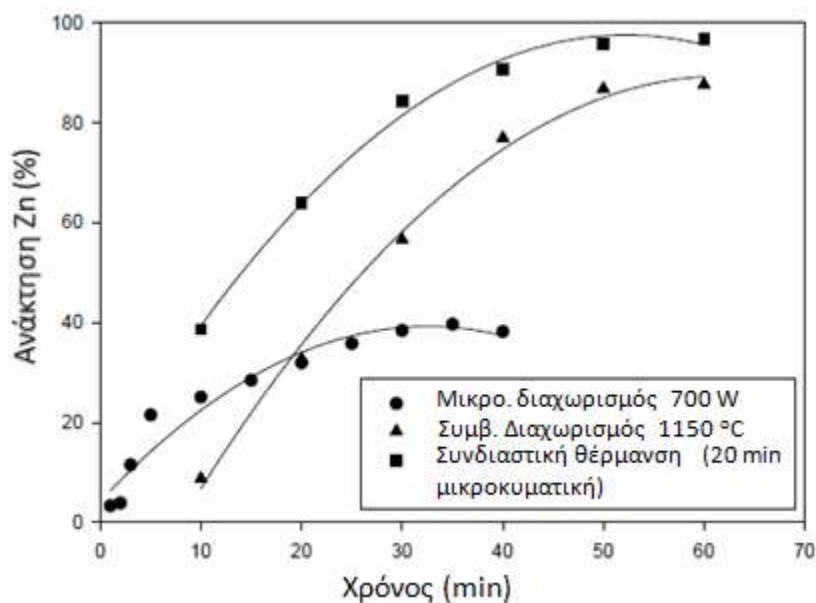
Οι Ghoreshy και Pickles (1995) επιχείρησαν την ανθρακοθερμική αναγωγή μεταλλουργικής σκόνης που αποβάλλεται από κάμινο ηλεκτρικού τόξου κατά την τήξη scrap αυτοκινήτων [91]. Η σκόνη αυτή περιέχει κυρίως οξείδια του σιδήρου, του ψευδαργύρου και του μολύβδου. Η διάταξη που χρησιμοποίησαν ήταν ένας τροποποιημένος οικιακός φούρνος μέγιστης αποδιδόμενης ισχύος 1100 W. Διαπίστωσαν ότι η μεταλλουργική σκόνη θερμαίνεται εύκολα πάνω από τους 900 °C και επιτυγχάνεται σε μεγάλο βαθμό διαχωρισμός των μετάλλων σε τρεις διακριτές

οριζόντιες ζώνες: η κατώτερη αποτελείται από μεταλλικό σίδηρο, η μέση από οξείδιο του μολύβδου και η ανώτερη από μίγμα μεταλλικού ψευδαργύρου και οξειδίου του ψευδαργύρου. Οι συγγραφείς υπολόγισαν ότι επιτυγχάνεται πλήρης ανάκτηση του ψευδαργύρου εντός 15 min θέρμανσης όταν χρησιμοποιείται ως αναγωγικό μέσο πετρελαϊκό κωκ σε περιεκτικότητα 20% επί της μάζας του μίγματος μεταλλουργικής σκόνης-κωκ (Σχήμα 3.28).



Σχήμα 3.28. Βαθμός ανάκτησης ψευδαργύρου από μεταλλουργικό κατάλοιπο [91].

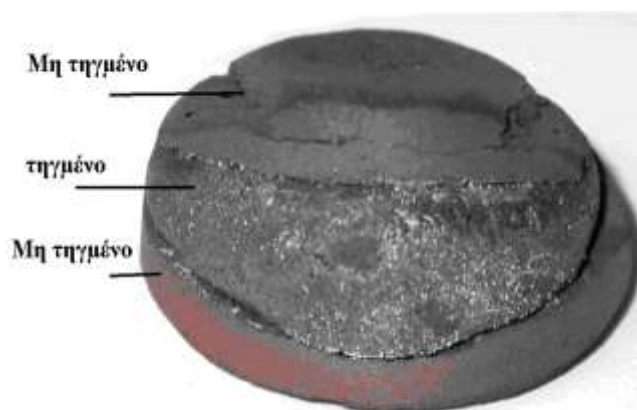
Οι Ma και Pickles (2003, 2005) διερεύνησαν τη δυνατότητα ανάκτησης νικελίου από νικελιούχο λατερίτη με την τεχνική του «διαχωρισμού» (segregation process) [71,92]. Η παρεχόμενη ισχύς στις πειραματικές δοκιμές ήταν 700 W. Σύμφωνα με τη μέθοδο, η οποία δεν εφαρμόζεται σε βιομηχανικό επίπεδο, ο λατερίτης αναμιγνύεται με λεπτομερές κωκ και χλωριούχο ασβέστιο και θερμαίνεται σε θερμοκρασίες περί τους 1000 °C. Το οξείδιο του νικελίου μεταπίπτει σε χλωριούχο νικέλιο και κατόπιν ανάγεται από τους κόκκους άνθρακα πάνω στους οποίους αποτίθεται. Μέσω επιπλεύσεως ή μαγνητικού διαχωρισμού οι κόκκοι άνθρακα διαχωρίζονται και προκύπτει ένα συμπύκνωμα περιεκτικότητας 20-30% σε νικέλιο [93].



Σχήμα 3.29. Ανάκτηση νικελίου με τη μέθοδο του «διαχωρισμού», ● Μικροκυματική θέρμανση, ▲ Συμβατική θέρμανση στους 1150 °C, ■ Συνδυασμός μικροκυματικής και συμβατικής θέρμανσης [71].

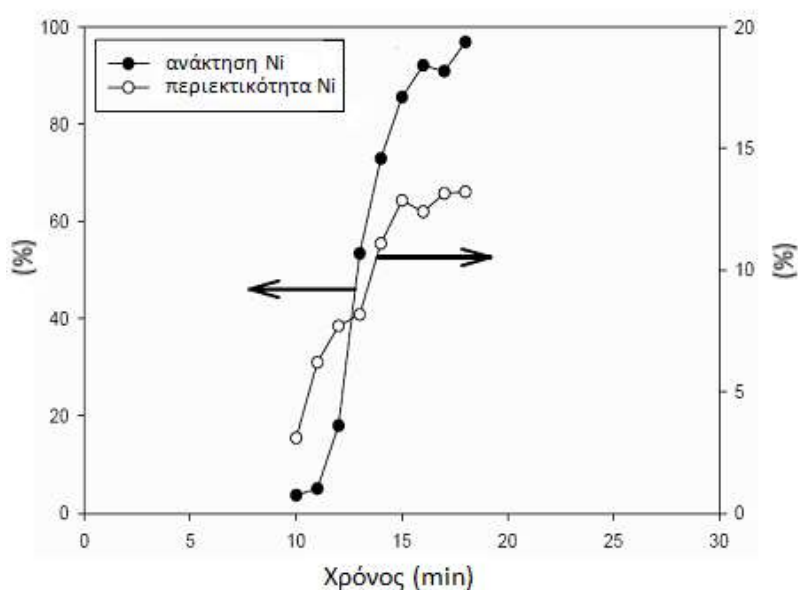
Η μελέτη των Ma και Pickles έδειξε ότι η μικροκυματική θέρμανση του μίγματος αντί της συμβατικής έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του βαθμού ανάκτησης του νικελίου εξαιτίας της ανομοιογενούς θέρμανσης (Σχήμα 3.29). Ωστόσο, η συνδυαστική θέρμανση (μικροκυματική-συμβατική) παρουσιάζει τα βέλτιστα αποτελέσματα. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τα μικροκύματα θερμαίνουν επιλεκτικά τους κόκκους του άνθρακα πάνω στους οποίους γίνεται η αναγωγή και η απόθεση των σωματιδίων νικελίου, ενώ ο συμβατικός μηχανισμός θέρμανσης προσφέρει θερμοκρασιακή ομοιομορφία σε όλη τη μάζα του μίγματος.

Ο Pickles (2005) εξέτασε την ανάκτηση νικελίου μέσω της αναγωγικής τήξης νικελιούχου λατερίτη ακολουθούμενης από το μαγνητικό διαχωρισμό του ανηγμένου τήγματος [94]. Στις πειραματικές του δοκιμές εφάρμοσε μικροκυματική ισχύ έως 2 kW, ενώ η αναγωγική τήξη έγινε σε δείγματα λατερίτη σχετικά πλούσια σε νικέλιο (2.44 % w/w) μάζας 10 g. Ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε κωκ. Η θέρμανση του μίγματος λατερίτη-κωκ ήταν ανομοιογενής και όπως φαίνεται στη φωτογραφία του Σχήματος 3.30, μακροσκοπικά διακρίνονται δυο φάσεις: μια με μεταλλική όψη (FeNi) και μια δεύτερη η οποία δεν έχει υποστεί τήξη.



Σχήμα 3.30. Ανηγμένο δείγμα νικελιούχου λατερίτη (600 W, 12 min) [94].

Τα ανηγμένα δείγματα λατερίτη λειοτριβήθηκαν σε κοκκομετρία των – 200 Mesh και στη συνέχεια με μαγνητικό διαχωρισμό παραλήφθηκε ένα συμπύκνωμα με περιεκτικότητα 19% σε νικέλιο. Υπολογίστηκε ότι η ανάκτηση του νικελίου είναι πλήρης όταν ο χρόνος της μικροκυματικής αναγωγικής τήξης είναι μεγαλύτερος ή ίσος με 17 min (Σχήμα 3.31).

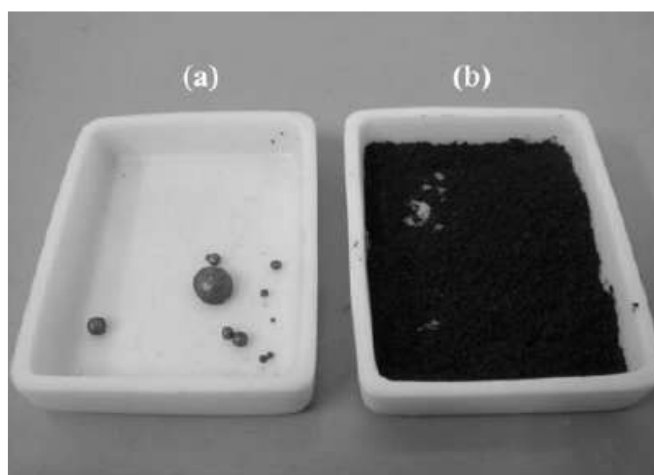


Σχήμα 3.31. Ανάκτηση νικελίου ύστερα από τις διεργασίες της αναγωγικής τήξης και του μαγνητικού διαχωρισμού (●) και περιεκτικότητα νικελίου στο ανηγμένο τήγμα (○) [94].

Οι Ishizaki et al. (2006, 2007) σε δυο εργασίες μελέτησαν την αναγωγή μεταλλεύματος μαγνητίτη σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο γαιάνθρακα [95,96]. Η διάταξη στην οποία έγιναν τα πειράματα

ήταν μια πενταγωνικού σχήματος μικροκυματική κοιλότητα πολλαπλών ρυθμών διάδοσης. Το δείγμα ήταν σε μορφή σφαιριδίων (pellets) μονωμένο από περίβλημα SiC. Η αναγωγική τήξη και ο σχηματισμός χυτοσιδήρου ολοκληρώθηκε σε 14 min στην ισχύ των 2 kW. Ο τρόπος με τον οποίο επιλέχτηκε να γίνει η μικροκυματική θέρμανση δεν παρέχει χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά την επίδραση των μικροκυμάτων στο μέταλλευμα του μαγνητίτη. Η θερμική συμπεριφορά του μίγματος μαγνητίτη-γαιάνθρακα και η εξέλιξη του βαθμού αναγωγής ελέγχεται απόλυτα από την απορρόφηση μικροκυματικής ισχύος από το SiC. Το μίγμα ουσιαστικά θερμαίνεται με συμβατικό τρόπο μέσω του μηχανισμού της συναγωγής με ροή θερμότητας μέσα από το καρβίδιο του πυριτίου.

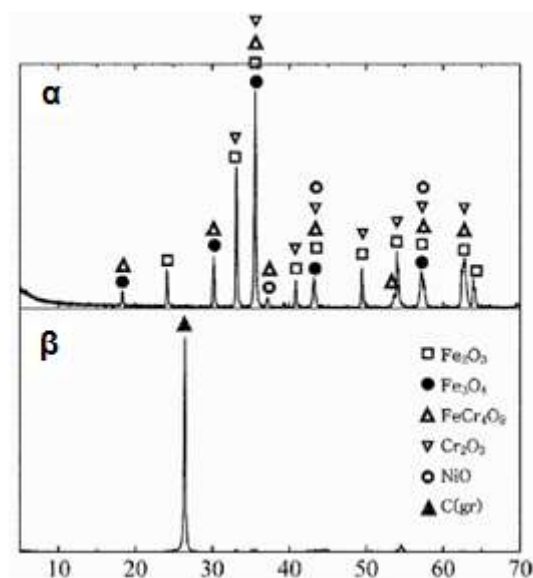
Οι Chao και Lee (2008) εξέτασαν την ανάκτηση μεταλλικών αξιών από μεταλλουργική σκόνη – κατάλοιπο της βιομηχανίας χάλυβα [97]. Το δείγμα που χρησιμοποίησαν είχε 59.14% περιεκτικότητα σε σίδηρο (υπό τη μορφή αιματίτη, μαγνητίτη και χρωμίτη), 11.21% σε χρώμιο (χρωμίτης και Cr₂O₃) και 4.49% σε νικέλιο (NiO). Η μεταλλουργική σκόνη αναμίχθηκε με λεπτομερή γραφίτη σε αναλογία 1: 0.5 κατά βάρος και το μίγμα θερμάνθηκε στα 1.2 kW.



Σχήμα 3.32. Παραχθέν μεταλλικό κράμα (a) και υπόλειμμα γραφίτη (b) [97].

Η θερμοκρασία της μεταλλουργικής σκόνης προσεγγίζει τους 1100 °C στα 8 min μικροκυματικής θέρμανσης οπότε και σταθεροποιείται. Ύστερα από 15 min θέρμανσης παρατηρείται σφαιροποίηση της μεταλλουργικής σκόνης και ο σχηματισμός ευμεγεθών μεταλλικών σφαιριδίων διαμέτρου 5 mm (Σχήμα 3.32). Η ορυκτολογική ανάλυση της εναπομείνουσας μη σφαιροποιημένης σκόνης έδειξε την παρουσία μόνο του άνθρακα που βρισκόταν σε περίσσεια. Οι συγγραφείς δεν

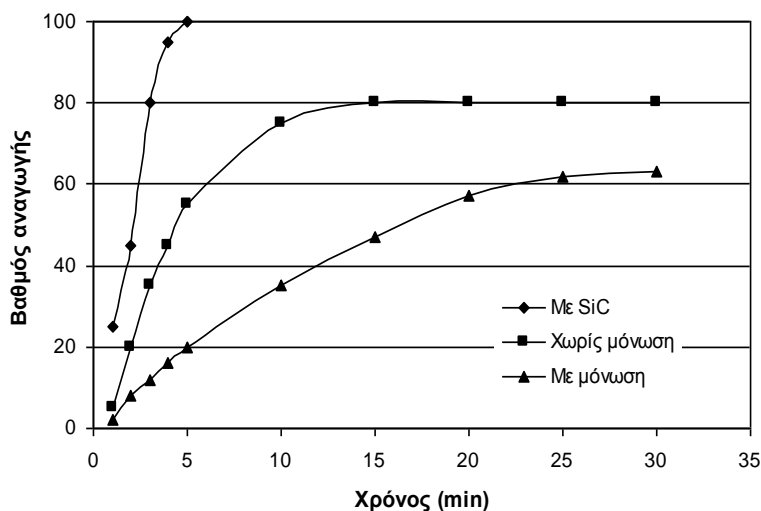
παρέθεσαν περαιτέρω στοιχεία σχετικά με χημική σύσταση των σφαιριδίων και το βαθμό αναγωγής των οξειδίων των μετάλλων της σκόνης.



Σχήμα 3.33. Ακτινοδιάγραμμα μεταλλουργικής σκόνης (α) πριν και (β) μετά την αναγωγή [97].

Στην εργασία των Castro et al. (2012), μελετήθηκε η επίδραση της θερμικής μόνωσης στο βαθμό αναγωγής μεταλλεύματος αιματίτη με περιεκτικότητα 67.65% σε σίδηρο [98]. Το μέταλλευμα αναμίχθηκε με άνθρακα και κατασκευάστηκαν σφαιρίδια (pellets) διαμέτρου 15 mm. Μεμονωμένα σφαιρίδια τοποθετήθηκαν για θέρμανση υπό τρεις διαφορετικές συνθήκες: (α) δίχως κάλυψη επάνω σε ένα κεραμικό υπόβαθρο που αποτελείται από υλικό με μικρή φανταστική επιτρεπτότητα (δεν δίνονται περισσότερες πληροφορίες για το είδος του υλικού), (β) εντός κελύφους από κεραμικό υλικό μικρής φανταστικής επιτρεπτότητας και (γ) εντός κελύφους από SiC. Τα δείγματα θερμαίνονταν εντός ενός ορθογώνιου κυματοδηγού. Τρεις βαθμίδες ισχύος επιλέχτηκαν: 500, 1000 και 1500 W.

Ο βαθμός αναγωγής του μεταλλεύματος υπολογίστηκε και στις τρεις περιπτώσεις. Διαπιστώθηκε ότι το καλυμμένο με SiC δείγμα αιματίτη παρουσιάζει πλήρη αναγωγή ύστερα από μόλις 5 min μικροκυματικής θέρμανσης. Το καλυμμένο δείγμα με κεραμικό υλικό μικρής φανταστικής επιτρεπτότητας εμφανίζει το μικρότερο βαθμό αναγωγής (Σχήμα 3.34).



Σχήμα 3.34. Βαθμός αναγωγής μεταλλεύματος αιματίτη στην ισχύ των 1500 W [98].

Οι συγγραφείς δεν έδωσαν καμία ερμηνεία για τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών. Το δείγμα με την κεραμική μόνωση από υλικό μικρής επιτρεπτότητας εμφανίζει το μικρότερο βαθμό αναγωγής πιθανώς εξαιτίας της έλλειψης της απαιτούμενης ποσότητας οξυγόνου για την (έστω ατελή) καύση του άνθρακα και το σχηματισμό CO. Η αναγωγή του αιματίτη είναι ταχύτερη και πλήρης εντός του εξαιρετικά επιδεκτικού στη μικροκυματική απορρόφηση SiC, επειδή ίσως εκεί ευνοείται η αντίδραση μεταξύ στερεών αντιδρώντων ($\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}$). Η χρήση του SiC καθίσταται συχνά προβληματική καθώς έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία θερμικής διαφυγής. Ταυτόχρονα, υπάρχει έντονη ροή θερμότητας μέσω συναγωγής από το δείγμα στο περιβάλλον του, με αποτέλεσμα τη φθορά εξαρτημάτων της μικροκυματικής κοιλότητας (πχ. μαγνητρόνη).

3.5. Μέτρηση θερμοκρασίας σε μικροκυματικό περιβάλλον

Για την καταγραφή της θερμοκρασίας ενός θερμαινόμενου σε υψηλές θερμοκρασίες δείγματος εντός μιας μικροκυματικής κοιλότητας χρησιμοποιούνται κυρίως δυο είδη τεχνικών: (α) Η μέτρηση με θερμοστοιχεία και (β) Οπτική μέτρηση [4].

Η πρώτη τεχνική, παρά το μικρό της συστηματικό σφάλμα, παρουσιάζει τις περισσότερες αδυναμίες και η χρήση της στις περισσότερες περιπτώσεις καθίσταται αδύνατη. Τα R, S και B τύπου θερμοστοιχεία Pt/Rh, τα K τύπου chromel/alumel και τέλος τα N τύπου Nicrosil/Nicil είναι κατάλληλα για τη μέτρηση υψηλών

θερμοκρασιών ωστόσο αποτελούνται από αγωγή υλικά και η εισαγωγή τους σε μια μικροκυματική κοιλότητα έχει ως αποτέλεσμα τη διαταραχή του ηλεκτρικού πεδίου [4]. Πιο συγκεκριμένα, η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου μεγιστοποιείται στο άκρο του θερμοστοιχείου ενεργοποιώντας το φαινόμενο της θερμικής διαφυγής (runaway effect) στο δείγμα. Επιπρόσθετα, η επαφή μεταξύ θερμοστοιχείου και δείγματος παρουσιάζει δυσκολία όταν λαμβάνει χώρα αλλαγή φάσης στο δείγμα, όπως συμβαίνει σε μια πυρομεταλλουργική διεργασία.

Από την άλλη πλευρά, παρότι η οπτική μέτρηση (οπτικό πυρόμετρο, οπτική ίνα και θερμοκάμερα) ενδείκνυται στην περίπτωση του μικροκυματικού περιβάλλοντος, δυο ζητήματα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη [4]:

- Το σφάλμα της μέτρησης εξαρτάται ισχυρά από την εκπεμπτικότητα ε (emissivity) του δείγματος και μια σωστά επιλεγόμενη τιμή του μεγέθους αυτού (κάνοντας την παραδοχή ότι δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της διεργασίας) είναι απαραίτητη. Να σημειωθεί ότι έως τη θερμοκρασία των 1300 °C, η εκπεμπτικότητα δεν μεταβάλλεται σημαντικά αυξανόμενης της θερμοκρασίας (μεταβολή ~ 5%).
- Η μέτρηση αφορά τη θερμοκρασία στην εξωτερική επιφάνεια του δείγματος, η οποία συνήθως διαφέρει αισθητά σε σχέση με το εσωτερικό, καθώς στη μικροκυματική θέρμανση η θερμοκρασιακή βάρθρωση είναι έντονη εξαιτίας του βάθους επηρεασμού και των απωλειών στην επιφανειαλόγω ακτινοβολίας.

Με γνώμονα τα παραπάνω χαρακτηριστικά των δυο τεχνικών, ως αποτελεσματικότερη μέθοδος εξακρίβωσης της θερμοκρασίας προτείνεται η εφαρμογή της οπτικής μέτρησης για την εξωτερική επιφάνεια του δείγματος σε συνδυασμό με την αριθμητική προσομοίωση για το εσωτερικό του [4]. Η αριθμητική προσομοίωση βασίζεται στην επίλυση των εξισώσεων του Maxwell για ένα κλειστό μικροκυματικό σύστημα. Οι τεχνικές προσομοίωσης που χρησιμοποιούνται είναι: των πεπερασμένων στοιχείων στον άξονα του χρόνου (FE-TD), των πεπερασμένων διαφορών στον άξονα του χρόνου (FD-DT) και των πεπερασμένων όγκων στον άξονα του χρόνου (FV-TD). Τα πιο σύγχρονα λογισμικά εργαλεία που εξειδικεύονται στη μελέτη μικροκυματικών συστημάτων είναι το COMSOL και το CST Microwave studio [99,100].

3.6. Συστήματα μικροκυματικής θέρμανσης

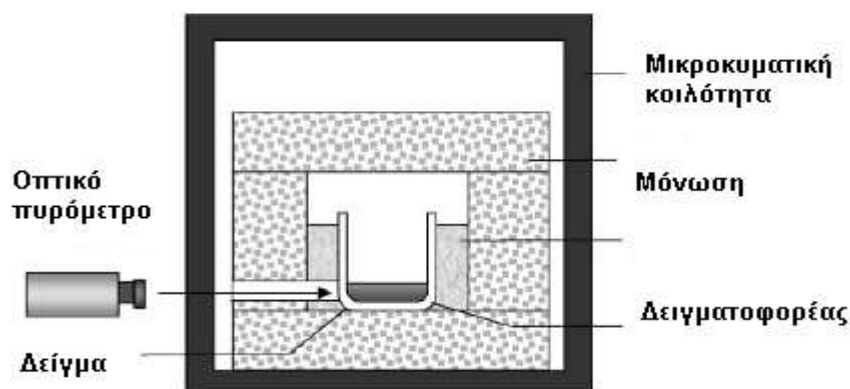
Τα συστήματα μικροκυματικής θέρμανσης αποτελούνται από τρία κύρια μέρη: την πηγή εκπομπής ακτινοβολίας (συνήθως μαγνητρόνη), το κυματοδηγό στον οποίο γίνεται η όδευση της ακτινοβολίας και τη μικροκυματική κοιλότητα, εντός της οποίας είναι τοποθετημένος ο δειγματοφορέας-αντιδραστήρας. Οι επιτρεπόμενες από την ομοσπονδιακή επιτροπή τηλεπικοινωνιών (FCC) συχνότητες για μικροκυματική θέρμανση με σκοπό την οικιακή, βιομηχανική, ιατρική και ερευνητική χρήση είναι τα 0.915 και 2.45 GHz.

Οι διατάξεις μικροκυματικής θέρμανσης εργαστηριακής κλίμακας που χρησιμοποιούνται στη μελέτη πυρομεταλλουργικών διεργασιών διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες.

3.6.1. Τροποποιημένος οικιακός φούρνος

Οι τροποποιημένοι οικιακοί φούρνοι έχουν χρησιμοποιηθεί σε μια μεγάλη σειρά πειραματικών δοκιμών, καθώς αποτελούν εύχρηστες και ταυτόχρονα χαμηλού κόστους διατάξεις. Η θέρμανση εντός της μικροκυματικής κοιλότητας πολλαπλών ρυθμών διάδοσης βασίζεται στη δημιουργία στάσιμων κυμάτων εξαιτίας της ανάκλασης της ακτινοβολίας στα τοιχώματα της κοιλότητας. Οι μέγιστες εντάσεις του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου διαχωρίζονται στο χώρο. Η αποτελεσματικότερη θέρμανση των μη σιδηρομαγνητικών υλικών γίνεται στο σημείο μεγιστοποίησης της ηλεκτρικού πεδίου. Η εύρεση του σημείου μέγιστης E γίνεται θερμαίνοντας νερό (εντός μιας πλατφόρμας από μικρής επιτρεπότητας υλικό, πχ. από Teflon) σε διάφορα σημεία του άξονα z της κοιλότητας.

Το δείγμα τοποθετείται επάνω σε ένα υπόβαθρο από κεραμικό υλικό μικρής επιτρεπότητας. Όταν αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες είναι απαραίτητη η μόνωση του δείγματος για τον περιορισμό της θερμικής ροής με συναγωγή προς το περιβάλλον ώστε να αποφεύγεται η υπερθέρμανση της μαγνητρόνης και των ηλεκτρικών κυκλωμάτων. Η μέτρηση της θερμοκρασίας του δείγματος γίνεται συνήθως με οπτικό πυρόμετρο μέσω μιας οπής που ανοίγεται σε ένα σημείο των τοιχωμάτων του φούρνου (Σχήμα 3.35). Ο έλεγχος της μικροκυματικής ισχύος είναι δυνατός με τη σύνδεση της μαγνητρόνης με έναν εξωτερικό ρυθμιστή ισχύος (controller).

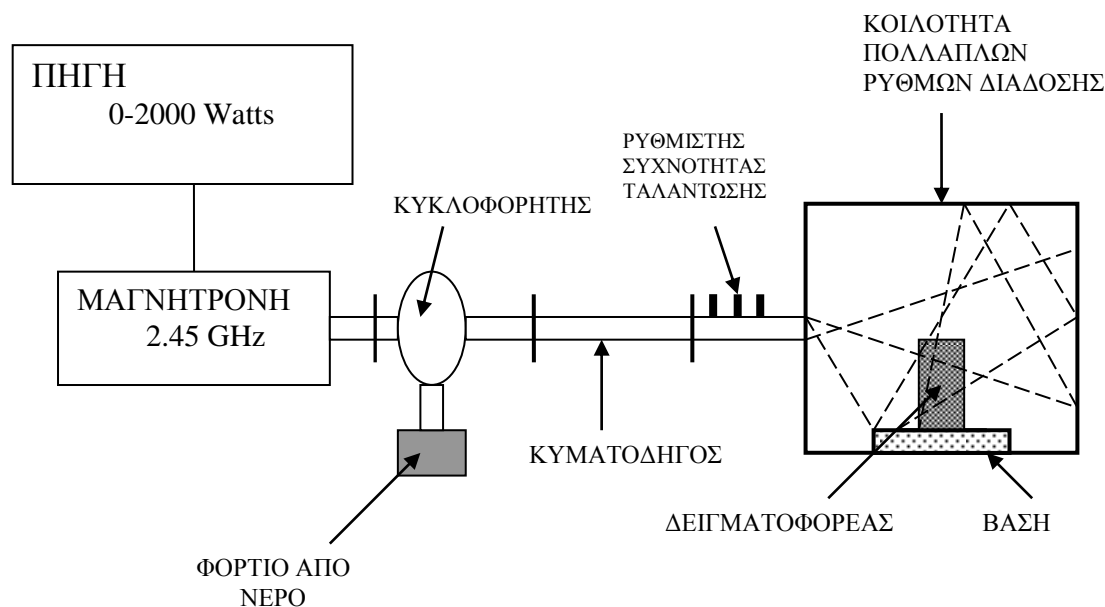


Σχήμα 3.35. Τροποποιημένος οικιακός φούρνος που χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή MgO [101].

3.6.2. Κυματοδότηση μικροκυματικής ακτινοβολίας σε κοιλότητα

Η διάταξη αποτελείται από μια μαγνητρόνη ρυθμιζόμενης ισχύος τοποθετημένη στο άκρο ενός ορθογώνιου κυματοδηγού κατασκευασμένου από αλουμίνιο. Το άλλο άκρο του κυματοδηγού συνδέεται με ένα θάλαμο με διαστάσεις πλευράς της τάξης μερικών των εκατοστών κατασκευασμένο από χαλύβδινα τοιχώματα. Ένας ρυθμιστής συχνότητας ταλάντωσης (tuner) στον κυματοδηγό χρησιμοποιείται με σκοπό την ελαχιστοποίηση της ανακλώμενης ακτινοβολίας (Σχήμα 3.37). Η εναπομείνουσα ανακλώμενη ακτινοβολία απορροφάται από ένα φορτίο νερού πριν φτάσει στην πηγή. Η βάση του δειγματοφορέα έχει τη δυνατότητα μετακίνησης στο επίπεδο xy, ώστε το δείγμα να τοποθετείται στο σημείο μέγιστης έντασης του ηλεκτρικού πεδίου.

Η παραπάνω διάταξη εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τον τροποποιημένο οικιακό φούρνο, όπως: υψηλότερη απόδοση ισχύος στο δείγμα, μεγαλύτερη ομοιογένεια του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου στην κοιλότητα και προστασία της πηγής και του ηλεκτρικού συστήματος από την ανακλώμενη ακτινοβολία.

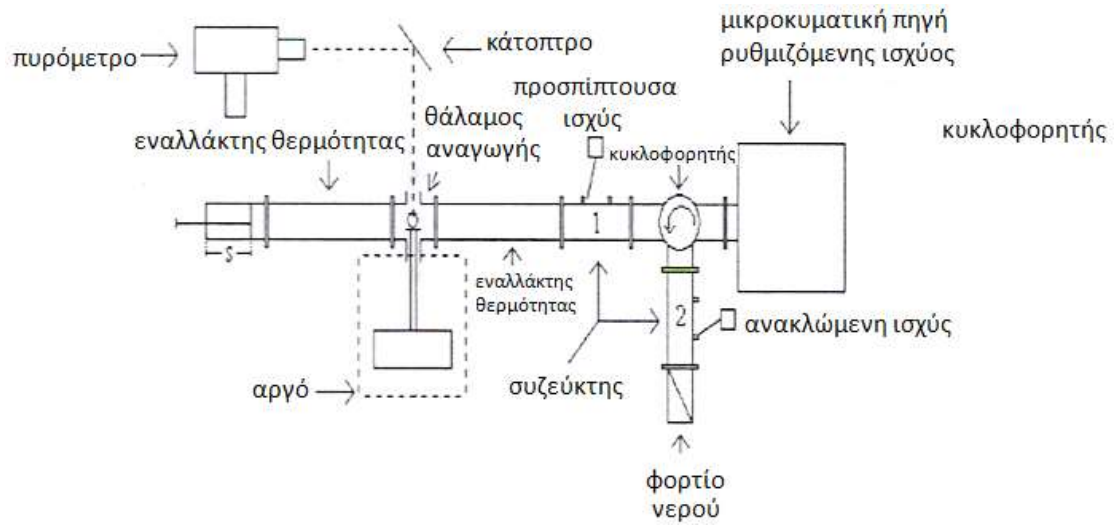


Σχήμα 3.36. Η μικροκυματική διάταξη των Pickles et al. στις πειραματικές τους δοκιμές [64].

3.6.3. Θέρμανση εντός κυματοδηγού

Η θέρμανση σε ηλεκτρομαγνητικό πεδίο με ένα ρυθμό διάδοσης έχει επιχειρηθεί με επιτυχία σε μια σειρά ανθρακοθερμικών και υδρομεταλλουργικών αντιδράσεων. Η εφαρμογή αυτή επιτρέπει τη ρύθμιση των εντάσεων του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου σε κάθε σημείο εντός του κυματοδηγού. Ακριβέστερα συμπεράσματα εξάγονται όσον αφορά την επίδραση των δυο πεδίων σε κάθε υλικό.

Οι Jermolovicius et al. (2009) περιγράφουν μια εξελιγμένη διάταξη ενός αντιδραστήρα ενός ρυθμού διάδοσης (ουσιαστικά ενός κυματοδηγού), με τον οποίο είναι δυνατή η *in situ* μέτρηση μιας σειράς παραμέτρων κατά τη διάρκεια μιας ανθρακοθερμικής αντίδρασης, όπως: της απώλειας βάρους του δείγματος, της έντασης της προσπίπτουσας και ανακλώμενης ακτινοβολίας, της θερμοκρασίας του δείγματος, του λόγου της έντασης ηλεκτρικού/μαγνητικού πεδίου στην περιοχή του δείγματος και της ποσότητας των θερμικών απωλειών (Σχήμα 3.37) [102].



Σχήμα 3.37. Κυματοδηγός-αντιδραστήρας με δυνατότητα ελέγχου διάφορων πειραματικών παραμέτρων [102].

Κεφάλαιο 4^ο. Περιγραφή πειραματικών διατάξεων

4.1. Μικροκυματικός φούρνος

Οι πειραματικές δοκιμές της παρούσας διατριβής έγιναν σε ένα μικροκυματικό φούρνο Ceralink ThermWave 1.3 (<http://www.ceralink.com/products/thermwave-1-3.htm>), ο οποίος αποτελεί έναν τροποποιημένο φούρνο Panasonic. Τα χαρακτηριστικά του παρατίθενται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1. Τεχνικά χαρακτηριστικά του μικροκυματικού φούρνου

Χαρακτηριστικά φούρνου	
Εξωτερικές διαστάσεις (εσωτερικές διαστάσεις) σε cm	59.85-45.30-35.20 (45.30-42.84-25.83)
Συχνότητα λειτουργίας	2.45 GHz
Θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας	25-1600 °C
Αποδιδόμενη ισχύς	1.25 kW, 18 A
Ψύξη	Υδρόψυκτο
Ρυθμιστής ισχύος (controller)	Omega iSeries™
Τύπος θερμοστοιχείου	Pt και Pt-Rh (μέγιστη θερμοκρασία 1750 °C)



Σχήμα 4.1. Ο φούρνος Ceralink ThermWave 1.3 στην αρχική του μορφή.

Κατά τη διάρκεια των πρώτων πειραματικών δοκιμών διαπιστώθηκε ότι η μέτρηση της θερμοκρασίας του δείγματος με τη χρήση του θερμοστοιχείου εμφάνιζε σημαντικό σφάλμα, της τάξεως του 30%, για θερμοκρασιακές τιμές περί τους 1000 °C (εξαιτίας του ότι το θερμοστοιχείο δεν επιτρέπεται να εφάπτεται με το θερμαινόμενο δείγμα). Επίσης, η εισαγωγή ενός μεταλλικού αντικειμένου, όπως είναι το θερμοστοιχείο στο θάλαμο του φούρνου ανακλά τη μικροκυματική ακτινοβολία αλλοιώνοντας το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Για την αντιμετώπιση αυτών των σχεδιαστικών αδυναμιών, η διάταξη τροποποιήθηκε και προτιμήθηκε η μέτρηση της θερμοκρασίας του δείγματος με τη χρήση οπτικού πυρομέτρου. Στο άνω τοίχωμα του φούρνου ανοίχτηκε μια οπή διαμέτρου 3.5 cm και τοποθετήθηκε μια ορειχάλκινη κυλινδρική σωλήνα ίσης εσωτερικής διατομής στην άκρη της οποίας προσαρμόστηκε σταθερά το οπτικό πυρόμετρο. Το κατάλληλο μήκος της σωλήνας ώστε να αποφευχθεί η διαρροή ακτινοβολίας υπολογίστηκε ως εξής:

Θεωρήθηκε ότι η σωλήνα αποτελεί έναν κυλινδρικό κυματοδηγό με ρυθμό TE_{11} . Η εξασθένιση του πεδίου στον κυματοδηγό συναρτήσει της συχνότητας αποκοπής δίνεται από τη σχέση [103]:

$$a = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \sqrt{\frac{f_c}{f} - 1} \quad (4.1)$$

Όπου: f_c , η συχνότητα αποκοπής και f η συχνότητα της μικροκυματικής ακτινοβολίας (2.45 GHz).

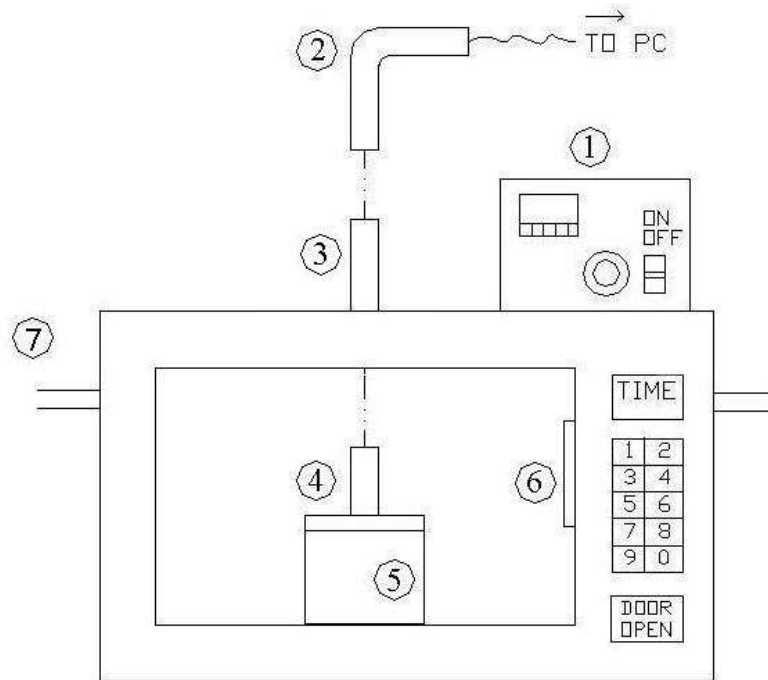
Το μήκος κύματος αποκοπής (με βάση το οποίο υπολογίζεται η συχνότητα αποκοπής) για τον ανωτέρω κυματοδηγό είναι:

$$\lambda_c = \frac{2\pi \cdot r}{1.841} \quad (4.2)$$

Όπου: r , η ακτίνα του κυματοδηγού

Η διάδοση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου φθίνει εκθετικά συναρτήσει του μήκους (l) του κυματοδηγού και ισούται με $e^{-\alpha l}$. Θέτοντας $e^{-\alpha l} = 10^{-6}$ (πρακτικά

μηδενική διάδοση) και χρησιμοποιώντας την εξίσωση (4.1), υπολογίζεται ότι το πεδίο εξασθενεί 10^6 φορές για μήκος κυματοδηγού, $l \approx 6.5$ cm. Για τη βέλτιστη εστίαση του πυρομέτρου στο δείγμα χρησιμοποιήθηκε ορειχάλκινη σωλήνα μήκους 13 cm. Η διάταξη στην τελική της μορφή δίνεται σχηματικά στο Σχήμα 4.2 και στις φωτογραφίες των Σχημάτων 4.3 – 4.5.



Σχήμα 4.2. Σκαρίφημα της πειραματικής διάταξης. (1) ρυθμιστής ισχύος, (2) οπτικό πυρόμετρο, (3) κυλινδρικός κυματοδηγός, (4) δειγματοφορέας, (5) βάση δειγματοφορέα, (6) θέση μαγνητρόνης, (7) σύστημα ψύξης (είσοδος-έξοδος νερού).



Σχήμα 4.3. Ο τροποποιημένος φούρνος Ceralink ThermWave 1.3.



Σχήμα 4.4. Προσαρμογή οπτικού πυρομέτρου στο κυλινδρικό κυματοδηγό.



Σχήμα 4.5. Ο ρυθμιστής ισχύος.

Το οπτικό πυρόμετρο ήταν ένα Raytek MX4 με μέγιστη μετρούμενη θερμοκρασία τους 920 °C (σε έναν ορισμένο αριθμό πειραμάτων, όπου απαιτήθηκε η μέτρηση υψηλότερων θερμοκρασιών, χρησιμοποιήθηκε ένα πυρόμετρο Raynger 3i). Το πυρόμετρο ήταν συνδεδεμένο με H/Y και μετρήσεις λαμβάνονταν κάθε 0.1 s, οι οποίες μετατρέπονταν την ίδια στιγμή σε διάγραμμα θερμοκρασίας – χρόνου [μέσω του λογισμικού Data Temp MX (v2.2.34)]. Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του κάθε υλικού επιλέχθηκε μια κατάλληλη τιμή εκπεμπτικότητας (ϵ emissivity), η οποία βρέθηκε από βιβλιογραφικά δεδομένα, ενώ έγινε η παραδοχή ότι η εκπεμπτικότητα δεν μεταβάλλονταν με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα θερμοστοιχείο K τύπου με διάμετρο 2 mm. Κατά τις μετρήσεις η λειτουργία του φούρνου διεκόπτετο και το θερμοστοιχείο τοποθετούνταν γρήγορα στο εσωτερικό των δειγμάτων. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβανόταν ξεχωριστά για κάθε μέτρηση σε διαφορετική χρονική στιγμή της θέρμανσης. Υπολογίστηκε ότι ο χρόνος για την έξοδο του δείγματος από το φούρνο και την τοποθέτηση του θερμοστοιχείου ήταν 3 s, ενώ ο χρόνος απόκρισης του θερμοστοιχείου ήταν 2 s.

Σε όλες τις πειραματικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικοί δειγματοφορείς κατασκευασμένοι από οξείδιο του αλουμινίου (αλούμινα - Al_2O_3) λόγω του εξαιρετικά υψηλού σημείου τήξης του υλικού (2072 °C) και της χημικής του αδράνειας [104]. Δύο μεγέθη δειγματοφορέων επιλέχθηκαν αναλόγως με τη μάζα του δείγματος: ένας με εξωτερικές διαστάσεις $d_1 = 4$ cm, $h_1 = 6$ cm και ένας δεύτερος με αντίστοιχες διαστάσεις $d_2 = 7.5$, $h_2 = 10$ cm. Όλοι οι δειγματοφορείς είχαν πάχος 3.5

mm και πυκνότητα 3.1 g/cm^3 . Μέσα στο θάλαμο, οι δειγματοφορείς εδράζονταν πάνω σε μια κοίλη κυβική βάση κατασκευασμένη επίσης από Al_2O_3 με διαστάσεις $15 \times 15 \times 10 \text{ cm}$. Με σκοπό την ελαχιστοποίηση της απορρόφησης ακτινοβολίας από τη μάζα της βάσης, χρησιμοποιήθηκε πορώδης αλούμινα πολύ μικρής πυκνότητας (0.39 g/cm^3).



Σχήμα 4.6. Δειγματοφορέας και βάση δειγματοφορέα.

4.2. Διατάξεις μέτρησης των διηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων

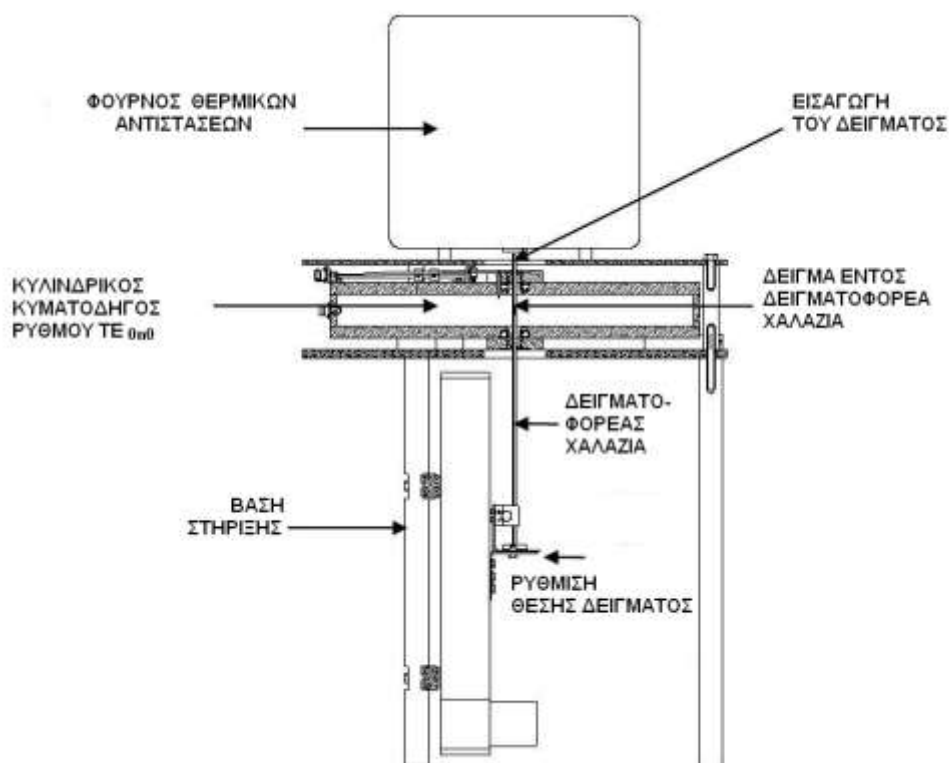
Όπως ήδη περιγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 1, η μέτρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων με την τεχνική της κοιλότητας διαταραχής βασίζεται στην εισαγωγή του προς μελέτη δείγματος εντός ενός κυματοδηγού-κοιλότητας και στην εύρεση της μεταβολής της συχνότητας συντονισμού (f) και του παράγοντα ποιότητας (Q). Το σύστημα της τεχνικής αποτελείται από τα παρακάτω κύρια μέρη:

- Την κοιλότητα συντονισμού.
- Την πηγή θέρμανσης του δείγματος.
- Τον αναλυτή δικτύων.
- Η/Υ με κατάλληλο λογισμικό.
- Δειγματοφορέα κατασκευασμένο από SiO_2 .

Η θέρμανση του υλικού γίνεται είτε με συμβατικό τρόπο με έναν φούρνο ηλεκτρικών αντιστάσεων είτε με μικροκυματική ακτινοβολία.

4.2.1. Οργανολογία τεχνικής διαταραχής κοιλότητας - συμβατική θέρμανση δείγματος

Οι διηλεκτρικές (και μαγνητικές) ιδιότητες των περισσότερων υλικών που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή μετρήθηκαν με την τεχνική διαταραχής κοιλότητας με θέρμανση του υλικού σε έναν φούρνο ηλεκτρικών αντιστάσεων. Οι πειραματικές μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο Microwave Properties North (<http://microwavepropertiesnorth.ca/>) στο Οντάριο του Καναδά. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στο σχεδιάγραμμα του Σχήματος 4.7.



Σχήμα 4.7. Μέτρηση διηλεκτρικών ιδιοτήτων σε κοιλότητα-κυματοδηγό TM_{0n0} [53].

Η κοιλότητα αποτελείται από έναν ορειχάλκινο TM_{0n0} κυλινδρικό κυματοδηγό πολλαπλών ρυθμών διάδοσης διαμέτρου 550 mm και μήκους 50 mm. Το εύρος των επιτρεπόμενων συχνοτήτων διάδοσης στην κοιλότητα είναι μεταξύ 400 MHz και 3 GHz ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις, οι μετρήσεις γίνονται στις συχνότητες των 915 και 2460 MHz. Ένας κυλινδρικός δειγματοφορέας κατασκευασμένος από χαλαζία εσωτερικής διαμέτρου 3.5 mm εισχωρεί στο κέντρο (στον άξονα του κυλίνδρου) της κοιλότητας. Το δείγμα (σε ασυμπίεστη ή πεπιεσμένη μορφή σκόνης) καταλαμβάνει κατά προσέγγιση όγκο ίσο με 3.5 (d) x 12 mm (h). Η θέση του

δείγματος μέσα στην κοιλότητα ρυθμίζεται με ειδικό μηχανισμό στην βάση της διάταξης – συνήθως τοποθετείται στο σημείο μέγιστης έντασης του ηλεκτρικού πεδίου. Η θέρμανση του δείγματος, έως τους 1400 °C, γίνεται σε φούρνο ηλεκτρικών αντιστάσεων ο οποίος είναι τοποθετημένος στο επάνω τμήμα της κοιλότητας. Σε κάθε μέτρηση, ο δειγματοφορέας μαζί με το δείγμα εισέρχεται στον φούρνο όπου παραμένει για 5 min (ώστε το δείγμα να αποκτήσει ομοιογενή θερμοκρασία) και στη συνέχεια επιστρέφει ταχύτατα στην κοιλότητα. Η κίνηση αυτή είναι αυτοματοποιημένη. Η μέτρηση της συχνότητας συντονισμού και του παράγοντα ποιότητας Q γίνεται από ένα συνδεδεμένο με την κοιλότητα αναλυτή δικτύων (network analyzer), ο οποίος έχει δυνατότητα μετρήσεων σε 6 διαφορετικές συχνότητες ανά 12 s. Ο χώρος που περικλείει το φούρνο και το δειγματοφορέα είναι αεροστεγής και υπάρχει δυνατότητα ρύθμισης της ατμόσφαιρας (αέρας περιβάλλοντος ή αδρανής ατμόσφαιρα – υπό ροή ή στατικά).

Με χρήση της παραπάνω περιγραφείσας διάταξης μετρήθηκαν οι διηλεκτρικές ιδιότητες (πραγματική και φανταστική επιτρεπτότητα, ε' και ε'' αντίστοιχα) των παρακάτω υλικών:

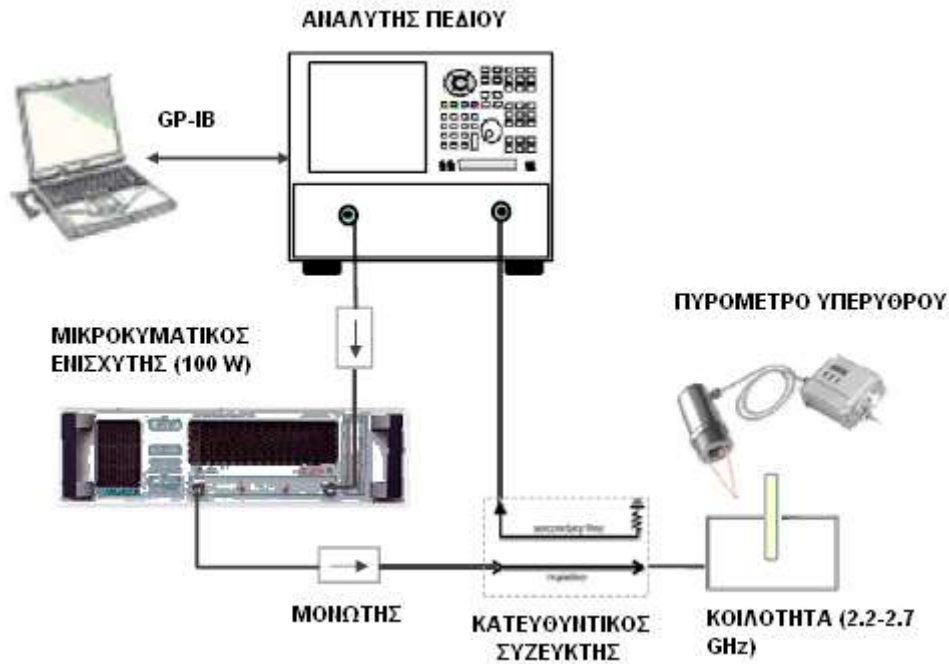
- Οξειδίου του χαλκού CuO (25-820 °C)
- Οξειδωμένου μεταλλεύματος χαλκού (25-900°C)
- Αιματιτικού λατερίτη (25-1000°C)
- Μίγματος λατερίτη-λιγνίτη (25-1000°C)
- Ερυθράς ιλύος (25-1200°C)
- Μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη (25-1200 °C),

καθώς και οι μαγνητικές ιδιότητες (πραγματική και φανταστική διαπερατότητα, μ' και μ'' αντίστοιχα) του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη στο θερμοκρασιακό εύρος 25-1000°C.

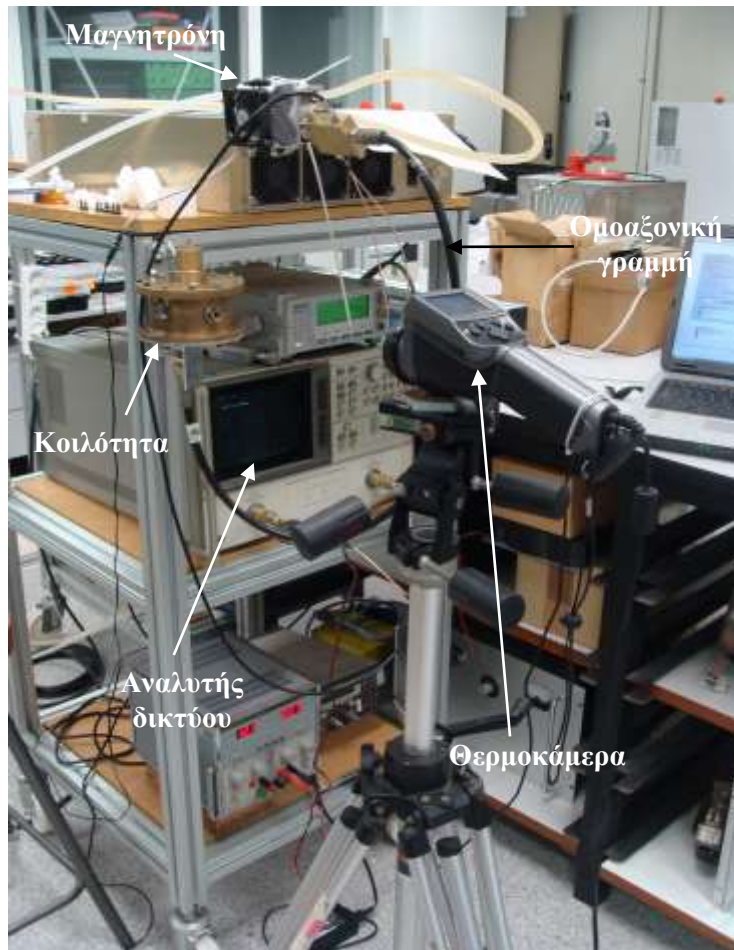
4.2.2. Οργανολογία τεχνικής διαταραχής κοιλότητας – θέρμανση με μικροκυματική ακτινοβολία

Η μεθοδολογία της τεχνικής είναι η ίδια με εκείνη της διάταξης που περιγράφηκε στη προηγούμενη παράγραφο, δηλαδή βασίζεται στη μέτρηση της μεταβολής της συχνότητας συντονισμού και του παράγοντα ποιότητας μιας κοιλότητας όταν σε αυτή

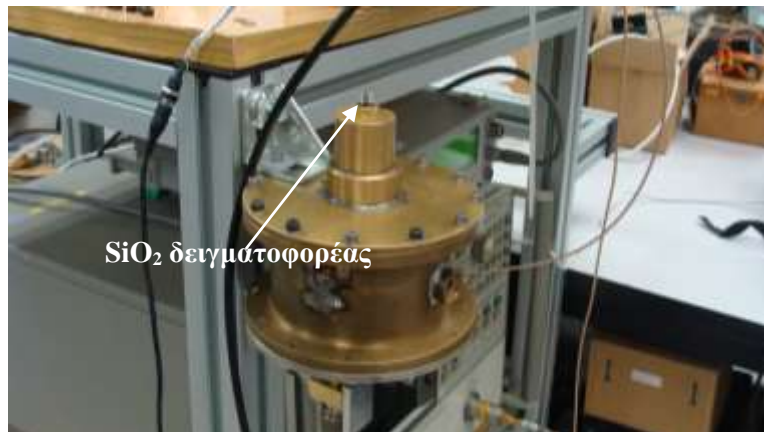
εισέρχεται το προς μέτρηση δείγμα. Ωστόσο σε αυτή την περίπτωση η θέρμανση του δείγματος γίνεται *in situ* εντός της κοιλότητας μέσω μικροκυματικής ακτινοβολίας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο ITACA του Πολυτεχνείου της Βαλένθια και η συγκεκριμένη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.8 – 4.10.



Σχήμα 4.8. Μέτρηση διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων σε κοιλότητα TM_{010} . Το δείγμα θερμαίνεται με χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας [54].



Σχήμα 4.9. Μέτρηση διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων σε κοιλότητα TM_{010} .



Σχήμα 4.10. Η κυλινδρική κοιλότητα-κυματοδηγός TM_{010} .

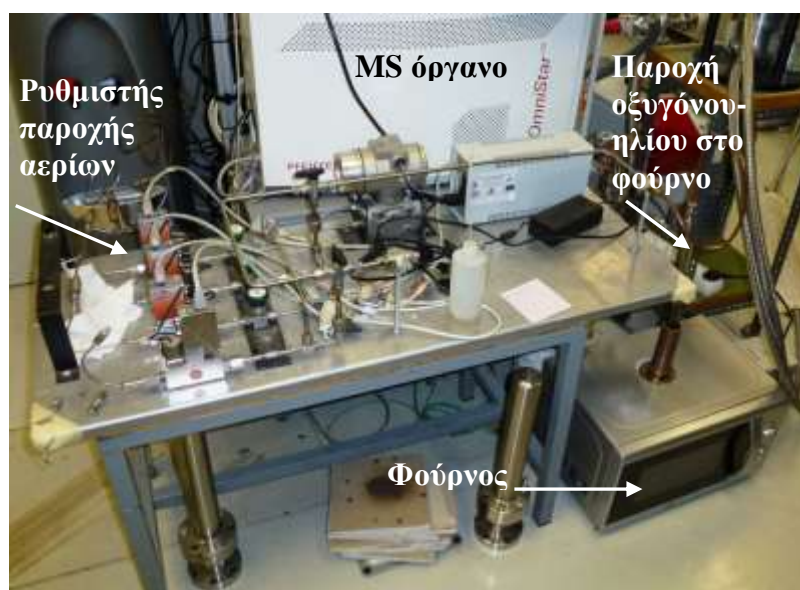
Το σύστημα αποτελείται από μια κυλινδρική ορειχάλκινη κοιλότητα-κυματοδηγό ρυθμού TM_{010} εσωτερικής ακτίνας 49.5 mm με αγωγιμότητα τοιχωμάτων $1.2 \cdot 10^7$ S. Μικροκυματική ακτινοβολίας μέγιστης ισχύος 80 W στη συχνότητα των 2.45 GHz μεταφερόταν από τον αναλυτή δικτύων (HP 8720C) στην κοιλότητα μέσω μιας

ομοαξονικής γραμμής. Όταν απαιτείτο η μεταφορά ακτινοβολίας υψηλότερης ισχύος χρησιμοποιούνταν μια μαγνητρόνη (Σχήμα 4.9). Μεταξύ του αναλυτή δικτύων και της κοιλότητας τοποθετούνταν μονωτές (insulators), ώστε να αποφευχθεί η διάδοση ανακλώμενου κύματος προς την κατεύθυνση του αναλυτή δικτύων (Σχήμα 4.8). Η θερμοκρασία του δείγματος αυξανόταν ελεγχόμενα ρυθμίζοντας σε κάθε στιγμή το ποσό της παρεχόμενης μικροκυματικής ισχύος. Ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος ήταν 3 °C/s περίπου. Το δείγμα τοποθετούνταν σε έναν SiO₂ κυλινδρικό δειγματοφορέα μήκους 12 cm και εσωτερικής διαμέτρου 3 mm. Ο δειγματοφορέας πληρώνονταν με δείγμα μέχρι το ύψος των 6 cm. Η θερμοκρασία δείγματος μετρούνταν με μια θερμοκάμερα μέσω μιας οπής που είχε ανοιχθεί στην κοιλότητα.

Με χρήση της συγκεκριμένης διάταξης μετρήθηκαν οι διηλεκτρικές επιτρεπότητες δείγματος λιγνίτη μέχρι τη θερμοκρασία των 550 °C, ενώ έγιναν και μετρήσεις οξειδίων των μετάλλων που εξετάστηκαν σε προκαταρτικές πειραματικές δοκιμές στα πλαίσια της παρούσας διατριβής (πχ. οξείδιο του νικελίου NiO).

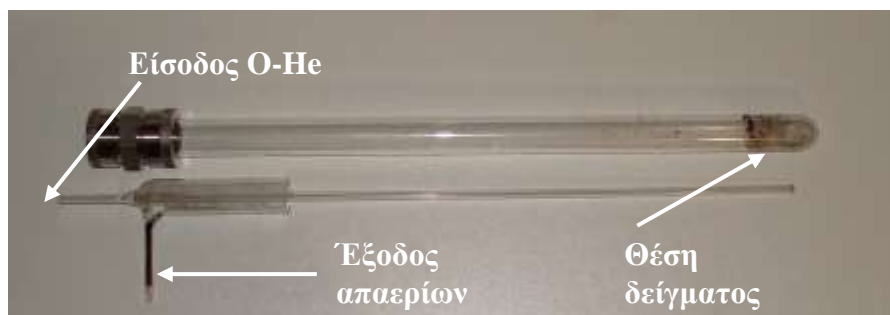
4.3. Διάταξη μικροκυματικού φούρνου – φασματομέτρου μάζας

Η συγκεκριμένη διάταξη χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των αερίων που εκλύονται κατά τη μικροκυματική αναγωγή μεταλλεύματος λατεριτικού αιματίτη με αναγωγικό μέσο λιγνίτη. Τα κύρια μέρη της διάταξης φαίνονται στο Σχήμα 4.11.



Σχήμα 4.11. Η διάταξη του φασματογράφου μάζας, του ρυθμιστή παροχής αερίων και του μικροκυματικού φούρνου.

Ο μικροκυματικός φούρνος με τον οποίο έγινε η αναγωγή του λατερίτη στις συγκεκριμένες πειραματικές δοκιμές ήταν ένας LGMS-1983ALB. Το φασματομέτρο μάζας ήταν της εταιρείας Pfeiffer (μοντέλο OmniStar™). Το μίγμα λατερίτη-λιγνίτη τοποθετούνταν σε ένα κυλινδρικό δειγματοφορέα από SiO_2 , ύψους 55 cm και διαμέτρου 25 μm . Ομοκεντρικά του δειγματοφορέα ήταν τοποθετημένη μια σωλήνα, επίσης κατασκευασμένη από SiO_2 , εσωτερικής διαμέτρου 3 mm, η οποία είχε έξοδο στην κορυφή του δειγματοφορέα από όπου διοχετευόταν μίγμα οξυγόνου-ηλίου. Καθέτως του δειγματοφορέα υπήρχε μια έξοδος από όπου εξέρχονταν τα προς ανάλυση αερία (Σχήμα 4.12). Οι έξοδοι της σωλήνας και του δειγματοφορέα βρίσκονταν εξωτερικά του φούρνου και πάνω από την κυλινδρική ορειχάλκινη σωλήνα που ήταν τοποθετημένη, όπως περιγράφηκε προηγουμένως, για την αποφυγή διαρροής μικροκυματικής ακτινοβολίας (Σχήμα 4.13).



Σχήμα 4.12. Κυλινδρικός δειγματοφορέας από SiO_2 .



Σχήμα 4.13. Σημεία εισόδου μίγματος οξυγόνου-ηλίου και εξόδου των προς ανάλυση αερίων.

Ο ρυθμός ροής του μίγματος ήταν 200 mL/min, 42 mL/min οξυγόνο και 158 mL/min ήλιο. Η αναλογία και ο ρυθμός ροής του μίγματος ρυθμιζόταν από ένα ηλεκτρονικό ρυθμιστή ροής αερίων. Οι πειραματικές δοκιμές διαρκούσαν 5 min, οπότε και λαμβανόταν το ανηγμένο δείγμα (Σχήμα 4.14).



Σχήμα 4.14. Ανηγμένος λατερίτης μετά το πέρας της μικροκυματικής αναγωγής στον πυθμένα του κυλινδρικού δειγματοφορέα.

Κεφάλαιο 5°. Αναγωγή οξειδίου του χαλκού (CuO) και χαλκούχου ανθρακικού μεταλλεύματος

5.1. Σκοπός κεφαλαίου

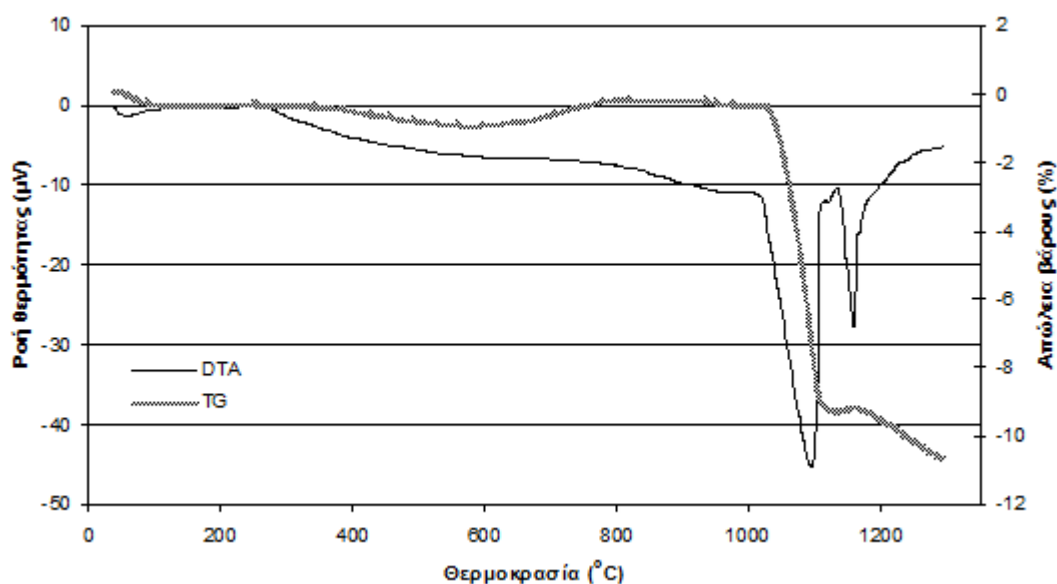
Σκοπός του παρόντος κεφαλαίου είναι η μελέτη της ανθρακοθερμικής αναγωγής καθαρού οξειδίου του χαλκού CuO, καθώς και η αναγωγή ενός συμπυκνώματος μεταλλεύματος ανθρακικού χαλκού (μαλαχίτη). Επιλέχθηκε κατ' αρχή να μελετηθεί η αναγωγή του καθαρού οξειδίου του χαλκού, έτσι ώστε να γίνει καλύτερα κατανοητή η επίδραση που έχει η μικροκυματική ακτινοβολία στην αναγωγή καθαρών οξειδίων των μετάλλων απαλλαγμένων από προσμίξεις ανεπιθύμητων χημικών ενώσεων που είναι συνήθως παρούσες στα μεταλλεύματα. Τα συμπεράσματα που θα εξαχθούν μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στην περίπτωση κατεργασίας σύνθετων υλικών όπως τα οξειδωμένα μεταλλεύματα του χαλκού. Επιπλέον, η μελέτη της αναγωγής του καθαρού οξειδίου του χαλκού, ως προκαταρτικού σταδίου της μελέτης της αναγωγής του ανθρακικού συμπυκνώματος, ενδείκνυται ιδιαίτερα στην παρούσα περίπτωση γιατί το CuO: (α) ανάγεται εύκολα σε χαμηλές θερμοκρασίες και (β) είναι εξαιρετικά επιδεκτικό στη μικροκυματική θέρμανση.

5.2. Χαρακτηρισμός και προετοιμασία των πρώτων υλών

5.2.1. Οξείδιο του χαλκού (CuO)

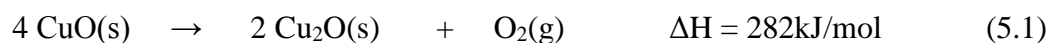
Το οξείδιο του δισθενούς χαλκού (CuO) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Merck με βαθμό καθαρότητας 99% και κοκκομετρία -50 μm.

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες της θερμοβαρυτομετρικής (TG) και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) του οξειδίου του χαλκού (CuO) για το θερμοκρασιακό εύρος 25-1300 °C. Η μέτρηση έγινε με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min, σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα υπό πίεση 3 bar, ενώ το όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα Mettler Toledo 851.

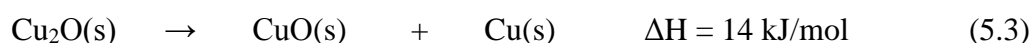
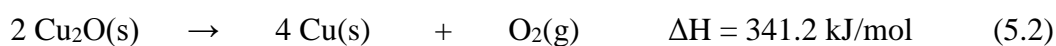


Σχήμα 5.1. Διάγραμμα διαφορικής θερμικής (DTA) και βαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) οξειδίου του χαλκού (CuO).

Η πρώτη ενδόθερμη κορυφή (peak) του διαγράμματος DTA παρατηρείται στους 1095 °C και συνοδεύεται από απώλεια βάρους 9.3%. Αυτή η ενδόθερμη μεταβολή οφείλεται στη θερμική διάσπαση του CuO και στο σχηματισμό Cu₂O, σύμφωνα με την αντίδραση [105]:

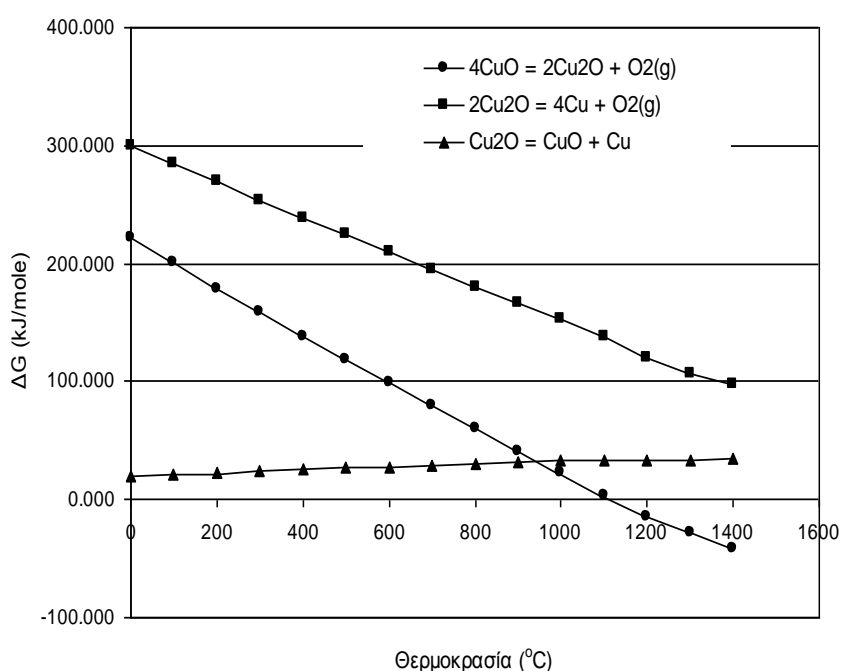


Η δεύτερη ενδόθερμη DTA κορυφή παρατηρείται στους 1161 °C και οφείλεται στη θερμική διάσπαση του Cu₂O προς μεταλλικό χαλκό και οξυγόνο, σύμφωνα με τις πιθανές αντιδράσεις [105]:

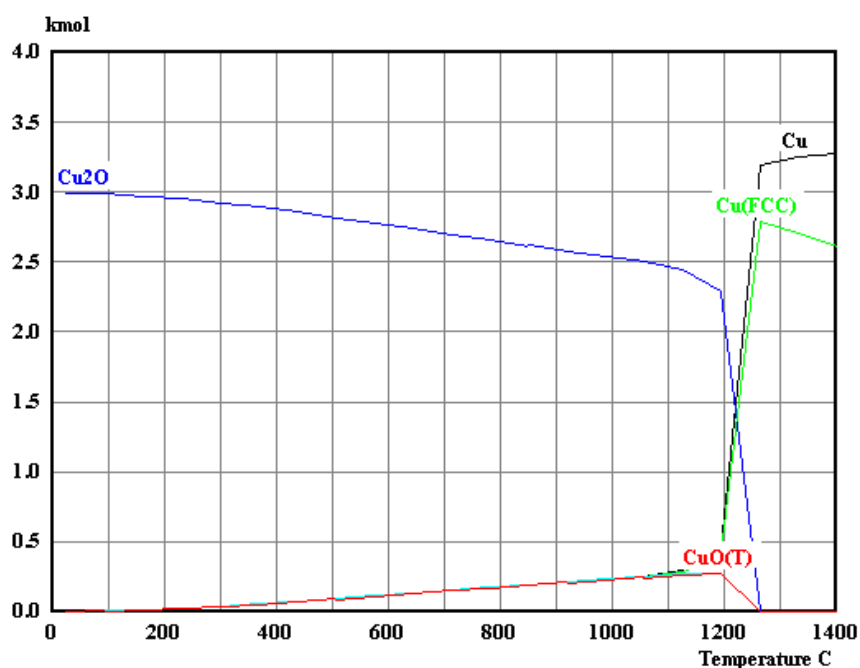


Στο Σχήμα 5.2, παρουσιάζεται η ελεύθερη ενέργεια, ΔG, των αντιδράσεων (5.1) – (5.3) συναρτήσει της θερμοκρασίας όταν η πίεση του συστήματος είναι 1 bar. Όπως διαπιστώνεται, η αντίδραση (5.1) είναι θερμοδυναμικά εφικτή μετά τους 1100 °C, αντίθετα, οι αντιδράσεις (5.2) και (5.2) είναι θερμοδυναμικά αδύνατες τουλάχιστον μέχρι τους 1400 °C σε πίεση 1 bar. Ωστόσο, όταν η πίεση του συστήματος, δηλαδή η

μερική πίεση του οξυγόνου, είναι πολύ χαμηλή ο σχηματισμός μεταλλικού χαλκού είναι θερμοδυναμικά εφικτός, σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων του Σχήματος 5.3. Στη συγκεκριμένη θερμοδυναμική μελέτη χρησιμοποιήθηκαν 3 kmoles Cu₂O ενώ η πίεση του συστήματος ήταν 0.001 bar. Το σύνολο της αρχικής ποσότητας Cu₂O μετατρέπεται στις φάσεις Cu και Cu (FCC). Ο σχηματιζόμενος, ταυτόχρονα με τον μεταλλικό χαλκό, CuO σε μικρές συγκεντρώσεις (<0.3 kmoles) πιθανώς αποτελεί ενδιάμεση μετασταθή φάση της αντίδρασης (5.2). Η αντίδραση (5.3) πρέπει να αποκλειστεί, καθώς η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειάς της συναρτήσει της αύξησης της θερμοκρασίας έχει αυξητική τάση (Σχήμα 5.2).



Σχήμα 5.2. Ελεύθερη ενέργεια αντιδράσεων θερμικής διάσπασης οξειδίων του χαλκού σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και πίεση 1 bar συναρτήσει της θερμοκρασίας.



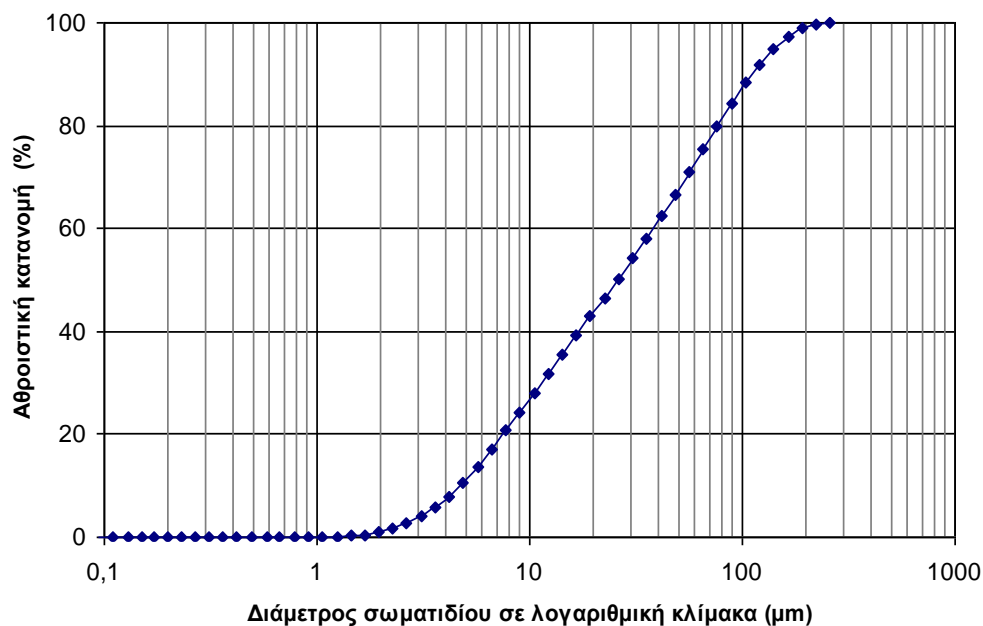
Σχήμα 5.3. Διάγραμμα φάσεων χαλκούχων φάσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας (εισαγωγή: 3 kmoles Cu_2O , πίεση 0.001 bar).

Ο σχηματισμός μεταλλικού χαλκού κατά τη διάρκεια της TG-DTA ανάλυσης οφείλεται στη συνθήκες του πειράματος και ειδικότερα στη κάλυψη του δείγματος με σκέπασμα, με αποτέλεσμα την πολύ μικρή μερική πίεση του οξυγόνου. Μετά το πέρας της ανάλυσης παρατηρήθηκε έντονη σύντηξη του δείγματος και του δειγματοφορέα (από Pt). Η μικρή ποσότητα του δείγματος δεν κατέστησε δυνατή την ορυκτολογική του ανάλυση ώστε να επιβεβαιωθεί ο σχηματισμός του μεταλλικού χαλκού.

5.2.2 Οξειδωμένο συμπύκνωμα χαλκούχου μετάλλευματος

Το χαλκούχο συμπύκνωμα που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές δοκιμές προέρχεται από μετάλλευμα της περιοχής Katanga Copper Belt του Κονγκό. Το δείγμα που διατέθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ είχε ήδη υποστεί μια αρχική θραύση στην κοκκομετρία των -10 mm περίπου. Το θραυσμένο δείγμα, συνολικής μάζας 20 kg, λειοτριβήθηκε περαιτέρω σε εργαστηριακό δονητικό μύλο πεπιεσμένου αέρα με φορτίο δακτυλίου (ring mill) μοντέλου LM2 της εταιρείας Essa, έως ότου όλη η μάζα του υλικού να περάσει από κόσκινο των -60 Mesh ($\leq 250 \mu\text{m}$). Η κοκκομετρική κατανομή του μεταλλεύματος (Σχήμα 5.4) μετρήθηκε με τη μέθοδο

διασκορπισμού ακτίνας laser με χρήση της συσκευής Mastersizer Microplus της εταιρείας Malvern.



Σχήμα 5.4. Αθροιστική κοκκομετρική κατανομή του οξειδωμένου χαλκούχου μεταλλεύματος.

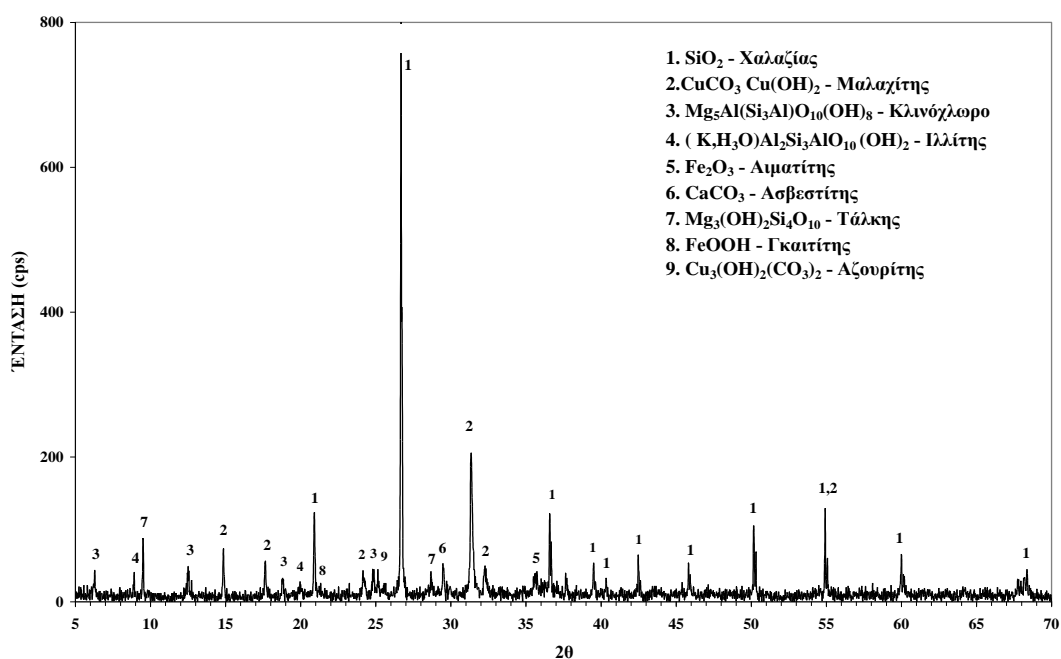
Με χρήση δειγματολήπτη Jones ελήφθη ποσότητα 50 g η οποία λειοτριβήθηκε σε κοκκομετρία -150 Mesh με σκοπό να χρησιμοποιηθεί για χημική ανάλυση. Η χημική ανάλυση του οξειδωμένου χαλκούχου μεταλλεύματος πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων X (X ray fluorescence) στη συσκευή Xeros της εταιρείας Spectro του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας. Ειδικότερα, η συγκέντρωση του χαλκού, για μεγαλύτερη ακρίβεια, προσδιορίστηκε με χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic absorption spectroscopy – AAS) (συσκευή Perkin Elmer 2100®). Η χημική σύσταση του δείγματος του χαλκούχου μεταλλεύματος παρατίθεται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1. Χημική ανάλυση χαλκούχου μεταλλεύματος.

Χημικές ενώσεις	SiO ₂	CuO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	CoO
% (w/w)	44.48	14.14	9.024	4.636	4.290	3.92	0.5184	0.4324	0.290	0.3532	0.1712

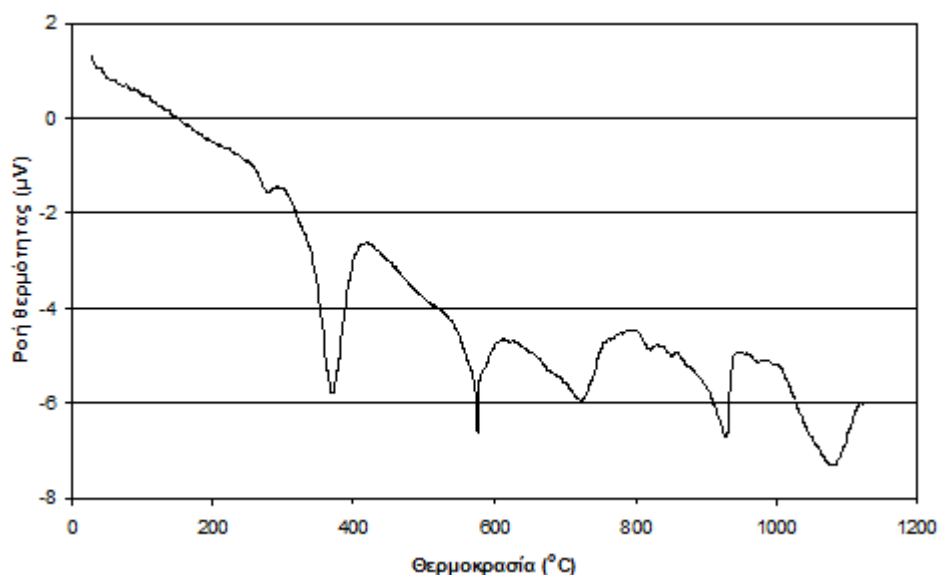
Η ορυκτολογική ανάλυση του μεταλλεύματος έγινε με περιθλασιμετρία ακτίνων X (X ray diffraction) χρησιμοποιώντας τη συσκευή D8 Focus της εταιρείας Bruker.

Διαπιστώθηκε (Σχήμα 5.5), ότι το σύνολο της ποσότητας του χαλκού (11.3 % w/w μεταλλικός χαλκός) στο συγκεκριμένο μέταλλευμα βρίσκεται στην μορφή ένυδρου ανθρακικού χαλκού, κυρίως μαλαχίτη [Cu₂CO₃(OH)₂]. Το μέταλλευμα είναι επίσης πλούσιο σε χαλαζία (SiO₂) και αιματίτη (Fe₂O₃). Ακόμη, περιέχονται σε μικρές συγκεντρώσεις πυριτικές φάσεις (κλινόγλωρο, χλωρίτης, τάλκης, ιλλίτης) και ασβεστίτης (CaCO₃).



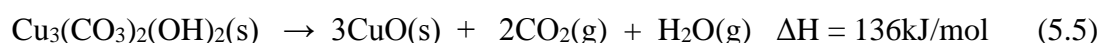
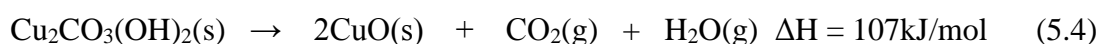
Σχήμα 5.5. Ακτινοδιάγραμμα χαλκούχου μεταλλεύματος.

Η καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης του χαλκούχου ανθρακικού μεταλλεύματος φαίνεται στο Σχήμα 5.6.



Σχήμα 5.6. Διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυση (DTA) χαλκούχου ανθρακικού συμπυκνώματος.

Οι δυο πρώτες κορυφές κοντά στους 300 και 380 °C οφείλονται στη θερμική διάσπαση των ένυδρων ανθρακικών ορυκτών αζουρίτη (286-304 °C) και μαλαχίτη (310-422 °C), αντίστοιχα [αντιδράσεις (5.4) και (5.5)]. Οι κορυφές στους 587, 749 και 929 °C αποδίδονται στη θερμική διάσπαση των πυριτικών ορυκτών κλινόχλωρο, ιλλίτη και τάλκη, αντίστοιχα. Τέλος, η κορυφή στους 1088 °C, ελαφρώς μετατοπισμένη σε σχέση με την κορυφή στους 1095 °C στο Σχήμα 5.1, οφείλεται στη μετατροπή του CuO, ήδη σχηματισμένου από τη διάσπαση των ανθρακικών ορυκτών του χαλκού, σε Cu₂O σύμφωνα με την αντίδραση 5.1[106]:



5.2.3. Αναγωγικά μέσα

Στις πειραματικές δοκιμές που περιγράφονται στο παρόν κεφάλαιο χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά αναγωγικά μέσα: γραφίτης, κωκ και λιγνίτης.

Ο γραφίτης ήταν της εταιρείας Merck με βαθμό καθαρότητας $\geq 99.5\%$ και κοκκομετρία -2 mm (-10 Mesh). Μικρές ποσότητες λεπτομερών κλασμάτων (+90-

110 μm , +350-450 μm και +850-950 μm) παρασκευάστηκαν με λειοτριβήση του αρχικού υλικού με χρήση σφαιρόμυλου εργαστηριακής κλίμακας.

Ποσότητα 20 kg μεταλλουργικού κωκ, αρχικής κοκκομετρίας -5 mm, λειοτριβήθηκε ήπια με τη χρήση εργαστηριακού σφαιρόμυλου. Η κοκκομετρική κατανομή του λειοτριβημένου κωκ παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2. Κοκκομετρική κατανομή κωκ.

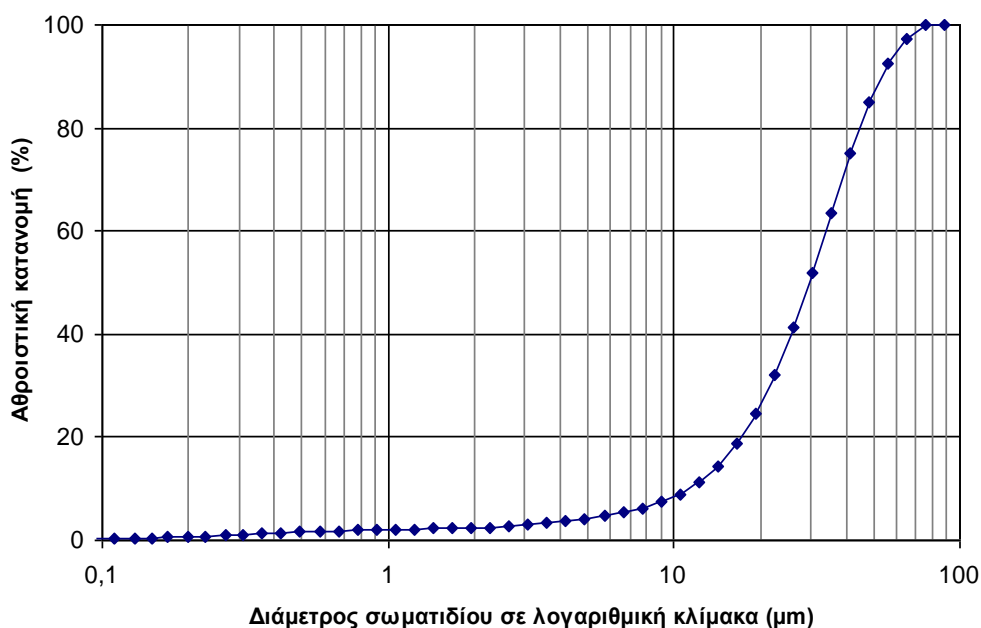
Μέγεθος σωματιδίων (μm)	Βάρος παραμένοντος (%)
-1180 +800	28.20
-800 +550	32.50
-550+ 320	12.75
-320 +250	12.22
-250 +120	10.70
-120	3.63

Η περιεκτικότητα του κωκ σε θείο και άνθρακα μετρήθηκε στη συσκευή LECOCS-200 του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας. Η τεχνική μέτρησης συνίσταται στην καύση του άνθρακα και του θείου που περιέχονται στο δείγμα, προς CO_2 και SO_2 αντίστοιχα, τον προσδιορισμό της ποσότητας των εν λόγω αερίων στη συσκευή LECO με ανιχνευτή IR και από την ποσότητα αυτή τον προσδιορισμό του θείου και του άνθρακα στο δείγμα. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε πτητικά συστατικά πραγματοποιήθηκε με βάση τη μέθοδο ISO 562-1981 [107]. Η ποσότητα των πτητικών συστατικών που περιέχει το καύσιμο με βάση τη μέθοδο αυτή υπολογίζεται από τη μέτρηση της απώλειας βάρους 1 g στερεού καυσίμου ύστερα από τη θέρμανσή του εντός καλυμμένου με σκέπασμα χωνευτηρίου σε θερμοκρασία 900 °C για 7 min. Αντίστοιχα, η μέτρηση του ποσοστού της τέφρας που μένει μετά την καύση του υλικού, πραγματοποιήθηκε με θέρμανση 1 g δείγματος – 200 mesh πυκνότητας έως 0.15 g/cm^3 με ρυθμό 100 °C την ώρα μέχρι τους 850 °C. Στη συνέχεια το χωνευτήριο καλύπτεται με σκέπασμα, αφήνεται να ψυχθεί, ζυγίζεται και το απομένον βάρος ισοδυναμεί με την ποσότητα της τέφρας του δείγματος. Ο προσδιορισμός της % περιεκτικότητας του δείγματος σε μόνιμο άνθρακα (C_{fix}) γίνεται με την αφαίρεση της περιεκτικότητας σε πτητικά και τέφρα από το σύνολο της ποσότητας του δείγματος (100%). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3. Χημική ανάλυση του μεταλλουργικού κωκ.

	Τέφρα	Πτητικά	C _{fix}	S
Περιεκτικότητα % w/w	5.03	13.26	81.71	-

Λιγνίτης, μάζας 20 kg, από το επιφανειακό λιγνιτορυχείο της Πτολεμαΐδας, παραλήφθηκε μερικώς λειοτριβημένος σε κοκκομετρία -1.0 mm. Ποσότητα 10 kg από το αρχικό δείγμα του λιγνίτη λειοτριβήθηκε έτσι ώστε η κοκκομετρία του να μειωθεί στα -105 μm. Η κοκκομετρική κατανομή του λειοτριβημένου δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.7. Η χημική ανάλυση του λιγνίτη πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφηκε για την χημική ανάλυση του κωκ και παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.4.



Σχήμα 5.7. Αθροιστική κοκκομετρική κατανομή του λειοτριβημένου λιγνίτη.

Πίνακας 5.4. Χημική ανάλυση του λιγνίτη Πτολεμαΐδας.

	Τέφρα	Πτητικά	C _{fix}	S
Περιεκτικότητα % w/w	20.1	49.75	30.15	0.89

5.3. Θερμοδυναμική ανάλυση ανθρακοθερμικής αναγωγής

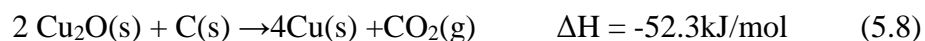
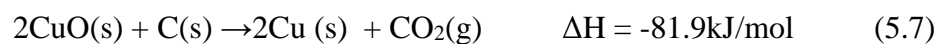
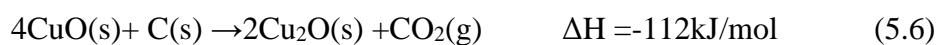
5.3.1. Θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος CuO – άνθρακα

Η θερμοδυναμική ανάλυση της ανθρακοθερμικής αναγωγής του CuO και του μεταλλεύματος μαλαχίτη έγινε με τη χρήση του προγράμματος HSC Chemistry 6.0, με σκοπό τη θεωρητική μελέτη της επίδρασης που έχει η μεταβολή της θερμοκρασίας και της ποσότητας του προστιθέμενου άνθρακα στο σύστημα CuO – C.

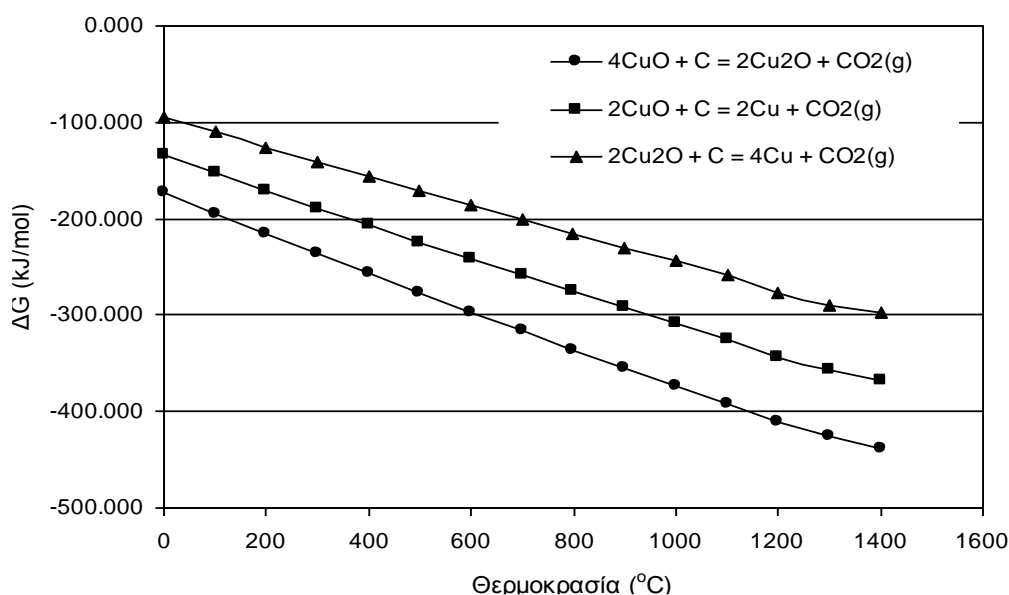
Οι πιθανές χημικές αντιδράσεις που ενδέχεται να συμβούν στο σύστημα CuO – C περιλαμβάνουν:

α) Αντιδράσεις διάσπασης των οξειδίων του χαλκού, οι οποίες είναι οι προαναφερθείσες αντιδράσεις (5.1)-(5.3).

β) αντιδράσεις άμεσης αναγωγής των οξειδίων του χαλκού από τον στερεό άνθρακα:



Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζεται η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας των παραπάνω αντιδράσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 5.8 Ελεύθερη ενέργεια αντιδράσεων αναγωγής οξειδίων του χαλκού με στερεό άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση 1 bar.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι παρουσία άνθρακα η αναγωγή και των δύο οξειδίων του χαλκού μπορεί να πραγματοποιηθεί σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών που εξετάστηκαν. Θερμοδυναμικά, ευνοείται περισσότερο η αντίδραση αναγωγής του CuO προς Cu₂O, από ότι η αναγωγή του CuO απευθείας σε Cu. Η αναγωγή του Cu₂O απευθείας σε χαλκό είναι αυτή που θερμοδυναμικά ευνοείται λιγότερο από όλες, λόγω της υψηλότερης ελεύθερης ενέργειας που έχει.

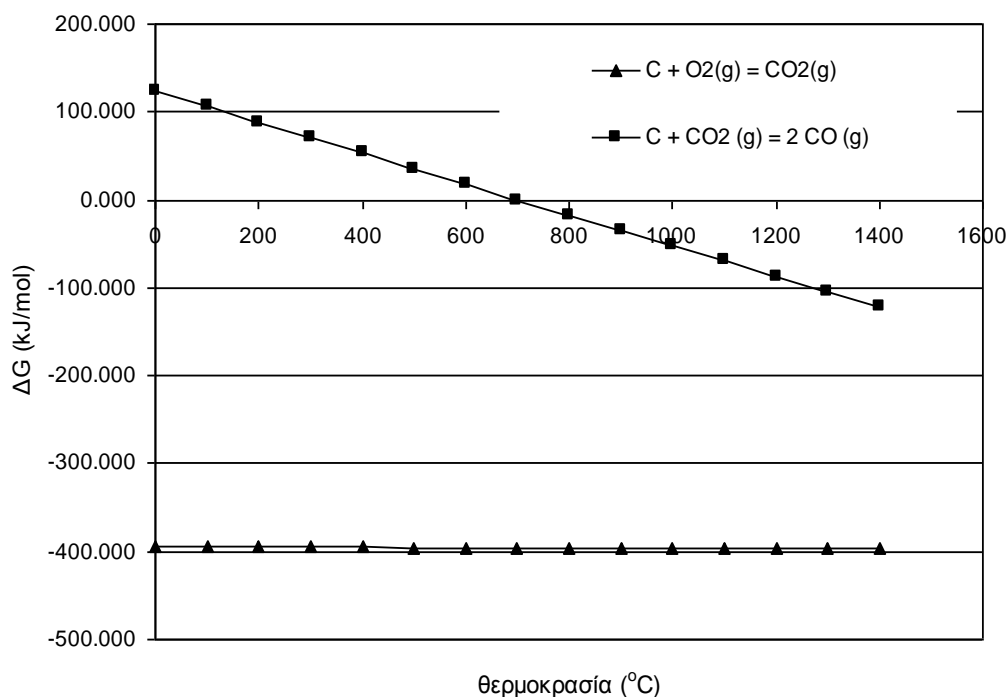
γ) αντίδραση καύσης του άνθρακα με το οξυγόνο του αέρα:



δ) αντίδραση αεριοποίησης του C προς CO (αντίδραση Boudouard) που παράγεται είτε από την καύση του άνθρακα είτε από την αναγωγή των οξειδίων του χαλκού από το στερεό άνθρακα:



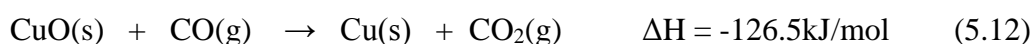
Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζεται η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας των αντιδράσεων (5.9) και (5.10) συναρτήσει της θερμοκρασίας.



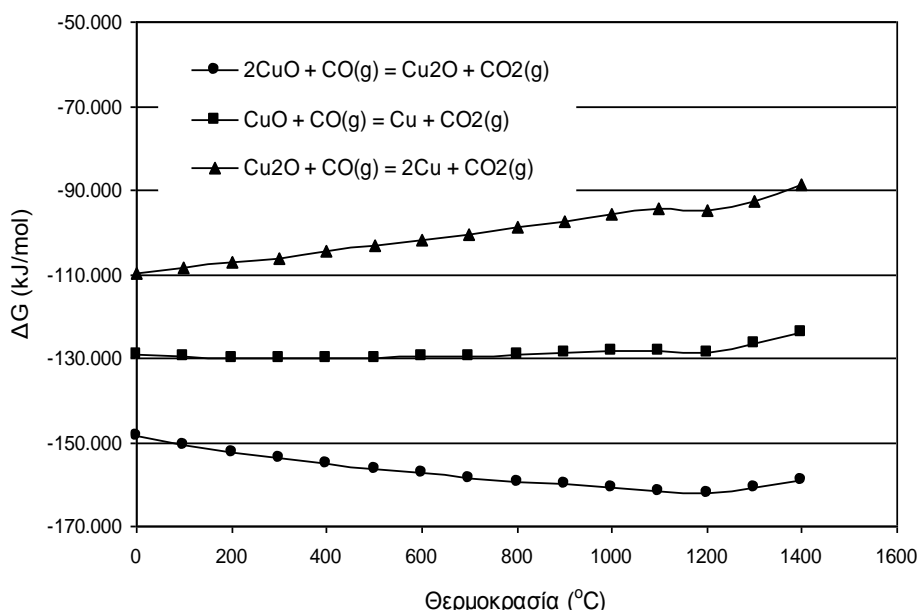
Σχήμα 5.9. Ελεύθερη ενέργεια των αντιδράσεων καύσης του στερεού άνθρακα και αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση 1 bar.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η καύση του άνθρακα προς διοξείδιο του άνθρακα πραγματοποιείται σε όλες τις θερμοκρασίες και η ελεύθερη ενέργεια της είναι πολύ χαμηλή. Αντίθετα, η αντίδραση Boudouard δείχνει να πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700 °C. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης Boudouard στο σύστημα CuO-C μπορεί να αποκλίνει από τους 700 °C, ανάλογα με την προστιθέμενη ποσότητα άνθρακα, καθώς η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης εξαρτάται από το λόγο των μερικών πιέσεων P_{CO}/P_{CO_2} .

ε) αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του χαλκού από το μονοξείδιο του άνθρακα:



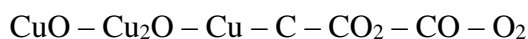
Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζεται η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας των παραπάνω αντιδράσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας.



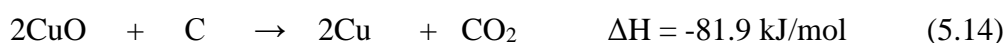
Σχήμα 5.10. Ελεύθερη ενέργεια των αντιδράσεων έμμεσης αναγωγής οξειδίων του χαλκού με μονοξείδιο του άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση 1 bar.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αναγωγή και των δύο οξειδίων του χαλκού από το μονοξείδιο του άνθρακα πραγματοποιείται σε όλες τις θερμοκρασίες. Θερμοδυναμικά ευνοείται περισσότερο η αναγωγή του CuO πρώτα προς Cu₂O και ακολούθως προς Cu, από την αναγωγή του Cu₂O απευθείας προς Cu.

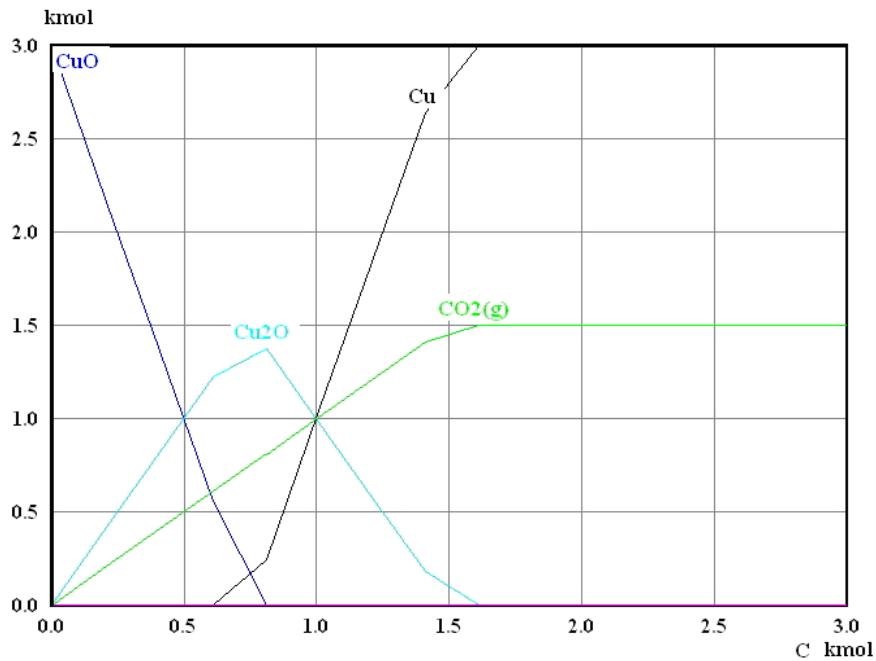
Η μελέτη του συστήματος CuO – C με τη χρησιμοποίηση του υποπρόγραμματος ‘Equilibrium Compositions’ του προγράμματος θερμοδυναμικών υπολογισμών HSC, δίνει τη δυνατότητα μελέτης της ισορροπίας των φάσεων και την επίδραση που έχει στο σχηματισμό αυτών η μεταβολή της ποσότητας του άνθρακα που εισάγεται στο σύστημα. Με βάση τις παραπάνω χημικές αντιδράσεις, οι χημικές ενώσεις που συμμετέχουν και οι χημικές ενώσεις που είναι δυνατό να σχηματιστούν στο σύστημα CuO – C, είναι οι ακόλουθες:



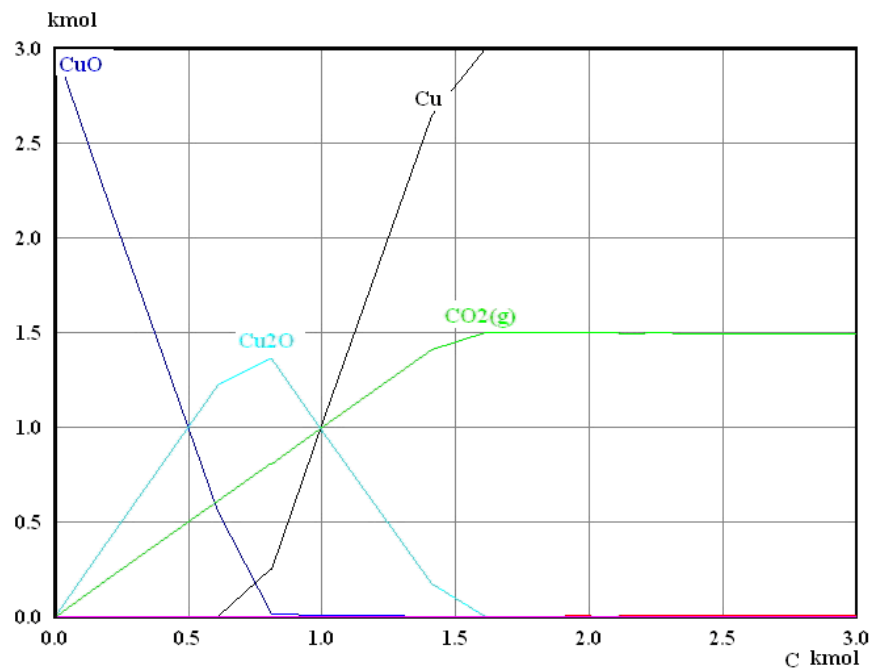
Αν θεωρηθεί ότι το υπό μελέτη σύστημα περιέχει αρχικά 3 kmoles CuO, και αυξάνεται η ποσότητα του άνθρακα σε αυτό από 0 έως 3 kmol, δηλαδή μέχρι 2 φορές τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη για την πλήρη αναγωγή του CuO προς Cu, σύμφωνα με την αντίδραση:



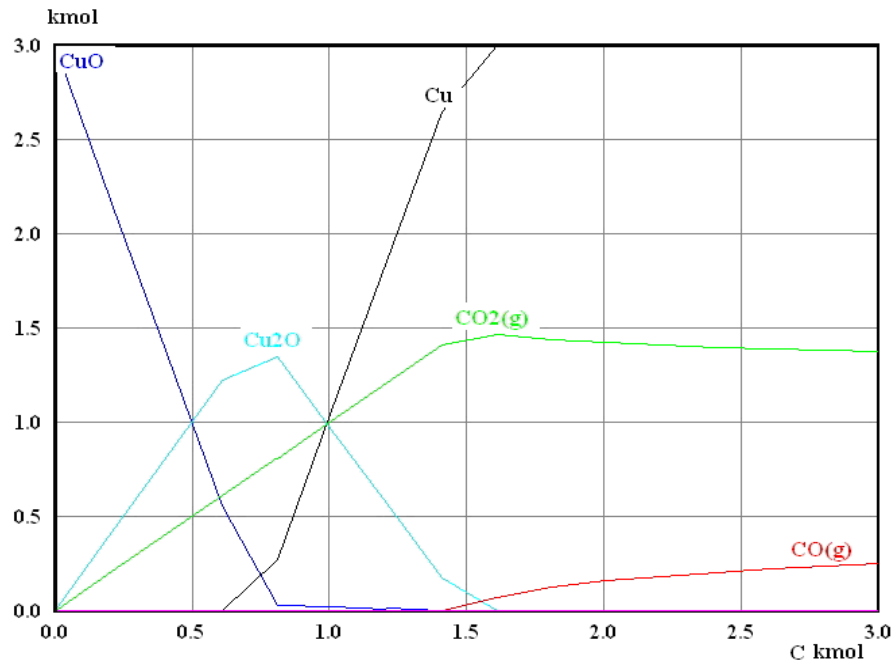
τότε προκύπτουν τα ακόλουθα διαγράμματα, τα οποία παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.11-5.15 για θερμοκρασίες του συστήματος 200, 400, 600, 900 και 1200 °C, αντίστοιχα και συνολική πίεση 1 bar.



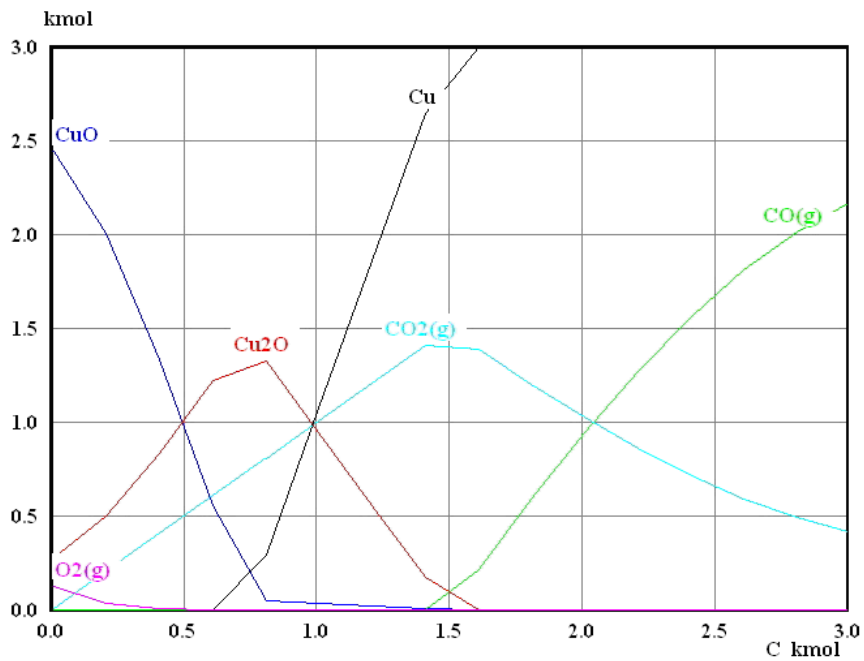
Σχήμα 5.11. Φάσεις ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 kmoles CuO).



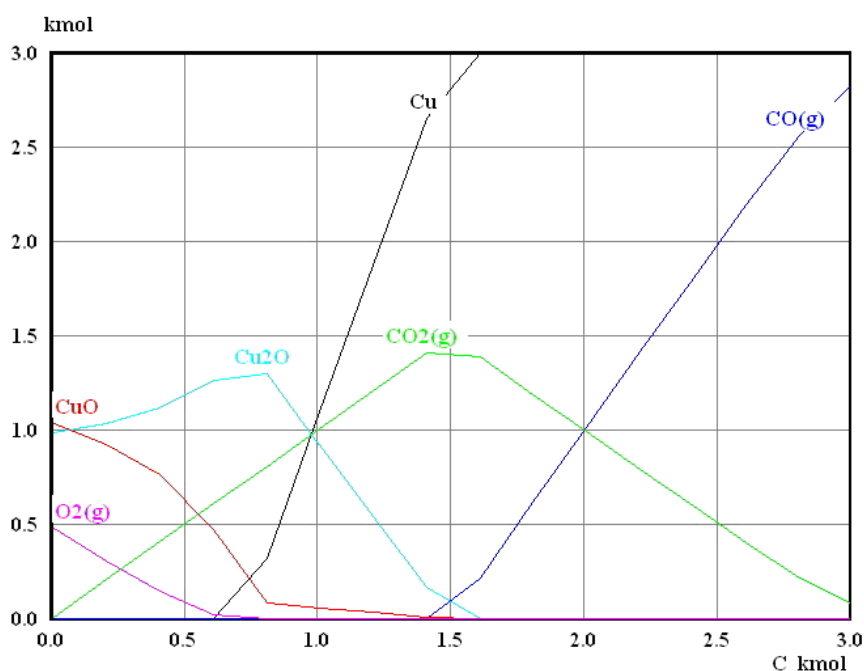
Σχήμα 5.12. Φάσεις ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα ($T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 kmoles CuO).



Σχήμα 5.13. Φάσεις ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα ($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 kmoles CuO).



Σχήμα 5.14. Φάσεις ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα ($T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 kmoles CuO).



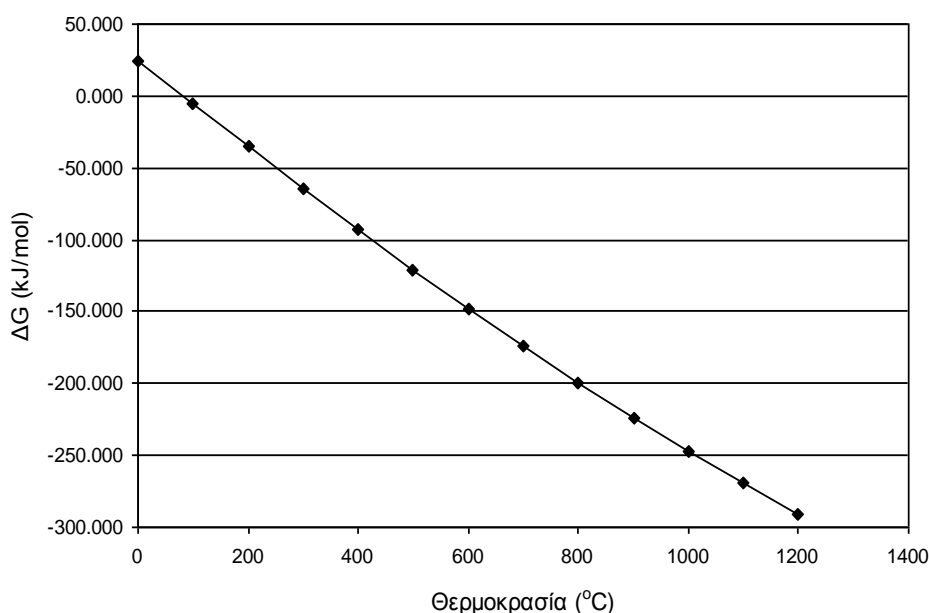
Σχήμα 5.15. Φάσεις ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα ($T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 kmoles CuO).

Από τις μεταβολές της ποσότητας των συστατικών του συστήματος Cu-C που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.11 φαίνεται ότι σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν η παρουσία ακόμη και μιας μικρής ποσότητας άνθρακα είναι ικανή για την έναρξη της αναγωγής του οξειδίου του δισθενούς χαλκού (CuO) σε οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού (Cu₂O). Η αναγωγή του σχηματισθέντος Cu₂O, καθώς και του υπολειπόμενου CuO προς μεταλλικό Cu, αρχίζει όταν η ποσότητα του προστιθέμενου άνθρακα υπερβεί τα 0.7 kmole. Πλήρης αναγωγή των οξειδίων του χαλκού επιτυγχάνεται όταν η ποσότητα του προστιθέμενου άνθρακα είναι λίγο μεγαλύτερη σε σχέση με τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη σύμφωνα με την αντίδραση (5.14). Η αύξηση της θερμοκρασίας πέραν των 600 °C έχει ως αποτέλεσμα την έντονη αύξηση της συγκέντρωσης του CO μέσω του οποίου πλέον πραγματοποιείται η αναγωγή των CuO και Cu₂O. Η παρουσία του O₂(g) σε υψηλές θερμοκρασίες οφείλεται στη μετατροπή του CuO σε Cu₂O.

Με βάση την ανάλυση που έγινε παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι παρουσία στερεού άνθρακα στο σύστημα Cu-C, πραγματοποιείται κατ' αρχήν η αναγωγή του CuO προς Cu₂O σύμφωνα με την αντίδραση (5.6) και ακολούθως η αναγωγή και των δύο οξειδίων προς μεταλλικό Cu, από τον στερεό άνθρακα ή και το CO(g) που σχηματίζεται από την αντίδραση Boudouard, όταν η θερμοκρασία του συστήματος υπερβεί τους 600 °C.

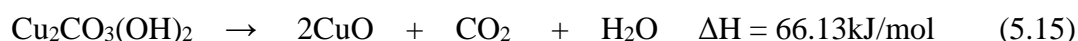
5.3.2. Θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος χαλκούχου μεταλλεύματος-άνθρακα

Όπως έδειξε η ορυκτολογική ανάλυση, η κύρια ορυκτολογική φάση στην οποία βρίσκεται ο χαλκός στο συμπύκνωμα είναι ο μαλαχίτης. Για τις ανάγκες της θερμοδυναμικής μελέτης και με σκοπό την ευχερέστερη εισαγωγή και επεξεργασία των δεδομένων στο πρόγραμμα HSC, θεωρήθηκε ότι το συγκεκριμένο συμπύκνωμα αποτελείται αποκλειστικά από καθαρό μαλαχίτη $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$. Η ποσότητα εισαγωγής του ορυκτού ήταν σε όλες τις δοκιμές ίση με 3 kmoles. Στο Σχήμα 5.16 παρουσιάζεται το διάγραμμα της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης της θερμικής διάσπασης του $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ προς CuO συναρτήσει της θερμοκρασίας.



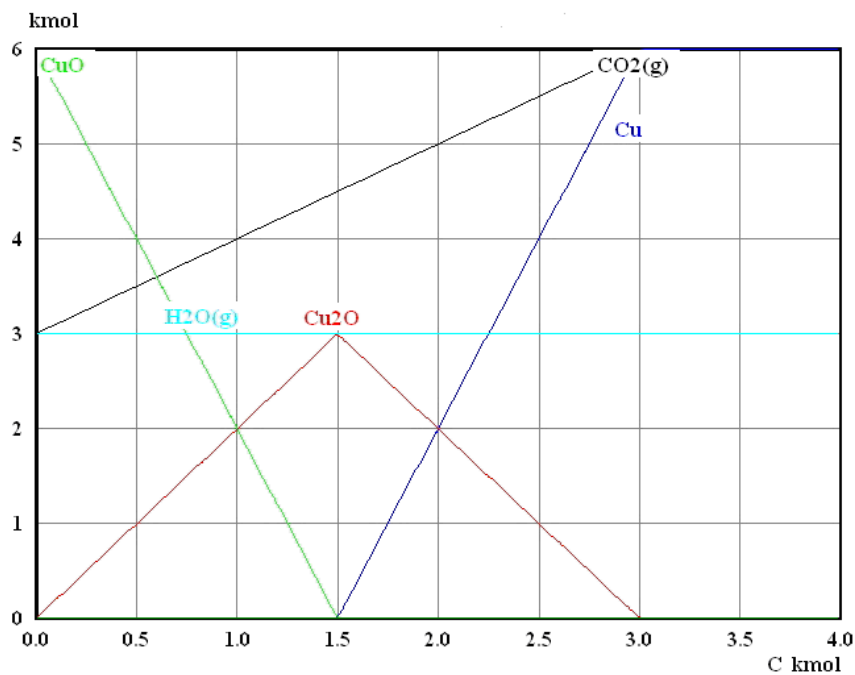
Σχήμα 5.16. Ελεύθερη ενέργεια (ΔG) της αντίδρασης της θερμικής διάσπασης του $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ προς οξείδιο του χαλκού συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Από το διάγραμμα του Σχήματος 5.16 διαπιστώνεται ότι η θερμική διάσπαση του ενυδρού ανθρακικού χαλκού σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση είναι θερμοδυναμικά εφικτή ήδη από τη θερμοκρασία των 100 °C.

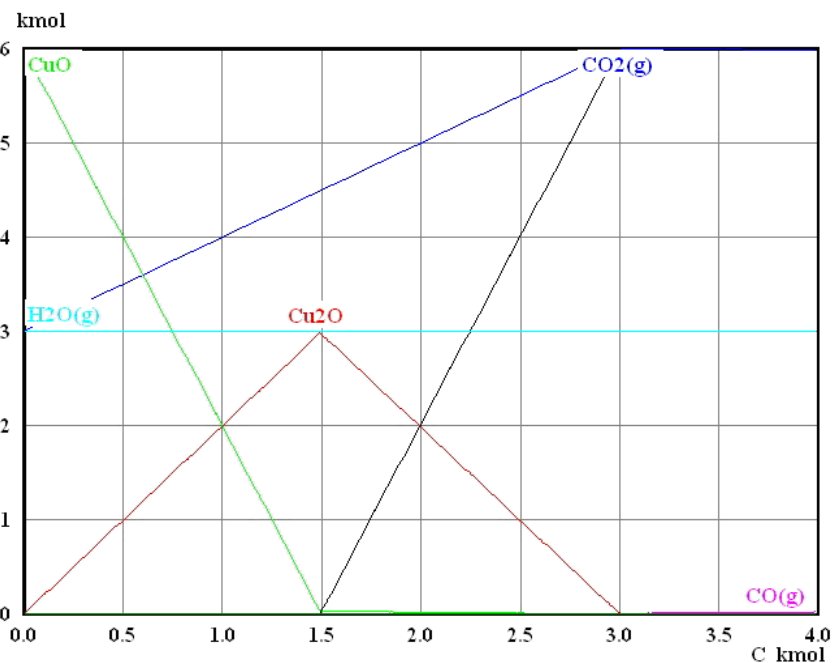


Συνεπώς, στα διαγράμματα φάσεων των ενώσεων του χαλκού συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στο σύστημα $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\text{-C}$ αναμένεται η απουσία της φάσης του $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ μετά τους 100 °C.

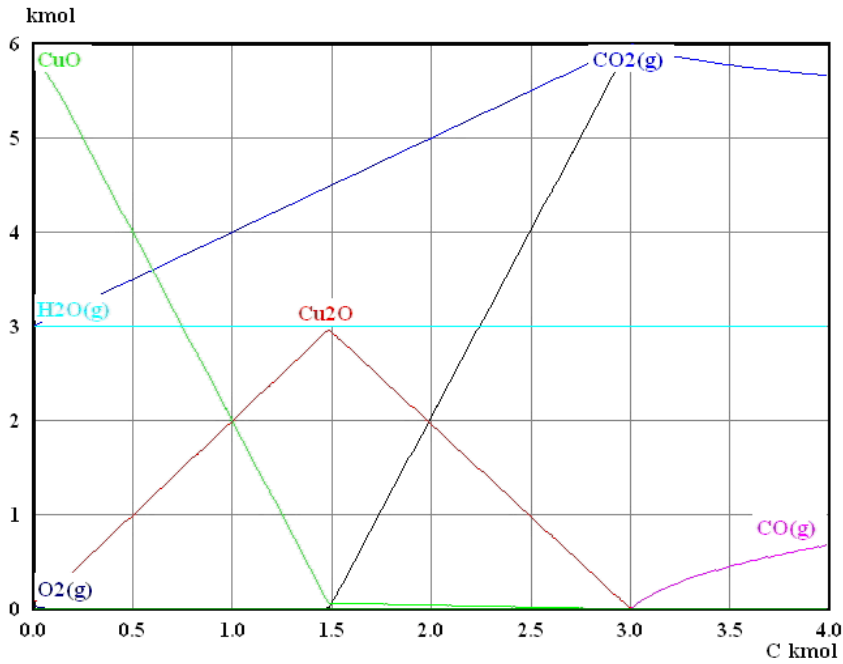
Στα Σχήματα 5.17 έως 5.21 παρουσιάζεται η εξέλιξη των χαλκούχων φάσεων συναρτήσει της ποσότητας άνθρακα στις θερμοκρασίες των 200, 400, 600, 900 και 1200 °C, αντίστοιχα.



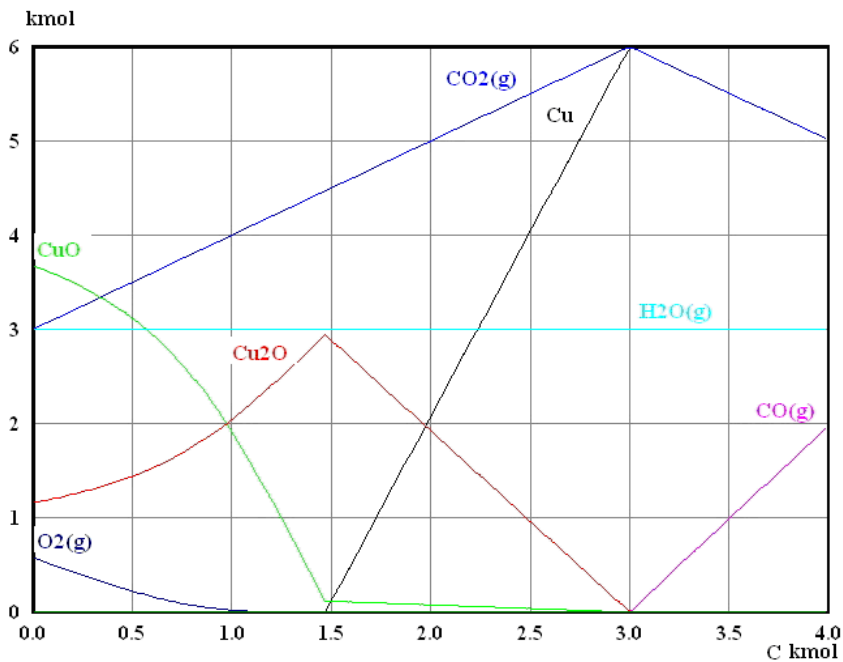
Σχήμα 5.17. Φάσεις των ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα [$T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 kmoles $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$].



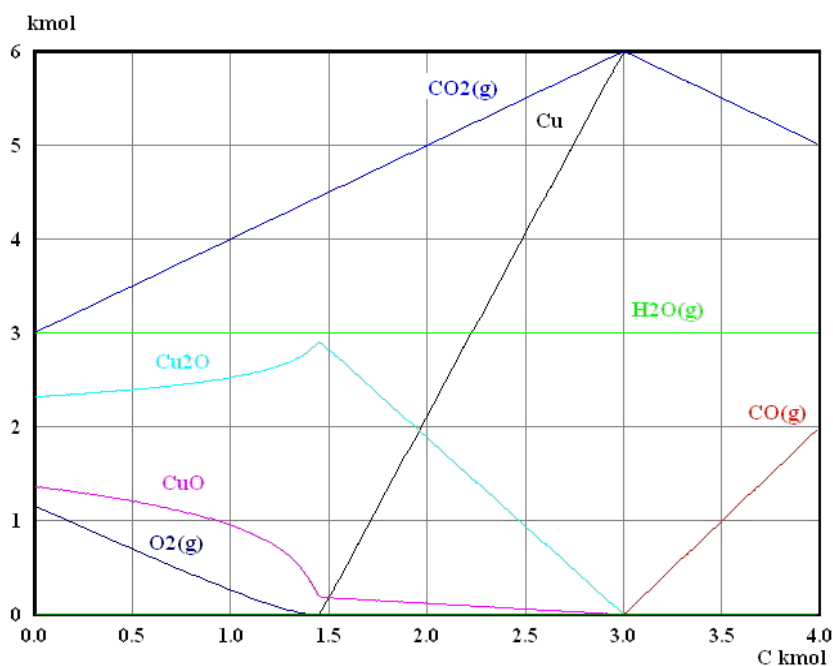
Σχήμα 5.18. Φάσεις των ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα [$T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 kmoles $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$].



Σχήμα 5.19. Φάσεις των ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα [$T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 kmoles $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$].



Σχήμα 5.20. Φάσεις των ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα [$T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 kmoles $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$].



Σχήμα 5.21. Φάσεις των ενώσεων του χαλκού και αέριων φάσεων του άνθρακα σε συνάρτηση με την παρεχόμενη ποσότητα C στο σύστημα [$T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 kmoles $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$].

Μελετώντας τα διαγράμματα φάσεων των Σχημάτων 5.17 έως 5.21, διαπιστώνεται ότι η θερμική διάσπαση του μαλαχίτη έχει ήδη ολοκληρωθεί στους $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Μια μικρή ποσότητα άνθρακα είναι ικανή για την έναρξη της αναγωγής του οξειδίου του δισθενούς χαλκού (CuO), που έχει προέλθει από τη θερμική διάσπαση του ένυδρου ανθρακικού χαλκού, σε οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού (Cu_2O). Η αναγωγή του σχηματισθέντος Cu_2O , καθώς και του υπολειπόμενου CuO, προς μεταλλικό Cu αρχίζει όταν η ποσότητα του προστιθέμενου άνθρακα υπερβεί τα 1.5 kmole. Πλήρης αναγωγή των οξειδίων του χαλκού επιτυγχάνεται όταν η ποσότητα του προστιθέμενου άνθρακα είναι ίση με τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη σύμφωνα με την αντίδραση (5.14). Η αύξηση της θερμοκρασίας πέραν των $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό Cu_2O σε ποσότητες μεγαλύτερες του 1 kmole για ποσότητες άνθρακα μικρότερες του 0.5 kmole. Ο σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα, όπως και στην περίπτωση του συστήματος CuO-C, πραγματοποιείται σε συνθήκες σχετικά υψηλών θερμοκρασιών (μετά τους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) και περίσσειας στερεού άνθρακα.

5.4. Μέτρηση του βαθμού αναγωγής

5.4.1. Μέτρηση του βαθμού αναγωγής του οξειδίου του χαλκού

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μεταλλικού χαλκού παρουσία των οξειδίων του παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες [105]. Οι μη ενόργανες τεχνικές χημικής ανάλυσης δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν, διότι η εκλεκτική διαλυτοποίηση του μεταλλικού χαλκού παρουσία CuO, Cu₂O ή CuCO₃ είναι αδύνατη. Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι ανάλυσης μπορούν να εφαρμοστούν μόνο στην περίπτωση κατά την οποία το δείγμα είναι υπό τη μορφή λεπτού φιλμ. Τέλος, οι ποσοτικές τεχνικές ανάλυσης με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) δεν κατέστη εφικτό να εφαρμοστούν εξαιτίας της αδυναμίας επαρκούς λειοτρίβησης των ανηγμένων δειγμάτων. Ο χαλκός στα ανηγμένα δείγματα είχε τη μορφή ελατών μη διασπάσιμων σφαιριδίων ($d \approx 1\text{mm}$) (Σχήμα 5.22), ενώ αξιόπιστα ακτινοδιαγράμματα λαμβάνονται όταν η κοκκομετρία του δείγματος είναι ίση με $-70\ \mu\text{m}$.



Σχήμα 5.22. Ανηγμένο δείγμα CuO ύστερα από 160 s θέρμανσης σε ισχύ 800 W.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω δεδομένα, η τεχνική η οποία εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό του μεταλλικού χαλκού στα ανηγμένα δείγματα ήταν εκείνη της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης ακολουθώντας τα εξής βήματα: (α) Ο εναπομένον άνθρακας απομακρύνθηκε από τα ανηγμένα δείγματα (μείγμα μεταλλικού χαλκού και οξειδίων του χαλκού) με τη χρήση βαρέων υγρών. Συγκεκριμένα, το βαρύ υγρό το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν το 1,1,2,2 τετραβρωμοαιθάνιο με ειδικό βάρος $2.967\ \text{g/cm}^3$. Η αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού εξακριβώθηκε μετρώντας την

περιεκτικότητα των μιγμάτων σε C με συσκευή LECO-CS-200. (β) τα δείγματα ξηράθηκαν στους 105 °C για 6 h. (γ) 250 mg από κάθε δείγμα λαμβάνονταν με μικρό δειγματολήπτη Jones, τοποθετούνταν σε κυλινδρικό δειγματοφορέα από πλατίνα και ανάγονταν πλήρως με καθαρό μονοξείδιο του άνθρακα στη συσκευή TG. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν (600 °C, πίεση COίση με 3 bar, χρόνος αναγωγής 30 min) επαρκούν για την πλήρη αναγωγή του CuO που δεν είχε αναχθεί προς μεταλλικό χαλκό [108]. Η απώλεια βάρους του κάθε δείγματος ισοδυναμεί με την απώλεια της μάζας του οξυγόνου από τις ποσότητες Cu₂O και CuO που παραμένουν στο φρύγμα. Ο λόγος μαζών του ανηγμένου στο TG φρύγματος (Cu) προς το αρχικό φρύγμα (Cu, Cu₂O και CuO) επί τοις εκατό ισοδυναμεί με το βαθμό αναγωγής.

5.4.2. Μέτρηση του βαθμού αναγωγής του χαλκούχου ανθρακικού μεταλλεύματος

Για τη μέτρηση του βαθμού αναγωγής στα ανηγμένα δείγματα που προέκυψαν από τα πειράματα αναγωγής του συμπυκνώματος του μεταλλεύματος χαλκού, ο μεταλλικός χαλκός προσδιορίστηκε με τη μέθοδο των «γνωστών προστιθέμενων ποσοτήτων» (XRD Method of Known Additions), καθώς ο Cu ήταν κατανεμημένος σε λεπτομερή μορφή στο συμπύκνωμα. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην προσθήκη μιας γνωστής ποσότητας του υπό προσδιορισμό συστατικού στο δείγμα και προσδιορισμό του μεταλλικού χαλκού με περιθλασιμετρία ακτίνων X, μετά από κατάλληλη βαθμονόμηση του οργάνου [109]. Από τα αρχικό δείγμα του συμπυκνώματος ελήφθησαν 16 αντιπροσωπευτικά δείγματα τα οποία χωρίστηκαν σε τέσσερις ομάδες δειγμάτων. Τέσσερις διαφορετικές ποσότητες λεπτομερούς σκόνης χαλκού (2 μm) μεγάλης καθαρότητας (99.8%) προστέθηκαν αντίστοιχα στα τέσσερα ίσης μάζας δείγματα από την κάθε ομάδα. Έτσι προέκυψαν τέσσερα δείγματα σε κάθε ομάδα –επιπλέον του αρχικού δείγματος – στα οποία ήταν γνωστή η επιπλέον ποσότητα του καθαρού χαλκού που προστέθηκε. Τα δείγματα αυτά αναλύθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων – X. Η περιεκτικότητα σε χαλκό του κάθε δείγματος υπολογίστηκε με σύγκριση του εμβαδού της κορυφής του χαλκού στο άγνωστο δείγμα με τις κορυφές των δειγμάτων που είχε προστεθεί η γνωστή ποσότητα σε χαλκό, καθώς και του αρχικού δείγματος του οποίου η περιεκτικότητα σε χαλκό ήταν γνωστή. Ο λόγος της περιεκτικότητας του χαλκού του αρχικού δείγματος προς την περιεκτικότητα του χαλκού καθενός από τα εμπλουτισμένα σε

χαλκό δείγματα ισοδυναμεί με το λόγο των εμβαδών των κορυφών του χαλκού στα αντίστοιχα δείγματα, όπως φαίνεται στην εξίσωση (5.16). Με βάση αυτήν την ισοδυναμία υπολογίζεται η περιεκτικότητα χαλκού του αρχικού (ανηγμένου) δείγματος. Για τον πιο ακριβή προσδιορισμό λήφθηκε υπόψη ο μέσος όρος των τεσσάρων τιμών των εμβαδών της κορυφής του χαλκού σε κάθε δείγμα της κάθε ομάδας δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

$$\frac{V_{Ia}}{V_{Ib}} = \frac{W_i / W_{tot}}{(W_i + W_{add}) / W_{tot}} \quad (5.16)$$

Όπου:

W_i , η μάζα του χαλκού στο άγνωστο δείγμα της προς μέτρηση ένωσης

W_{tot} , η συνολική μάζα του δείγματος

W_{add} , η προστιθέμενη γνωστή μάζα του χαλκού

V_{Ia} , το αρχικό εμβαδόν της κορυφής του χαλκού στο άγνωστο δείγμα

V_{Ib} , το εμβαδόν της κορυφής του χαλκού στο δείγμα στο οποίο έχει γίνει προσθήκη γνωστής μάζας χαλκού

5.5. Μέτρηση διηλεκτρικών ιδιοτήτων

Η μεταβολή της τιμής των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων, ϵ' και ϵ'' , με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι ένας κρίσιμος παράγοντας ο οποίος καθορίζει την ικανότητα ενός υλικού να απορροφά τη μικροκυματική ακτινοβολία. Όπως έχει ήδη αναφερθεί (εξίσωση 1.41), η ποσότητα της απορροφώμενης μικροκυματικής ισχύος (P) από ένα υλικό είναι ευθέως ανάλογη της τιμής της φανταστικής επιτρεπτότητας (ϵ'') του υλικού. Οι χημικές ή δομικές αλλαγές (πχ. ανακρυστάλλωση σε διαφορετικό κρυσταλλικό σύστημα) που προκαλούνται από την αύξηση της θερμοκρασίας έχουν ως αποτέλεσμα την αλλαγή του βαθμού πόλωσης (degree of polarization) των ιόντων ή την αλλαγή της αγωγιμότητας μεταβάλλοντας την τιμή της φανταστικής επιτρεπτότητας ϵ'' . Συνεπώς, η γνώση της εξέλιξης των διηλεκτρικών ιδιοτήτων συναρτήσει της θερμοκρασίας αλλά και σε σχέση με τις χημικές ή δομικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα με την αύξηση της θερμοκρασίας, είναι απαραίτητη για την πρόβλεψη της θερμικής συμπεριφοράς ενός υλικού υπό την επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας. Επιπροσθέτως, η μέγιστη αναπτυσσόμενη

θερμοκρασία καθορίζει αν η μικροκυματική ακτινοβολία είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί ως μέσο θέρμανσης σε μια πυρομεταλλουργική διεργασία.

Για τη μέτρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διαταραχής κοιλότητας (cavity perturbation method). Ειδικότερα, για τη μέτρηση των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων του CuO και του χαλκούχου μεταλλεύματος χρησιμοποιήθηκε διάταξη στην οποία η θέρμανση του δείγματος γίνεται σε συμβατικό φούρνο, ενώ για τη μέτρηση των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων του λιγνίτη (κοκκομετρικό κλάσμα +350-450 μm) χρησιμοποιήθηκε διάταξη στην οποία η θέρμανση του δείγματος γίνεται εντός (in situ) της κοιλότητας με μικροκυματική ακτινοβολία. Αναλυτική περιγραφή των δύο διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν έχει γίνει στο Κεφάλαιο 4.

Κατά τη μέτρηση των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων του CuO και του μεταλλεύματος ο ρυθμός θέρμανσης των δειγμάτων ήταν ίδιος με εκείνο που χρησιμοποιήθηκε κατά τη θερμοβαρτομετρική τους ανάλυση (10 °C/min). Για τη μέτρηση των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων της σκόνης CuO χρησιμοποιήθηκε μάζα 0.456 g, η οποία τοποθετήθηκε σε δειγματοφορέα από SiO₂ (GE-214 quartz) εσωτερικής διαμέτρου 4 mm καταλαμβάνοντας ύψος 12.86 mm. Η αρχική πυκνότητα του δείγματος ήταν 2.76 g/cm³, ενώ η τελική 2.71 g/cm³. Η ατμόσφαιρα ήταν στατικός αέρας περιβάλλοντος. Οι μετρήσεις των διηλεκτρικών σταθερών έγιναν στο εργαστήριο MPN, Microwave Properties North (<http://microwavepropertiesnorth.ca/>), στο Οντάριο του Καναδά.

Στην περίπτωση του χαλκούχου μεταλλεύματος, το δείγμα τοποθετήθηκε στον δειγματοφορέα με άσκηση πολύ μικρής πίεσης (1.7 bar). Η μάζα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.259 g. Η αρχική πυκνότητα του δείγματος ήταν 2.36 g/cm³, ενώ η τελική 2.12 g/cm³. Η ατμόσφαιρα μέτρησης ήταν αέρας περιβάλλοντος με ροή 10 sccm (standard cubic centimeter per minute).

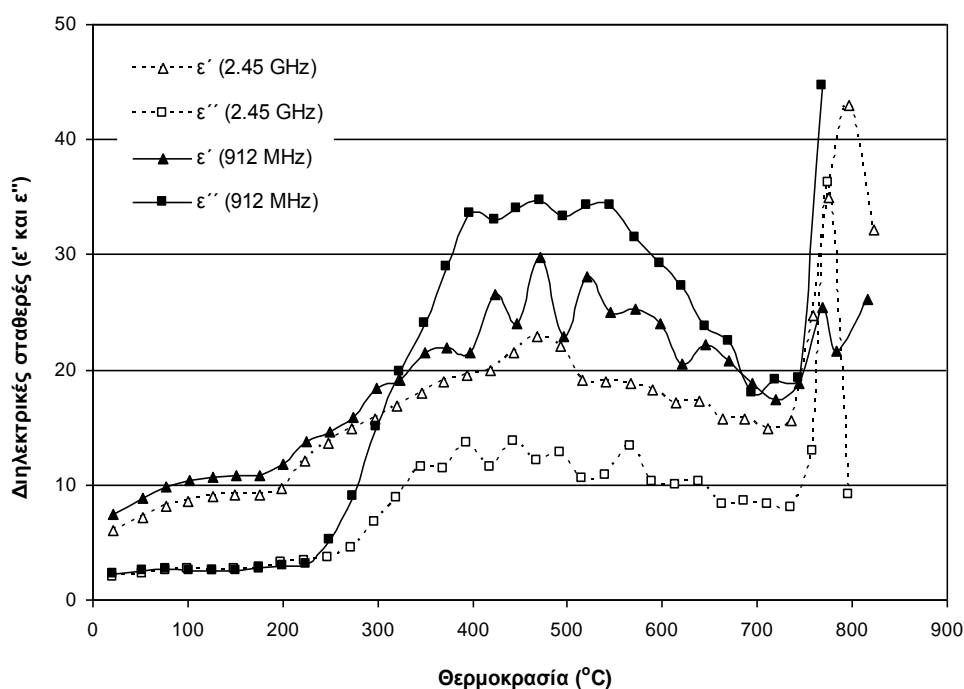
Για τη μέτρηση των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων του λιγνίτη εφαρμόστηκε η μέθοδος της διαταραχής κοιλότητας, ενώ η θέρμανση του δείγματος κατά την διάρκεια των μετρήσεων έγινε με μικροκυματική ακτινοβολία (Κεφάλαιο 4). Οι μετρήσεις των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του λιγνίτη έγιναν στο Ινστιτούτο ITACA (Institute for the Applications of Advanced Information and Communication Technologies) του Πολυτεχνείου της Βαλένθια.

Δείγμα λιγνίτη χωρίς άσκηση πίεσης τοποθετήθηκε σε κυλινδρικό δειγματοφορέα χαλαζία με εσωτερική διάμετρο 3 mm. Η μικροκυματική ακτινοβολία παραγόταν από

έναν αναλυτή δικτύων και ενισχυόταν με έναν μικροκυματικό ενισχυτή έως την ισχύ των 100 W. Η αύξηση της θερμοκρασίας γινόταν κλιμακωτά και ελεγχόμενα μετρώντας τη θερμοκρασία του δείγματος με μια θερμοκάμερα και ρυθμίζοντας κατάλληλα την ισχύ της ακτινοβολίας μέσω του αναλυτή δικτύων. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας δεν ήταν απόλυτα σταθερός λόγω της μη αυτοματοποιημένης ρύθμισης της παροχής ισχύος. Ο μέσος ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 20 °C/min περίπου. Μετρήσεις λαμβάνονταν ανά 50 °C.

5.5.1. Διηλεκτρικές επιτρεπτότητες του οξειδίου του χαλκού (CuO)

Οι διηλεκτρικές επιτρεπτότητες, πραγματική και φανταστική, του CuO στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 25 και 800 °C και για συχνότητες μικροκυμάτων 2.45 GHz και 912 MHz παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.23.



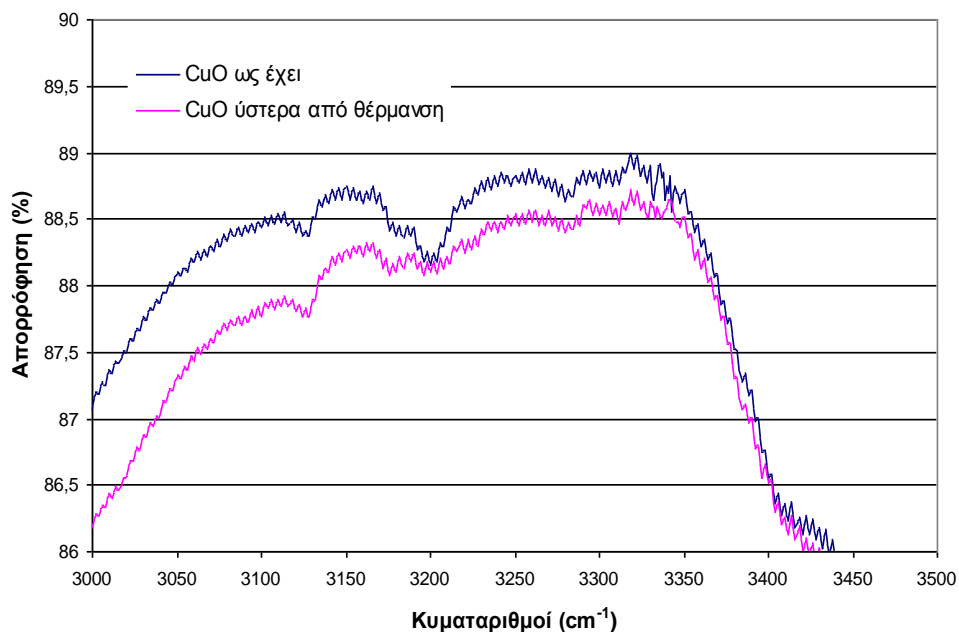
Σχήμα 5.23. Πραγματική (ϵ') και φανταστική (ϵ'') διηλεκτρική επιτρεπτότητα του CuO στις συχνότητες των 2.45 GHz και 912 MHz (πυκνότητα σκόνης 2.71 g/cm³).

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.23 δείχνουν ότι οι τιμές της πραγματικής και φανταστικής επιτρεπτότητας του CuO μεταβάλλονται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, στη συχνότητα των 2.45 GHz, η τιμή της πραγματικής επιτρεπτότητας αυξάνεται από 9.7 στους 200 °C σε 22 στους 450 °C, ενώ η τιμή της

φανταστικής επιτρεπτότητας αυξάνεται από 2.9 σε 13.7 στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 400 και 600 °C παρατηρείται μια σχετική σταθεροποίηση στις τιμές των επιτρεπτοτήτων τόσο στα 912 MHz όσο και στα 2.45 GHz. Επίσης, σημαντική και απότομη αύξηση παρατηρείται μεταξύ 750 και 800 °C. Η τιμή της φανταστικής επιτρεπτότητας (2.45 GHz) εκτινάσσεται στο 44.7 στους 768 °C για να μειωθεί στο 9 στους 797 °C. Παρόμοια διακύμανση παρουσιάζει και η πραγματική επιτρεπτότητα. Οι απότομες μεταβολές των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων με την αύξηση της θερμοκρασίας μετά τους 250 °C αλλά και μετά τους 750 °C, δεν μπορούν να εξηγηθούν με βάση χημικές μεταβολές ή μεταβολές φάσεων κατά τη θέρμανση του CuO, διότι όπως έδειξε η διαφορική θερμική ανάλυση δείγματος καθαρού CuO (Σχήμα 5.1), έως τους 750 °C καμία χημική ή δομική αλλαγή δεν λαμβάνει χώρα. Επιπροσθέτως, αναλύσεις XRD που έγιναν σε διαφορετικά δείγματα CuO μικροκυματικά θερμαινόμενα έως τους 800 °C έδειξε την απουσία διαφορετικών φάσεων.

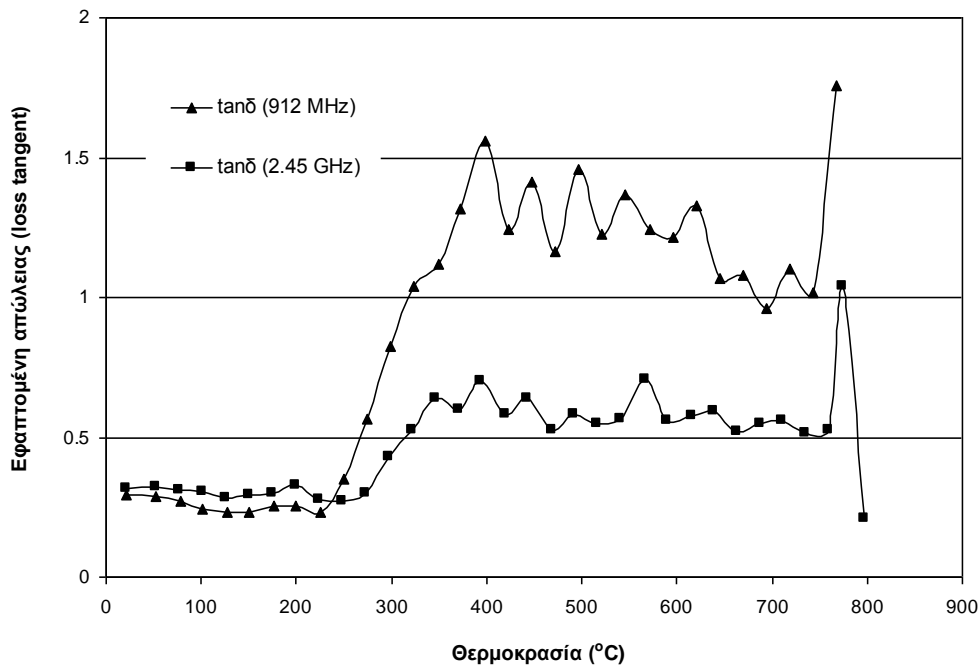
Οι παραπάνω μετρήσεις των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων του CuO είναι σε συμφωνία με τις μετρήσεις των Hutcheon et al. (1992), οι οποίοι μέτρησαν (με την ίδια τεχνική) τις επιτρεπτότητες του οξειδίου του χαλκού μέχρι τη θερμοκρασία των 300 °C [110]. Οι συγγραφείς απέδωσαν την αύξηση των ϵ' και ϵ'' μετά τους 250 °C στην ύπαρξη ενός επιφανειακού στρώματος Cu(OH)₂ που διαθέτει υψηλή ηλεκτρική αντίσταση (electrical resistivity), δηλαδή χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η σταδιακή απομάκρυνσή του οποίου κατά τη διάρκεια της θέρμανσης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων του CuO. Στην εργασία των παραπάνω μελετητών συγκρίθηκαν τα FTIR φάσματα του CuO στην αρχική του κατάσταση και του θερμικά κατεργασμένου, στους 450 °C για 20 min, CuO. Πράγματι, διαπιστώθηκε μικρή απορρόφηση υπέρυθρης ενέργειας στη συχνότητα των 3400 cm⁻¹ λόγω δόνησης τάσης ρίζας υδροξυλίου μόνο στην περίπτωση του αρχικού δείγματος CuO.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου του CuO επαναλήφθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Στο Σχήμα 5.24 παρατίθεται το FTIR φάσμα δείγματος CuO ως έχει (αφού έχει ξηρανθεί επί 24 ώρες στους 110 °C) και δείγματος CuO το οποίο έχει υποστεί μικροκυματική θέρμανση μέχρι τη θερμοκρασία των 450 °C. Η μόνη απόκλιση που παρατηρήθηκε μεταξύ των δυο φασμάτων ήταν πράγματι η ύπαρξη μιας ασθενούς κορυφής στη συχνότητα των 3200 cm⁻¹ στο αρχικό δείγμα CuO, η οποία μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσεως (stretching) του δεσμού O-H.



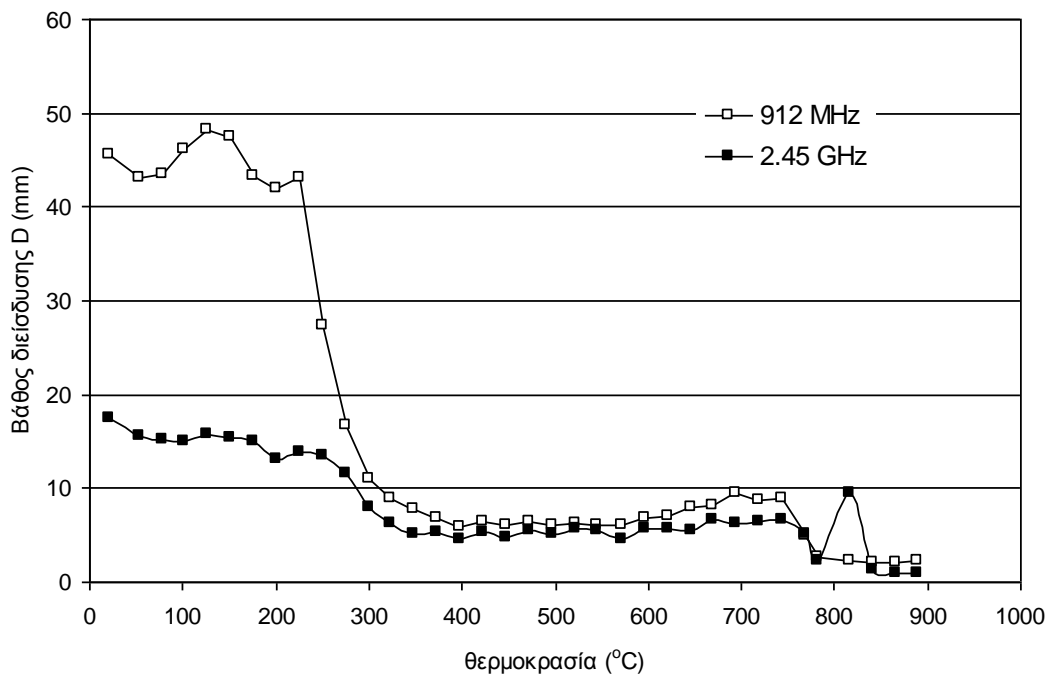
Σχήμα. 5.24. Το FTIR φάσμα του CuO πριν και μετά τη θέρμανσή του με μικροκύματα (800 W) έως τους 450 °C.

Στο Σχήμα 5.25 παρουσιάζεται η εφαπτομένη απώλεια, $\tan\delta$, του CuO στα 912 MHz και στα 2.45 GHz. Οι τιμές της εφαπτομένης απώλειας και στις δυο συχνότητες είναι μεγαλύτερες από 10^{-1} , έτσι με βάση την περιγραφή που έγινε στο Κεφάλαιο 3, το CuO θα έπρεπε να θεωρηθεί ως αγώγιμο υλικό που δεν απορροφά μικροκυματική ισχύ. Παρά ταύτα επειδή το οξείδιο είναι σε μορφή σκόνης απορροφά σημαντικό μέρος της ακτινοβολίας, καθώς συμπεριφέρεται ως μίγμα αγώγιμου CuO-ατμοσφαιρικού αέρα



Σχήμα 5.25. Η εφαιπτομένη απώλεια ($\tan\delta$) του CuO στις συχνότητες των 912 MHz και 2.45 GHz.

Το βάθος διείσδυσης (penetration depth), D , της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο CuO συναρτῆσει της θερμοκρασίας στις συχνότητες των 912 MHz και 2.45 GHz παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.26.

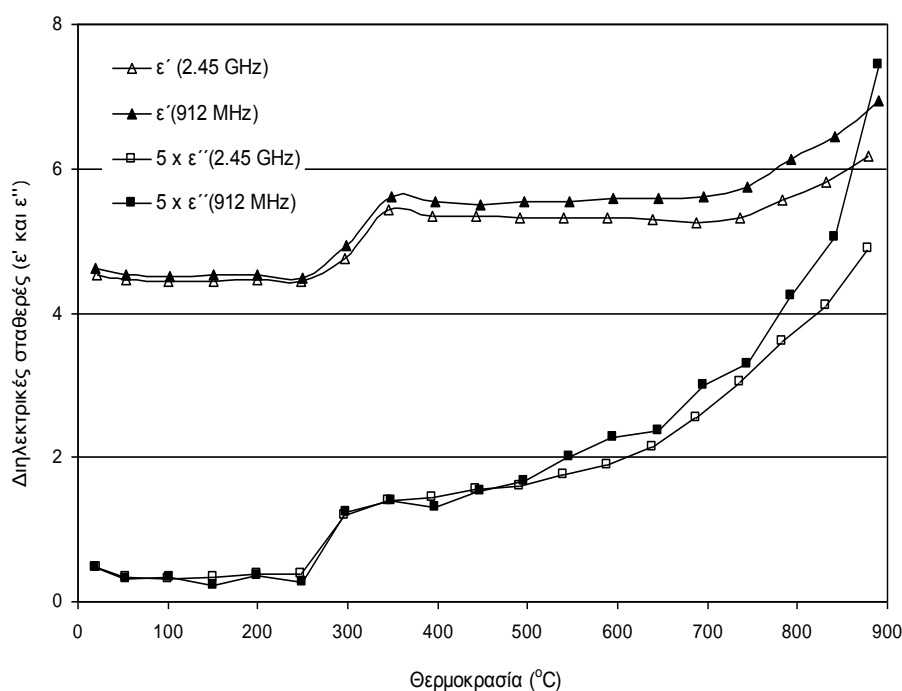


Σχήμα 5.26. Το βάθος διείσδυσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο CuO συναρτῆσει της αύξησης της θερμοκρασίας στις συχνότητες των 2.45 GHz και 912MHz.

Υπενθυμίζεται ότι το βάθος διείσδυσης ορίζεται ως η απόσταση από την επιφάνεια του υλικού μέχρι εκείνο το σημείο στο εσωτερικό του όπου η ένταση του μικροκυματικού πεδίου μειώνεται κατά $1/e$. Το βάθος διείσδυσης σύμφωνα με την εξίσωση (1.33) είναι αντιστρόφως ανάλογο της φανταστικής επιτρεπτότητας, κατά συνέπεια η αύξηση της τιμής της ϵ'' προκαλεί τη μείωση του βάθους διείσδυσης. Πιο συγκεκριμένα, η απότομη μείωση της ϵ'' μετά τους 250 °C έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του βάθους διείσδυσης από τα 70 cm στη θερμοκρασία περιβάλλοντος στα 6 cm στους 400 °C. Το βάθος διείσδυσης μειώνεται περαιτέρω στα 2cm στους 800 °C εξαιτίας της αύξησης της ϵ'' μετά τους 750 °C.

5.5.2. Διηλεκτρικές επιτρεπτότητες του χαλκούχου συμπυκνώματος

Στο Σχήμα 5.27 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των επιτρεπτοτήτων του χαλκούχου συμπυκνώματος που έγιναν, όπως και στη περίπτωση του CuO, με τη μέθοδο της διαταραχής κοιλότητας με συμβατική θέρμανση.



Σχήμα 5.27. Πραγματική (ϵ') και το φανταστική (ϵ'') διηλεκτρική επιτρεπτότητα του χαλκούχου συμπυκνώματος στις συχνότητες των 2.45 GHz και 912 MHz (πυκνότητα σκόνης 2.36 g/cm^3).

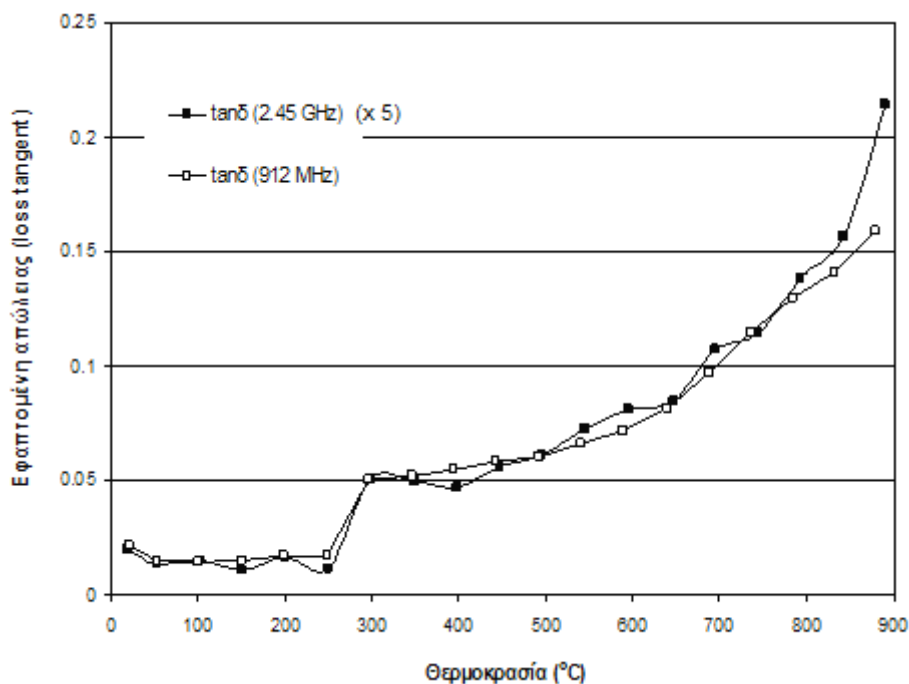
Τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.27 δείχνουν ότι η πραγματική επιτρεπτότητα του χαλκούχου συμπυκνώματος δε διαφοροποιείται σημαντικά με την αλλαγή της

συχνότητας από τα 912 MHz στα 2.45 GHz, ενώ ταυτόχρονα, η αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 700 °C προκαλεί μικρή αύξηση της ϵ' από 4.6 στη θερμοκρασία περιβάλλοντος στο 5.6 στους 700 °C. Η πραγματική επιτρεπτότητα αποκτά τη μέγιστη τιμή της, ίση με 6.95, στους 890 °C και στη συχνότητα των 912 MHz. Οι τιμές της φανταστικής επιτρεπτότητας και στις δυο συχνότητες αυξάνονται απότομα στους 250 °C. Ειδικά η τιμή της ϵ'' στα 912 MHz πενταπλασιάζεται, από 0.05 σε 0.25, μεταξύ 250 και 300 °C. Μετά τους 300 °C, η τιμή της ϵ'' και στις δυο συχνότητες αυξάνεται συνεχώς και ομαλά μέχρι τους 890 °C. Σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος οι τιμές της φανταστικής επιτρεπτότητας στα 912 MHz είναι κατά πολύ υψηλότερες έναντι των αντίστοιχων τιμών στα 2.45 GHz δείχνοντας ότι η μετατροπή της μικροκυματικής ακτινοβολίας σε θερμότητα, άρα και η θέρμανση του χαλκούχου συμπυκνώματος, είναι περισσότερο αποτελεσματική στα 912 MHz. Ειδικά στους 890 °C, η τιμή της ϵ'' στα 912 MHz είναι δεκαπλάσια της ϵ'' στα 2.45 GHz, 1.5 έναντι 0.16.

Η απότομη αύξηση των επιτρεπτοτήτων του συμπυκνώματος μετά τους 250 °C είναι πιθανό να συνδέεται με τη θερμική διάσπαση του μαλαχίτη και το σχηματισμό CuO. Να υπενθυμιστεί ότι η θερμοδυναμική μελέτη που προηγήθηκε, έδειξε ότι η αντίδραση της θερμικής διάσπασης του $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ είναι θερμοδυναμικά εφικτή ήδη από τους 100 °C όταν το σύστημα έχει πίεση ίση με 1 bar, ενώ τα δεδομένα της TG-DTA δείχνουν ότι η διάσπαση ξεκινά στους 310 °C υπό παροχή πίεσης 3 bar και ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Οι θερμικές διασπάσεις του κλινόχλωρου και του ιλλίτη που λαμβάνουν χώρα μετά τους 400 °C δεν αποτελούν αιτία της αύξησης των επιτρεπτοτήτων του συμπυκνώματος καθώς τα συγκεκριμένα ορυκτά αλλά και τα προϊόντα της θερμικής τους διάσπασης διαθέτουν εξαιρετικά μικρές τιμές επιτρεπτοτήτων (Κεφάλαιο 4). Η εξέλιξη των επιτρεπτοτήτων του συμπυκνώματος μετά τους 400 °C πιθανότατα οφείλεται στην εξέλιξη των επιτρεπτοτήτων του σχηματισθέντος CuO. Αυτό γίνεται περισσότερο φανερό μετά τους 750 °C, οπότε και παρατηρείται ραγδαία αύξηση των επιτρεπτοτήτων του CuO (Σχήμα 5.23).

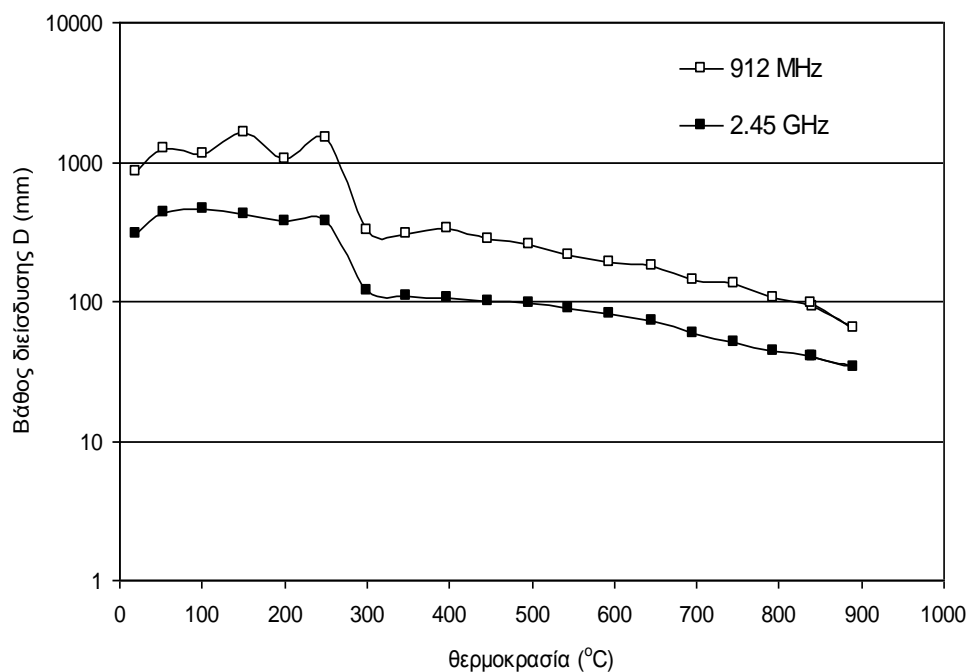
Στο Σχήμα 5.28 παρατίθεται η εφαπτομένη απώλειας, $\tan\delta$, του χαλκούχου συμπυκνώματος στις συχνότητες των 912 MHz και 2.45 GHz. Η εξέλιξη της εφαπτομένης απώλειας συναρτήσει της αύξησης της θερμοκρασίας στις δυο συχνότητες μοιάζει με την εξέλιξη της φανταστικής του επιτρεπτότητας (Σχήμα 5.27) διότι τα δύο μεγέθη είναι ευθέως ανάλογα, ενώ πραγματική επιτρεπτότητα που είναι αντιστρόφως ανάλογη της $\tan\delta$ διατηρείται σχετικά σταθερή. Η τιμή της $\tan\delta$ στα 912

MHz είναι πενταπλάσια της αντίστοιχης στα 2.45 GHz μέχρι τους 750 °C και κατόπιν η διαφορά τους αυξάνεται περεταίρω. Συνεπώς, το μέγεθος της εφαπτομένης απώλειας, όπως και της φανταστικής επιτρεπτότητας, δείχνει ότι η μικροκυματική θέρμανση του χαλκούχου συμπυκνώματος είναι περισσότερο αποτελεσματική στη συχνότητα των 912 MHz.



Σχήμα 5.28. Η εφαπτομένη απώλειας ($\tan\delta$) του χαλκούχου συμπυκνώματος στις συχνότητες των 912 MHz και 2.45 GHz.

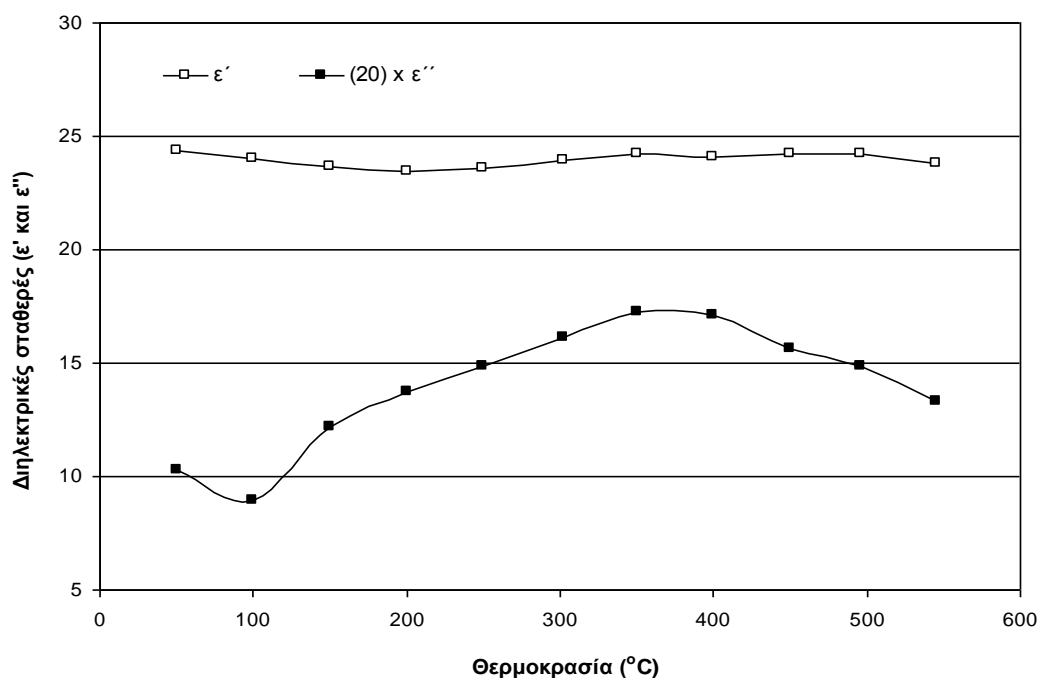
Στο Σχήμα 5.29 παρουσιάζεται το βάθος διείσδυσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο χαλκούχο συμπύκνωμα συναρτήσει της αύξησης της θερμοκρασίας. Το βάθος διείσδυσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο χαλκούχο συμπύκνωμα είναι αρκετά μεγάλο έως τη θερμοκρασία των 300 °C, μεγαλύτερο του 1 m στα 912 MHz και περίπου ίσο με 40 cm στα 2.45 GHz. Η σταδιακή αύξηση της φανταστικής επιτρεπτότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί τη μείωση του βάθους διείσδυσης εξίσωση (2.32). Το βάθος διείσδυσης στους 890 °C είναι ίσο με 5 cm στα 912 MHz και ίσο με μόλις 2.5 cm στα 2.45 GHz.



Σχήμα 5.29. Το βάθος διείσδυσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο χαλκούχο συμπύκνωμα συναρτήσει της θερμοκρασίας στις συχνότητες των 2.45 GHz και 912MHz.

5.5.3. Λιγνίτης

Οι διηλεκτρικές επιτρεπτότητες του λιγνίτη (κοκκομετρία +350 -450 μm) παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.30. Οι μετρήσεις έγιναν με τη μέθοδο της διαταραχής κοιλότητας με θέρμανση του δείγματος in situ στη κοιλότητα με την κυματοδότηση μικροκυματικής ακτινοβολίας (Κεφάλαιο 4). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο ITACA του Πολυτεχνείου της Βαλένθια.



Σχήμα 5.30. Πραγματική (ϵ') και φανταστική (ϵ'') διαηλεκτρική επιτρεπτότητα του λιγνίτη στη συχνότητα των 2.45 GHz.

Τα πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης των διαηλεκτρικών σταθερών του λιγνίτη μέχρι τη θερμοκρασία των 550 °C δείχνουν ότι η πραγματική επιτρεπτότά του είναι σταθερή σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε και ταυτόχρονα αρκετά υψηλή. Η τιμή της είναι της τάξης του 24. Αυτό σημαίνει ότι ένα μεγάλο ποσοστό της μικροκυματικής ακτινοβολίας απορροφάται από το συγκεκριμένο υλικό. Ωστόσο, η φανταστική επιτρεπτότητα του υλικού δεν αυξάνεται πέραν της τιμής 0.85, υποδηλώνοντας ότι μόνο μικρό ποσοστό της προσφερόμενης μικροκυματικής ισχύος που μετατρέπεται σε θερμότητα. Συνεπώς, αναμένεται η θέρμανση του υλικού με μικροκύματα θα πραγματοποιηθεί σε περιορισμένο βαθμό.

5.6. Μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των υλικών κάτω από την επίδραση μικροκυματικής ακτινοβολίας

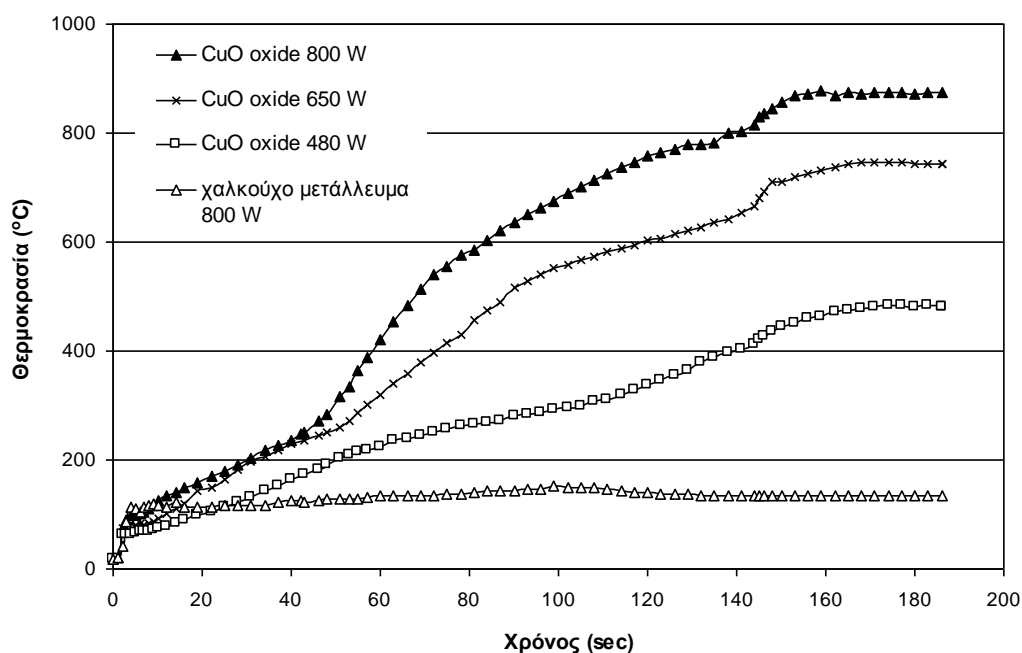
5.6.1. Θερμική συμπεριφορά του CuO και του χαλκούχου συμπυκνώματος

Πριν από τη μελέτη της αναγωγής του καθαρού οξειδίου του χαλκού και του χαλκούχου συμπυκνώματος με άνθρακα, είναι απαραίτητη η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς τους κάτω από την επίδραση διαφορετικής έντασης μικροκυματικής

ακτινοβολίας και η κατασκευή των αντίστοιχων διαγραμμάτων μεταβολής της θερμοκρασίας του δείγματος σε σχέση με το χρόνο, έτσι ώστε να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα που αφορούν την πραγματική ικανότητα του κάθε υλικού να απορροφά τη μικροκυματική ακτινοβολία.

Σε όλες τις πειραματικές δοκιμές θέρμανσης χρησιμοποιήθηκε για το κάθε υλικό που μελετήθηκε μάζα ίση με 10 g. Τα δείγματα τοποθετούνταν σε κυλινδρικούς δειγματοφορείς από Al_2O_3 και η μέτρηση της θερμοκρασίας της εξωτερικής επιφάνειάς τους γινόταν με οπτικό πυρόμετρο, με τη διάταξη που έχει αναλυτικά περιγραφεί στο Κεφάλαιο 4.

Στο Σχήμα 5.31 παρουσιάζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας του CuO συναρτήσει του χρόνου, όταν η ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας που εφαρμόστηκε ήταν 480, 650 και 800 W αντίστοιχα. Στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζεται επίσης και η θερμοκρασία του χαλκούχου συμπυκνώματος, όταν η ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας ήταν 800 W.



Σχήμα 5.31. Ρυθμός θέρμανσης CuO συναρτήσει της ισχύος και ρυθμός θέρμανσης του χαλκούχου μεταλλεύματος στα 800 W (μάζα δειγμάτων 10 g, κοκκομετρία -50 μm).

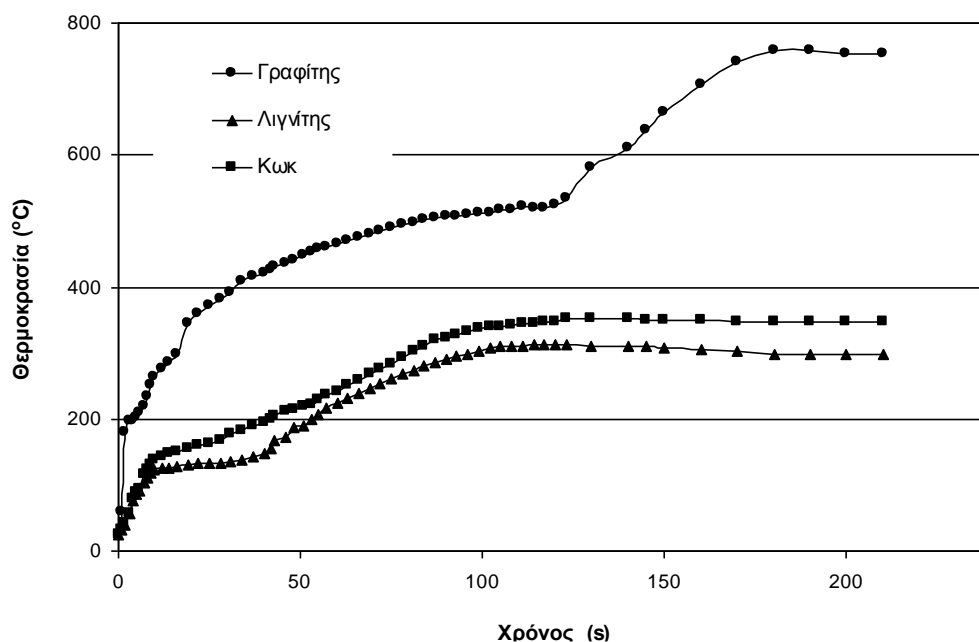
Από τις καμπύλες θερμοκρασίας - χρόνου των παραπάνω υλικών φαίνεται ότι το οξείδιο του χαλκού εμφανίζει εξαιρετική επιδεκτικότητα στη θέρμανση με μικροκυματική ακτινοβολία, με αποτέλεσμα η τελική του θερμοκρασία σε χρόνο 160 s και ισχύ 800 W να είναι 890°C. Αντίθετα, η θερμοκρασία του μεταλλεύματος δεν

υπερβαίνει τους 160 °C καθ' όλη τη διάρκεια της θέρμανσης. Η αύξηση της παρεχόμενης ισχύος από τα 480 στα 800 W έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας θέρμανσης του CuO, καθώς και την αύξηση της μέγιστης θερμοκρασίας του από τους 490 στους 890 °C. Η θερμοκρασία του CuO φαίνεται να σταθεροποιείται σε όλες τις περιπτώσεις μετά από παρέλευση χρόνου 160 s, ενώ η θερμοκρασία του συμπυκνώματος παραμένει σταθερή σε όλη τη χρονική διάρκεια που επιδρούν τα μικροκύματα.

Οι καμπύλες θερμοκρασίας – χρόνου και των δύο υλικών συνάδουν με τις διηλεκτρικές τους επιτρεπτότητες, όπως παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 5.4. Η υψηλή τιμή φανταστικής επιτρεπτότητας του CuO έχει ως αποτέλεσμα την ταχεία θέρμανσή του σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αύξηση της ταχύτητας θέρμανσης του CuO μετά τα 40 s, δηλαδή μετά τους 250 °C, συνάδει με την αύξηση της τιμής της φανταστικής επιτρεπτότητας του υλικού πάνω από τη θερμοκρασία αυτή. Αντίθετα, το χαλκούχο συμπύκνωμα διαθέτει μικρή φανταστική επιτρεπτότητα και δεν μετατρέπει ικανό ποσοστό της μικροκυματικής ακτινοβολίας σε θερμότητα ώστε να θερμανθεί αποτελεσματικά. Η εφαπτομένη απώλειας του χαλκούχου συμπυκνώματος είναι ίση με 0.01 στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, διαθέτει δηλαδή μια οριακή τιμή $\tan\delta$ μεταξύ διηλεκτρικών υλικών και μονωτών.

5.6.2. Αναγωγικά μέσα

Αρχικά, μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά τριών διαφορετικών στερεών αναγωγικών μέσων: γραφίτη, κωκ και λιγνίτη με κοκκομετρική κατανομή +350 -450 μm (Σχήμα 5.32).



Σχήμα 5.32. Ρυθμός θέρμανσης των αναγωγικών μέσων γραφίτη, λιγνίτη και κωκ στην ισχύ των 800 W (μάζα δειγμάτων 10 g, κοκκομετρία +350 -450 μm).

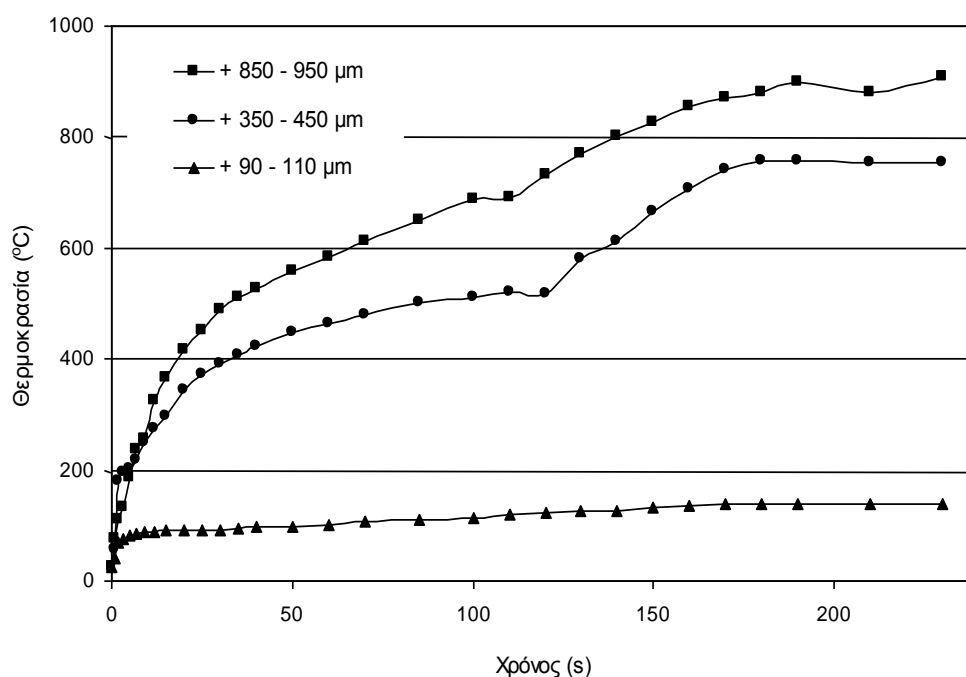
Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.32 διαπιστώνεται ότι τη μεγαλύτερη επιδεκτικότητα στη θέρμανση με μικροκύματα την παρουσιάζει ο γραφίτης. Σε λιγότερο από 200 s η θερμοκρασία του δείγματος γραφίτη ανέρχεται στους 754 °C, όπου και σταθεροποιείται. Η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται σχεδόν ακαριαία, σε χρονικό διάστημα μόλις 2 s, στους 200 °C και κατόπιν διακρίνονται 3 περιοχές με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης: μία από τα 2 έως τα 20 s όπου η θερμοκρασία ανέρχεται από τους 200 στους 360 °C καταγράφοντας μέσο ρυθμό θέρμανσης ίσο με περίπου 9 °C/s, μια δεύτερη περιοχή από τα 20 έως τα 123 s με μέσο ρυθμό θέρμανσης ίσο με 1.9 °C/s και μια τρίτη περιοχή μεταξύ 123 και 210 s με μέσο ρυθμό θέρμανσης 2.5 °C/s και τελική θερμοκρασία ίση με 753 °C.

Στο διάγραμμα θερμοκρασίας – χρόνου του λιγνίτη διακρίνονται αντίστοιχα τρεις περιοχές μεταβολής της θερμοκρασίας του υλικού. Στην πρώτη, η οποία επίσης παρατηρείται με την έναρξη εφαρμογής των μικροκυμάτων, η θερμοκρασία του υλικού ανέρχεται ταχύτατα στους 140 °C ύστερα από 10 s, στη συνέχεια παραμένει σταθερή για χρονικό διάστημα 30 s και ακολούθως αυξάνεται με μέσο ρυθμό 2.75 °C/s έως τους 300 °C, οπότε η θερμοκρασία σταθεροποιείται. Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, η χαμηλή τιμή της φανταστικής επιτρεπτότητας του λιγνίτη (Σχήμα 5.21) δεν επιτρέπει στο υλικό να μετατρέψει σε ικανοποιητικό

ποσοστό την προσφερόμενη μικροκυματική ισχύ σε θερμότητα και έτσι να θερμανθεί σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η καμπύλη θέρμανσης του κωκ δείχνει ότι αυτό παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά στη θέρμανση με μικροκύματα με το λιγνίτη. Στην περίπτωση αυτή διακρίνουμε δύο περιοχές αύξησης της θερμοκρασίας του δείγματος. Με την έναρξη της εφαρμογής της μικροκυματικής ακτινοβολίας η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται πολύ γρήγορα, τα πρώτα 12 s, μέχρι τους 150 °C και στη συνέχεια με σχεδόν σταθερό ρυθμό αυξάνεται σε χρόνο περίπου 90 s, μέχρι την τελική της τιμή που είναι 340 °C.

Σε αυτή την πειραματική σειρά μελετήθηκε επίσης η επίδραση που έχει η κοκκομετρία του γραφίτη στην ταχύτητα θέρμανσης, καθώς και στην τελική του θερμοκρασία. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν οι καμπύλες θερμοκρασίας-χρόνου τριών δειγμάτων γραφίτη με κοκκομετρίες +90-110 μm , +350-450 μm και +850-950 μm και ισχύ μικροκυματικής ακτινοβολίας 800 W (Σχήμα 5.33).



Σχήμα 5.33. Η επίδραση της κοκκομετρίας στη θέρμανση 10 g σκόνης γραφίτη στην ισχύ των 800 W.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η κοκκομετρία του δείγματος του γραφίτη έχει πολύ μεγάλη επίδραση στην τελική θερμοκρασία που επιτυγχάνεται, καθώς και στην ταχύτητα θέρμανσης του δείγματος. Το λεπτομερές κλάσμα του γραφίτη, με μέγεθος

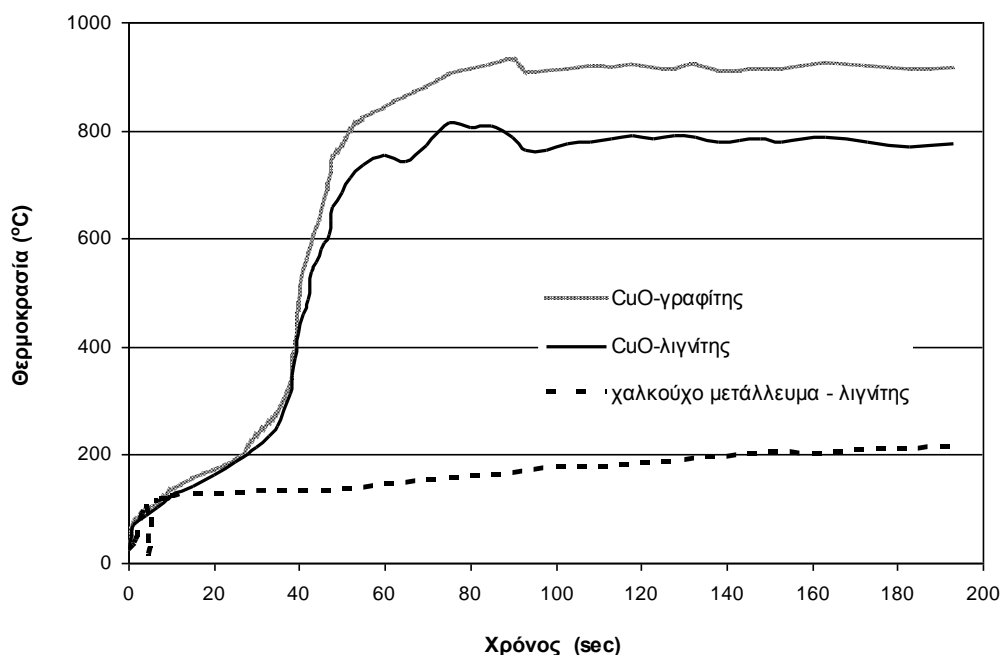
σωματιδίων μεταξύ 90 και 110 μm , παρουσιάζει αδυναμία θέρμανσης πέραν των 140 $^{\circ}\text{C}$ ύστερα από 230 s. Την ίδια χρονική στιγμή η θερμοκρασία του κλάσματος με την ενδιάμεση κοκκομετρία, +350 – 450 μm , σταθεροποιείται στους 754 $^{\circ}\text{C}$, ενώ η θερμοκρασία του χονδρομερούς κλάσματος, +850 – 950 μm , έχει ανέλθει μέχρι τους 909 $^{\circ}\text{C}$.

Εν κατακλείδι, μελετώντας τα διαγράμματα θερμοκρασίας-χρόνου όλων των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, διαπιστώνεται ότι ο ρυθμός θέρμανσής τους καθώς και η μέγιστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται εξαρτώνται άμεσα από τις διηλεκτρικές τους επιτρεπτότητες και κυρίως από την φανταστική επιτρεπτότητα. Έτσι, το CuO διαθέτοντας ε' η τιμή της οποίας κυμαίνεται από 3 έως 36 στη συχνότητα των 2.45 GHz θερμαίνεται στους 890 $^{\circ}\text{C}$ σε χρονικό διάστημα μόλις 160 s στα 800 W. Αντίθετα, το χαλκούχο συμπύκνωμα και ο λιγνίτης, οι φανταστικές επιτρεπτότητες των οποίων δεν ξεπερνούν τις τιμές 0.16 και 0.85 δεν θερμαίνονται πέρα των 160 και 300 $^{\circ}\text{C}$, αντίστοιχα. Επίσης, η κοκκομετρία ενός υλικού παίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό θέρμανσής του και στη μέγιστη θερμοκρασία που αποκτά. Όπως έδειξε η θέρμανση του γραφίτη διαφόρων κοκκομετρικών κλασμάτων, η αύξηση της κοκκομετρίας προκαλεί τη σημαντική αύξηση του ρυθμού θέρμανσης και της μέγιστης θερμοκρασίας. Το συγκεκριμένο ζήτημα θα εξεταστεί αναλυτικότερα στο επόμενο κεφάλαιο.

5.6.3. Μεταβολή θερμοκρασίας μιγμάτων καθαρού CuO και χαλκούχου συμπυκνώματος με επίδραση μικροκυματικής ακτινοβολίας

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που έγιναν για να μελετηθεί η επίδραση που έχει η μικροκυματική ακτινοβολία στην αύξηση της θερμοκρασίας τριών προς αναγωγή υλικών-αναγωγικών μέσων. Τα μίγματα που εξετάστηκαν ήταν: CuO-γραφίτης, CuO-λιγνίτης και χαλκούχο συμπύκνωμα-λιγνίτης. Η ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας ήταν σταθερή σε όλες τις περιπτώσεις και ίση με 800 W. Οι καμπύλες θερμοκρασίας-χρόνου παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.34. Η μάζα του κάθε μίγματος ήταν: 11.5 g CuO-γραφίτη (1.5 g γραφίτης), 15 g CuO-λιγνίτη (5 g λιγνίτης) και 10.7 g χαλκούχου μεταλλεύματος-λιγνίτη (0.7 g λιγνίτης). Η κατά βάρος (% w/w) αναλογία του αναγωγικού μέσου που προστέθηκε σε κάθε περίπτωση αντιστοιχεί σε 100% περίσσεια της ποσότητας του άνθρακα που στοιχειομετρικά απαιτείται για την πλήρη

αναγωγή του οξειδίου του χαλκού που περιέχεται στο κάθε δείγμα σύμφωνα με την αντίδραση (5.14).



Σχήμα 5.34. Ρυθμοί θέρμανσης μιγμάτων CuO-γραφίτη, CuO-λιγνίτη και χαλκούχου μεταλλεύματος-λιγνίτη στα 800 W (κοκκομετρία γραφίτη και λιγνίτη: +350-450 μm).

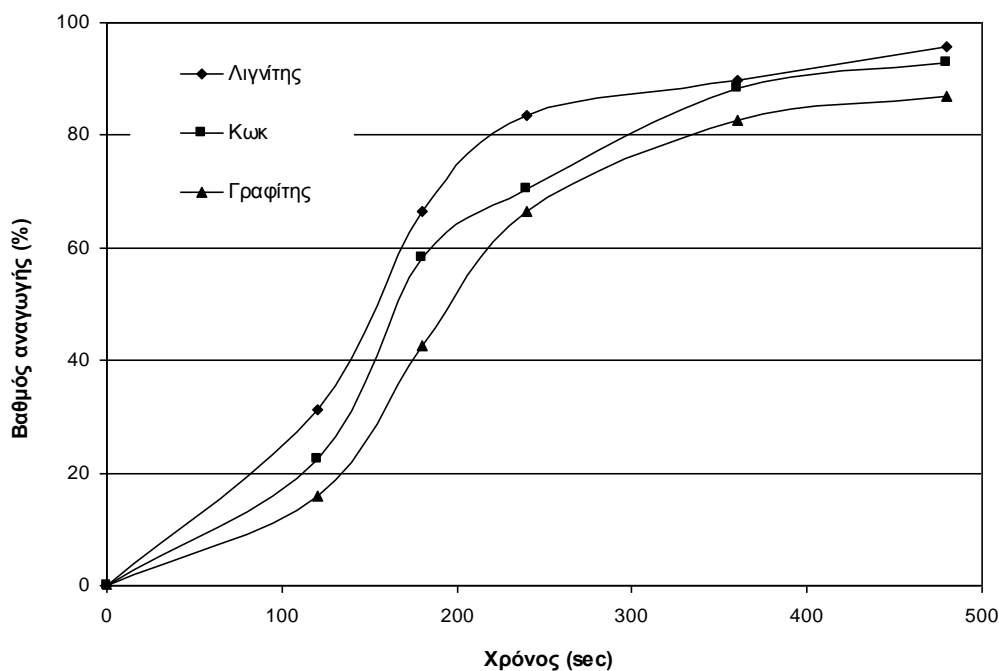
Από τις καμπύλες θερμοκρασίας – χρόνου των παραπάνω μιγμάτων προκύπτει ότι τα μίγματα καθαρού CuO – λιγνίτη και καθαρού CuO- γραφίτη θερμαίνονται ταχύτατα και σε χρόνο μόλις 80 s φθάνουν στην τελική τους θερμοκρασία που είναι 810 °C στην πρώτη περίπτωση και 920 °C στη δεύτερη. Διακρίνονται δύο περιοχές μεταβολής της θερμοκρασίας: μία μέχρι τα πρώτα 40 s, όπου ο μέσος ρυθμός θέρμανσης είναι ίσος με 4.7 °C/s περίπου και στα δυο μίγματα, και μία δεύτερη από τα 40 έως τα 80 s, όπου ο ρυθμός θέρμανσης του CuO – λιγνίτη είναι 20 °C/s, ενώ του CuO- γραφίτη 23 °C/s. Κατόπιν, οι θερμοκρασίες των δύο μιγμάτων σταθεροποιούνται πλησίον των 800 και 900 °C, αντίστοιχα. Η θερμοκρασία του μίγματος λιγνίτη – χαλκούχου συμπυκνώματος προσεγγίζει ταχύτατα τους 160 °C στα πρώτα 6 s, ωστόσο στη συνέχεια, και σε όλο το μελετώμενο χρονικό διάστημα, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι εξαιρετικά χαμηλός. Η μέγιστη θερμοκρασία του μίγματος είναι μόλις 210 °C ύστερα από 180 s θέρμανσης.

5.7. Ανθρακοθερμική αναγωγή του CuO

Στην παρούσα πειραματική σειρά μελετήθηκε η επίδραση που έχουν στο βαθμό αναγωγής του καθαρού CuO: (α) το είδος του αναγωγικού μέσου, (β) η κατά βάρος αναλογία οξειδίου του χαλκού / προστιθέμενη ποσότητα άνθρακα, (γ) η κοκκομετρία του αναγωγικού μέσου και (δ) το επίπεδο της ισχύος της μικροκυματικής ακτινοβολίας που εφαρμόζεται στο σύστημα.

5.7.1. Επίδραση του αναγωγικού μέσου

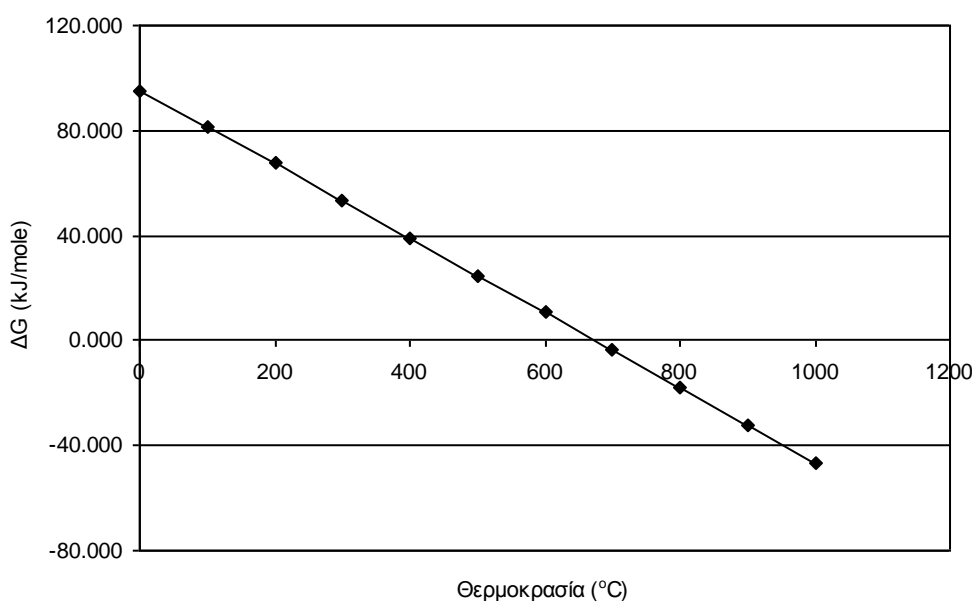
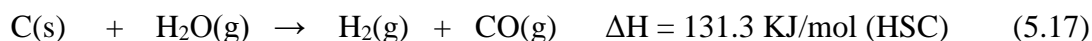
Τα αναγωγικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή του καθαρού οξειδίου του χαλκού ήταν γραφίτης υψηλής καθαρότητας, μεταλλουργικό κωκ και λιγνίτης. Η κοκκομετρία των αναγωγικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν +350-450 μm . Η ποσότητα του αναγωγικού που προστέθηκε σε κάθε δείγμα ήταν τόση ώστε στο δείγμα να υπάρχει 100% περίσσεια σε άνθρακα σε σχέση την ποσότητα που απαιτείται στοιχειομετρικά για να αναχθεί πλήρως το CuO σύμφωνα με την αντίδραση (5.14). Η ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας ήταν σε όλες τις περιπτώσεις 650 W. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.35.



Σχήμα. 5.35. Βαθμός αναγωγής CuO με χρήση διάφορων αναγωγικών μέσων (100% περίσσεια σε άνθρακα, 650 W ισχύς).

Όπως διαπιστώνεται από τα διαγράμματα βαθμού αναγωγής – χρόνου, η χρησιμοποίηση του λιγνίτη ως αναγωγικού μέσου δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά το βαθμό αναγωγής του CuO και την ταχύτητα εξέλιξης του φαινομένου. Ο μέγιστος βαθμός αναγωγής που επιτυγχάνεται είναι της τάξης του 95.7 % σε χρόνο 480 s. Παρόμοια αποτελέσματα, όσον αφορά τον τελικό βαθμό αναγωγής του CuO και το χρόνο επίτευξής του, έχει και η χρησιμοποίηση του κωκ ως αναγωγικού μέσου. Η χρήση του γραφίτη οδηγεί σε μικρότερους βαθμούς αναγωγής στον ίδιο χρόνο, της τάξης του 87.1 %.

Τα καλύτερα αποτελέσματα που προκύπτουν με τη χρήση του λιγνίτη ως αναγωγικού μέσου, δικαιολογούνται από το γεγονός ότι η καύση του λιγνίτη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πιο πλούσιας αναγωγικής ατμόσφαιρας σε σύγκριση με τα άλλα δυο αναγωγικά μέσα διότι: (α) η αναλογία CO/CO₂ είναι μεγαλύτερη εξαιτίας της ατελούς καύσης του άνθρακα και (β) εκλύεται μια ποσότητα υδρογόνου που δρα επίσης ως αναγωγικό και η οποία προκύπτει από την αναγωγή του περιεχόμενου στο λιγνίτη νερού υπό τη μορφή υγρασίας, από τον περιεχόμενο σε αυτόν άνθρακα, σύμφωνα με την αντίδραση (p=1 bar) [111,112]:

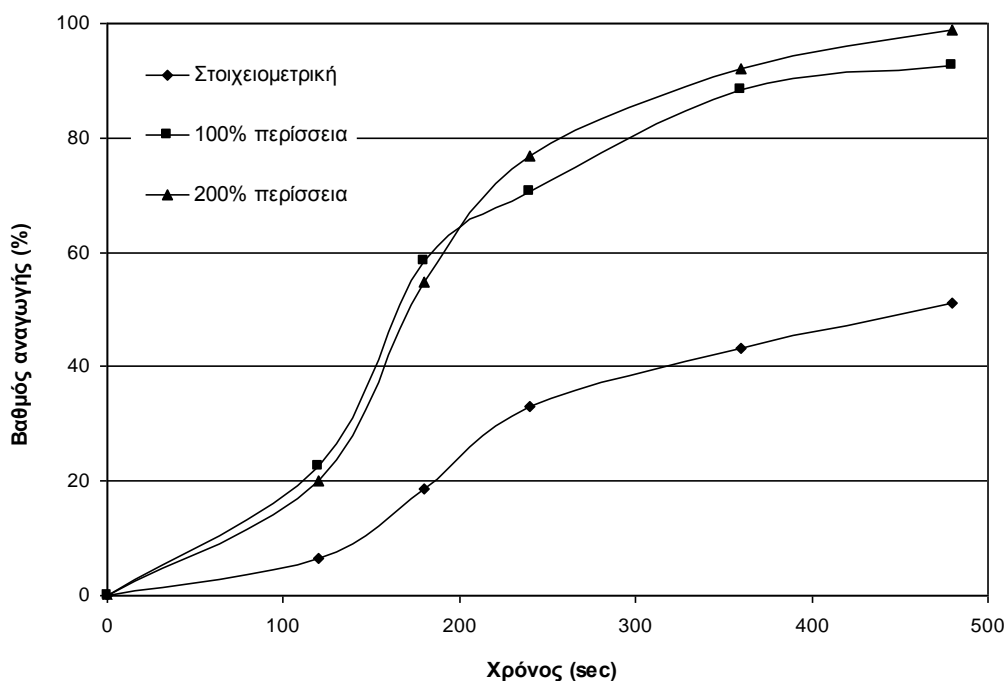


Σχήμα 5.36. Η ελεύθερη ενέργεια (ΔG) της αντίδρασης αναγωγής του νερού από το στερεό άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Όπως διαπιστώνεται από την εξέλιξη της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης (5.17) συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση 1 bar (Σχήμα 5.36), η δημιουργία αέριου υδρογόνου μέσω της αναγωγής του νερού είναι θερμοδυναμικά εφικτή μετά τους 700 °C – θερμοκρασία που επιτυγχάνεται στο μίγμα CuO-λιγνίτη ύστερα από 50 s μικροκυματικής θέρμανσης σε ισχύ 800 W. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι ο σχηματισμός αέριου υδρογόνου είναι πιθανός και σε χαμηλότερες των 700 °C θερμοκρασίες μέσω της πυρόλυσης οργανικών ενώσεων που περιέχονται στο λιγνίτη σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Αντιδράσεις πυρόλυσης είναι δυνατό να λάβουν χώρα κυρίως στο εσωτερικό της μάζας του μίγματος, όπου η μερική πίεση του οξυγόνου είναι μικρή.

5.7.2. Επίδραση της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στο μίγμα

Ακολούθως μελετήθηκε η επίδραση που έχει η ποσότητα του προστιθέμενου άνθρακα στο μίγμα CuO – αναγωγικό μέσο σε σχέση με τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη για την πλήρη αναγωγή του CuO. Ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε κωκ του οποίου η κοκκομετρία ήταν +350-450 μm. Στα δείγματα που εξετάστηκαν προστέθηκε τόση ποσότητα κωκ, έτσι ώστε αυτά να περιέχουν, τη στοιχειομετρική, 100% και 200% περίσσεια σε άνθρακα σε σχέση με αυτόν που απαιτείται στοιχειομετρικά για να αναχθεί πλήρως το CuO. Η ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας ήταν σε όλες τις περιπτώσεις 650 W. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.37.



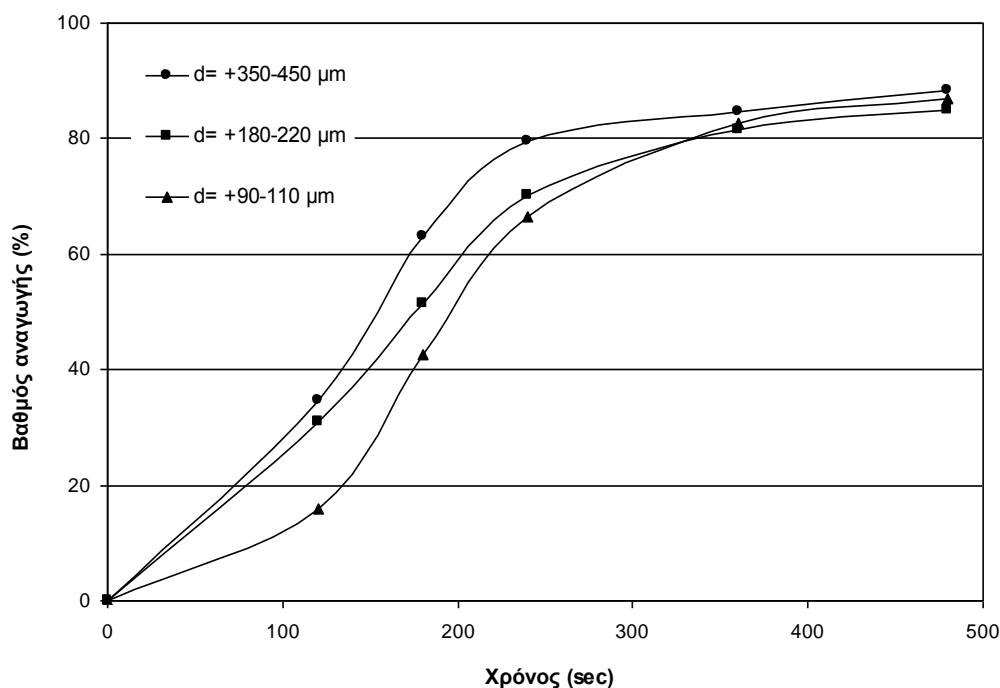
Σχήμα. 5.37. Επίδραση της περιέχεις άνθρακα στο βαθμό αναγωγής του CuO (650 W ισχύς, αναγωγικό μέσο: κωκ).

Οι καμπύλες βαθμού αναγωγής – χρόνου δείχνουν ότι ο βαθμός αναγωγής του οξειδίου του χαλκού εξαρτάται σημαντικά από την αναλογία CuO/άνθρακα του δείγματος. Ο διπλασιασμός της ποσότητας στερεού άνθρακα στο δείγμα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού αναγωγής του CuO από το 51 στο 99% ύστερα από 480 s θέρμανσης. Αυτό οφείλεται στην καλύτερη επαφή του στερεού άνθρακα με το CuO, πράγμα που διευκολύνει την άμεση αναγωγή του CuO, καθώς και στη δημιουργία αναγωγικής ατμόσφαιρας πλουσιότερης σε CO(g), λόγω της αντίδρασης Boudouard.

5.7.3. Επίδραση της κοκκομετρίας του γραφίτη στο βαθμό αναγωγής του CuO

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση που έχει η κοκκομετρία του γραφίτη στο βαθμό αναγωγής του CuO. Χρησιμοποιήθηκαν τρία δείγματα γραφίτη με τις ακόλουθες κοκκομετρίες: +90-110 μm, +350-450 μm και +850-950 μm. Στα δείγματα που εξετάστηκαν προστέθηκε ποσότητα γραφίτη που να αντιστοιχεί σε 100% περίσσεια σε άνθρακα σε σχέση με αυτόν που απαιτείται στοιχειομετρικά για να ανάγει πλήρως το CuO. Η ισχύς της μικροκυματικής

ακτινοβολίας ήταν σε όλες τις περιπτώσεις 650 W. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.38.

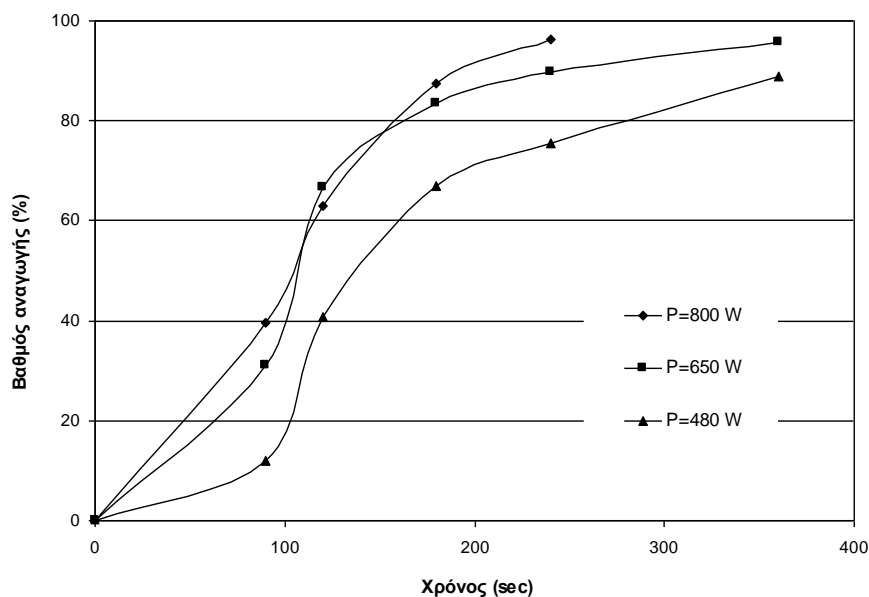


Σχήμα. 5.38. Επίδραση της κοκκομετρίας του αναγωγικού μέσου (γραφίτη) στο βαθμό αναγωγής του CuO (100% περίσσεια σε άνθρακα, 650 W ισχύς).

Η επίδραση της κοκκομετρίας του αναγωγικού μέσου στον τελικό βαθμό αναγωγής του CuO δεν είναι σημαντική. Παρότι ο λεπτομερής γραφίτης (+90-110 μm) δε μπορεί να θερμανθεί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 180 °C, επειδή το CuO είναι ιδιαίτερα επιδεκτικό στην απορρόφηση μικροκυματικής ακτινοβολίας, η παρουσία του αρκεί για την επαρκή θέρμανση του μίγματος, έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η αναγωγή. Όμως, η αύξηση της κοκκομετρίας του γραφίτη είναι φανερό ότι επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό αναγωγής του υλικού.

5.7.4. Επίδραση της ισχύος της μικροκυματικής ακτινοβολίας

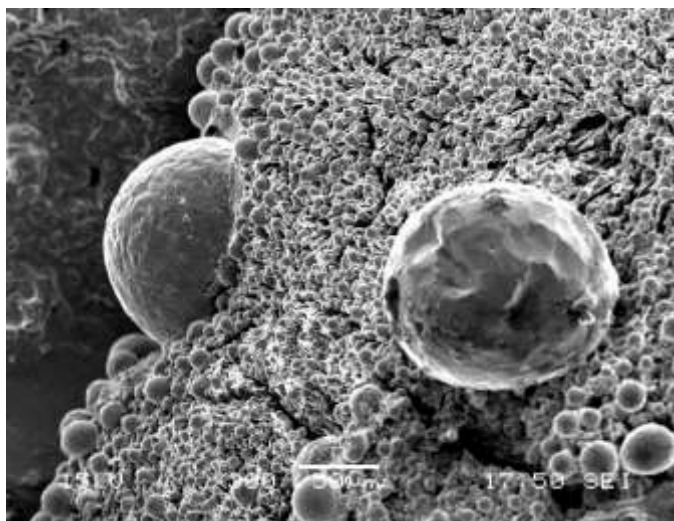
Ακολούθως μελετήθηκε η επίδραση που έχει η αύξηση της έντασης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο βαθμό αναγωγής του CuO. Ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε λιγνίτης κοκκομετρίας -50 μm. Στα δείγματα που μελετήθηκαν προστέθηκε ποσότητα λιγνίτη που να αντιστοιχεί σε 100% περίσσεια άνθρακα σε σχέση με αυτόν που απαιτείται στοιχειομετρικά για να ανάγει πλήρως το CuO. Η ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας ήταν 480, 650 και 800 W, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.39.



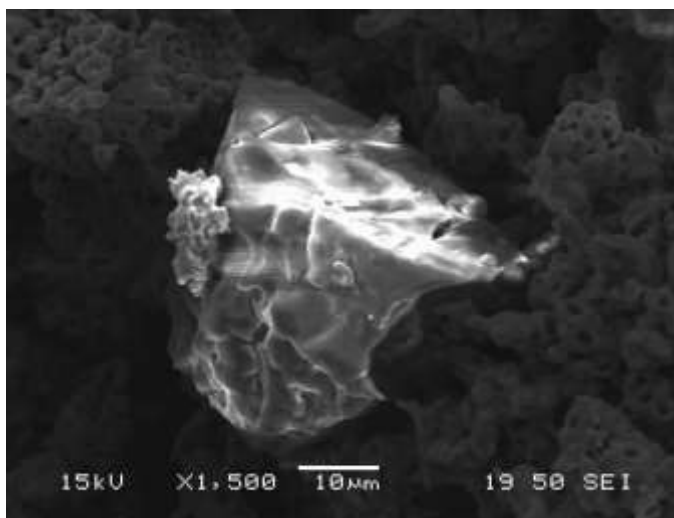
Σχήμα. 5.39. Επίδραση της ισχύος στον βαθμό αναγωγής (100% περίσσεια σε άνθρακα, αναγωγικό μέσο: λιγνίτης με κοκκομετρία -50 μm).

Το ποσό της παρεχόμενης ισχύος στη μικροκυματική κοιλότητα-φούρνο και συνακόλουθα στο δείγμα έχει σημαντική επίδραση στο βαθμό αναγωγής του CuO. Η αύξηση της ισχύος αυξάνει την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στο εσωτερικό του δείγματος προκαλώντας την αύξηση της απορροφώμενης μικροκυματικής ισχύος και την επιτάχυνση της αναγωγικής αντίδρασης. Ο βαθμός αναγωγής προσεγγίζει το 96.2% στα 240 s στην ισχύ των 800 W, ενώ την ίδια χρονική στιγμή ο αντίστοιχος βαθμός αναγωγής προσεγγίζει το 90% στην ισχύ των 650 W και το 75% στα 480 W. Από τα παραπάνω δεδομένα συμπεραίνεται ότι για την επίτευξη ενός ικανοποιητικού βαθμού αναγωγής σε ένα δείγμα 10 g CuO σε σύντομο χρονικό διάστημα απαιτείται παροχή μικροκυματικής ακτινοβολίας με ισχύ τουλάχιστον 650 W.

Δείγματα CuO σε πρώιμο αναγωγικό στάδιο (120 s – 650 W) εξετάστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Σχήματα 5.40 και 5.41).



Σχήμα. 5.40. Μικρογραφία SEM ανηγμένου CuO: Σφαιρικά σωματίδια μεταλλικού χαλκού (300 x) ύστερα από 120 s θέρμανσης (600 W).



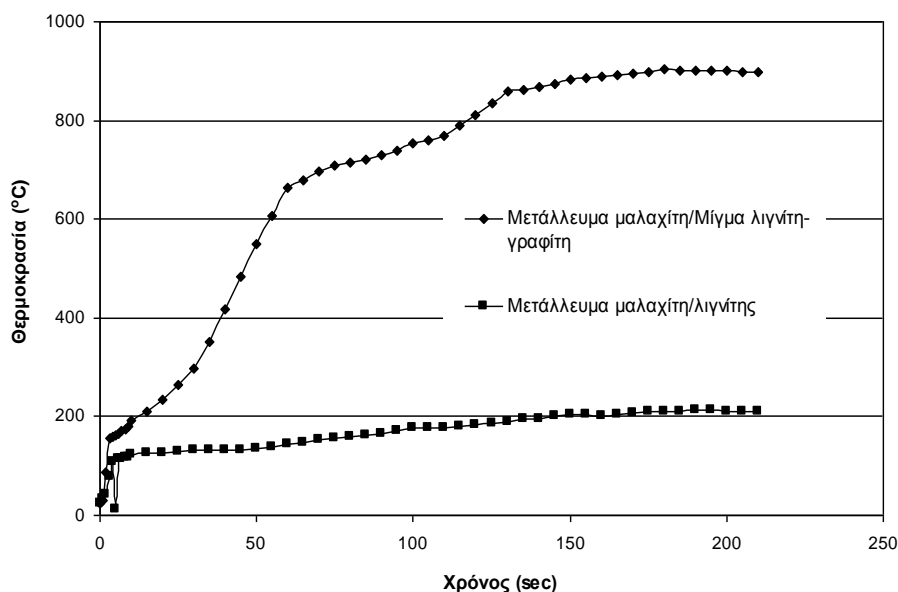
Σχήμα. 5.41. Μικρογραφία SEM ανηγμένου CuO: Ελασματοειδής μεταλλικός χαλκός (1500 x) ύστερα από 120 s θέρμανσης (600 W).

Στα δείγματα βρέθηκαν απομονωμένα σωματίδια μεταλλικού χαλκού σφαιρικής και ελασματοειδούς μορφής μεγέθους έως λίγων δεκάδων μm περιβαλλόμενα από σωματίδια CuO και άνθρακα. Η συγκεκριμένη μικροδομή δείχνει ότι ο μεταλλικός χαλκός αρχίζει να σχηματίζεται σε ορισμένα μεμονωμένα σημεία διάσπαρτα στη μάζα του οξειδίου. Ενώ η θερμοκρασία τοπικά έχει ξεπεράσει τους $1083\text{ }^{\circ}\text{C}$ που είναι το σημείο τήξης του χαλκού, σε αμέσως γειτνιάζουσες περιοχές το CuO παραμένει μη ανηγμένο, ενώ και η μέτρηση του δείγματος με οπτικό πυρόμετρο στα 120 s δείχνει ότι η θερμοκρασία στην εξωτερική επιφάνεια του δείγματος μόλις ξεπερνά τους $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η έντονη τοπική (hot spots) αύξηση της θερμοκρασίας του CuO είναι

αποτέλεσμα του φαινομένου της θερμικής διαφυγής (thermal runaway) [113], το οποίο οφείλεται στην ισχυρή εξάρτηση της ϵ'' , άρα και του ποσού της απορροφώμενης μικροκυματικής ισχύος, από τη θερμοκρασία. Πράγματι, όπως διαπιστώνεται από την εξέλιξη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του CuO συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 5.23), η τιμή της ϵ'' στη συχνότητα των 2.45 GHz αυξάνεται ραγδαία μεταξύ 260 και 560 °C, από 3.67 σε 14.2, και μεταξύ 735 και 775 °C, από 8 σε 36.3 με αποτέλεσμα την έντονη απορρόφηση των μικροκυμάτων στις περιοχές που έχουν τη θερμοκρασία αυτή.

5.8. Αναγωγή χαλκούχου ανθρακικού μεταλλεύματος

Τόσο το μέταλλευμα μαλαχίτη όσο και το μίγμα του με το λιγνίτη, όπως φάνηκε από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στα Σχήματα 5.22 και 5.26, δε μπορούν να θερμανθούν με τα μικροκύματα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 210 °C. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η θερμική διάσπαση του μαλαχίτη σε οξείδιο του χαλκού σύμφωνα με την αντίδραση (5.15). Για να ξεπεραστεί το συγκεκριμένο εμπόδιο και να γίνει δυνατή η παραγωγή μεταλλικού χαλκού από το χαλκούχο συμπύκνωμα του μαλαχίτη, προστέθηκε μια μικρή ποσότητα γραφίτη, ο οποίος είναι εξαιρετικά επιδεκτικός στη θέρμανση με μικροκυματική ακτινοβολία ($\epsilon' = 24$ και $\epsilon'' = 14$) (Σχήμα 3.8). Η ποσότητα του γραφίτη που προστέθηκε ήταν 5% επί της συνολικής μάζας του μίγματος του μεταλλεύματος μαλαχίτη-λιγνίτη. Η καμπύλη μεταβολής της θερμοκρασίας του μίγματος συμπύκνωμα – λιγνίτης – γραφίτης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.42. Η κοκκομετρία του λιγνίτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν -50 μm , του γραφίτη +90-110 μm , ενώ προστέθηκε άνθρακας σε 100% περίσσεια σε σχέση με το στοιχειομετρικά απαιτούμενο. Η ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας ήταν 800 W.

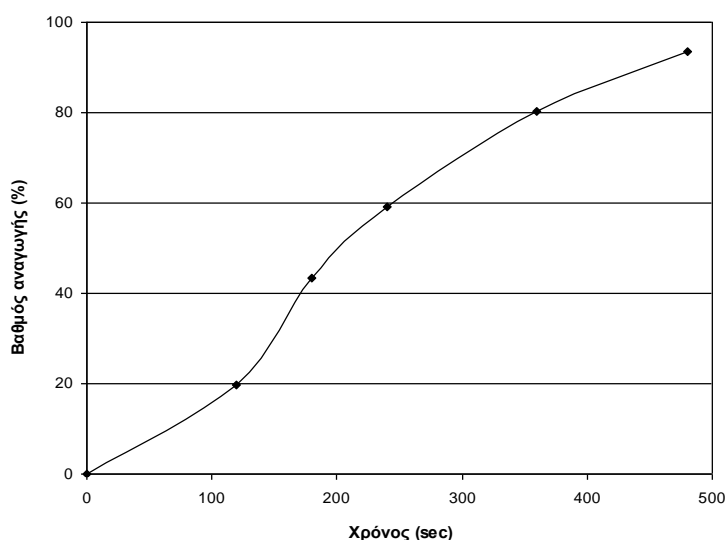


Σχήμα. 5.42. Θέρμανση χαλκούχου συμπυκνώματος-λιγνίτη και χαλκούχου συμπυκνώματος- λιγνίτη + γραφίτη (λιγνίτης -50 μm , γραφίτης +90-110 μm , προσθήκη γραφίτη 5% w/w μίγματος, άνθρακας σε 100% περίσσεια, ισχύς 800 W).

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι επιτυγχάνεται τελική θερμοκρασία του δείγματος της τάξης των 900 °C σε χρόνο 150 s. Η καμπύλη θέρμανσης του μίγματος χαλκούχου συμπυκνώματος – λιγνίτη + γραφίτη εμφανίζει ταχύτερη θέρμανση στους 160°C σε μόλις 4 s, ακολουθούμενη από τρεις διακριτές περιοχές με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης: η πρώτη μεταξύ 4 και 60 s με μέσο ρυθμό θέρμανσης 8.3 °C/s, η δεύτερη μεταξύ 60 και 130 s με μέσο ρυθμό θέρμανσης 2.8 °C/s και η τρίτη μεταξύ 130 και 180 s με πολύ μικρό ρυθμό θέρμανσης περίπου 1 °C/s, οπότε και επέρχεται σταθεροποίηση της θερμοκρασίας. Η μορφολογία της καμπύλης θερμοκρασίας-χρόνου του μίγματος παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με την αντίστοιχη καμπύλη του γραφίτη (Σχήμα 5.32), καταδεικνύοντας ότι ο ρυθμός θέρμανσης του μίγματος διαμορφώνεται σχεδόν αποκλειστικά από το ρυθμό θέρμανσης του γραφίτη παρόλη τη μικρή περιεκτικότητά του στο μίγμα.

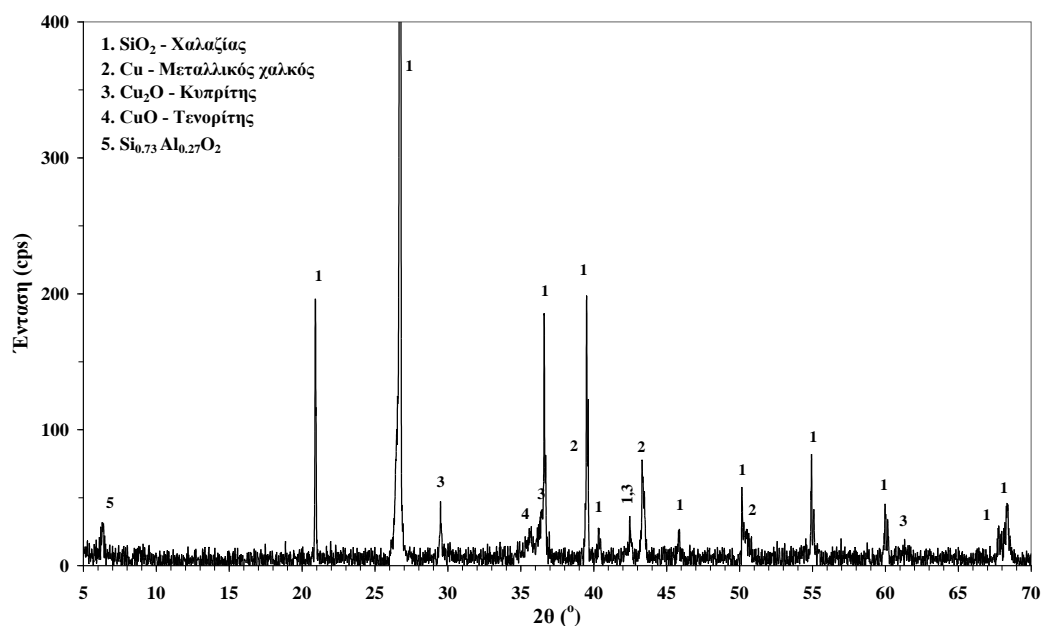
Στο Σχήμα 5.43 παρουσιάζεται ο βαθμός αναγωγής 10 g του χαλκούχου μεταλλεύματος συναρτήσει του χρόνου χρησιμοποιώντας ισχύ 800 W, μίγμα λιγνίτη-γραφίτη (5%) ως αναγωγικό μέσο και 100% περίσσεια σε άνθρακα. Ο βαθμός αναγωγής που επιτυγχάνεται ύστερα από 480 s επίδρασης της μικροκυματικής ακτινοβολίας είναι της τάξης του 95%. Ο ρυθμός της αναγωγικής αντίδρασης του περιεχόμενου στο χαλκούχο συμπύκνωμα CuO είναι υποδιπλάσιος από τον

αντίστοιχο ρυθμό του καθαρού CuO στις ίδιες συνθήκες (800 W ισχύς, 100% περίσσεια σε άνθρακα).



Σχήμα. 5.43. Βαθμός αναγωγής του χαλκούχου μεταλλεύματος συναρτήσει του χρόνου (συνθήκες: 100% περίσσεια σε άνθρακα, αναγωγικό μέσο μίγμα λιγνίτη -50 μm και 5% γραφίτη 1 mm).

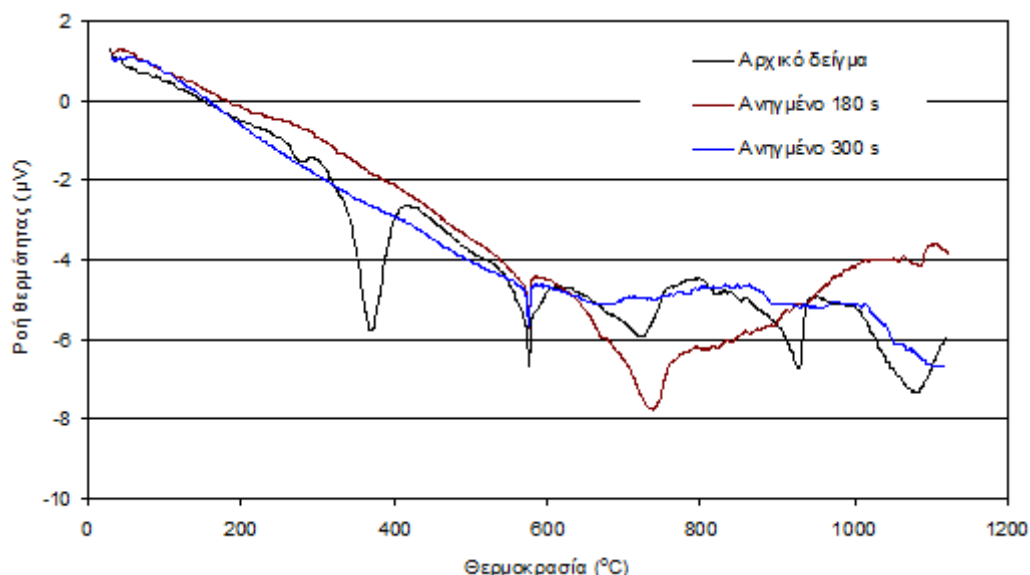
Στο Σχήμα 5.44 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα του ανηγμένου χαλκούχου συμπυκνώματος για χρονική διάρκεια αναγωγής 240 s. Διαπιστώνεται ότι τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή σημαντικό ποσοστό του CuO έχει αναχθεί προς Cu₂O και μεταλλικό χαλκό. Στο ακτινοδιάγραμμα είναι επίσης διακριτός ο χαλαζίας και μια αγριλοπυριτική φάση που έχει προέλθει από την αποσύνθεση του κλινόχλωρου.



Σχήμα 5.44 Ακτινοδιάγραμμα ανηγμένου χαλκούχου συμπυκνώματος ύστερα από 240 s αναγωγής (Ισχύς 800 W, 100% περίσσεια σε άνθρακα).

Στο Σχήμα 5.45 παρουσιάζονται οι DTA καμπύλες του μίγματος χαλκούχου μεταλλεύματος-λιγνίτη + γραφίτη ως έχει και μετά την αναγωγή για χρόνο 180 και 300 s.

Η απουσία της ενδόθερμης κορυφής του μαλαχίτη στους 350-400 °C, δείχνει ότι ο μαλαχίτης έχει πλήρως διασπαστεί σε οξείδιο του χαλκού, διοξείδιο του άνθρακα και νερό, ήδη μετά από 180 s επίδρασης των μικροκυμάτων. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Σχήματος 5.42, εκείνη τη χρονική στιγμή, η θερμοκρασία του δείγματος είναι περίπου 750 °C. Στα 180 s, η ενδόθερμη κορυφή μετατροπής του CuO σε Cu₂O κοντά στους 1090 °C είναι ιδιαίτερα ασθενής, συνεπώς η ποσότητα του CuO στο φρύγμα είναι μικρή και η αναγωγική αντίδραση έχει προχωρήσει. Η ίδια κορυφή στα 300 s αναγωγής, έχει εξαφανιστεί καταδεικνύοντας ότι, σε αυτή τη χρονική στιγμή μικροκυματικής θέρμανσης, όλη η ποσότητα του CuO έχει αναχθεί προς Cu₂O και μεταλλικό χαλκό.



Σχήμα. 5.45. Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) του μίγματος χαλκούχου μεταλλεύματος-λιγνίτη πριν και μετά την αναγωγή για 180 και 300 s (συνθήκες: ατμόσφαιρα περιβάλλοντος, ρυθμός θέρμανσης 10 °C/min).

5.9. Συμπεράσματα κεφαλαίου

1. Η φανταστική επιτρεπτότητα (ϵ'') του CuO κυμαίνεται μεταξύ 1.9 και 36.3 στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ των 25 και 800 °C στη συχνότητα των 2.45 GHz, υποδηλώνοντας την εξαιρετικά υψηλή επιδεκτικότητά του στη μικροκυματική θέρμανση. Πράγματι, το CuO θερμαίνεται με ευκολία στους 900 °C σε 160 s. Αντίθετα, η φανταστική επιτρεπτότητα του χαλκούχου μεταλλεύματος και του λιγνίτη δε ξεπερνά τις τιμές 0.2 και 0.85, αντίστοιχα. Το χαλκούχο μέταλλευμα αναπτύσσει μέγιστη θερμοκρασία 160 °C, ενώ ο λιγνίτης μέγιστη θερμοκρασία 310 °C.
2. Η ραγδαία αύξηση των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων του CuO μετά τους 250 °C και συνακόλουθα η αύξηση στο ρυθμό θέρμανσης είναι πιθανό να οφείλεται, όπως έδειξε η IR ανάλυση αλλά και όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, στην αποβολή ενός λεπτού στρώματος Cu(OH)₂ από την επιφάνεια των κόκκων του CuO, το οποίο διαθέτει υψηλή ηλεκτρική αντίσταση (ρ).
3. Οι καμπύλες θερμοκρασίας-χρόνου των αναγωγικών μέσων δείχνουν ότι ο γραφίτης παρουσιάζει τη μεγαλύτερη επιδεκτικότητα στη μικροκυματική θέρμανση αναπτύσσοντας θερμοκρασία 770 °C στα 180 s. Ο λιγνίτης και το κοκ δε θερμαίνονται πέραν των 300 και 350 °C, αντίστοιχα, στον ίδιο χρόνο.

Παρά ταύτα, ο ρυθμός θέρμανσης και η μέγιστη θερμοκρασία των μεταλλουργικών μιγμάτων καθορίζεται κυρίως από τη θέρμανση του CuO· έτσι η θερμοκρασία του μίγματος CuO-λιγνίτη έχει ήδη σταθεροποιηθεί στη θερμοκρασία των 800 °C ύστερα από 80 s θέρμανσης και η ενεργοποίηση της αντίδρασης Boudouard είναι δυνατή.

4. Το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας σε ένα υλικό είναι ένας κρίσιμος παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη σε μια διεργασία όπου η θέρμανση γίνεται με μικροκύματα. Το βάθος διείσδυσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο χαλκούχο μέταλλευμα στη συχνότητα των 912 MHz μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας (από 110 cm στη θερμοκρασία περιβάλλοντος στα 30 cm στους 300 °C).
5. Το είδος του αναγωγικού μέσου, η προστιθέμενη ποσότητα άνθρακα και η ισχύς της ακτινοβολίας είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το βαθμό αναγωγής του CuO. Ο λιγνίτης είναι το πιο αποτελεσματικό αναγωγικό μέσο λόγω της πλούσιας αναγωγικής ατμόσφαιρας που δημιουργείται κατά την καύση του (αυξημένη αναλογία CO/CO₂ εξαιτίας της ατελούς καύσης του άνθρακα και δημιουργία H₂ από την αεριοποίηση της υγρασίας). Ικανοποιητικοί βαθμοί αναγωγής άνω του 90% επιτυγχάνονται όταν ο άνθρακας προστίθεται σε ποσότητα τουλάχιστον διπλάσια της στοιχειομετρικά απαιτούμενης. Η αύξηση της ισχύος από τα 650 στα 800 W μειώνει σημαντικά τον απαιτούμενο χρόνο αναγωγής (από τα 360 στα 240 s) 10 g CuO, επιτυγχάνοντας βαθμό αναγωγής 97%.
6. Ο βαθμός αναγωγής 10 g χαλκούχου ανθρακικού (μαλαχίτης) μεταλλεύματος φτάνει το 90% ύστερα από 480 s μικροκυματικής θέρμανσης στην ισχύ των 800 W. Η αδυναμία θέρμανσης του μίγματος μεταλλεύματος-λιγνίτη αντιμετωπίστηκε με την προσθήκη ποσότητας 5% γραφίτη στο μίγμα (5 g γραφίτη ανά 100 g μίγματος). Η παρουσία διαφόρων πυριτικών (χαλαζίας, τάλκης) αργιλοπυριτικών (ιλίτης) και σιδηρούχων (αιματίτης) φάσεων στο μέταλλευμα δε φαίνεται να δημιουργεί κάποιο κινητικό εμπόδιο στην αναγωγική αντίδραση. Άλλωστε και η θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος χαλκούχου μεταλλεύματος-άνθρακα έδειξε τη δημιουργία οξειδίων αργιλίου-χαλκού και σιδήρου-χαλκού σε μικρές ποσότητες. Η θερμική διάσπαση του ένυδρου ανθρακικού χαλκού και η αναγωγή του σχηματισθέντος οξειδίου του χαλκού είναι, όπως αποδείχτηκε, εφικτή σε ένα στάδιο.

Κεφάλαιο 6^ο. Αναγωγή μεταλλεύματος αιματιτικού λατερίτη

6.1. Γενικά στοιχεία για τα μεταλλεύματα λατερίτη

Πριν το χαρακτηρισμό του λατεριτικού μεταλλεύματος που χρησιμοποιήθηκε, θα ήταν χρήσιμο να αναφερθούν ορισμένα γενικά στοιχεία για τους λατερίτες.

Το όνομα του πετρώματος προέρχεται από τη λατινική λέξη «later» που σημαίνει κεραμιδί και ονομάστηκε έτσι από τον Άγγλο F.H. Buchanan όταν σε μια περιοδεία του στην επαρχία Kerala της Ινδίας παρατήρησε εκτεταμένες εμφανίσεις ενός γαιώδους κοκκινωπού πετρώματος. Η πρώτη εξόρυξη λατεριτικού μεταλλεύματος με σκοπό την παραγωγή νικελίου, του αποκαλούμενου ‘λευκού μετάλλου’, έλαβε χώρα στα τέλη του 19^{ου} αιώνα στη Νέα Καληδονία. Η συνεισφορά των λατεριτών στην παγκόσμια παραγωγή νικελίου αυξάνει με γρήγορους ρυθμούς καθώς τα θειούχα κοιτάσματα εξαντλούνται. Ενώ το 1950 μόλις το 8% του παραγόμενου παγκοσμίως νικελίου προερχόταν από την επεξεργασία λατεριτών, αναμένεται ότι ο δείκτης αυτός ξεπέρασε το 51% το 2012 [114].

Οι νικελιούχοι λατερίτες αποτελούν προϊόν χημικής και μηχανικής διάβρωσης υπερβασικών πετρωμάτων (σερπεντίνη, περιδοτίτη και δουνίτη) σε ένα υγρό ημιτροπικό περιβάλλον [115]. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επιδρούν στο σχηματισμό των λατεριτικών κοιτασμάτων είναι: η ορυκτολογική σύσταση και το πορώδες των μητρικών πετρωμάτων, το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό Eh του αντιδρώντος-διαβρωτικού βρόχινου νερού. Οι ορυκτολογικές φάσεις των αρχικών πετρωμάτων διαλύονται μερικώς παρουσία ελαφρώς όξινου νερού και μετασχηματίζονται σε δευτερογενείς φάσεις σταθερές στις διαβρωτικές συνθήκες. Ο βαθμός διαλυτοποίησης των στοιχείων των ορυκτών φάσεων ποικίλει. Τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες (Na, K, Mg και Ca) είναι ευδιάλυτα στο νερό και δεν αντιδρούν με άλλα μέταλλα με αποτέλεσμα να απομακρύνονται. Το πυρίτιο διαλύεται μερικώς. Ένα σημαντικό ποσοστό του διαλυμένου πυριτίου απομακρύνεται, ενώ ένα μέρος του αντιδρά με το αργίλιο σχηματίζοντας καολινίτη. Ο διαλυτοποιημένος σίδηρος αντιδρά με ιόντα υδροξυλίου σχηματίζοντας γκαιτίτη και αιματίτη [115].

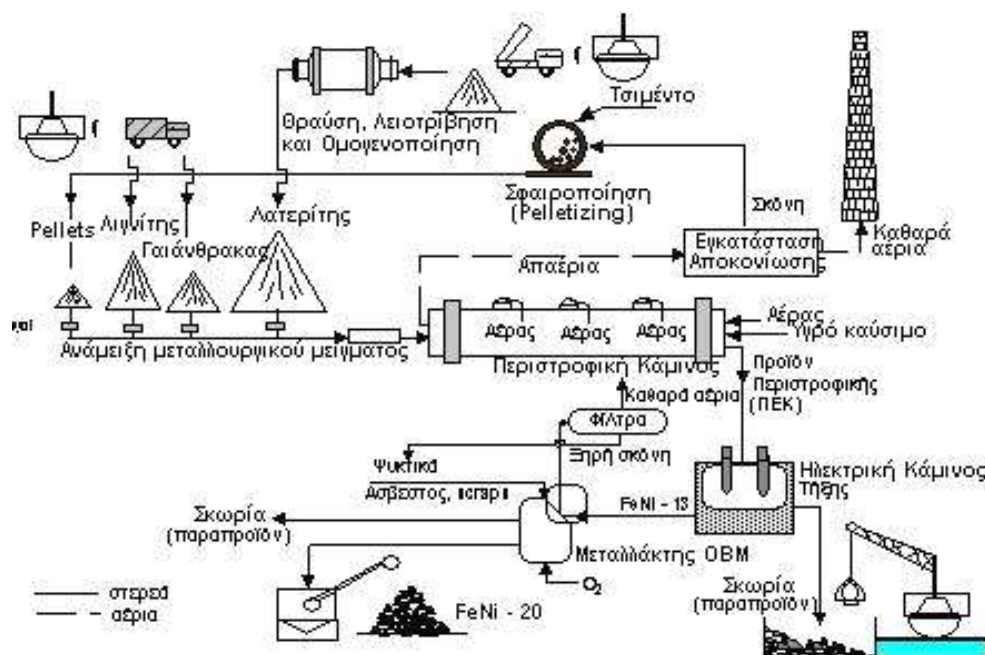
Η γεωχημική διεργασία που περιγράφηκε ονομάζεται λατεριτίωση. Το βασικό χαρακτηριστικό της είναι ο βαθμιδωτός (από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του εδάφους) εμπλουτισμός των μητρικών πετρωμάτων σε σίδηρο και η ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης τους σε Na, K, Mg, Ca, Si [115]. Σε πολλές περιπτώσεις το αποτέλεσμα της λατεριτίωσης είναι επί τόπου ευδιάκριτο σε γεωλογικές τομές. Το άνω στρώμα της τομής που επηρεάζεται άμεσα από τη διάβρωση χαρακτηρίζεται ως λατερίτης. Το κατώτερο στρώμα περιλαμβάνει το αρχικό πέτρωμα, ενώ το ενδιάμεσο στρώμα (σε πολλές περιπτώσεις είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμο) που είναι μερικώς διαβρωμένο (περιέχει τα αρχικά πυριτικά ορυκτά αλλά και τον δευτερογενή αιματίτη) ονομάζεται σαπρόλιθος. Οι νικελιούχοι λατερίτες ταξινομούνται με βάση τα ορυκτολογικά τους χαρακτηριστικά σε τρεις κατηγορίες [116]:

- Τύπος Α: Πυριτικά νικελιούχα κοιτάσματα που περιέχουν 20-40% νικέλιο και αποτελούνται από ένα μίγμα φυλλοπυριτικών ορυκτών (σερπεντινίτη, τάλκη, χλωρίτη). Ο τύπος αυτός είναι σπάνιος και τα κοιτάσματα περιορισμένα.
- Τύπος Β: Πυριτικά νικελιούχα κοιτάσματα που περιέχουν 1.5-2% νικέλιο και αποτελούνται από μερικώς εξαλλοιωμένο σερπεντινίτη και σμηκτίτη.
- Τύπος Γ: Οξειδωμένα νικελιούχα κοιτάσματα που περιέχουν λιγότερο από 2% νικέλιο και αποτελούνται κυρίως από οξείδια του σιδήρου και χαλαζία και σε μικρά ποσοστά από σερπεντινίτη και χλωρίτη.

Το σύνολο των λατεριτικών κοιτασμάτων του ελλαδικού χώρου ανήκουν στον τύπο Γ. Η εξαγωγή νικελίου από τα ελληνικά λατεριτικά μεταλλεύματα γίνεται μέσω πυρομεταλλουργικής κατεργασίας αποκλειστικά από τη βιομηχανία ΛΑΡΚΟ.

6.2. Σκοπός κεφαλαίου

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται η αναγωγή νικελιούχου λατερίτη – ενός μεταλλεύματος με μεγάλη σημασία για τη μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία της Ελλάδας. Η πυρομεταλλουργική τεχνική που εφαρμόζεται από τη βιομηχανία ΛΑΡΚΟ αποτελεί βελτιστοποιημένη παραλλαγή της μεθόδου Μούσουλου [93] που έχει ως τελικό προϊόν την παρασκευή κράματος σιδηρονικελίου (LM Process) περιεκτικότητας 20% σε νικέλιο.



Σχήμα 6.1. Διάγραμμα ροής της πυρομεταλλουργικής κατεργασίας λατερίτη για παραγωγή FeNi της βιομηχανίας ΛΑΡΚΟ [117].

Αναλυτικότερα τα στάδια της πυρομεταλλουργικής κατεργασίας του λατερίτη για την παραγωγή FeNi που εφαρμόζεται στη ΛΑΡΚΟ περιλαμβάνουν [93,117] (Σχήμα 6.1):

- Την ανάμειξη του λατερίτη, σε συγκεκριμένες αναλογίες, με μίγμα στερεών καυσίμων (κωκ-λιγνίτη) και συσσωματωμένη σκόνη που προέρχεται από τα απαέρια των περιστροφικών καμίνων.
- Την ταυτόχρονη ξήρανση, προθέρμανση και προαναγωγή (ελεγχόμενη μερική αναγωγή) του μεταλλουργικού μίγματος σε περιστροφικές καμίνους σε θερμοκρασία μέχρι τους 900 °C.
- Την αναγωγική τήξη του προϊόντος των περιστροφικών καμίνων σε ηλεκτρικές καμίνους εμβαπτισμένου τόξου για την παραγωγή κράματος Fe-Ni με περιεκτικότητα 12- 15% Ni.
- Τον εξευγενισμό και εμπλουτισμό του κράματος Fe-Ni σε νικέλιο, σε μεταλλάκτες τύπου Maximilianshütte (OBM), έτσι ώστε η τελική περιεκτικότητα του να είναι 18-23% Ni.

Το δεύτερο στάδιο της πυρομεταλλουργικής κατεργασίας έχει βαρύνουσα σημασία για την ανάκτηση του Fe-Ni. Η επιτυχής πύρωση του μεταλλεύματος (αποβολή κρυσταλλικού νερού) και προαναγωγή (αναγωγή του αιματίτη προς μαγνητίτη και βουσίτη) καθορίζει την απόδοση και την ενεργειακή κατανάλωση του επόμενου σταδίου που περιλαμβάνει την αναγωγική τήξη.

Όπως εκτενώς αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3, οι Ma και Pickles (2003, 2005) [71,92] και ο Pickles (2005) [94] επιχείρησαν την πυρομεταλλουργική κατεργασία νικελιούχου λατερίτη με τη χρήση μικροκυματικής ενέργειας ως πηγής θέρμανσης. Σκοπός τους ήταν η παρασκευή ενός συμπακνώματος πλούσιου σε νικέλιο. Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποίησαν τη μέθοδο του «διαχωρισμού» (segregation process), αναγωγή οξειδίου του νικελίου σε αναγωγική-χλωριούχο ατμόσφαιρα στους 1000 °C, για την ανάκτηση του νικελίου. Διαπίστωσαν ότι η απόδοση της ανάκτησης δεν ήταν ικανοποιητική εξαιτίας της ανομοιογενούς θέρμανσης του μεταλλεύματος. Στη δεύτερη περίπτωση εξετάστηκε η αναγωγική τήξη νικελιούχου λατερίτη. Το τήγμα, μερικώς διαχωρισμένο FeNi, λειοτριβήθηκε στην κοκκομετρία των -200 Mesh (-0.074 μm) και διαχωρίστηκε μαγνητικά. Η ανάκτηση του νικελίου ήταν σχεδόν πλήρης, ωστόσο, η λειοτρίβηση του τήγματος σε τόσο λεπτομερή κοκκομετρία, που είναι απαραίτητη για τον επιτυχή μαγνητικό διαχωρισμό, είναι δύσκολα εφαρμόσιμη σε βιομηχανικό επίπεδο.

Οι παραπάνω πειραματικές τεχνικές με τη χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας, ανεξαρτήτως των τεχνικών αδυναμιών που εμφανίζουν, είναι ασύμβατες τόσο με την υφιστάμενη μεταλλουργική τεχνολογία νικελίου που εφαρμόζεται στην Ελλάδα και στηρίζεται στην παραγωγή κράματος Fe-Ni, όσο και με τον τύπο των κοιτασμάτων νικελιούχων λατεριτών του ελλαδικού χώρου, στους οποίους το νικέλιο περιέχεται σε μεγάλο ποσοστό στο πλέγμα πυριτικών ορυκτών με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολα απομονώσιμο.

Σκοπός του παρόντος κεφαλαίου είναι η πειραματική διερεύνηση της δυνατότητας προαναγωγής του λατερίτη με τη χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας, έτσι ώστε να παραχθούν τα απαραίτητα πειραματικά δεδομένα που θα επιτρέψουν τη μελέτη της εφικτότητας αντικατάστασης της υπάρχουσας και αρκετά χρονοβόρας κατεργασίας προαναγωγής του λατερίτη σε περιστροφική κάμινω, που εφαρμόζεται αυτή τη στιγμή, με μια άλλη απλούστερη διεργασία, που στηρίζεται στην ανθρακοθερμική αναγωγή του λατερίτη με μικροκύματα.

6.3. Προετοιμασία και χαρακτηρισμός των πρώτων υλών

Ο νικελιούχος λατερίτης που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία προήλθε από μεταλλείο της ΛΑΡΚΟ στον Άγιο Ιωάννη Λοκρίδας. Ένα δείγμα μάζας 50 kg και κοκκομετρίας -22 mm συλλέχθηκε από έναν ομογενοποιημένο σωρό μεταλλεύματος. Κατόπιν, το δείγμα λειοτριβήθηκε σε δονητικό μύλο LM2 της εταιρείας Essa για χρόνο 2 min, έως ότου όλη η μάζα του υλικού να περάσει από κόσκινο -16 Mesh (-1.18 mm). Από το λειοτριβημένο δείγμα ελήφθη με δειγματολήπτη Jones δείγμα μάζας 5 kg, στο οποίο έγινε κοκκομετρική ανάλυση με ξηρή κοσκίνιση. Ο Πίνακας 6.1 παρουσιάζει την κοκκομετρική κατανομή.

Πίνακας 6.1. Κοκκομετρική ανάλυση λατερίτη μεταλλείου Αγίου Ιωάννη.

Μέγεθος σωματιδίων (μm)	Βάρος παραμένοντος (%)
-1180 +800	16.37
-800 +550	28.76
-550 + 320	23.00
-320 +250	10.17
-250 +120	12.83
-120	8.87

Ποσότητες 50 g λατερίτη ελήφθησαν με μικρό δειγματολήπτη Jones τόσο από το ολικό δείγμα λατερίτη (των 5 kg) όσο και από κάθε κοκκομετρικό κλάσμα ξεχωριστά και λειοτριβήθηκαν στα -105 μm ώστε να χρησιμοποιηθούν για τις χημικές αναλύσεις. Τα δείγματα αναλύθηκαν με την τεχνική του φθορισμού ακτίνων X με τη συσκευή Xeros της εταιρείας Spectro (Πίνακες 6.2 και 6.3).

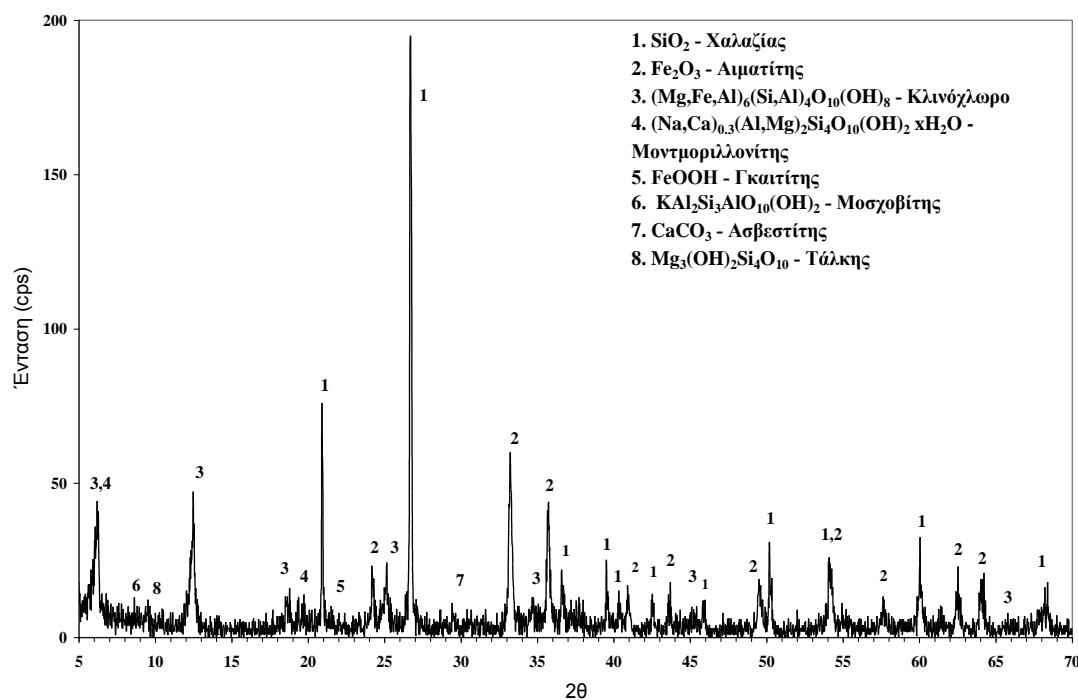
Πίνακας 6.2. Χημική ανάλυση ολικού δείγματος λατερίτη μεταλλείου Αγίου Ιωάννη.

Συστατικά	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	NiO	K ₂ O	L.O.I
(%) w/w	31.38	41.81	3.52	2.92	3.20	6.88	1.05	0.750	8.0

Πίνακας 6.3. Χημική ανάλυση κοκκομετρικών κλασμάτων λατερίτη μεταλλείου Αγίου Ιωάννη.

Μέγεθοςσωματιδίων (μm)	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	NiO	K ₂ O	L.O.I
-1180 +800	30.09	42.45	3.83	3.05	3.74	6.01	1.17	0.712	7.88
-800 +550	30.43	42.40	4.42	2.99	3.43	6.25	1.12	0.727	7.90
-550 +320	30.60	41.95	4.47	2.95	3.28	6.63	1.11	0.751	7.95
-320 +250	31.12	41.77	4.54	2.97	2.70	6.79	1.05	0.764	8.04
-250 +120	32.25	41.19	4.47	2.84	2.10	7.06	1.02	0.780	8.04
-120	33.30	40.56	4.85	2.64	1.38	7.12	0.99	0.802	8.12

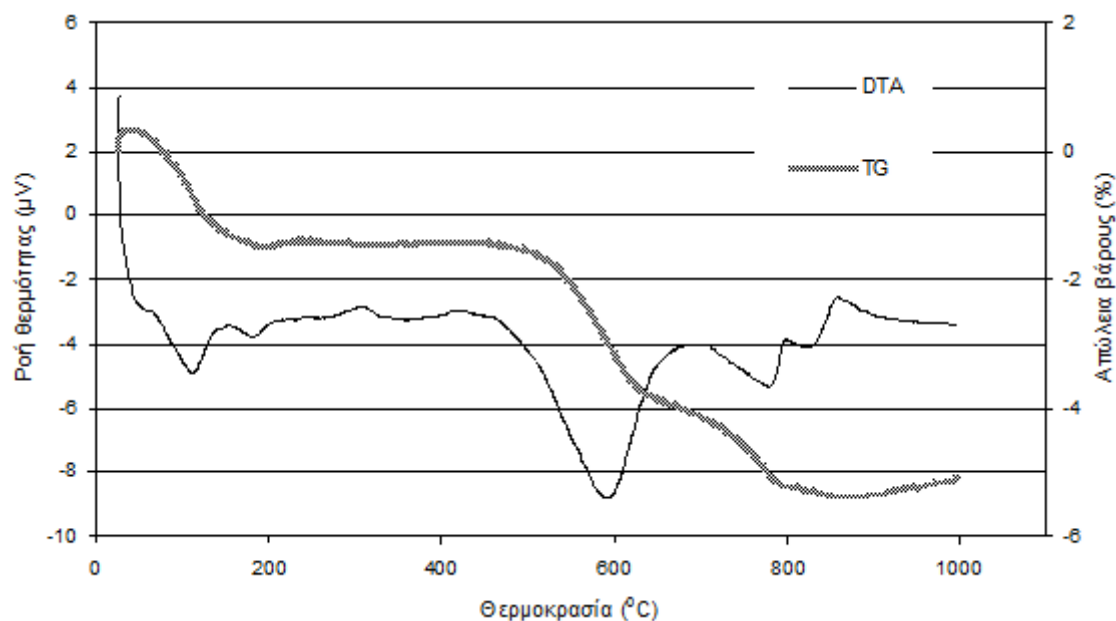
Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων έδειξαν ότι δεν υπάρχουν αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις στη χημική σύσταση των διαφορετικών κλασμάτων του υλικού. Οι κυριότερες χημικές φάσεις είναι το οξείδιο του σιδήρου (40.7% w/w) και το οξείδιο του πυριτίου (30.55% w/w). Υπάρχουν ακόμα σημαντικές συγκεντρώσεις Cr₂O₃, Al₂O₃, MgO και CaO. Το μεταλλικό νικέλιο έχει συγκέντρωση 0.99% w/w. Η ορυκτολογική ανάλυση του λατερίτη έγινε με περιθλασιμετρία ακτίνων X με τη συσκευή D8 Focus της εταιρείας Bruker. Το ακτινοδιάγραμμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.2.



Σχήμα 6.2. Ακτινοδιάγραμμα λατερίτη μεταλλείου Αγίου Ιωάννη.

Σχεδόν το σύνολο του οξειδίου του σιδήρου βρίσκεται υπό τη μορφή αιματίτη, ενώ η φάση του γκαϊτίτη μόλις που ανιχνεύτηκε ($\approx 2\%$ w/w). Το οξείδιο του πυριτίου βρίσκεται υπό τη μορφή καλά κρυσταλλωμένου χαλαζία. Ανιχνεύθηκαν επίσης ελάσσονες φάσεις πυριτικών ορυκτών (κλινόχλωρο, μοντμοριλλονίτης, τάλκης, μοσχοβίτης) και ασβεστίτη. Ο συνδυασμός των χημικών και ορυκτολογικών δεδομένων κατατάσσουν το συγκεκριμένο μέταλλευμα λατερίτη στον τύπο Γ, καθώς έχει μικρή συγκέντρωση νικελίου και πυριτικών ορυκτών και μεγάλη συγκέντρωση οξειδίων του σιδήρου και συμβατικά στην παρούσα διατριβή θα αναφέρεται ως ‘αιματιτικός’.

Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζονται οι καμπύλες της θερμοβαρυτομετρικής (TG) και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) του λατερίτη για το θερμοκρασιακό εύρος 25-1300 °C. Η μέτρηση έγινε με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min, σε περιβάλλον He υπό πίεση 3 bar, ενώ το όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα Mettler Toledo 851.

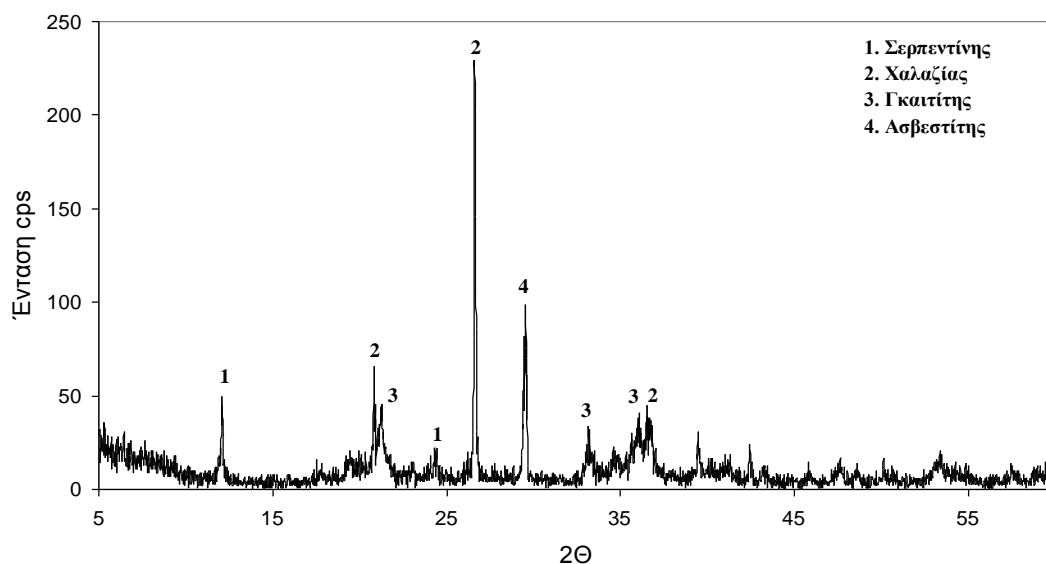


Σχήμα 6.3. Διάγραμμα διαφορικής θερμικής (DTA) και βαρτομετρικής ανάλυσης (TGA) λατερίτη Αγίου Ιωάννη.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, σε προκαταρκτικές πειραματικές δοκιμές, εξετάστηκε η συμπεριφορά στη μικροκυματική θέρμανση μεταλλεύματος λατερίτη από μεταλλείο της ΛΑΡΚΟ στον νομό Καστοριάς. Η χημική σύσταση και τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του μεταλλεύματος παρατίθενται στον Πίνακα 6.4 και στο Σχήμα 6.4.

Πίνακας 6.4. Χημική ανάλυση ολικού δείγματος λατερίτη Καστοριάς.

Συστατικά	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	NiO	Mn ₃ O ₄	L.O.I
(%) w/w	36.70	26.32	11.94	1.06	6.02	1.06	1.51	0.46	14.87



Σχήμα 6.4. Ακτινοδιάγραμμα λατερίτη μεταλλείου Καστοριάς.

6.4. Θερμοδυναμική μελέτη συστήματος λατερίτη-άνθρακα

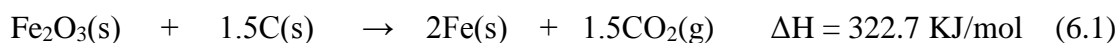
Η θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος λατερίτη – C έγινε με τη χρησιμοποίηση του υποπρόγραμματος ‘Equilibrium Compositions’ του προγράμματος HSC που δίνει τη δυνατότητα μελέτης της ισορροπίας των φάσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας του συστήματος και της παρεχόμενης ποσότητας στερεού άνθρακα.

Σε όλες τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς στο σύστημα εισαγόταν ποσότητα λατερίτη ίση με 10 kmoles. Συνδυάζοντας τα δεδομένα της χημικής, της διαφορικής θερμικής και της ορυκτολογικής ανάλυσης θεωρήθηκε ότι το λατεριτικό μέταλλευμα του μεταλλείου του Αγίου Ιωάννη αποτελείται από τα εξής βασικότερα συστατικά: αιματίτη, χαλαζία, καολινίτη, κλινόχλωρο, ασβεστίτη και νερό με τη μορφή υγρασίας. Οι ποσότητες των συστατικών αυτών σε kmoles, στα 10 kmole λατερίτη, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5. Για την απλοποίηση των θερμοδυναμικών υπολογισμών ο μοντμοριλλονίτης $[(\text{Na},\text{Ca})_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2x}\text{H}_2\text{O}]$ που στην πραγματικότητα περιέχεται στο συγκεκριμένο λατεριτικό μέταλλευμα (Σχήμα 6.2), αντικαταστάθηκε από το απλούστερο στη χημική σύσταση, επίσης φυλλοπυριτικό ορυκτό, καολινίτη $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$. Η παρουσία των φάσεων του τάλκη, του μοσχοβίτη και του γακιτίτη, με βάση τα δεδομένα DTA και την ορυκτολογική ανάλυση, θεωρήθηκε μικρή και τα εν λόγω ορυκτά δεν συμπεριλήφθησαν στους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς.

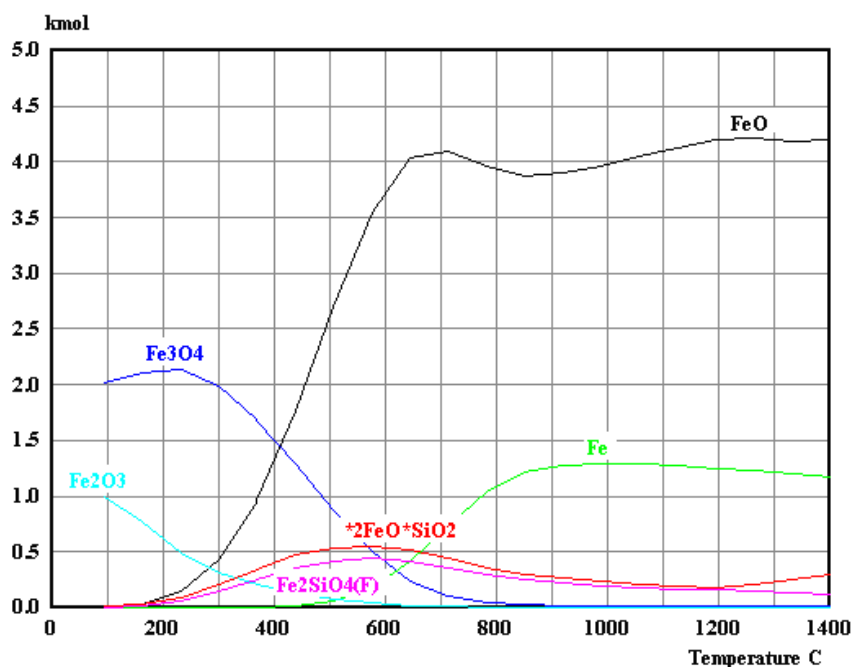
Πίνακας 6.5. Τα συστατικά του λατερίτη που εισήχθησαν στο πρόγραμμα HSC.

Φάσεις	Fe ₂ O ₃ Αιματίτης	SiO ₂ Χαλαζίας	Καολινίτης	Κλινόγλωρο	CaCO ₃ Ασβεστίτης	H ₂ O
kmoles	4.1	3.1	1.0	1.0	0.4	0.4

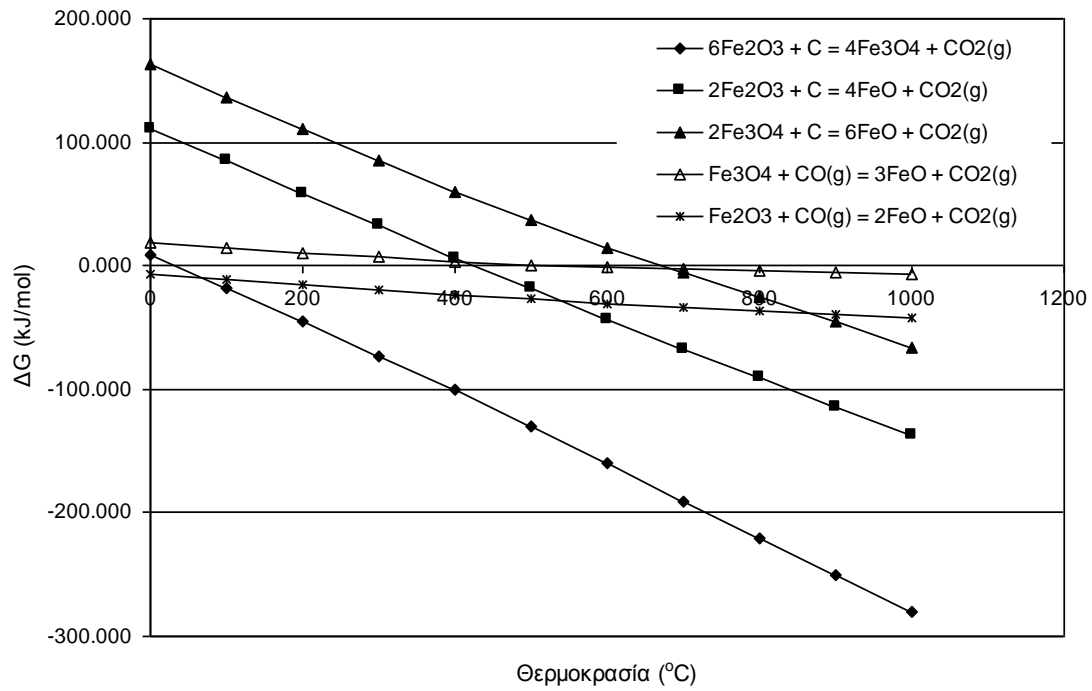
Αρχικά, εξετάστηκαν τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων συναρτήσει της αύξησης της θερμοκρασίας του συστήματος μέχρι τους 1400 °C με προσθήκη στερεού άνθρακα ίση με 6.15 kmoles (Σχήματα 6.5-6.8) που αντιστοιχεί στη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα άνθρακα για την πλήρη αναγωγή του περιεχόμενου στο λατερίτη αιματίτη προς μεταλλικό σίδηρο:



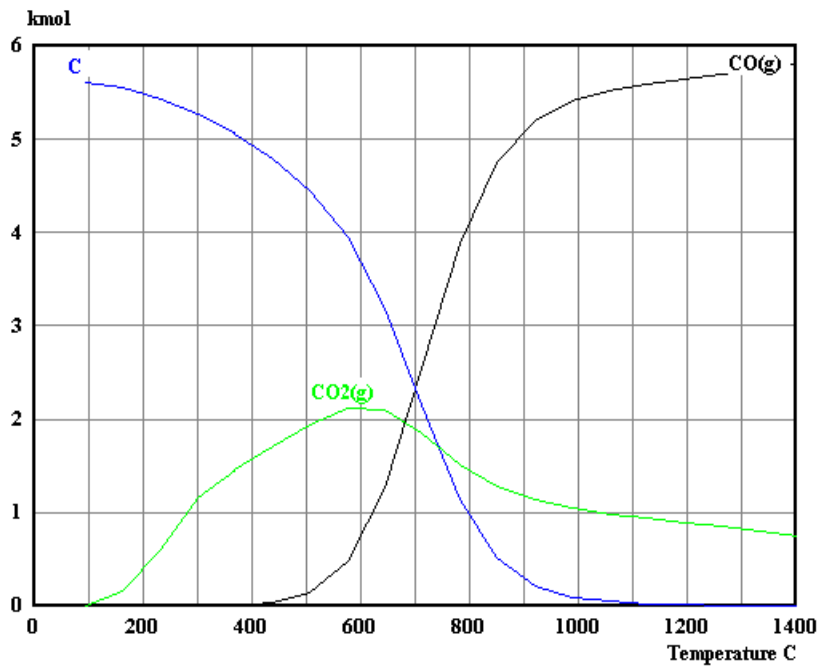
Η παραπάνω αντίδραση χρησιμοποιείται συμβατικά ως αναφορά για τον καθορισμό της αναλογίας των kmoles αιματίτη – άνθρακα στους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς. Εναλλακτικά, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και η αντίδραση αναγωγής που ως προϊόν δίνει μονοξειδίο του άνθρακα. Σε αυτή την περίπτωση η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα άνθρακα για την πλήρη αναγωγή θα ήταν διπλάσια.



Σχήμα 6.5. Διάγραμμα ισορροπίας σιδηρούχων φάσεων (λατερίτης 10 kmoles, άνθρακας 6.15 kmoles).



Σχήμα 6.6. Ελεύθερη ενέργεια αντιδράσεων αναγωγής οξειδίων του σιδήρου συναρτήσει της θερμοκρασίας (πίεση συστήματος 1 bar).

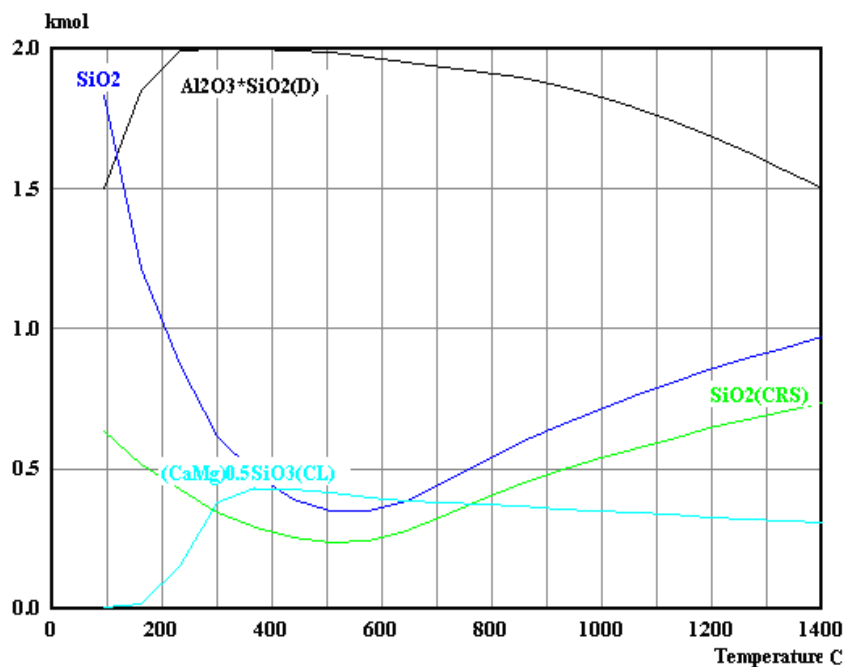


Σχήμα 6.7. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του άνθρακα (λατερίτης 10 kmoles, άνθρακας 6.15 kmoles).

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.5 δείχνουν την έναρξη της μετατροπής του Fe_2O_3 προς Fe_3O_4 ήδη στη θερμοκρασία των 100°C κάτι που είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτό, όπως φαίνεται από την ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης στο Σχήμα 6.6.

Μετά τους 200 °C αρχίζει προοδευτικά ο σχηματισμός του FeO, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζονται σε πολύ μικρές ποσότητες η φάση του φαυαλίτη και του $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$. Στο Σχήμα 6.6 παρουσιάζονται όλοι οι δυνατοί τρόποι σχηματισμού του FeO. Όπως φαίνεται ο μόνος θερμοδυναμικά εφικτός τρόπος για έναρξη του σχηματισμού του FeO στους 200 °C είναι μέσω της αναγωγής του αιματίτη με CO. Ωστόσο ο σχηματισμός του μονοξειδίου του άνθρακα είναι αδύνατος σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες (Σχήμα 6.7). Μια περισσότερο αναλυτική μελέτη στο πρόγραμμα HSC δείχνει ότι ο FeO αποτελεί στη πραγματικότητα το άθροισμα ενώσεων τύπου Fe_xO (όπου $x < 1$), δηλαδή ενώσεων που μοιάζουν περισσότερο στη δομή του μαγνητίτη και έχουν σχηματιστεί από την αναγωγή του αιματίτη με στερεό άνθρακα. Μετά τους 450 °C αρχίζει ο σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα (Σχήμα 6.7) μέσω του οποίου μπορεί να γίνεται πλέον η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου προς μεταλλικό σίδηρο.

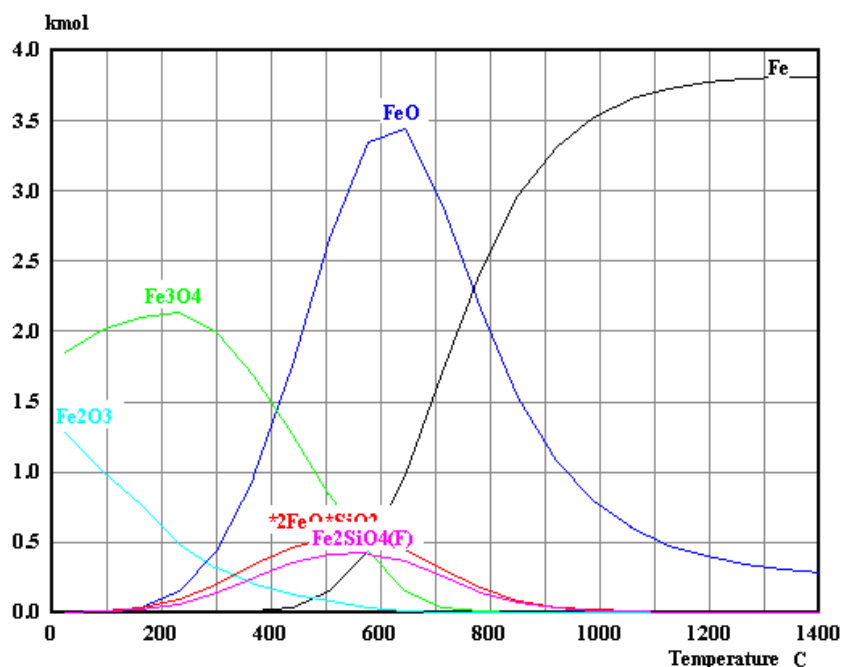
Πάντως, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες (1400°C), η αντίδραση αναγωγής δεν ολοκληρώνεται και δεν έχει σχηματιστεί αρκετή ποσότητα μεταλλικού σιδήρου. Αυτό κυρίως συμβαίνει διότι χρησιμοποιώντας την αντίδραση (6.1) η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα άνθρακα υποεκτιμάται. Αν η αντίδραση της αναγωγής του αιματίτη αντί για CO_2 δίνει ως προϊόν CO, τα στοιχειομετρικά απαιτούμενα ποσότητα άνθρακα είναι $2 \times 6.15 \text{ kmoles}$.



Σχήμα 6.8. Διάγραμμα ισορροπίας μη σιδηρούχων φάσεων (λατερίτης 10 kmoles, άνθρακας 6.15 kmoles).

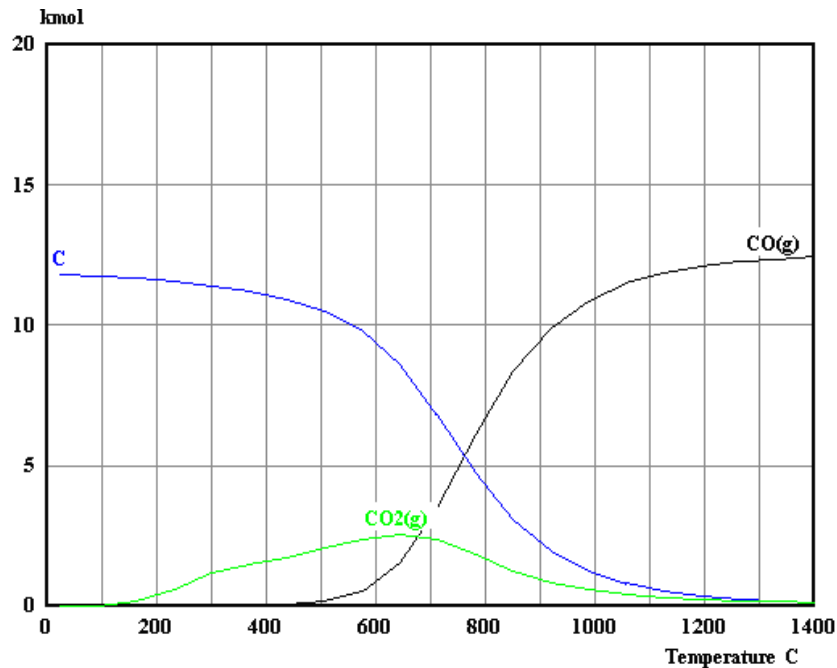
Το διάγραμμα ισορροπίας των μη σιδηρούχων φάσεων (Σχήμα 6.8) δείχνει το σχηματισμό των ενώσεων $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ και $(\text{CaMg})_{0.5}\text{SiO}_3$ μετά τους $100\text{ }^\circ\text{C}$ από την από-υδροξυλίωση του καολινίτη και του χλωρίτη, αντίστοιχα. Ένα μέρος του διοξειδίου του πυριτίου του συστήματος ενώθηκε με οξείδια του σιδήρου σχηματίζοντας φαυαλίτη και $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, με αποτέλεσμα να γίνεται φανερή η μείωση της ποσότητας του χαλαζία μετά τους 100°C (Σχήμα 6.8). Ο σχηματισμός μιας σειράς αργιλοπυριτικών ενώσεων φάνηκε στο HSC όμως σε ασήμαντες ποσότητες, μικρότερες από 0.1 kmole , έτσι η παράθεσή τους δεν έχει νόημα. Μικρό ποσοστό του χαλαζία μετατρέπεται σε χριστοβαλίτη μετά τους $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Στο Σχήμα 6.9 παρουσιάζεται το διάγραμμα ισορροπίας των σιδηρούχων φάσεων του συστήματος όταν η αρχικά προστιθέμενη ποσότητα άνθρακα είναι διπλάσια της στοιχειομετρικά απαιτούμενης (12.3 kmoles), σύμφωνα πάντα με την αντίδραση (6.1), για την πλήρη αναγωγή του αιματίτη. Συγκρίνοντας το διάγραμμα φάσεων του Σχήματος 6.5 με το αντίστοιχο του Σχήματος 6.9, παρατηρείται ότι ο διπλασιασμός της ποσότητας του στερεού άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου προς μεταλλικό σίδηρο. Η ποσότητα του μεταλλικού σιδήρου στους $1400\text{ }^\circ\text{C}$ είναι 3.6 kmoles , έναντι των 4.1 kmoles που αντιστοιχούν στην πλήρη μετατροπή, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα του σιδήρου είναι υπό τη μορφή FeO .



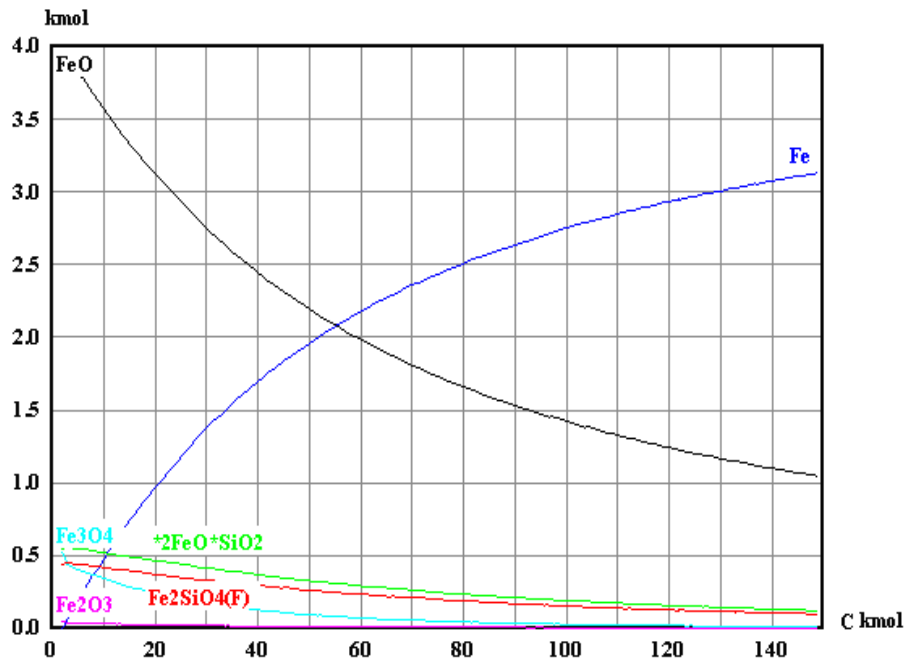
Σχήμα 6.9. Διάγραμμα ισορροπίας σιδηρούχων φάσεων (λατερίτης 10 kmoles , άνθρακας 12.3 kmoles).

Ο διπλασιασμός της ποσότητας του στερεού άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα περίπου το διπλασιασμό του παραγόμενου CO μέσω της αντίδρασης Boudouard. Παραδείγματος χάρη, στους 1000 °C, η ποσότητα του CO είναι ίση με 5.5 kmoles όταν η ποσότητα στερεού άνθρακα ισοδυναμεί με τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη (6.15 kmoles), ενώ στην ίδια θερμοκρασία η ποσότητα του CO είναι ίση με 11 kmoles όταν η ποσότητα του άνθρακα είναι σε 100% περίσσεια (Σχήματα 6.7 και 6.10).

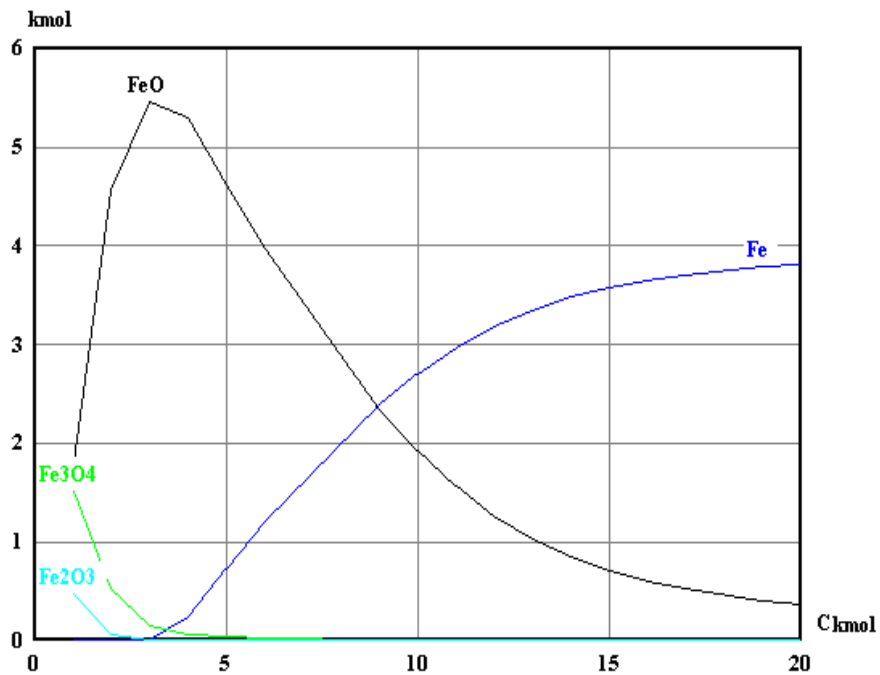


Σχήμα 6.10. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του άνθρακα (λατερίτης 10 kmoles, άνθρακας 12.3 kmoles).

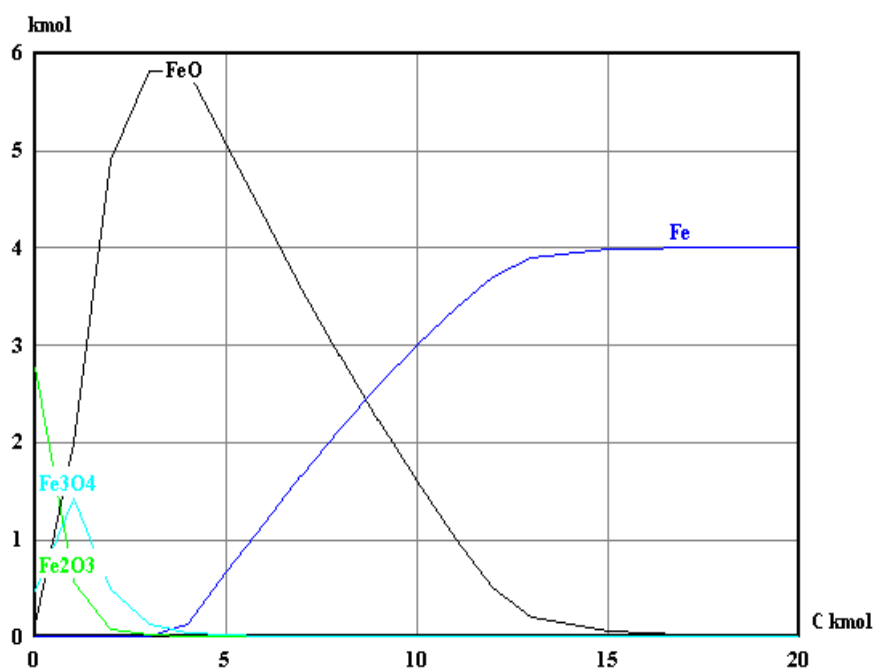
Στα Σχήματα 6.11-6.13 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων των ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας του στερεού άνθρακα στους 600, 900 και 1200 °C.



Σχήμα 6.11. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων των ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της ποσότητας του στερεού άνθρακα στους 600 °C.



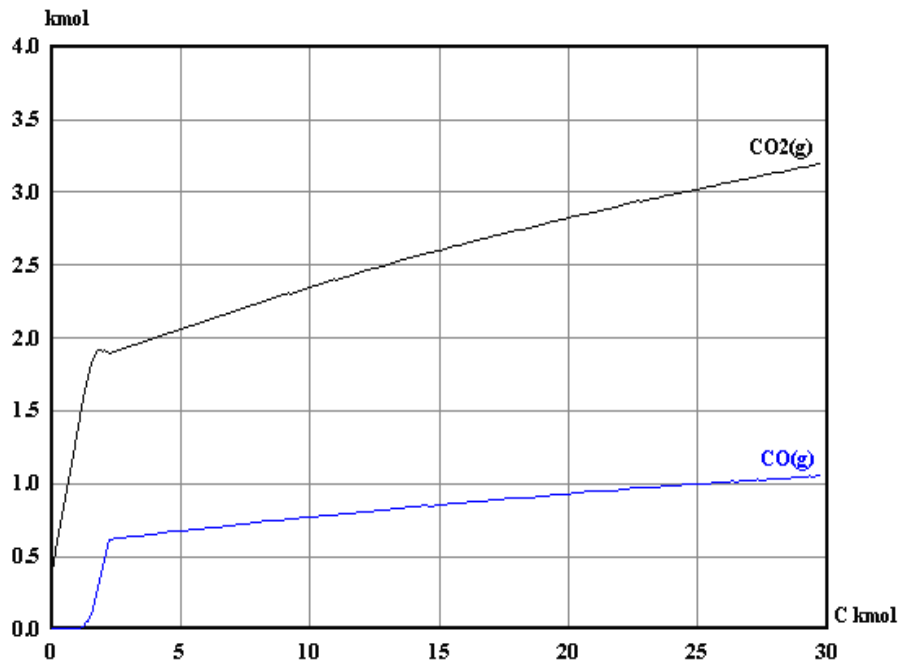
Σχήμα 6.12. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων των ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της ποσότητας του στερεού άνθρακα στους 900 °C.



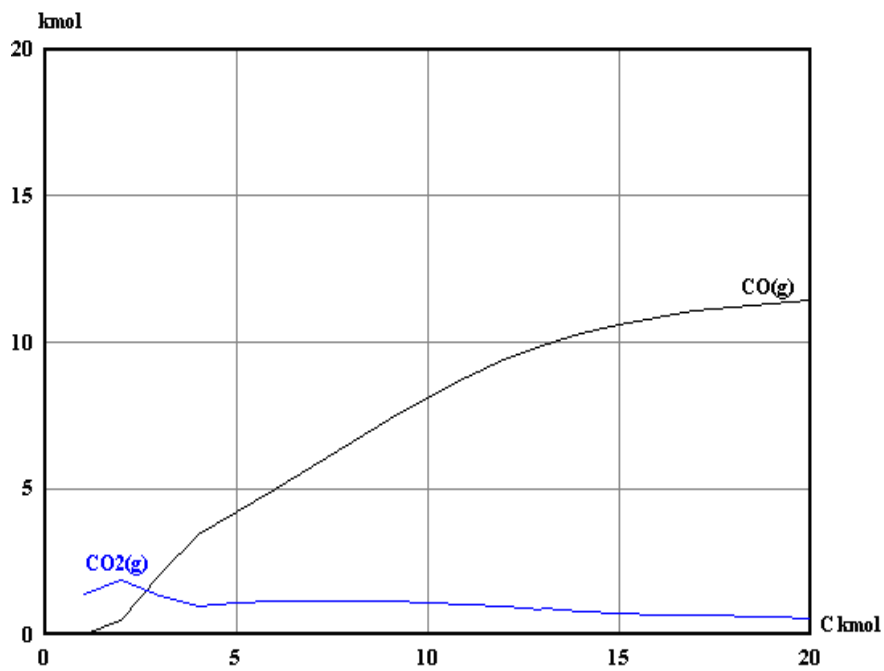
Σχήμα 6.13. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων των ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της ποσότητας του στερεού άνθρακα στους 1200 °C.

Τα θερμοδυναμικά δεδομένα των Σχημάτων 6.11-6.13 δείχνουν ότι η πλήρης αναγωγή του αιματίτη προς μεταλλικό σίδηρο είναι αδύνατη στους 600 και 900 °C, ανεξαρτήτως της προστιθέμενης ποσότητας του στερεού άνθρακα. Γενικώς, η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την απαιτούμενη ποσότητα άνθρακα για την επίτευξη του ίδιου βαθμού μετατροπής των οξειδίων του σιδήρου σε μεταλλικό σίδηρο. Πλήρης αναγωγή επιτυγχάνεται στους 1200 °C, όταν η ποσότητα του στερεού άνθρακα είναι 15 kmoles, δηλαδή ο άνθρακας βρίσκεται σε 150% περίσσεια.

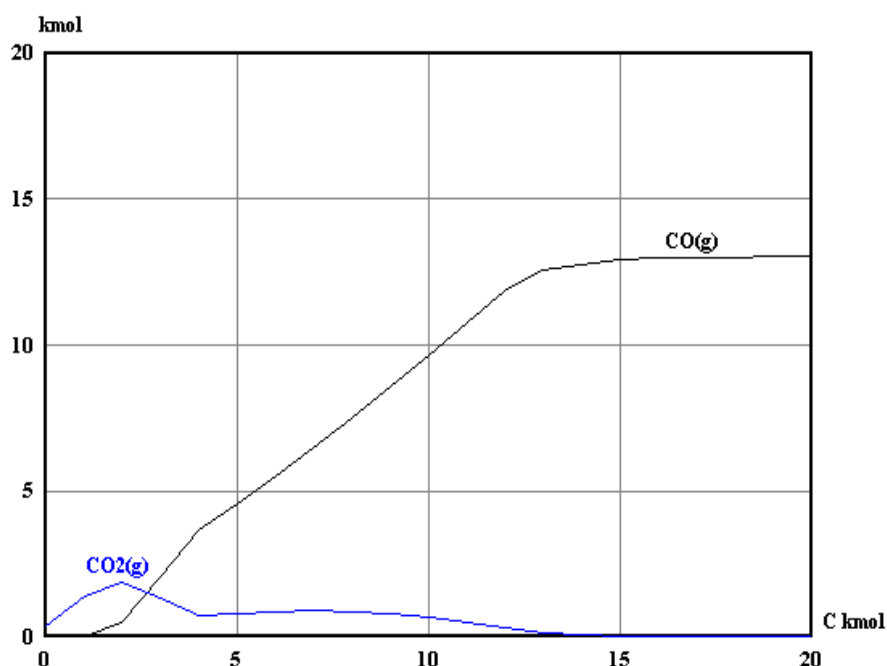
Στα Σχήμα 6.14-6.16 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων των αέριων προϊόντων του άνθρακα στους 600, 900 και 1200 °C.



Σχήμα 6.14. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων των αέριων προϊόντων του άνθρακα συναρτήσει της ποσότητας του στερεού άνθρακα στους 600 °C.



Σχήμα 6.15 Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων των αέριων προϊόντων του άνθρακα συναρτήσει της ποσότητας του στερεού άνθρακα στους 900 °C.



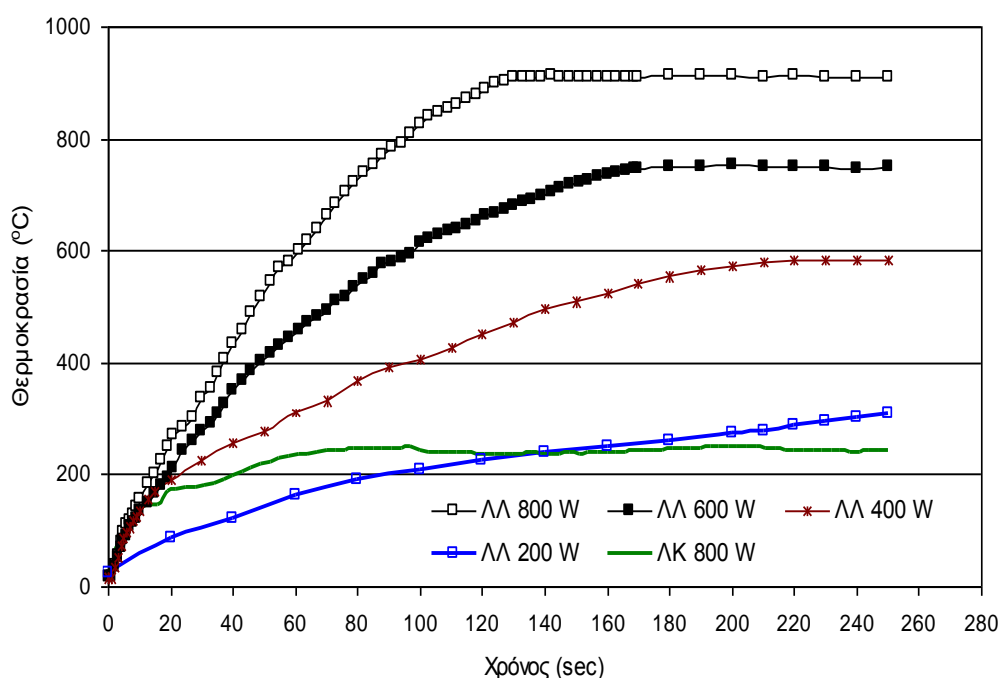
Σχήμα 6.16. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων των αέριων προϊόντων του άνθρακα συναρτήσει της ποσότητας του στερεού άνθρακα στους 1200 °C.

Τα αποτελέσματα των Σχημάτων 6.14-6.16 δείχνουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 600 στους 900 °C προκαλεί τη μείωση της ποσότητας του CO₂, λόγω της αναγωγής του από το στερεό άνθρακα και αντίστοιχα την αύξηση της ποσότητας του CO. Η αύξηση της θερμοκρασίας στους 1200 °C έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω μικρή αύξηση της ποσότητας του CO.

6.5. Θερμική συμπεριφορά αιματιτικού λατερίτη Λοκρίδας και γκαϊτιτικού λατερίτη Καστοριάς υπό την επίδραση μικροκυματικής ακτινοβολίας

Κατ' αρχήν μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά αιματιτικού λατερίτη από την περιοχή της Λοκρίδας (ΛΛ) και γκαϊτιτικού λατερίτη από την περιοχή της Καστοριάς (ΛΚ), όταν επιδρά σε αυτόν μικροκυματική ακτινοβολία, έτσι ώστε να εξαχθούν τα αναγκαία συμπεράσματα για την επιδεκτικότητα τους στη θέρμανση με μικροκύματα. Η κοκκομετρική κατανομή και των δύο δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα ήταν +900 – 1100 μm. Στο Σχήμα 6.17 παρουσιάζονται τα διαγράμματα θερμοκρασίας (επιφανειακή θερμοκρασία δείγματος) - χρόνου του αιματιτικού λατερίτη Λοκρίδας (ΛΛ) για τιμές ισχύος της μικροκυματικής ακτινοβολίας 200, 400

και 800 W, καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα για τον λατερίτη Καστοριάς (ΛΚ) για τιμή ισχύος 800 W.



Σχήμα 6.17. Θέρμανση αιματιτικού λατερίτη για τιμές ισχύος 200, 400 και 800 W και λατερίτη Καστοριάς στην ισχύ των 800 W (κοκκομετρική κατανομή δειγμάτων +900 - 1100 μm , μάζα δειγμάτων 10 g).

Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι ο αιματιτικός λατερίτης Λοκρίδας, σε αντίθεση με το γκαϊτιτικό λατερίτη Καστοριάς, μπορεί να θερμανθεί αποτελεσματικά με τη χρήση μικροκυμάτων. Η ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται έχει μεγάλη επίδραση τόσο στην ταχύτητα θέρμανσης του λατερίτη όσο και στη μέγιστη θερμοκρασία που αναπτύσσεται σε αυτό. Η μέγιστη θερμοκρασία που αναπτύσσεται στον αιματιτικό λατερίτη Λοκρίδας είναι 500, 700 και 900 °C για ισχύ 200, 400 και 800 W, αντίστοιχα και περίπου σε 120 s χρόνο εφαρμογής των μικροκυμάτων. Η μέγιστη θερμοκρασία του λατερίτη Καστοριάς δεν υπερβαίνει τους 240 °C.

Όπως αναφέρθηκε και στη βιβλιογραφική επισκόπηση, παρόμοια συμπεριφορά στη θέρμανση με μικροκύματα παρατήρησαν και οι Pickles et al. [118] σε λειμονιτικό λατερίτη, του οποίου η μέγιστη θερμοκρασία δεν υπερέβη τους 180 °C μετά από 25 min εφαρμογής των μικροκυμάτων. Η προθέρμανση του λειμονιτικού λατερίτη σε θερμοκρασία 200 °C και κατόπιν η έκθεσή του στην επίδραση των μικροκυμάτων,

οδήγησε σε τελείως διαφορετική συμπεριφορά του υλικού και τελικά στην αποτελεσματική θέρμανση του μέχρι τους 850 °C. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατήρησαν και με αιματίτη που δεν θερμαινόταν με μικροκύματα με τη διαφορά ότι σε αυτήν την περίπτωση η θερμοκρασία προθέρμανσης έπρεπε να είναι περίπου 425 °C. Η διαφορετική συμπεριφορά των υλικών πριν και μετά την προθέρμανση, αποδόθηκε στο σχηματισμό της μετασταθούς φάσης του υδροαιματίτη ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), η οποία είναι επιδεκτική στη θέρμανση με μικροκύματα.

Ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός των δύο λατεριτών που παρουσιάστηκε προηγουμένως, έδειξε ότι στο λατερίτη Λοκρίδας το σύνολο σχεδόν του περιεχόμενου σε αυτόν οξειδίου του σιδήρου είναι με τη μορφή του αιματίτη, ενώ στον λατερίτη Καστοριάς η κυρίαρχη μορφή των οξειδίων του σιδήρου είναι ο γκαιτίτης.

Παρ' όλα αυτά, η αρχική σκέψη ότι η διαφορετική θερμική συμπεριφορά των δύο λατεριτών που εξετάστηκαν, οφείλεται στη διαφορετική ορυκτολογική φάση των οξειδίων του σιδήρου που περιέχονται σε αυτούς, δεν αποδείχθηκε αληθής.

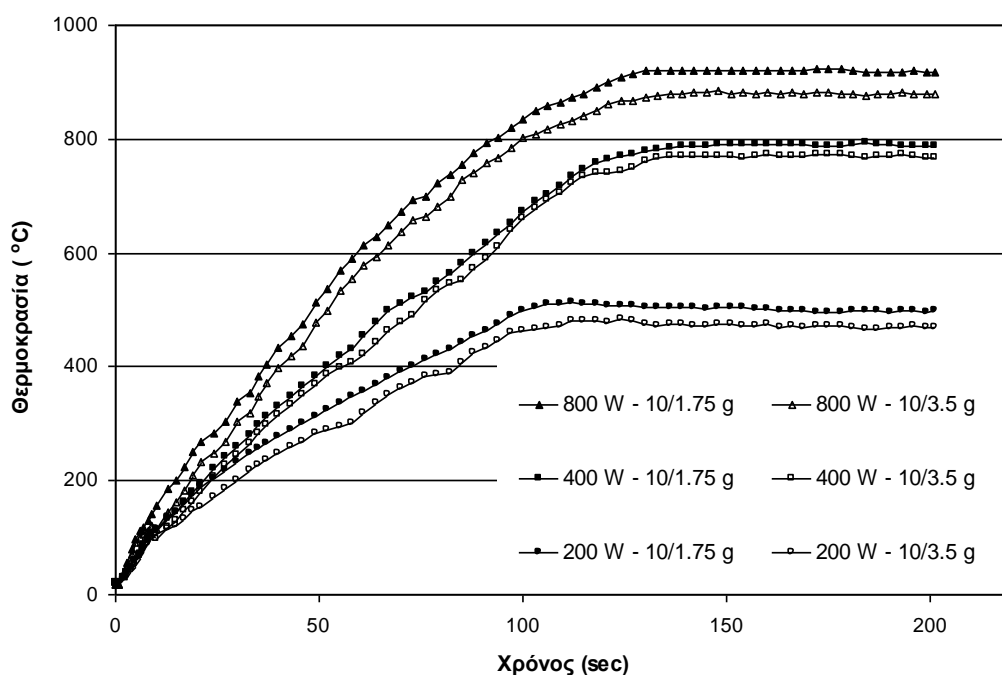
Δείγμα λατερίτη Καστοριάς θερμάνθηκε με συμβατικό τρόπο, με ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min έως τη θερμοκρασία των 550 °C και κατόπιν εξετάστηκε η θερμική του συμπεριφορά στα μικροκύματα. Διαπιστώθηκε ότι το μέταλλευμα εξακολουθεί να μη θερμαίνεται πέραν των 300 °C παρόλη την πλήρη μετατροπή του γκαιτίτη σε αιματίτη. Το γεγονός αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η διαφορετική θερμική συμπεριφορά των δυο μεταλλευμάτων δεν έχει σχέση με τις διαφορές που υπάρχουν στην ορυκτολογική φάση που βρίσκονται τα οξείδια του σιδήρου.

Η εξήγηση του παραπάνω φαινομένου απαιτεί ενδελεχέστερη μελέτη της επίδρασης των φυσικών ιδιοτήτων των δύο υλικών στη θέρμανσή τους με μικροκύματα και ειδικότερα την εξέταση της επίδρασης της ειδικής επιφάνειας των δύο μεταλλευμάτων. Η παρούσα διδακτορική διατριβή δεν προχώρησε σε αυτή τη διερεύνηση. Αξίζει όμως να αναφερθεί ότι ο λατερίτης Λοκρίδας έχει ειδική επιφάνεια 29.5 m²/g, ενώ αντίστοιχα η ειδική επιφάνεια του λατερίτη Καστοριάς είναι 90.12 m²/g [119].

Όλες οι πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο παρόν κεφάλαιο έγιναν με τη χρησιμοποίηση αποκλειστικά αιματιτικού λατερίτη του μεταλλείου Αγίου Ιωάννη Λοκρίδας.

Στο Σχήμα 6.18 παρουσιάζονται τα διαγράμματα θερμοκρασίας – χρόνου μιγμάτων λατερίτη-λιγνίτη σε σχέση με την ισχύ της μικροκυματικής ακτινοβολίας

και την περιεκτικότητα του μίγματος σε λιγνίτη. Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων. Στην πρώτη σειρά δοκιμών χρησιμοποιήθηκε ένα μίγμα λατερίτη-λιγνίτη, στο οποίο προστέθηκε η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα λιγνίτη για την πλήρη αναγωγή του αιματίτη σε μεταλλικό σίδηρο. Η μάζα του λατερίτη στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν 10 g και η μάζα του προστιθέμενου λιγνίτη 1.75 g, δηλαδή 14.9 % w/w. Η φαινόμενη πυκνότητα του δείγματος ήταν 1.32 g/cm³. Στη δεύτερη σειρά δοκιμών προστέθηκε ποσότητα λιγνίτη διπλάσια της στοιχειομετρικά απαιτούμενης. Συγκεκριμένα η μάζα του λατερίτη ήταν 10 g και η μάζα του προστιθέμενου λιγνίτη 3.75 g, δηλαδή 27.3 % w/w. Η φαινόμενη πυκνότητα του δεύτερου δείγματος ήταν 1.09 g/cm³. Η ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας που εφαρμόστηκε και στις δύο σειρές δοκιμών ήταν 200, 400 και 800 W. Υπενθυμίζεται ότι οι μετρούμενες θερμοκρασιακές τιμές αφορούν την άνω εξωτερική επιφάνεια των δειγμάτων μέσα σε κυλινδρικό δειγματοφορέα με εσωτερική διάμετρο 33 mm, ενώ η κυκλική επιφάνεια εστίασης-μέτρησης του οπτικού πυρόμετρου έχει διάμετρο 28 mm.



Σχήμα 6.18. Θέρμανση μιγμάτων λατερίτη – λιγνίτη συναρτήσει της ισχύος και της w/w αναλογίας λατερίτη-λιγνίτη.

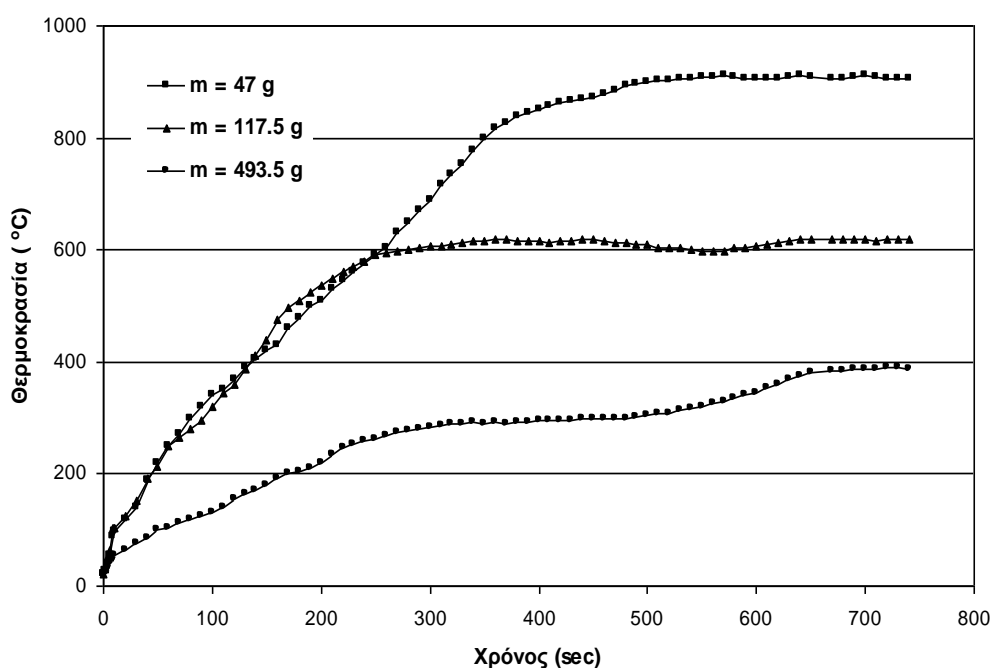
Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μέγιστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται καθώς και ο ρυθμός θέρμανσης εξαρτώνται άμεσα από την αποδιδόμενη στη μικροκυματική κοιλότητα ισχύ. Τα μίγματα λατερίτη-λιγνίτη είναι επιδεκτικά στη μικροκυματική

θέρμανση όταν η ισχύς είναι ίση ή μεγαλύτερη των 400 W. Η μέγιστη θερμοκρασία επιτυγχάνεται στο μίγμα με 14.9% w/w περιεκτικότητα σε λιγνίτη, στα 800 W ύστερα από 135 s θέρμανσης. Η αύξηση της ποσότητας του προστιθέμενου λιγνίτη μειώνει ελαφρά το ρυθμό θέρμανσης των δειγμάτων καθώς και τη μέγιστη θερμοκρασία σε κάθε περίπτωση. Η διαφοροποίηση αυτή μάλλον οφείλεται στη μείωση της φαινόμενης πυκνότητας του μίγματος από 1.32 σε 1.09 g/cm³. Όπως θα παρουσιαστεί παρακάτω, η μείωση της πυκνότητας των δειγμάτων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της φανταστικής επιτρεπτότητας και συνεπώς τη μείωση την απορρόφησης μικροκυματικής ισχύος. Μια δεύτερη αιτία που επιδρά στη μείωση της θερμοκρασίας των δειγμάτων με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λιγνίτη αφορά πιθανώς τη μείωση της εκπεμπτικότητας (emissivity), ϵ , της εξωτερικής επιφάνειας του δείγματος. Μετά το πέρας 135 s, η θερμοκρασία όλων των δειγμάτων έχει σταθεροποιηθεί. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι εκείνη τη χρονική στιγμή έχει επέλθει ισορροπία μεταξύ της αύξησης της απορρόφησης μικροκυματικής ισχύος, λόγω της αύξησης της τιμής της ϵ'' , και της αύξησης των θερμικών απωλειών, λόγω της μεγαλύτερης θερμοκρασιακής διαφοράς ανάμεσα στο δείγμα και το περιβάλλον του. Στη φωτογραφία του Σχήματος 6.19 φαίνεται η άνω εξωτερική επιφάνεια του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη μόλις έχει εξέλθει από το φούρνο ύστερα από θέρμανση στα 800 W για 360 s.



Σχήμα 6.19. Η άνω εξωτερική επιφάνεια μίγματος λατερίτη-λιγνίτη (συνολική μάζα 11.75 g, μάζα λιγνίτη 1.75 g) μόλις έχει εξέλθει από τον φούρνο ύστερα από θέρμανση στα 800 W για 360 s.

Ακολούθως, εξετάστηκε η επίδραση που έχει η συνολική μάζα του προς κατεργασία μίγματος λατερίτη – λιγνίτη στη θερμική του συμπεριφορά με την εφαρμογή μικροκυμάτων. Σε όλα τα πειράματα που έγιναν η αναλογία λατερίτη / λιγνίτη διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 100/35, ενώ η συνολική μάζα του δείγματος ήταν 47, 117.5 και 493.5 g αντίστοιχα. Η ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας διατηρήθηκε ίδια σε όλα τα πειράματα και ήταν ίση με 800 W. Τα διαγράμματα θερμοκρασίας– χρόνου που προέκυψαν από τις πειραματικές δοκιμές παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.20.



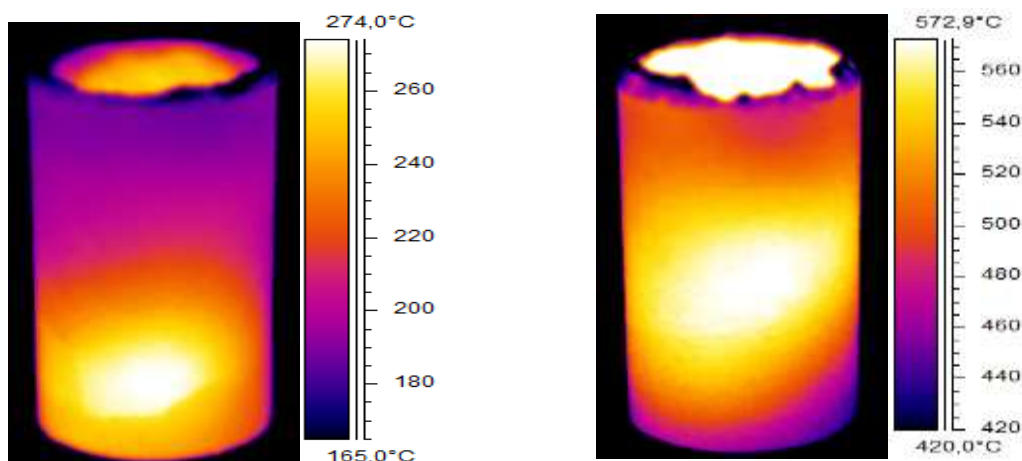
Σχήμα 6.20. Επίδραση της μάζας στην θέρμανση του μίγματος λατερίτη – λιγνίτη στην ισχύ των 800 W (w/w αναλογία λατερίτη/λιγνίτη: 100/35, κοκκομετρία υλικών +900-1100 μm).

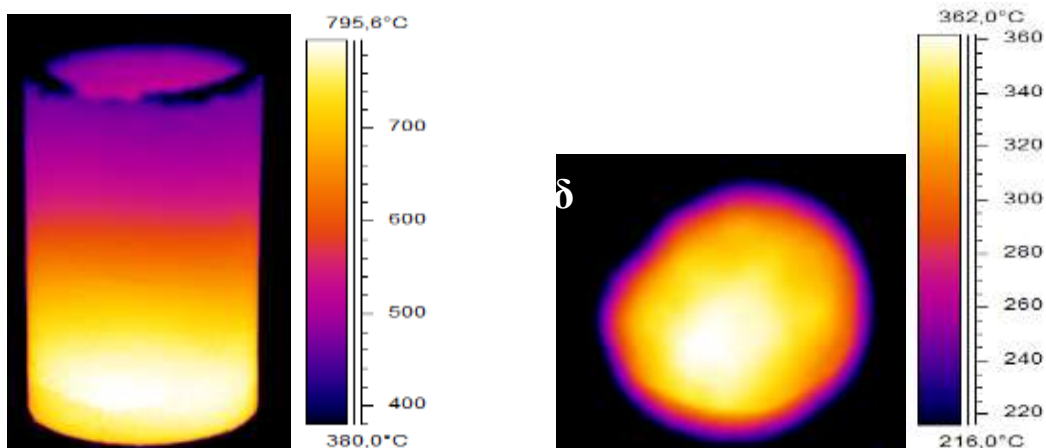
Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι η αύξηση της ποσότητας της συνολικής μάζας του δείγματος λατερίτη-λιγνίτη που εκτίθεται στη μικροκυματική ακτινοβολία, επηρεάζει σημαντικά τη θερμική συμπεριφορά του υλικού. Η αύξηση της συνολικής μάζας του μεταλλουργικού μίγματος έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας που επιτυγχάνεται καθώς και του ρυθμού θέρμανσης. Η αύξηση της μάζας του δείγματος από τα 47 στα 493.5 g προκαλεί τη μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας στην εξωτερική επιφάνεια από τους 920 στους 390 °C. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται κυρίως σε δυο παράγοντες:

1. Στην αύξηση των θερμικών απωλειών, κυρίως μεταφοράς θερμότητας με ακτινοβολία από το δείγμα στο περιβάλλον, λόγω της αύξησης της εξωτερικής επιφάνειας του δείγματος.
2. Στη μείωση της παρεχόμενης μικροκυματικής ισχύος ανά μονάδα μάζας δείγματος.

Η θερμοκρασιακή κατανομή του δείγματος – δειγματοφορέα σε διαφορετικούς χρόνους θέρμανσης εξετάστηκε με χρήση κάμερας υπέρυθρης ακτινοβολίας (FLIRB 6600). Για κάθε μέτρηση ο δειγματοφορέας εξερχόταν ταχύτατα από το φούρνο και ετοποθετείτο άμεσα προς απεικόνιση σε σημείο το οποίο είχε ήδη προηγουμένως εστιαστεί με τη θερμοκάμερα. Ο κυλινδρικός δειγματοφορέας διαστάσεων $d = 4 \text{ cm}$, $h = 6 \text{ cm}$, ήταν πλήρως πληρωμένος με 47 g μίγματος λατερίτη-λιγνίτη από τα οποία 40 g ήταν ο λατερίτης και 7 g ο λιγνίτης. Για λόγους ευκρινέστερης απεικόνισης της θερμοκρασιακής βάρθρωσης, σε κάθε εικόνα χρησιμοποιείται διαφορετική κλίμακα.

Στα Σχήματα 6.21 (α-γ) παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή κατανομή στην εξωτερική επιφάνεια κατά μήκος του δειγματοφορέα σε χρόνο εφαρμογής των μικροκυμάτων 120, 240 και 360 s, αντίστοιχα, ενώ στο Σχήμα 6.21 (δ) απεικονίζεται η θερμοκρασιακή κατανομή στην άνω εξωτερική επιφάνεια του δείγματος στα 120 s.





Σχήμα 6.21. Υπέρθρες απεικονίσεις του δειγματοφορέα με περιεχόμενο 47 g μίγματος λατερίτη-λιγνίτη. Πλευρική απεικόνιση δειγματοφορέα για χρόνους θέρμανσης: 120 (α), 240 (β) και 360 (γ) s και κάτοψη δείγματος στα 120 s (δ).

Οι μετρήσεις της θερμοκρασίας στην εξωτερική επιφάνεια του δείγματος που ελήφθησαν με τη θερμοκάμερα είναι σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες μετρήσεις που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων με τη χρήση του οπτικού πυρομέτρου για το συγκεκριμένο δείγμα μάζας 47 g και για τον ίδιο χρόνο, 120 s, εφαρμογής των μικροκυμάτων (Σχήμα 6.20). Η θερμοκρασία στην άνω επιφάνεια του δείγματος στα 120 s θέρμανσης βρέθηκε στους 370 °C με το οπτικό πυρόμετρο (Σχήμα 6.20) και στους 362 °C με την θερμοκάμερα [Σχήμα 6.21(δ)].

Η ακτινική βάρθρωση της θερμοκρασίας είναι εμφανής, με την μέγιστη τιμή να απαντάται στο κέντρο του κατακόρυφου άξονα του κυλίνδρου ($r = 0$) [Σχήμα 6.21(δ)]. Η οριζόντια ροή θερμότητας κατευθύνεται ακτινικά από το κέντρο του κυλίνδρου προς την εξωτερική επιφάνεια μέσω του μηχανισμού της αγωγής, ενώ οι απώλειες μέσω ακτινοβολίας λαμβάνουν χώρα στην εξωτερική επιφάνεια του δειγματοφορέα. Η θερμοκρασία στο κέντρο του δείγματος (κάθετο άξονα) λαμβάνει τη μέγιστη τιμή και καθορίζεται από τη σχέση [120]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \left(\frac{1}{\rho \cdot C_p} \right) \cdot [k(\nabla^2 T) + S] \quad (6.3)$$

Όπου:

k , η θερμική αγωγιμότητα ($W / m \cdot K$)

C_p , η ειδική θερμότητα [$J / (kg \cdot K)$]

ρ , η πυκνότητα (kg/m^3)

S , η αποθηκευόμενη μικροκυματική ισχύς εκπεφρασμένη με όρους θερμότητας (W/m^3)

Η θερμική ισορροπία στο σύστημα δείγμα – δειγματοφορέας επιτυγχάνεται όταν οι θερμικές απώλειες προς το περιβάλλον γίνουν ίσες με την ποσότητα της μικροκυματικής ισχύος S που απορροφάται από το σύστημα και η οποία υπενθυμίζεται ότι είναι ανάλογη της $\varepsilon''(T)$.

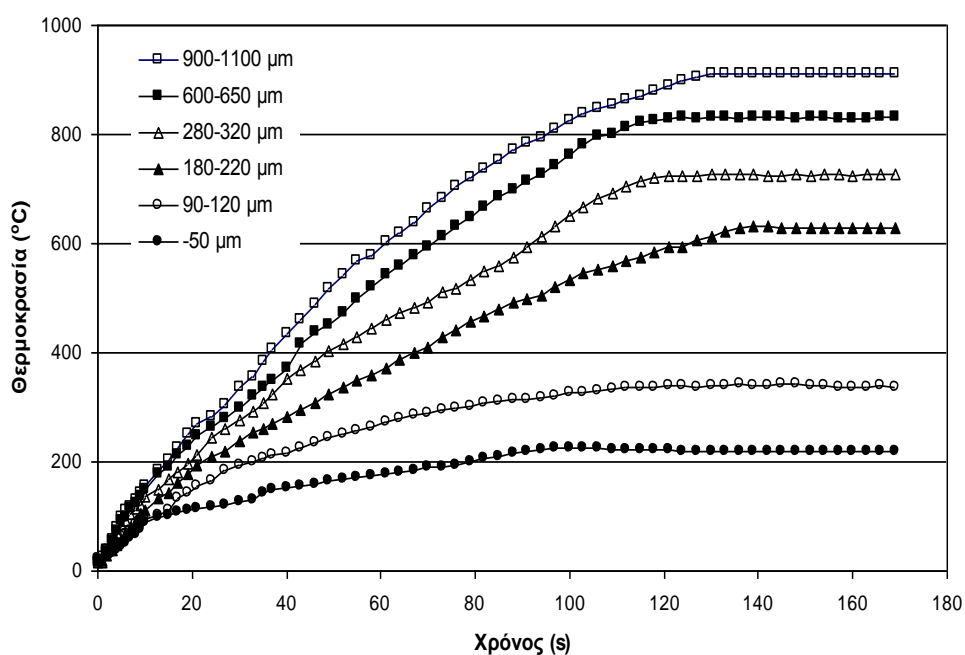
Η πλευρική απεικόνιση της θερμοκοασιακής κατανομής στην επιφάνεια του δειγματοφορέα που παρουσιάζεται στα Σχήματα 6.21(α-γ) δείχνει ότι με την πάροδο του χρόνου η μέγιστη θερμοκρασία του συστήματος μετατοπίζεται σταδιακά από την περιοχή του πυθμένα ($270\text{ }^\circ\text{C}$ στα 120 s) προς το κέντρο του συστήματος ($580\text{ }^\circ\text{C}$ στα 240 s) και επανέρχεται ξανά στην περιοχή του πυθμένα ($800\text{ }^\circ\text{C}$ στα 360 s). Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται σε μορφολογικές μεταβολές που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της θέρμανσης και ειδικότερα στο σχηματισμό ενός κοίλου κελύφους (Σχήμα 6.22) στο εσωτερικό του δείγματος που τα τοιχώματά του αποτελούνται από συσσωματωμένη-υαλοποιημένη σκόνη λατερίτη. Οι μέγιστες θερμοκρασίες αναπτύσσονται στο εσωτερικό του κελύφους (Σχήμα 6.21 α-β-γ), το οποίο μετατοπίζεται κατά τον άξονα συμμετρίας του κυλινδρικού δειγματοφορέα κατά τη διάρκεια της θέρμανσης.



Σχήμα 6.22. Τεμάχια του ανηγμένου κελύφους λατερίτη ύστερα από 120 s μικροκυματικής θέρμανσης.

6.6. Επίδραση της κοκκομετρίας στη θερμική συμπεριφορά του λατερίτη με την εφαρμογή μικροκυμάτων

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση που έχει η κοκκομετρία του λατερίτη στη θερμική συμπεριφορά του μίγματος λατερίτη – λιγνίτη. Για τις ανάγκες των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν έξι δείγματα λατερίτη με τις ακόλουθες κοκκομετρίες: +900-1100 μm , +800-850 μm , +280-320 μm , +180-220 μm , +90-110 μm και -50 μm . Η κοκκομετρική κατανομή του λιγνίτη που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις ήταν +900-1100 μm . Η συνολική μάζα του κάθε δείγματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 11.75 g, με 14.9% w/w περιεκτικότητα σε λιγνίτη. Η ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας ήταν σε όλες τις δοκιμές 800 W. Τα διαγράμματα θερμοκρασίας-χρόνου που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα.6.23.

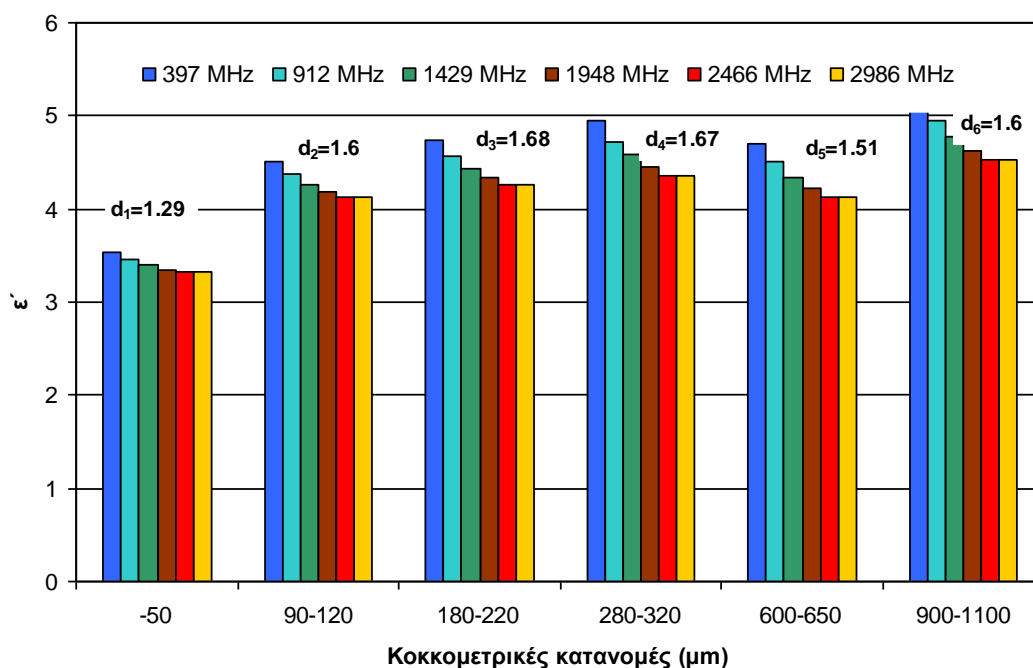


Σχήμα 6.23. Επίδραση της κοκκομετρίας στην θέρμανση του αιματιτικού λατερίτη (μάζα δειγμάτων 11.75 g, περιεκτικότητα λιγνίτη 14.9% w/w, ισχύς 800 W).

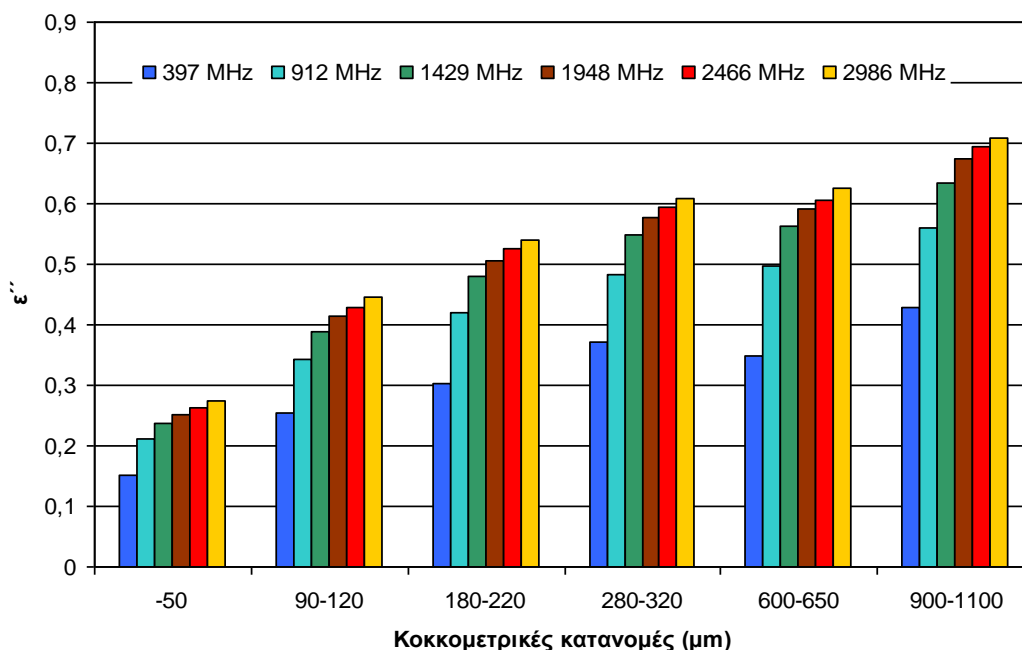
Τα διαγράμματα θερμοκρασίας-χρόνου του Σχήματος 6.23 δείχνουν ότι η κοκκομετρική κατανομή του λατερίτη έχει εξαιρετικά σημαντική επίδραση στο ρυθμό θέρμανσης του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη και κυρίως στη μέγιστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται. Η θερμοκρασία του μίγματος ύστερα από 135 s θέρμανσης είναι 900°C όταν η κοκκομετρική κατανομή του λατερίτη είναι +900-1100 μm , ενώ την

ίδια χρονική στιγμή η θερμοκρασία του μίγματος είναι μόλις 218 °C όταν η κοκκομετρική κατανομή του λατερίτη είναι -50 μm.

Με σκοπό τη διερεύνηση του λόγου για τον οποίο η κοκκομετρική κατανομή του λατερίτη επιδρά σε τόσο σημαντικό βαθμό στη θερμική συμπεριφορά του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη, μετρήθηκαν οι επιτρεπτότητες, πραγματική και φανταστική, δειγμάτων λατερίτη με κοκκομετρική κατανομή ίδια με αυτή των δοκιμών θέρμανσης: +900-1100 μm, +800-850 μm, +280-320 μm, +180-220 μm, +90-110 μm και -50 μm στη θερμοκρασία περιβάλλοντος στις συχνότητες των: 397, 912, 1429, 1948, 2466 και 2986 MHz (Σχήματα 6.24 και 6.25). Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τις μετρήσεις ήταν εκείνη της διαταραχής κοιλότητας όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 4. Το περιβάλλον της μέτρησης ήταν στατικός ατμοσφαιρικός αέρας.



Σχήμα 6.24. Πραγματική διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ϵ') κλασμάτων λατερίτη συναρτήσει της συχνότητας και της κοκκομετρίας (d : φαινόμενη πυκνότητα g/cm^3) στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 6.25. Φανταστική διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ϵ'') κλασμάτων λατερίτη συναρτήσει της συχνότητας και της κοκκομετρίας στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

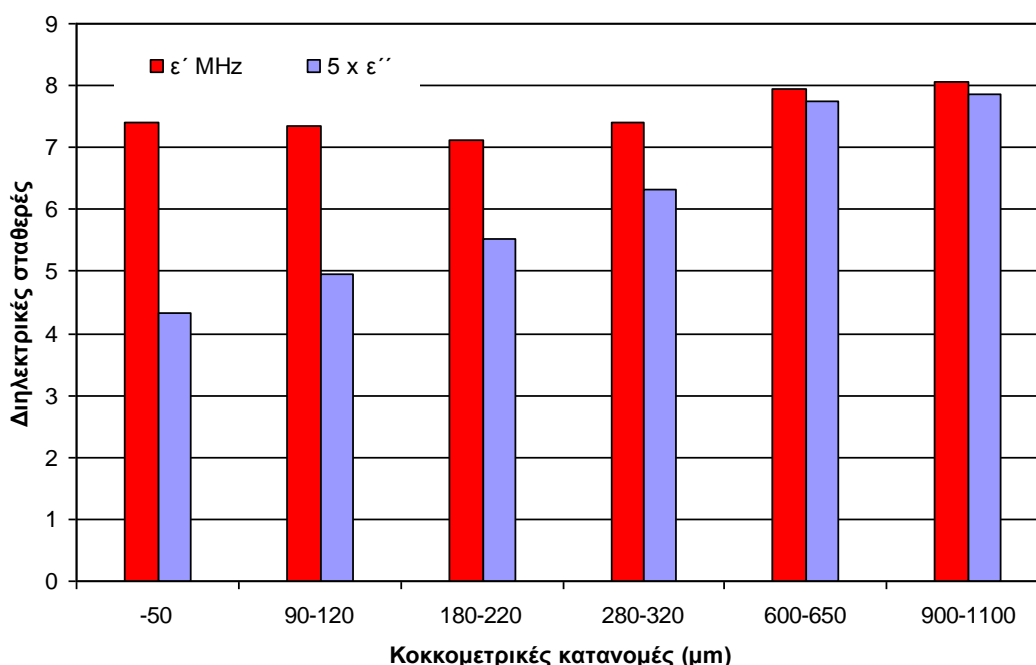
Τα διαγράμματα των Σχημάτων 6.24 και 6.25 δείχνουν, καταρχήν, ότι οι τιμές των επιτρεπτοτήτων του λατερίτη μεταβάλλονται σημαντικά συναρτήσει της κοκκομετρικής κατανομής. Συγκεκριμένα, στην ίδια συχνότητα, παρατηρείται μια σχετική αύξηση της πραγματικής επιτρεπτότητας, ενώ η φανταστική επιτρεπτότητα αυξάνεται σημαντικά. Στη συχνότητα των 2466 MHz, παραδείγματος χάρη, δείγμα λατερίτη με κοκκομετρική κατανομή -50 μm έχει $\epsilon' = 3.32$ και $\epsilon'' = 0.26$, ενώ δείγμα λατερίτη κοκκομετρικής κατανομής +900-1100 μm έχει $\epsilon' = 4.53$ και $\epsilon'' = 0.69$. Το δεύτερο συμπέρασμα που προκύπτει από τα διαγράμματα είναι η επίδραση της συχνότητας στις τιμές των επιτρεπτοτήτων: μικρή μείωση της ϵ' και σημαντική αύξηση της ϵ'' λαμβάνει χώρα καθώς η τιμή της συχνότητας αυξάνει.

Τα παραπάνω αποτελέσματα συμβαδίζουν με τις καμπύλες θερμοκρασίας-χρόνου του Σχήματος 6.23, καθώς αποδεικνύεται ότι τα χονδρομερή κλάσματα διαθέτουν υψηλότερες τιμές φανταστικής επιτρεπτότητας, άρα και θερμαίνονται ευχερέστερα, σε σχέση με τα λεπτομερή κλάσματα. Ωστόσο, στα αποτελέσματα των Σχημάτων 6.24 και 6.25 δεν διασαφηνίζεται απόλυτα η επίδραση της κοκκομετρίας στις τιμές των επιτρεπτοτήτων, καθώς αυτές εξαρτώνται και από τη φαινόμενη πυκνότητα που είναι διαφορετική σε κάθε μίγμα. Το δείγμα λατερίτη με κοκκομετρική κατανομή -50 μm διαθέτει τη μικρότερη φαινόμενη πυκνότητα, 1.29 g/cm^3 , ενώ το δείγμα με

κοκκομετρική κατανομή +180-220 μm διαθέτει την υψηλότερη φαινόμενη πυκνότητα, 1.68 g/cm^3 .

Η άρση της εξάρτησης των επιτρεπτοτήτων από τη φαινόμενη πυκνότητα, ώστε να φανεί η επίδραση αυτής καθ'εαυτής της κοκκομετρίας, είναι δυνατή με τη χρήση της εξίσωσης Looyegna (1.41). Η εξίσωση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της τιμής των επιτρεπτοτήτων ενός σύνθετου υλικού γνωρίζοντας τον κλασματικό όγκο (volume fraction) ή τις πυκνότητες των δυο συστατικών του σύνθετου υλικού. Τα δείγματα σκόνης λατερίτη θεωρούνται ότι αποτελούν μίγμα λατερίτη-ατμοσφαιρικού αέρα. Γνωρίζοντας τις επιτρεπτότητες ενός δείγματος σκόνης λατερίτη για μια συγκεκριμένη τιμή πυκνότητας (ή κλασματικό όγκο) λατερίτη είναι δυνατό να υπολογιστούν, με χρήση της εξίσωσης Looyegna, για μια άλλη τιμή πυκνότητας.

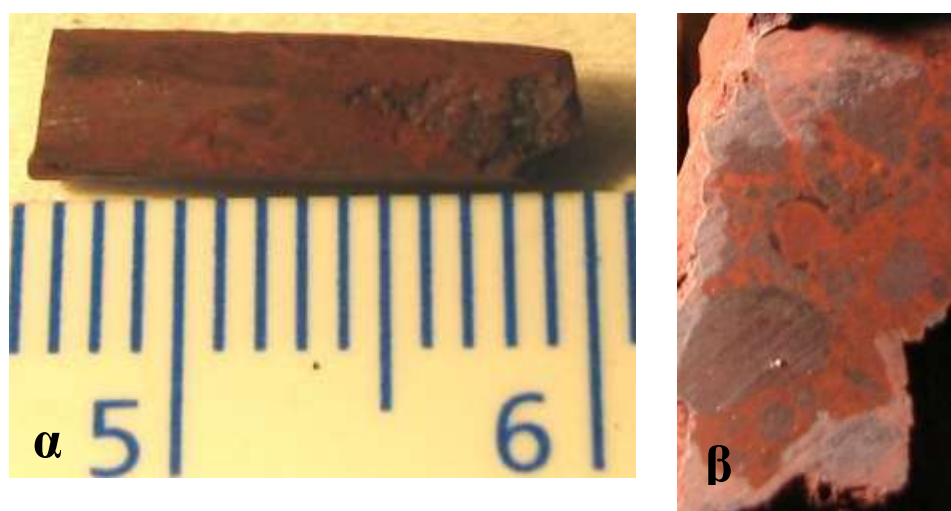
Οι επιτρεπτότητες, ϵ' και ϵ'' , όλων των κοκκομετρικών κατανομών του λατερίτη που παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.24 και 6.25, εξισώθηκαν στην κοινή τιμή πυκνότητας 2.5 g/cm^3 . Στο Σχήμα 6.26 παρουσιάζονται οι επιτρεπτότητες των κοκκομετρικών κλασμάτων στην πυκνότητα 2.5 g/cm^3 και στη συχνότητα των 2466 MHz – η οποία έχει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον καθώς είναι πολύ κοντά στη συχνότητα των 2450 MHz (2.45 GHz), στην οποία έγιναν οι πειραματικές δοκιμές μικροκυματικής θέρμανσης.



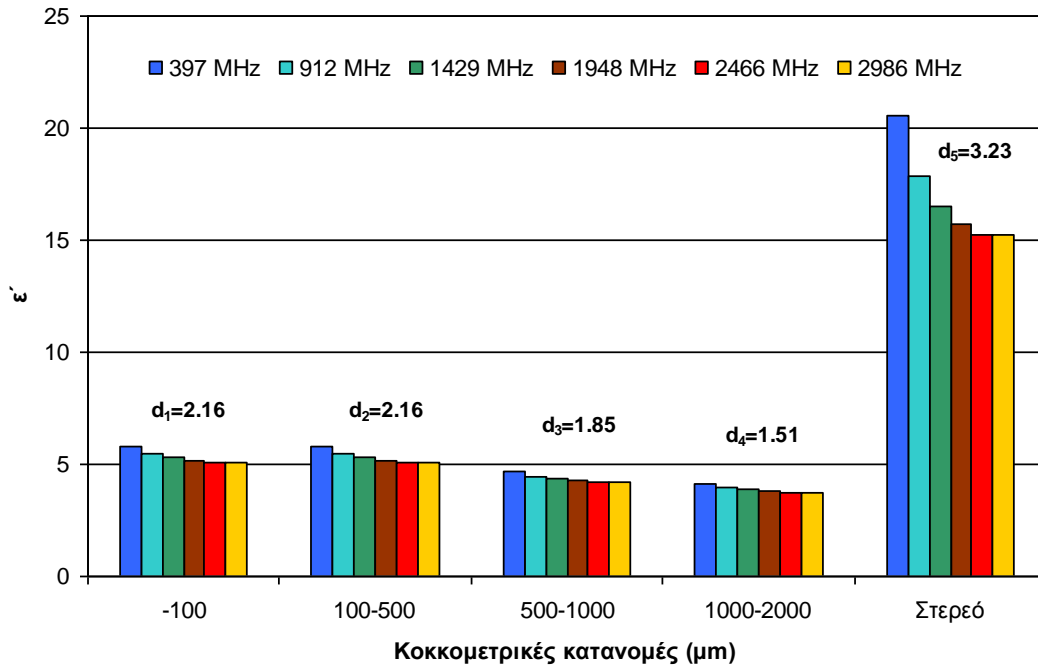
Σχήμα 6.26. Πραγματική και φανταστική διηλεκτρική επιτρεπτότητα κλασμάτων λατερίτη στη συχνότητα των 2466 MHz ανηγμένη στην πυκνότητα των 2.5 g/cm^3 στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.26 δείχνουν την επίδραση της κοκκομετρίας στη διαμόρφωση της τιμής των επιτρεπτοτήτων της σκόνης λατερίτη. Παρατηρείται ότι η κοκκομετρία δεν έχει σημαντική επίδραση στη πραγματική επιτρεπτότητα, η τιμή της οποίας κυμαίνεται μεταξύ 7.13 και 8.07. Αντίθετα, η φανταστική επιτρεπτότητα μεταβάλλεται σημαντικά μεταβαλλόμενης της κοκκομετρίας εμφανίζοντας μια σαφώς αυξητική τάση καθώς το μέγεθος των κόκκων του λατερίτη μεγαλώνει. Η τιμή της ε'' αυξάνει από 0.82 στην κοκκομετρική κατανομή -50 μm σε 1.57 στην κοκκομετρική κατανομή +900-1100 μm.

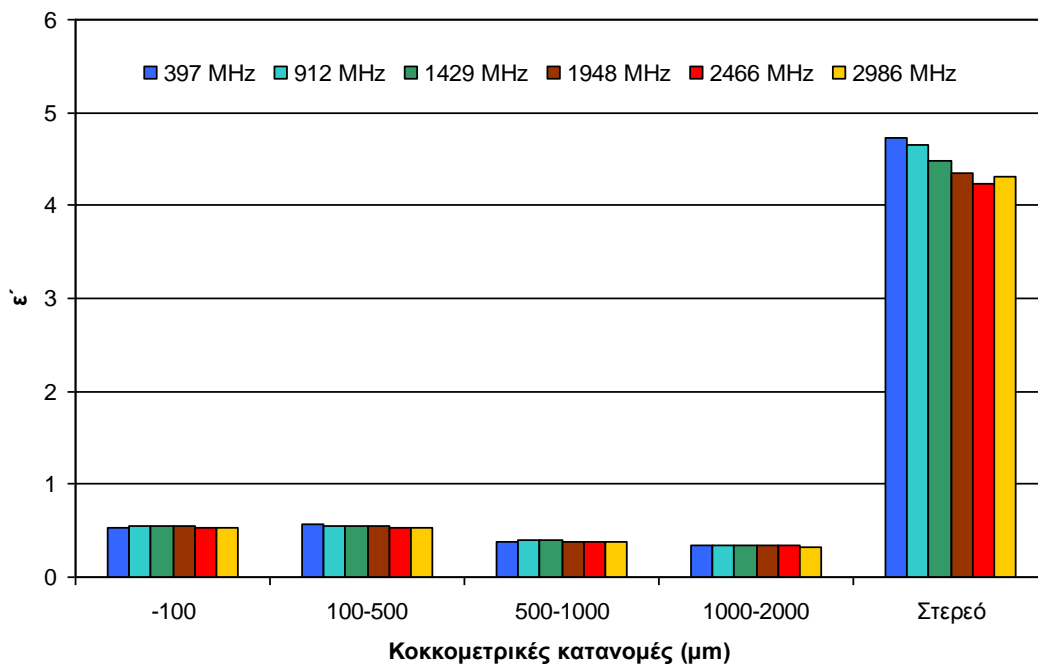
Μια δεύτερη σειρά δοκιμών, σχετική με τον συσχετισμό των διηλεκτρικών ιδιοτήτων με την κοκκομετρία, διεξήχθη λαμβάνοντας ως δείγμα ένα συμπαγές δοκίμιο λατερίτη μεγέθους 20x20x10 mm περίπου. Από το αρχικό δείγμα αποσπάστηκε με κοπή ένα τμήμα μεγέθους 14x3x3 mm περίπου (Σχήμα 6.27), του οποίου οι διηλεκτρικές ιδιότητες μετρήθηκαν με την ίδια τεχνική της διαταραχής κοιλότητας. Η υπόλοιπη μάζα του αρχικού δοκιμίου λειοτριβήθηκε σε ένα αχάτινο ιγδίο. Το λειοτριβημένο δείγμα χωρίστηκε σε κλάσματα, οι επιτρεπτότητες των οποίων επίσης μετρήθηκαν. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στα Σχήματα 6.28 και 6.29. Η συγκεκριμένη σειρά πειραματικών μετρήσεων έδωσε τη δυνατότητα μελέτης των επιτρεπτοτήτων ενός συμπαγούς δείγματος λατερίτη, στο οποίο οι ορυκτές φάσεις βρίσκονται αναλλοίωτες (Σχήμα 6.27β). Επίσης σε αυτή τη σειρά μετρήσεων οι κοκκομετρικές κατανομές των δειγμάτων λατερίτη (-100 μm, +100-500 μm, +500-1000 μm, +1000-2000 μm) έχουν μεγαλύτερο εύρος σε σύγκριση με τις κοκκομετρικές κατανομές των Σχημάτων 6.24-6.26.



Σχήμα 6.27. Το δείγμα του συμπαγούς λατερίτη του οποίου οι διηλεκτρικές ιδιότητες μετρήθηκαν (α). Λεπτομέρεια-τομή του δείγματος στο οποίο είναι διακριτοί πρισόλιθοι αιματίτη (β).



Σχήμα 6.28. Πραγματική διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ϵ') δειγμάτων λατερίτη συναρτήσει της συχνότητας και της κοκκομετρίας στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

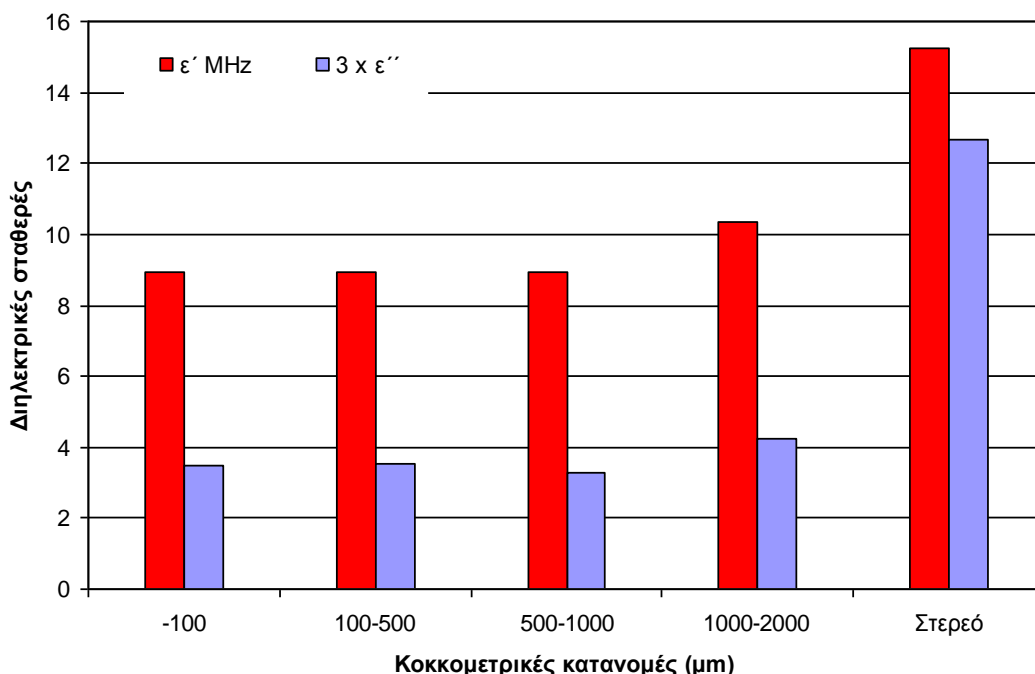


Σχήμα 6.29. Φανταστική διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ϵ'') δειγμάτων λατερίτη συναρτήσει της συχνότητας και της κοκκομετρίας στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Παρατηρείται μια έντονη διαφοροποίηση στις τιμές των ϵ' και ϵ'' μεταξύ του στερεού δοκιμίου λατερίτη και των δειγμάτων του σε μορφή σκόνης. Στη συχνότητα

των 2466 MHz, το στερεό δείγμα διαθέτει $\epsilon' = 15.25$ και $\epsilon'' = 4.23$, ενώ το χονδρομερές κλάσμα +1000-2000 μm διαθέτει $\epsilon' = 3.72$ και $\epsilon'' = 0.33$, καταδεικνύοντας ότι οι τιμές των επιτρεπτοτήτων στα Σχήματα 6.28 και 6.29 εξαρτώνται εκτός από την κοκκομετρία και από τη φαινόμενη πυκνότητα των κλασμάτων. Το στερεό δείγμα λατερίτη έχει περίπου διπλάσια φαινόμενη πυκνότητα, 3.23 g/cm^3 , σε σύγκριση με τη φαινόμενη πυκνότητα του δείγματος με κοκκομετρία +1000-2000 μm , 1.51 g/cm^3 .

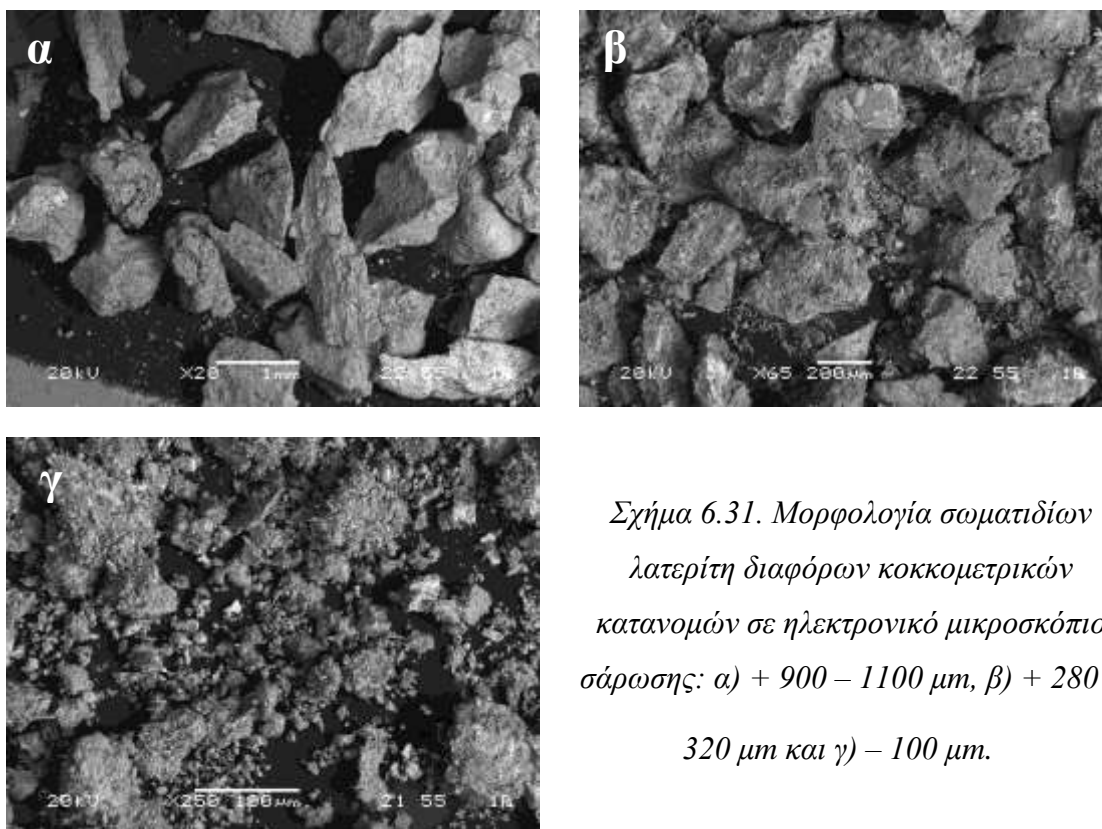
Στο Σχήμα 6.30 παρουσιάζονται οι επιτρεπτότητες του στερεού λατερίτη καθώς και των τεσσάρων κοκκομετρικών του κλασμάτων ανηγμένες στην κοινή πυκνότητα των 2.5 g/cm^3 και στη συχνότητα των 2466 MHz χρησιμοποιώντας και εδώ την εξίσωση Looyegna.



Σχήμα 6.30. Πραγματική και φανταστική διηλεκτρική επιτρεπτότητα κλασμάτων λατερίτη ανηγμένη στην πυκνότητα των 2.5 g/cm^3 στη συχνότητα των 2466 MHz στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.30 δείχνουν ότι τα κοκκομετρικά κλάσματα -100 μm , +100-500 μm , +500-1000 μm , +1000-2000 μm διαθέτουν παραπλήσιες τιμές πραγματικής και φανταστικής επιτρεπτότητας στην κοινή πυκνότητα των 2.5 g/cm^3 . Η πραγματική επιτρεπτότητα των κλασμάτων κυμαίνεται μεταξύ 8.85 και 10.27 και η φανταστική μεταξύ 1.07 και 1.38. Το στερεό δείγμα λατερίτη έχει τιμή ϵ' ίση με 15.25 και τιμή ϵ'' ίση με 4.23.

Μια ερμηνεία για τις αυξημένες τιμές των επιτρεπτοτήτων των χονδρομερών κλασμάτων λατερίτη αναζητήθηκε με βάση τη σύσταση του δείγματος, τη μορφολογία και το σχήμα των κόκκων του λατερίτη. Για το σκοπό αυτό πάρθηκαν αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δειγμάτων λατερίτη τριών κοκκομετρικών κλασμάτων: ενός χονδρόκοκου + 900 – 1100 μm , ενός ενδιάμεσης κοκκομετρίας +280 – 320 μm και ενός λεπτομερούς – 100 μm (Σχήμα 6.31).



Σχήμα 6.31. Μορφολογία σωματιδίων λατερίτη διαφόρων κοκκομετρικών κατανομών σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης: α) + 900 – 1100 μm , β) + 280 – 320 μm και γ) – 100 μm .

Στις μικροφωτογραφίες του Σχήματος 6.31 διακρίνεται η ύπαρξη ενός εξαιρετικά λεπτομερούς υλικού που περιβάλλει τους κόκκους του λατερίτη στις κοκκομετρίες – 100 μm και +280-320 μm . Αντίθετα, το λεπτομερές υλικό εκλείπει από τους κόκκους του κλάσματος +900-1100 μm . Παρότι κατασκευάστηκαν στυλπνές τομές των δειγμάτων, αξιόπιστη χημική ανάλυση, με χρήση EDS του λεπτομερούς υλικού δεν κατέστη δυνατή εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους, της τάξης μερικών μm , των σωματιδίων που την αποτελούν. Το λεπτομερές υλικό πρέπει να αποτελείται από τις πιο εύθρυπτες ορυκτολογικές φάσεις του λατερίτη και συγκεκριμένα από αργιλοπηυρικά ορυκτά.

Η ύπαρξη της λεπτομερούς αργιλοπυριτικής φάσης είναι πιθανότητα η αιτία των μικρών τιμών των επιτρεπτοτήτων που εμφανίζουν τα λεπτομερή κλάσματα. Οι αργιλοπυριτικές φάσεις, μοντμοριλονίτης, τάλκης και μοσχοβίτης παραδείγματος χάρη, διαθέτουν τιμές εφαπτομένης απώλειας μικρότερες από εκείνη του αιματίτη που είναι η κυρίαρχη ορυκτολογική φάση των κόκκων.

Μια πιο εμπειριστατωμένη μελέτη επί του θέματος θα μπορούσε να γίνει μελλοντικά με την ορυκτολογική εξακρίβωση της λεπτομερούς αργιλοπυριτικής φάσης με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM).

Μια δεύτερη παρατήρηση που μπορεί να γίνει σχετικά με τη μορφολογία των κόκκων του λατερίτη αφορά την πολυγωνικότητά τους η οποία εμφανίζεται πιο έντονη στους χονδρομερείς κόκκους (Σχήμα 6.31). Στην εργασία των Kaya et al. (2002) [121] εξετάστηκε η πολυγωνικότητα των κόκκων σκόνης χαλαζία και γαιάνθρακα συναρτήσει της κοκκομετρίας και του χρόνου θραύσης. Ο βαθμός της πολυγωνικότητας συσχετίστηκε με τον παράγοντα της γωνιακής μεταβλητότητας, V_{ϕ} , που υπολογίζεται με βάση τη μεταβολή των συντεταγμένων των ακμών ενός κόκκου σε σχέση με δυο παράλληλους άξονες που εσωκλείουν τον όγκο του κόκκου. Οι συγγραφείς σε όλες τις πειραματικές τους δοκιμές και για όλες τις τεχνικές θραύσης, μεταξύ των οποίων και η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τη θραύση του λατερίτη, διαπίστωσαν ότι τα χονδρομερή κοκκομετρικά κλάσματα διαθέτουν αυξημένη τιμή γωνιακής μεταβλητότητας, είναι δηλαδή περισσότερο πολυγωνικά.

Η αύξηση της πολυγωνικότητας των κόκκων του λατερίτη πιθανότατα οδηγεί στην παραμόρφωση του ηλεκτρικού πεδίου, E , και στη μεγιστοποίησή του σε κάποια σημεία, με αποτέλεσμα την αύξηση της απορροφώμενης μικροκυματικής ισχύος.

Η μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων δειγμάτων λατερίτη με διαφορετικές κοκκομετρικές κατανομές, όπως περιγράφηκε στο παρόν υποκεφάλαιο, οδηγεί στα εξής βασικά συμπεράσματα:

- Το μέγεθος των κόκκων αλλά και η πυκνότητα των δειγμάτων λατερίτη σε μορφή σκόνης επιδρούν καθοριστικά στη διαμόρφωση των τιμών των επιτρεπτοτήτων του.
- Οι επιτρεπτότητες των κοκκομετρικών κλασμάτων λατερίτη υπολογίστηκαν θεωρητικά, έχοντας ως δεδομένο τις πειραματικές μετρήσεις των επιτρεπτοτήτων του κάθε κλάσματος, στην κοινή πυκνότητα των 2.5 g/cm^3 . Οι τιμές των επιτρεπτοτήτων που προέκυψαν, ανεξάρτητες της πυκνότητας, δείχνουν

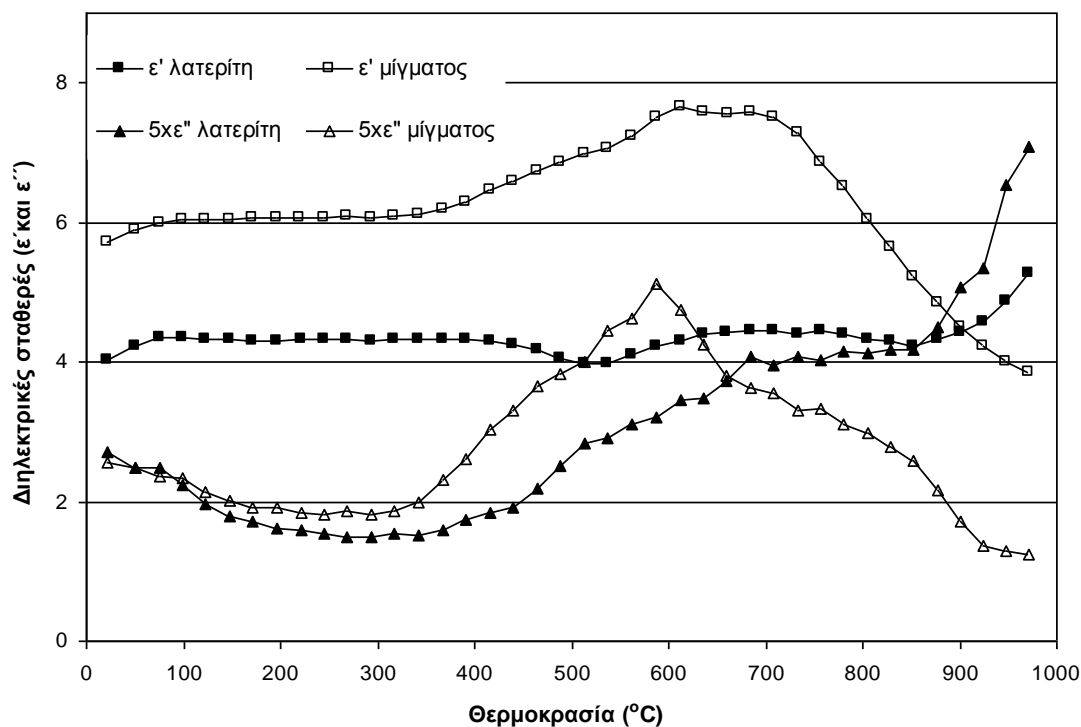
τησημαντική αύξηση της φανταστικής επιτρεπτότητας και τη μικρή αύξηση της πραγματικής επιτρεπτότητας αυξανόμενου του μεγέθους των κόκκων του λατερίτη.

- Η αύξηση της συχνότητας προκαλεί τη μείωση της ϵ' και την αύξηση της ϵ'' .
- Η μειωμένη επιτρεπτότητα των λεπτομερών κλασμάτων ερμηνεύτηκε με βάση τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των κόκκων τους και συγκεκριμένα με την κάλυψή τους από ένα εξαιρετικά λεπτομερές στρώμα πιθανώς αργιλοπυριτικών φάσεων οι οποίες διαθέτουν πολύ μικρές τιμές εφαπτομένης απώλειας (loss tangent). Αντίστοιχο υλικό δεν παρατηρήθηκε στο χονδρόκοκο κλάσμα +900-1100.

6.7. Μεταβολή των διηλεκτρικών σταθερών του λατερίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας και συσχετισμός τους με τα δεδομένα της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA)

Οι διηλεκτρικές σταθερές του μεταλλεύματος αιματιτικού λατερίτη και μίγματος λατερίτη-λιγνίτη μετρήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 25 και 975 °C και στη συχνότητα των 2.45 GHz.

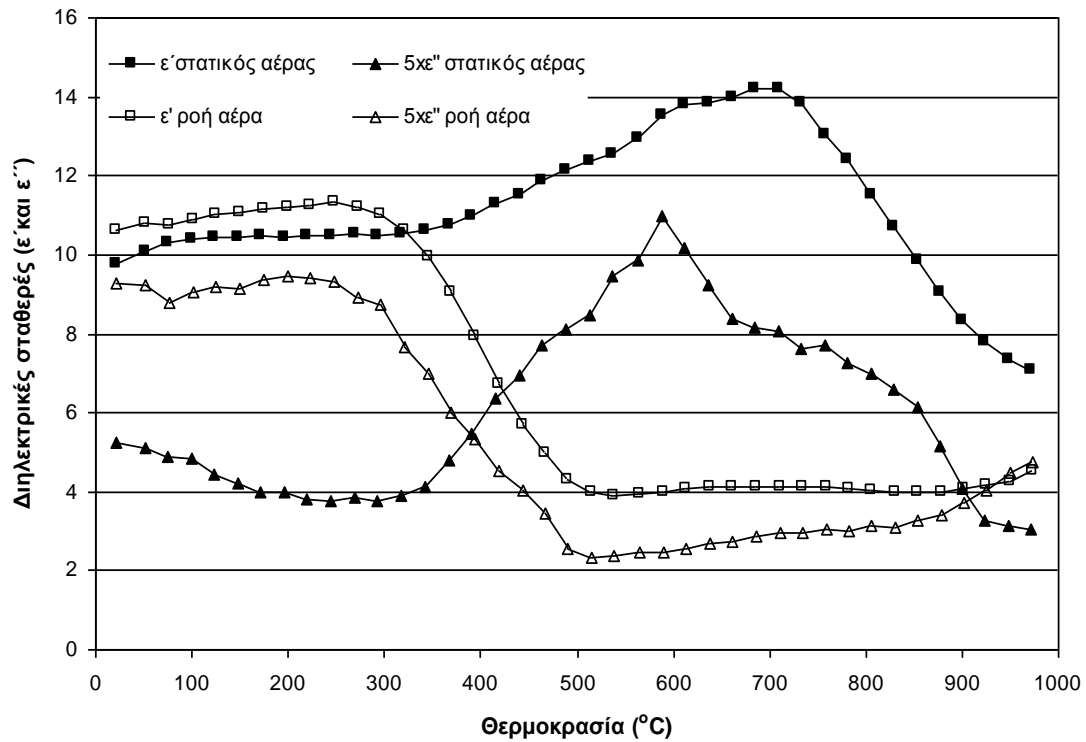
Στο Σχήμα 6.32 παρουσιάζονται οι τιμές των διηλεκτρικών σταθερών μη συμπιεσμένων κόνεων μεταλλεύματος αιματιτικού λατερίτη φαινόμενης πυκνότητας 1.58 g/cm³ και μίγματος λατερίτη-λιγνίτη που περιείχε τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα άνθρακα για την πλήρη αναγωγή του αιματίτη (αντίδραση 6.1), δηλαδή 14.9% λιγνίτη κατά βάρος και με φαινόμενη πυκνότητα ίση με 1.32 g/cm³. Οι μετρήσεις έγιναν σε περιβάλλον στατικού ατμοσφαιρικού αέρα.



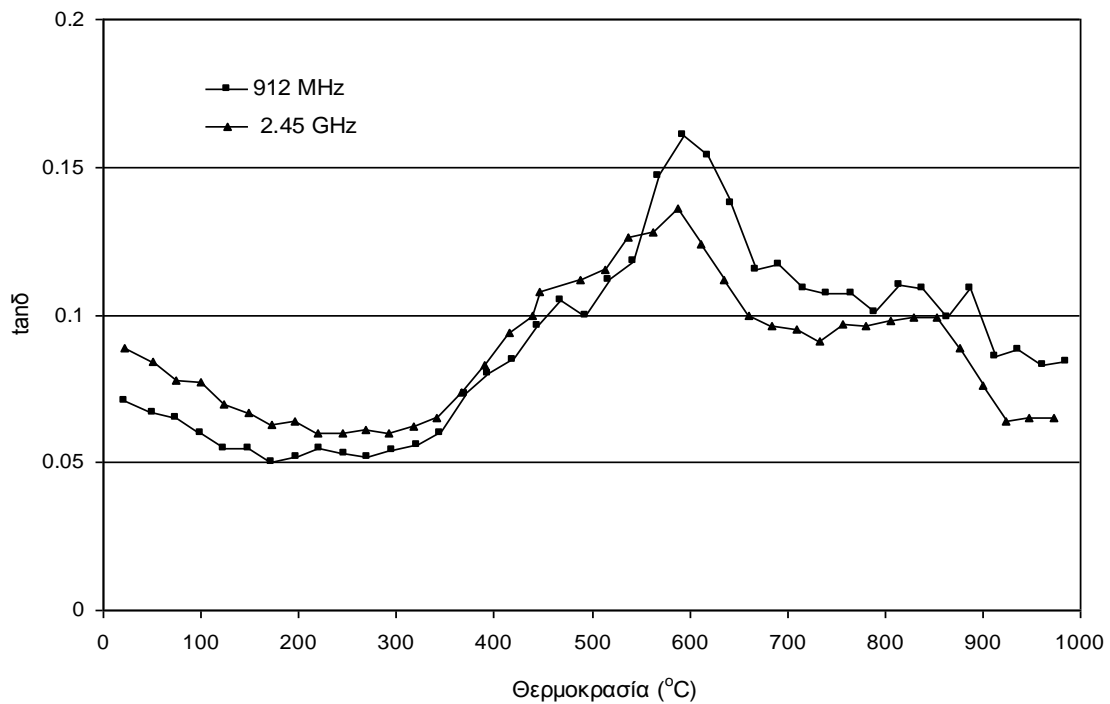
Σχήμα 6.32. Διηλεκτρικές σταθερές [$\epsilon'(T)$ και $\epsilon''(T)$] λατερίτη ($d_1 = 1.58 \text{ g/cm}^3$) και μίγματος λατερίτη-λιγνίτη ($d_2 = 1.32 \text{ g/cm}^3$) με μορφή κόνεως (κοκκομετρία λατερίτη και λιγνίτη +900-1100 μm).

Στο Σχήμα 6.33 παρουσιάζονται οι διηλεκτρικές σταθερές συμπιεσμένου σε κυλινδρική μορφή ($d = 3.67 \text{ mm}$, $h = 14 \text{ mm}$) με την εξάσκηση πίεσης 1.75 atm, μίγματος λατερίτη-λιγνίτη. Στο μίγμα είχε προστεθεί η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα λιγνίτη και η φαινόμενη πυκνότητα του μετά τη συμπίεση ήταν 1.89 g/cm^3 . Η μέτρηση σε αυτή την περίπτωση έγινε με ροή ατμοσφαιρικού αέρα με ρυθμό 10 sccm (standard cubic centimeter per minute).

Επειδή τα δυο δείγματα μίγματος λατερίτη-λιγνίτη που παρασκευάστηκαν, συμπιεσμένο και μη, διαθέτουν διαφορετικές φαινόμενες πυκνότητες, 1.89 g/cm^3 το πρώτο και 1.32 g/cm^3 το δεύτερο, οι επιτρεπτότητες του μη συμπιεσμένου δείγματος, που μετρήθηκαν στη φαινόμενη πυκνότητα 1.32 g/cm^3 , υπολογίστηκαν θεωρητικά με χρήση της εξίσωσης Looyegna στην πυκνότητα 1.89 g/cm^3 ώστε να είναι δυνατή η άμεση σύγκριση μεταξύ των δυο δειγμάτων (Σχήμα 6.33).

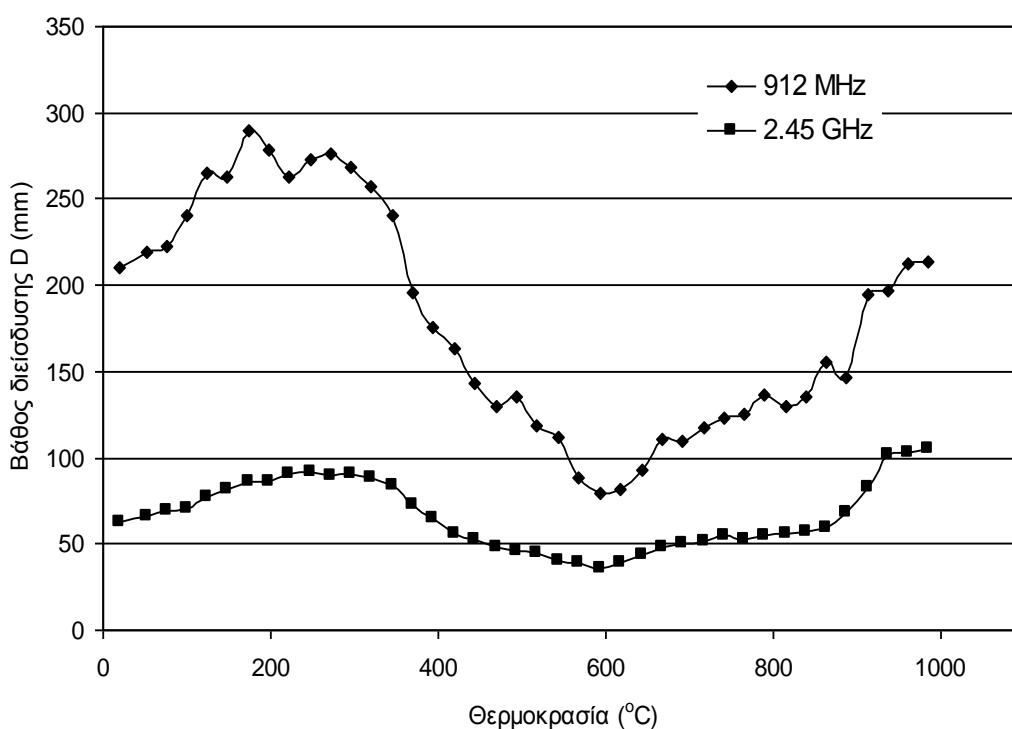


Σχήμα 6.33. Σύγκριση διηλεκτρικών σταθερών [$\epsilon'(T)$ και $\epsilon''(T)$] συμπιεσμένου μίγματος λατερίτη-λιγνίτη ($d = 1.89 \text{ g/cm}^3$) σε ροή ατμοσφαιρικού αέρα και ασυμπιεστού μίγματος με πυκνότητα ανηγμένη στα 1.89 g/cm^3 σε στατικό αέρα.



Σχήμα 6.34. Εφαπτομένη απώλειας, $\tan\delta$, του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη σε μορφή σκόνης (πυκνότητα 1.32 g/cm^3) σε περιβάλλον στατικού αέρα συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Η μεταβολή της εφαπτομένης απώλειας, $\tan\delta$, του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη σε μορφή σκόνης (πυκνότητα 1.32 g/cm^3) σε περιβάλλον στατικού αέρα συναρτήσει της θερμοκρασίας παρατίθεται στο Σχήμα 6.34. Η τιμή της εφαπτομένης απώλειας είναι σχετικά υψηλή σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος κάτι που συμβαδίζει με την ιδιότητα του υλικού να μετατρέπει τη μικροκυματική ισχύ σε θερμότητα. Η αύξηση της $\tan\delta$ λίγο πριν τους $600 \text{ }^\circ\text{C}$ συμπίπτει με την αύξηση της φανταστικής επιτρεπτότητας στην ίδια θερμοκρασία.



Σχήμα 6.35. Το βάθος διείσδυσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο μίγμα λατερίτη-λιγνίτη σε μορφή σκόνης (πυκνότητα 1.32 g/cm^3) σε περιβάλλον στατικού αέρα συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 6.35 παρουσιάζεται το βάθος διείσδυσης, D , της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο μίγμα λατερίτη-λιγνίτη σε μορφή σκόνης (πυκνότητα 1.32 g/cm^3) σε περιβάλλον στατικού αέρα συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρείται ότι το βάθος διείσδυσης κυμαίνεται σε ίδιας τάξης μεγέθους τιμές σε όλο το μελετώμενο θερμοκρασιακό εύρος στη συχνότητα των 2.45 GHz , στην οποία έγιναν οι πειραματικές δοκιμές και κυμαίνεται από 40 έως 105 mm .

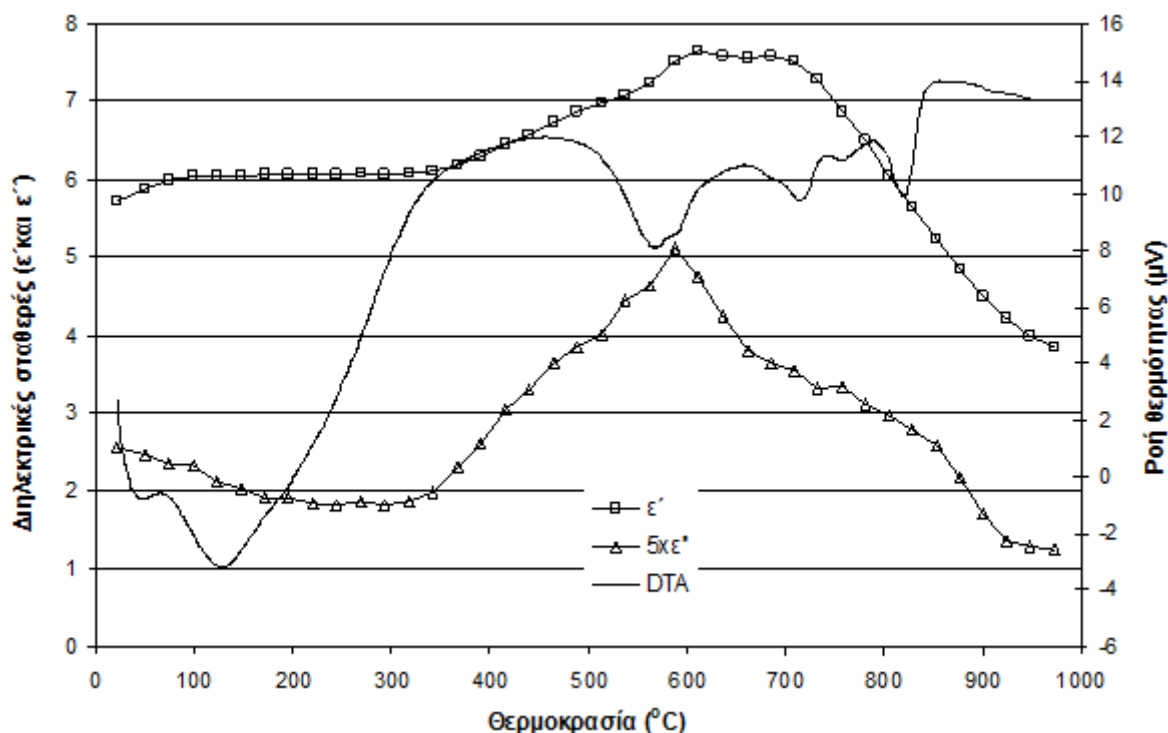
Από τα διαγράμματα μεταβολής των διηλεκτρικών ιδιοτήτων με τη θερμοκρασία (Σχήματα 6.32 – 6.35) και , εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

1. Η προσθήκη του λιγνίτη στο λατερίτη μεταβάλλει σημαντικά τις διηλεκτρικές επιτρεπτότητες του αρχικού υλικού. Πιο συγκεκριμένα, οι διηλεκτρικές επιτρεπτότητες του λατερίτη παραμένουν σχετικά σταθερές σε όλο το θερμοκρασιακό διάστημα που μελετήθηκε ($\epsilon' \approx 4-5$, $\epsilon'' \approx 0.5-1.5$), ενώ οι αντίστοιχες επιτρεπτότητες του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις με την αύξηση της θερμοκρασίας.
2. Η αύξηση της φαινόμενης πυκνότητας του μίγματος προκαλεί την αύξηση τόσο της πραγματικής όσο και της φανταστικής επιτρεπτότητας του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη σε ατμόσφαιρα στατικού αέρα. Οι μέγιστες τιμές των πειραματικά μετρούμενων επιτρεπτοτήτων του μίγματος με πυκνότητα 1.32 g/cm^3 βρέθηκαν ίσες με $\epsilon' = 7.65$ και $\epsilon'' = 1.02$, αντίστοιχα (Σχήμα 6.32). Οι αντίστοιχες, θεωρητικά υπολογισμένες με χρήση της εξίσωσης Looyegna, τιμές στην ίδια θερμοκρασία αλλά στην πυκνότητα 1.89 g/cm^3 είναι $\epsilon'=14.2$ και $\epsilon''=2.19$ (Σχήμα 6.33).
3. Η μεταβολή των επιτρεπτοτήτων του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι διαφορετική στις δυο πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν: (α) ασυμπιεστο δείγμα/περιβάλλον στατικού ατμοσφαιρικού αέρα και (β) συμπιεσμένο δείγμα/περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα σε ροή. Στην πρώτη περίπτωση παρατηρείται μια σαφής αύξηση της τιμής των επιτρεπτοτήτων του μίγματος μετά τους $400 \text{ }^\circ\text{C}$, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία του άνθρακα σε υψηλότερες θερμοκρασίες αλλά και στο σχηματισμό νέων φάσεων που προέρχονται από την αναγωγή του αιματίτη με μονοξείδιο του άνθρακα. Πράγματι οι συνθήκες ατελούς καύσης λόγω μη ροής οξυγόνου ευνοούν την αντίδραση Boudouard. Η αντίδραση, όπως έδειξε και η θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος, ξεκινά μετά τους $400 \text{ }^\circ\text{C}$, ενώ παράγει αξιόλογη ποσότητα CO μετά τους $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Έτσι η αύξηση των επιτρεπτοτήτων είναι μια έμμεση ένδειξη ότι μια αντίδραση στερεού-αερίου λαμβάνει χώρα μετά τους $400 \text{ }^\circ\text{C}$ η οποία διατηρείται μέχρι τους $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Αντίθετα, οι επιτρεπτότητες του πεπιεσμένου μίγματος διατηρούνται σταθερές μέχρι τους 300°C οπότε και μειώνονται απότομα. Η συγκεκριμένη μεταβολή

πρέπει να συσχετιστεί με την ολοκληρωτική και τέλεια καύση του άνθρακα προς CO₂ μέχρι τους 500 °C που ευνοείται και από τη ροή οξυγόνου.

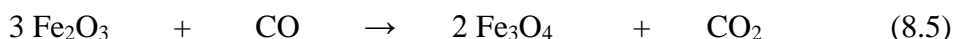
4. Το βάθος διείσδυσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο μίγμα λατερίτη-λιγνίτη είναι μικρό (περίπου 4-10 cm) στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 25 και 1000 °C στη συχνότητα των 2.45 GHz.

Στη συνέχεια, και για την καλύτερη κατανόηση των μεταβολών που συμβαίνουν στις διηλεκτρικές σταθερές με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, έγινε σύγκριση των διαγραμμάτων των $\epsilon'(T)$ και $\epsilon''(T)$ του μίγματος σκόνης λατερίτη-λιγνίτη με το αντίστοιχο διάγραμμα της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) του μίγματος. Οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκε η διαφορική θερμική ανάλυση ήταν ανάλογες με εκείνες που εφαρμόστηκαν στην τεχνική μέτρησης των διηλεκτρικών σταθερών (ρυθμός θέρμανσης 10 °C/min και περιβάλλον στατικού ατμοσφαιρικού αέρα). Η συγκριτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.36.

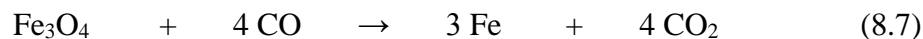


Σχήμα 6.36. Σύγκριση της εξέλιξης των διηλεκτρικών σταθερών [$\epsilon'(T)$ και $\epsilon''(T)$] του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη με την καμπύλη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης.

Το διάγραμμα DTA του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη εμφανίζει τέσσερις έντονες ενδόθερμες μεταβολές με κορυφές στους 134.8, 572.5, 772.4 και 825 °C. Η πρώτη ενδόθερμη κορυφή στους 134.8 °C, οφείλεται στην απομάκρυνση του μη χημικά δεσμευμένου νερού. Η δεύτερη ενδόθερμη κορυφή στους 572.5°C, οφείλεται στην αναγωγή του αιματίτη προς μαγνητίτη σύμφωνα με τις εναλλακτικές αντιδράσεις [122,123]:



Η ενδόθερμη κορυφή στους 772.4°C, οφείλεται στη θερμική διάσπαση (από-υδροξυλίωση) των πυριτικών ορυκτών του λατερίτη [124]. Τέλος, η ενδόθερμη κορυφή στους 825 °C, αποδίδεται στην αναγωγή του μαγνητίτη προς μεταλλικό σίδηρο σύμφωνα με τις αντιδράσεις [122,123,125]:



Η εκτίμηση ότι οι ενδόθερμες κορυφές του διαγράμματος DTA στους 572.5 και 825 °C αντίστοιχα, οφείλονται στην αναγωγή του αιματίτη προς μαγνητίτη σύμφωνα με τις αντιδράσεις 8.4 ή/και 8.5 και του μαγνητίτη προς μεταλλικό σίδηρο σύμφωνα με τις αντιδράσεις 8.6 ή/και 8.7 επιβεβαιώθηκε με την ανίχνευση των φάσεων του μαγνητίτη και του μεταλλικού σιδήρου με περιθλασιμετρία ακτίνων X σε δείγματα DTA τα οποία ελήφθησαν αφού η θερμοκρασία του δείγματος είχε υπερβεί λίγο τους 572.5 και 825 °C, αντίστοιχα.

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες $\epsilon'(T)$ και $\epsilon''(T)$ αυξάνονται εμφανώς μετά τους 300 °C. Ιδιαίτερα, η $\epsilon''(T)$ αυξάνεται σημαντικά αποκτώντας τη μέγιστη τιμή της στους 585 °C (από 1.8 στους 300 °C σε 5.2 στους 585 °C). Αξίζει να σημειωθεί ότι η μέγιστη τιμή της ϵ'' εμφανίζεται στη θερμοκρασία των 585 °C, η οποία αποτελεί το σημείο Curie του μαγνητίτη. Ο Fe_2O_3 έχει ήδη σχηματιστεί στους 572.5 °C. Ανατρέχοντας επί του θέματος στη βιβλιογραφία, πράγματι, μια σειρά εργασιών στις οποίες γίνεται πειραματική μέτρηση των διηλεκτρικών σταθερών του μαγνητίτη σε μορφή σκόνης ή

σε συμπιεσμένη μορφή (pellet) [126,127] δείχνουν την απότομη αύξηση στην τιμή της $\varepsilon''(T)$ από 5 στους 300 °C σε περίπου 35 στους 585 °C. Μεταξύ 585 και 975 °C, η $\varepsilon''(T)$ του μίγματος ελαχιστοποιείται, καθώς η ποσότητα του μαγνητίτη σταδιακά μειώνεται επειδή αυτό ανάγεται σε μεταλλικό σίδηρο.

Από τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αύξηση της $\varepsilon''(T)$ μεταξύ των 450 και 750 °C προκαλεί την αύξηση της απορρόφησης μικροκυματικής ισχύος και συνεπώς, τη διατήρηση υψηλών θερμοκρασιών σε εκείνο ακριβώς το κρίσιμο θερμοκρασιακό εύρος όπου λαμβάνει χώρα η αναγωγή του αιματίτη.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι τα ανωτέρω δεδομένα δεν ταυτίζονται απόλυτα με τις πραγματικές διηλεκτρικές σταθερές και τους ορυκτολογικούς μετασχηματισμούς των αναγόμενων δειγμάτων σε συνθήκες μικροκυματικής θέρμανσης. Ο εξαιρετικά γρήγορος ρυθμός θέρμανσης του μίγματος λατερίτη – λιγνίτη με την εφαρμογή της μικροκυματικής ακτινοβολίας (της τάξης εκατοντάδων °C ανά min – Σχήμα 6.18) δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί ούτε στη διάταξη της διαταραχής κοιλότητας αλλά ούτε και στο σύστημα TG-DTA. Παραδείγματος χάριν, οι τοπικά υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται (άνω των 1200 °C) κατά τη μικροκυματική θέρμανση δημιουργούν φάσεις σιδήρου – πυριτίου αλλά και ευμεγέθεις φάσεις FeNi, κάτι που δε συμβαίνει κατά τη θέρμανση στη διάταξη της διαταραχής κοιλότητας και στην TG-DTA συσκευή. Ωστόσο, τα δεδομένα που ελήφθησαν αποτελούν μια χρήσιμη προσέγγιση για την εξέλιξη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του μίγματος στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 25 και 975 °C.

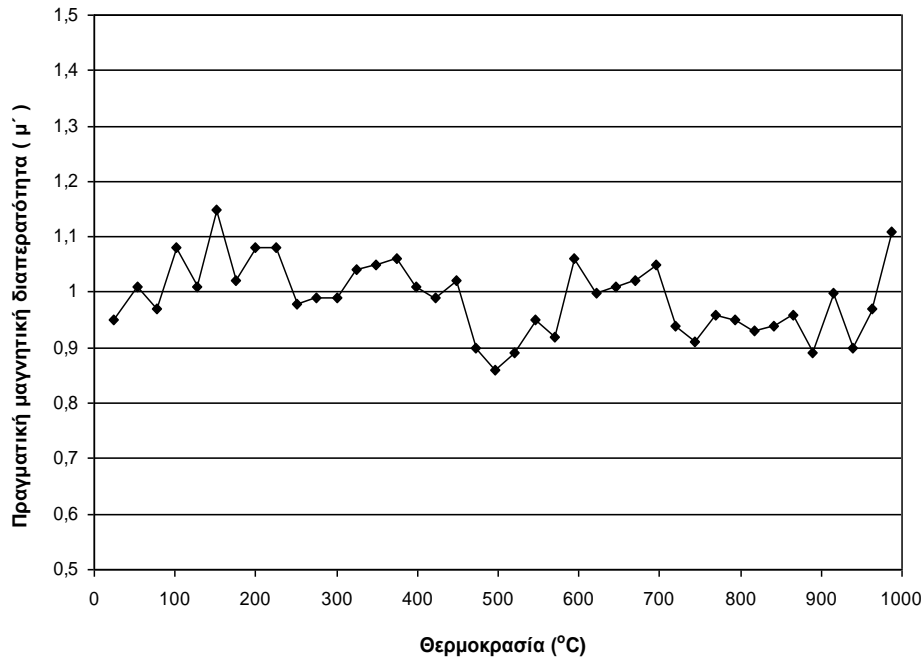
6.8. Μαγνητικές ιδιότητες μίγματος λατερίτη-λιγνίτη

Οι μαγνητικές σταθερές του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη (μ' και μ'') υπολογίστηκαν με τη μέθοδο διαταραχής κοιλότητας χρησιμοποιώντας τις παρακάτω εξισώσεις που συνδέουν το συντελεστή εξασθένησης α (db) και τον συντελεστή φάσης β (m^{-1}) για ένα εγκάρσιο ηλεκτρομαγνητικό κύμα (ρυθμός TEM) με τις διηλεκτρικές (ήδη γνωστές) και μαγνητικές ιδιότητες του υλικού [128]:

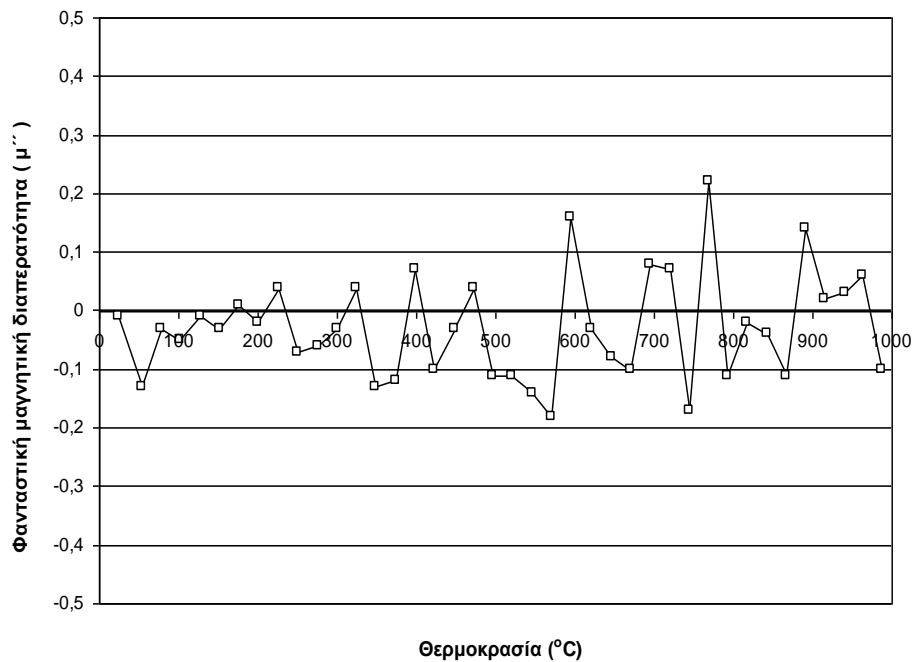
$$\alpha = \frac{\lambda \omega^2}{4\pi} \cdot (\varepsilon' \mu'' + \varepsilon'' \mu') \quad (8.8)$$

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} = \omega \cdot \left[\frac{(\varepsilon' \mu' - \varepsilon'' \mu'')}{2} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon' \mu'' + \varepsilon'' \mu'}{\varepsilon' \mu' - \varepsilon'' \mu''} \right)^2} \right\} \right]^{1/2} \quad (8.9)$$

Οι μαγνητικές διαπερατότητες του μίγματος, πραγματική μ' και φανταστική μ'' , συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.37 και 6.38.



Σχήμα 6.37. Η εξέλιξη της πραγματικής μαγνητικής διαπερατότητας (μ') του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 6.38. Η εξέλιξη της φανταστικής μαγνητικής διαπερατότητας (μ'') του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας.

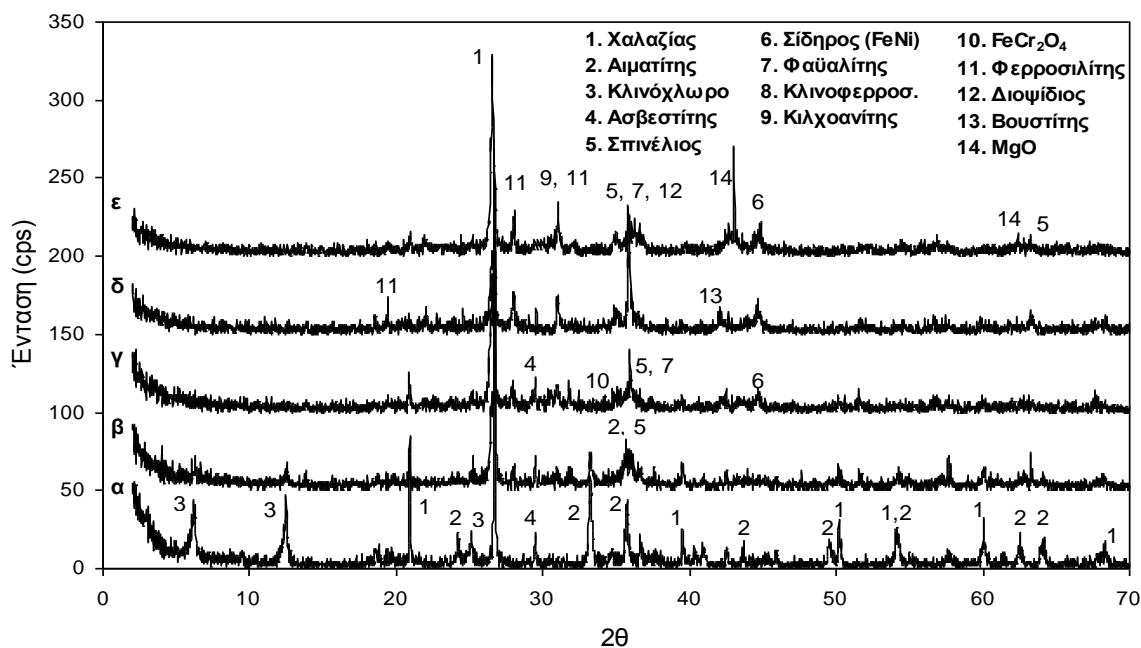
Τα αποτελέσματα της μέτρησης των διαπερατοτήτων δείχνουν ότι σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος το δείγμα δεν εμφανίζει σιδηρομαγνητικές ιδιότητες. Συνεπώς, αποκλείεται η «συνεισφορά» της φανταστικής διαπερατότητας, μ'' , στη μετατροπή της μικροκυματικής ακτινοβολίας σε θερμότητα σύμφωνα με την εξίσωση (1.65).

Αξίζει να τονιστεί η απουσία εμφάνισης σιδηρομαγνητικών ιδιοτήτων στο μίγμα λατερίτη λιγνίτη κατά τη διάρκεια της θέρμανσής του, παρόλο που όπως αποδείχθηκε σχηματίζεται μαγνητίτης και μεταλλικός σίδηρος ως προϊόντα της αναγωγικής αντίδρασης. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στα παρακάτω δεδομένα:

- 1) Η μεγαλύτερη ποσότητα του μαγνητίτη σχηματίζεται μετά τους 585 °C, δηλαδή στη θερμοκρασία Curie του ορυκτού, στην οποία ο μαγνητίτης έχει ήδη χάσει τις μαγνητικές του ιδιότητες και μετατρέπεται σε παραμαγνητικό υλικό.
- 2) Στη φύση, σχεδόν πάντα τα σωματίδια του μεταλλικού σιδήρου περιβάλλονται από ένα πολύ λεπτό υμένα οξειδίων του σιδήρου, το πάχος του οποίου μπορεί να είναι μεγαλύτερο από το επιδερμικό βάθος της ακτινοβολίας (Κεφάλαιο 2, εξίσωση 2.54). Ακόμα, όπως θα δειχθεί παρακάτω χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, τα σωματίδια μαγνητίτη και σιδήρου είναι ενσωματωμένα μέσα σε μια μάζα πυριτικού υποβάθρου, η οποία έχει τη συμπεριφορά κεραμικού υλικού.
- 3) Η απόκριση (μ'') των σιδηρομαγνητικών υλικών στο μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο δεν είναι στην πραγματικότητα ενδογενής αλλά οφείλεται στην ανάπτυξη δινορευμάτων, ένα φαινόμενο το οποίο μεταβάλλει σε σημαντικότερο βαθμό τη φανταστική διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ϵ'') παρά τη φανταστική μαγνητική διαπερατότητα (μ''). Έτσι ακόμα και αν στο υλικό σχηματίζονται σωματίδια με σιδηρομαγνητικές ιδιότητες (μαγνητίτης, μεταλλικός σίδηρος) αυτά θα μεταβάλλουν σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό την ϵ'' , όπως αποδείχτηκε ότι πράγματι συμβαίνει, παρά την μ'' .

6.9. Ορυκτολογικοί μετασχηματισμοί κατά τη διάρκεια της αναγωγής

Η εξέλιξη των ορυκτολογικών μετασχηματισμών κατά την αναγωγή του μεταλλεύματος λατερίτη συναρτήσει του χρόνου κατεργασίας παρουσιάζεται στα ακτινοδιαγράμματα του Σχήματος 6.39.

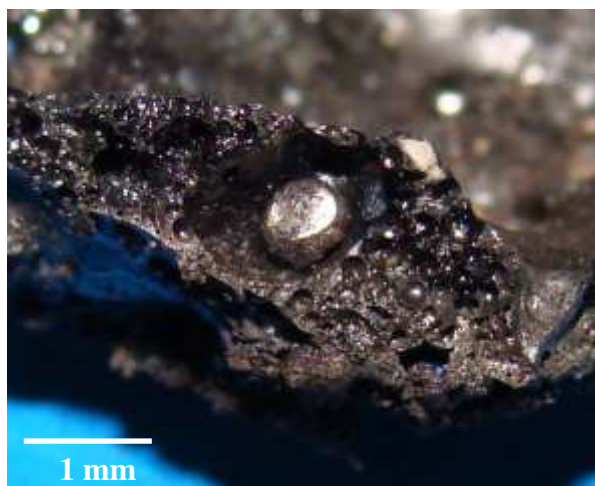


Σχήμα 6.39. Ακτινοδιαγράμματα μεταλλεύματος λατερίτη πριν (α) και μετά την αναγωγή του για 120 (β), 240 (γ), 360 (δ) και 480 (ε) s.

Οι συνθήκες αναγωγής που επιλέχθηκαν για τη λήψη των συγκεκριμένων δειγμάτων ήταν: στοιχειομετρική προσθήκη άνθρακα, μάζα μίγματος λατερίτη-λιγνίτη ίση με 11.75 g (1.75 g λιγνίτη), κοκκομετρία υλικών +900-1100 μm και παρεχόμενη ισχύς 800 W. Τα ανηγμένα δείγματα λειοτριβήθηκαν σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο και πέρασαν από κόσκινο διαμέτρου -63 μm, ώστε να ελαχιστοποιηθεί κατά το δυνατόν ο θόρυβος στα ακτινοδιαγράμματα.

Η ύπαρξη της φάσης του μαγνητίτη (ή γενικότερα σπινελίου) στη γωνία $2\theta = 35.82^\circ$, πλησίον της κορυφής του αιματίτη στη γωνία $2\theta = 35.64^\circ$, ύστερα από 120 s μικροκυματικής θέρμανσης υποδηλώνει ότι η αναγωγή του αιματίτη έχει ήδη ξεκινήσει (Σχήμα 6.39β). Η ένταση της κορυφής του αιματίτη μειώνεται σημαντικά στα 240 s, ενώ η ένταση της κορυφής του σπινελίου αυξάνεται. Ταυτόχρονα, μεταλλικός σίδηρος ($2\theta = 44.68^\circ$) και φαυαλίτης ($2\theta = 32.68^\circ$) αρχίζουν να

σχηματίζονται (Σχήμα 6.39γ). Ο σχηματισμός σφαιροειδών σωματιδίων μεταλλικού σιδήρου διαμέτρου μέχρι λίγων mm τυχαία κατανεμημένων στη μάζα του δείγματος (Σχήμα 6.40) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τοπικά αναπτύσσονται θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 1260 °C (σημείο τήξης του αργού σιδήρου).

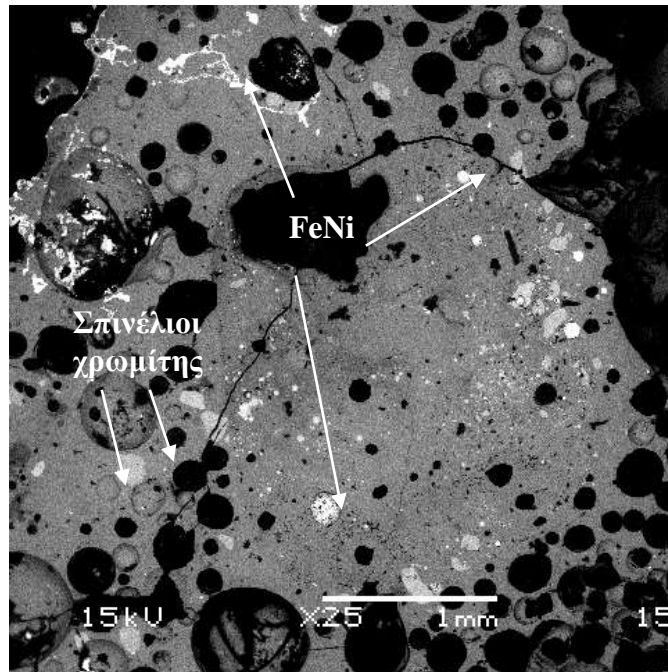


Σχήμα 6.40. Σχηματισμός σφαιρικού σωματιδίου κράματος Fe(Ni) διαμέτρου 0.7 mm ύστερα από μικροκυματική αναγωγή 240 s.

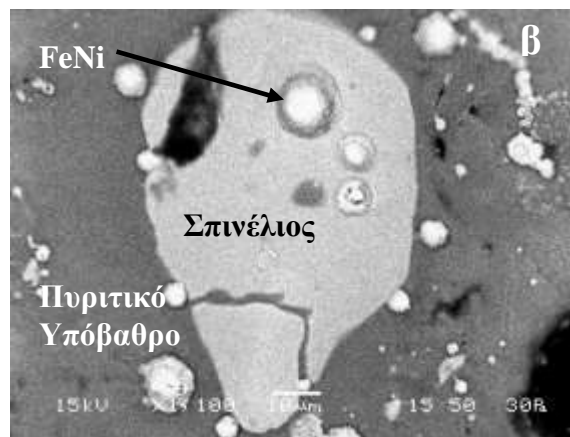
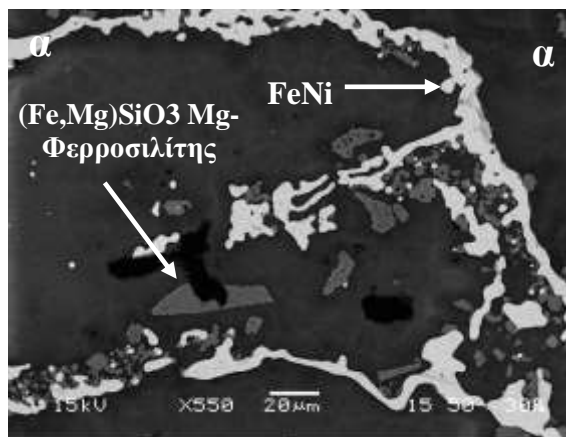
Ωστόσο, την ίδια χρονική στιγμή (240 s), όπως διαπιστώνεται από τα XRD διαγράμματα, ο ασβεστίτης δεν έχει πλήρως διασπαστεί. Η διάσπαση του ασβεστίτη προς CaO συμβαίνει περίπου στους 840 °C. Το γεγονός αυτό δείχνει την έλλειψη θερμοκρασιακής ομοιογένειας μεταξύ του πυρήνα και της εξωτερικής επιφάνειας του δείγματος όπου η ροή θερμικής ενέργειας προς το περιβάλλον είναι εντονότερη. Μετά το πέρας 360 s θέρμανσης (Σχήμα 6.39δ), οι φάσεις του σπινελίου και του μεταλλικού σιδήρου αυξάνονται ενώ είναι εμφανής και μια μικρής έντασης κορυφή βουστίτη ($2\theta = 31^\circ$). Επίσης, σε αυτή τη χρονική στιγμή σχηματίζονται τα πυριτικά ορυκτά διοψίδιος ($2\theta = 30.06^\circ$), φερροσιλίτης και κιλχοανίτης (και τα δύο κοντά στη γωνία $2\theta = 31^\circ$). Τέλος, στα 480 s θέρμανσης (Σχήμα 6.39ε), η ένταση της κορυφής του μαγνητίτη φαίνεται πως μειώνεται, ενώ η αντίστοιχη του μεταλλικού σιδήρου παραμένει αναλλοίωτη. Σε αυτή τη χρονική στιγμή φαίνεται ότι η πρόοδος της αναγωγικής διεργασίας διακόπτεται. Είναι πιθανό ότι στις συνθήκες των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται, τα οξειδία του σιδήρου συντήκονται με πυριτικές ενώσεις σχηματίζοντας μικτές σιδηρούχες πυριτικές φάσεις (πχ. φερροσιλίτης). Ακόμη, στα 480 s, είναι εμφανής ο σχηματισμός καλά κρυσταλλωμένου MgO με έντονη οξεία κορυφή στη γωνία $2\theta = 43.04^\circ$.

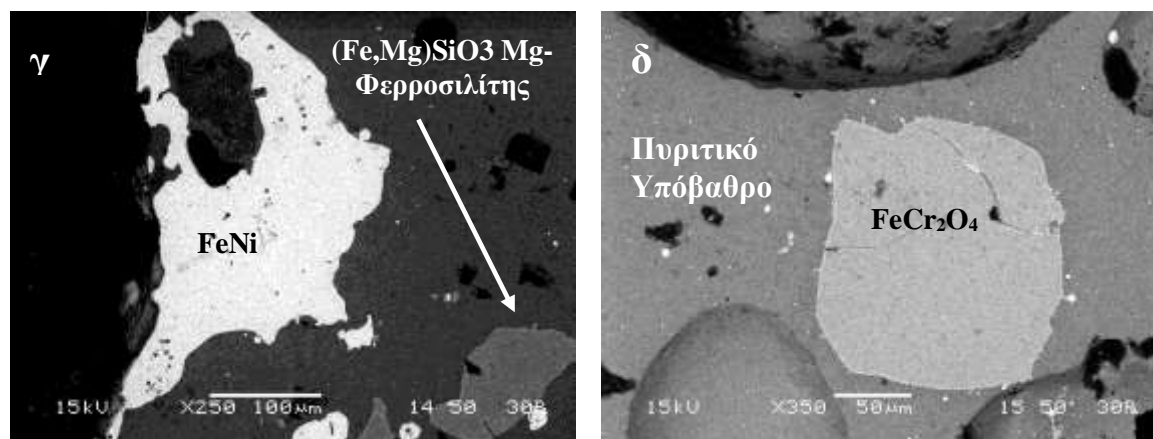
6.10. Εξέταση ανηγμένων δειγμάτων λατερίτη σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Η τοποχημική πρόοδος της αναγωγής μελετήθηκε με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) συνδυαστικά με τη δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης EDS σε στιλπνές τομές ανηγμένων δειγμάτων λατερίτη τα οποία είχαν υποστεί θέρμανση για 480 s σε ισχύ 800 W (Σχήματα 6.41 και 6.42).



Σχήμα 6.41. Φωτογραφία στιλπνής τομής ανηγμένου λατερίτη ύστερα από κατεργασία για 480 s σε ισχύ 800 W.

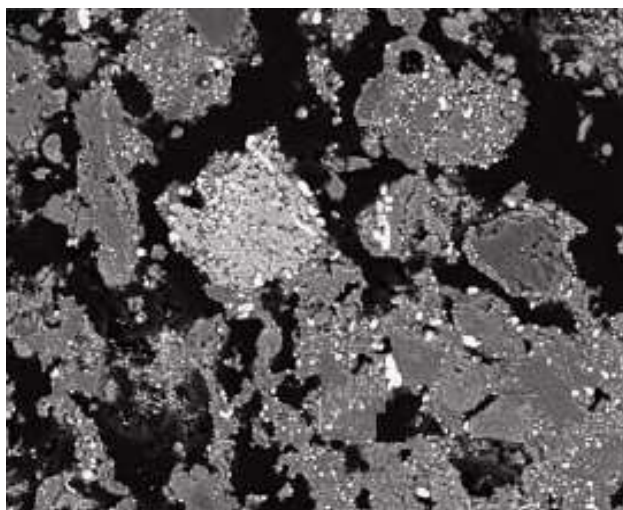




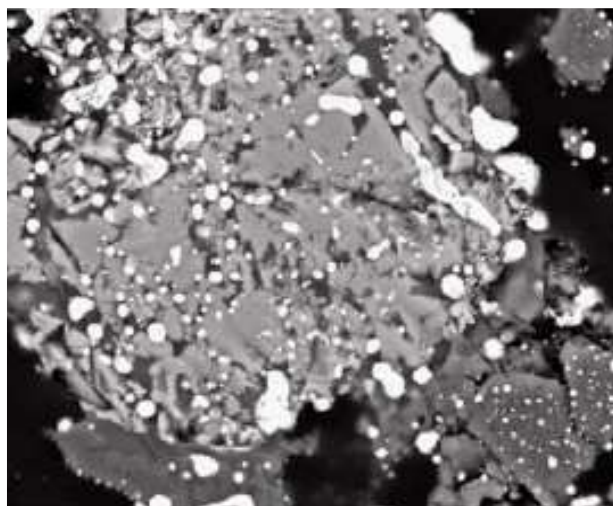
Σχήμα 6.42. Φωτογραφίες στιλπνών τομών πυροσυσσωματωμένου – ανηγμένου λατερίτη ύστερα από κατεργασία για 480 s σε ισχύ 800 W: (α) 550 x, (β) 1100 x, (γ) 250x, (δ) 350 x.

Από την εξέταση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διαπιστώνεται ότι όλος ο όγκος του δείγματος αποτελείται από ένα πυριτικό υπόβαθρο (matrix) εντός του οποίου είναι κατά τυχαίο τρόπο κατανεμημένοι φαινοκρύσταλλοι σπινελίου (ο οποίος δε μπορεί σε πολλές περιπτώσεις να προσδιοριστεί επακριβώς ορυκτολογικά), φερροσιλίτη και χρωμίτη διαμέτρου έως μερικών εκατοντάδων µm καθώς και φάσεις σιδηρονικελίου σφαιρικής ή κηλιδώδους μορφής (Σχήματα 6.41 και 6.42). Οι ορυκτολογικές φάσεις οι οποίες ταυτοποιήθηκαν με χρήση ανάλυσης EDS είναι σε συμφωνία με την ορυκτολογική ανάλυση αντίστοιχων δειγμάτων (Σχήμα 6.39).

Η παραπάνω μορφολογική δομή εξετάστηκε σε αντιπαραβολή με δομές ανθρακοθερμικά ανηγμένων λατεριτών σε συμβατικό φούρνο (θέρμανση μέσω ηλεκτρικών αντιστάσεων). Τα δεδομένα προήλθαν από τη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, η δομή του μικροκυματικά ανηγμένου λατερίτη συγκρίθηκε με τη δομή λατερίτη ανηγμένου στη θερμοκρασία των 1100 °C για 30 min όπως παρουσιάζεται στην εργασία των Huang et al. (2011) [129] (Σχήματα 6.43 και 6.44). Ο λατερίτης είχε προέλευση την Ινδονησία, ενώ η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείτο κυρίως από τα σιδηρούχα οξειδία Fe_2O_3 και $FeO(OH)$ και από μέλη της ομάδας του σερπεντινίτη. Παρουσιάζει δηλαδή μια σχετική χημική και ορυκτολογική συνάφεια με τον αιματιτικό λατερίτη Λοκρίδος.



Σχήμα 6.43. Μικρογραφία στυλπνής τομής ανθρακοθερικά ανηγμένου νικελιούχου λατερίτη στη θερμοκρασία των 1100 °C για 30 min (1000 x) [129].



Σχήμα 6.44. Μικρογραφία στυλπνής τομής ανθρακοθερικά ανηγμένου νικελιούχου λατερίτη στη θερμοκρασία των 1100 °C για 30 min (4000 x) [129].

Δύο είναι οι σημαντικότερες δομικές διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται μεταξύ των μικροκυματικά και συμβατικά ανηγμένων λατεριτών:

- 1) Το αισθητά μικρότερο πορώδες στο δείγμα του ανηγμένου με μικροκύματα λατερίτη εξαιτίας της ταχύτερης ανάπτυξης υψηλών θερμοκρασιών. Η ομοιομορφία του υποβάθρου (matrix) δείχνει ότι δημιουργήθηκε από την ένωση – σύντηξη οξειδίων του πυριτίου και του μαγνησίου σχηματισθέντα από την αποσύνθεση των αρχικών πυριτικών ορυκτών (πλέον του χαλαζία) καθώς και οξειδίων του χρωμίου και του σιδήρου. Όλα τα παραπάνω στοιχεία

ανιχνεύτηκαν με χρήση EDS αναλύσεων (Πίνακας 6.6), ωστόσο δεν κατέστη δυνατό να αναλυθούν τα ορυκτά τα οποία αποτελούν το υπόβαθρο λόγω του πολύ μικρού τους μεγέθους (νάνο κλίμακα). Η δραματική μείωση του πορώδους λόγω της σύντηξης εμποδίζει την περαιτέρω αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου.

- 2) Στο συμβατικά ανηγμένο λατερίτη είναι εμφανές το μέτωπο της αναγωγικής αντίδρασης (σχηματισμός FeNi) από το εξωτερικό προς το εσωτερικό των κόκκων και περιφερειακά του πορώδους, αποκαλύπτοντας ότι ο μηχανισμός της διάχυσης του αναγωγικού αερίου (CO) έχει τον κυρίαρχο ρόλο στην πρόοδο της αναγωγής. Ανάλογη μορφολογία δεν παρατηρείται στον ανηγμένο με μικροκυματική θέρμανση λατερίτη. Εδώ, οι φάσεις του FeNi εμφανίζονται διάσπαρτες σε όλο τον όγκο του υλικού και δεν περιβάλλουν οξείδια του σιδήρου (μέτωπο διάχυσης), αντίθετα περικλείονται από αυτά (Σχήμα 6.42β). Πιθανώς το σιδηρονικέλιο σχηματίζεται στις θέσεις μεγιστοποίησης του ηλεκτρικού πεδίου, όπου μια αντίδραση στερεού-στερεού (αιματίτη-άνθρακα) δεν πρέπει να αποκλειστεί.

Πίνακας 6.6 Χαρακτηριστικές EDS στοιχειακές αναλύσεις σε διάφορα σημεία του πυριτικού υποβάθρου.

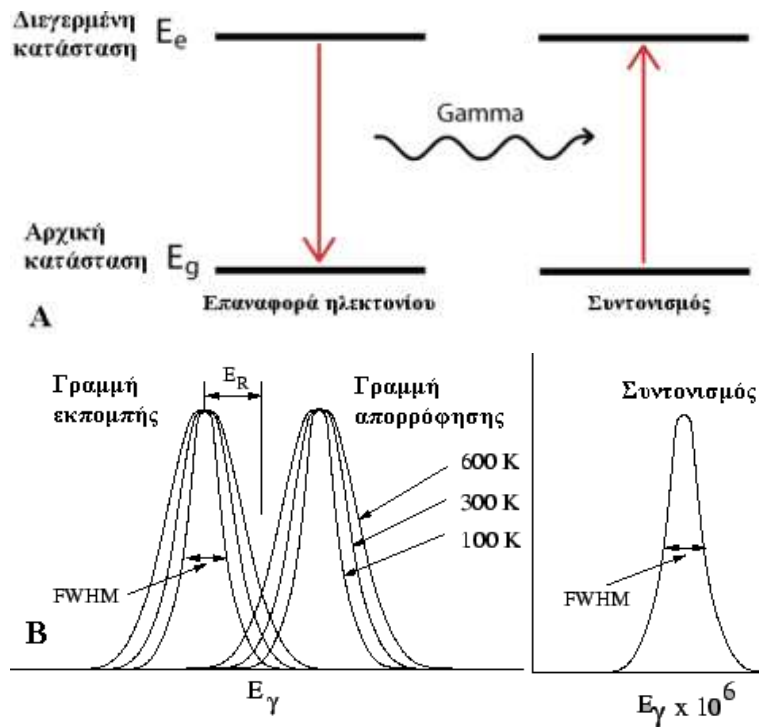
Συστατικά	O ₂	Si	Mg	Al	Fe	Ca	Cr
1	50.77	25.15	4.53	4.81	14.75	-	-
2	42.94	23.55	5.44	5.43	10.76	-	3.60
3	48.89	26.63	3.45	4.82	12.76	3.45	-
4	39.11	25.11	5.45	6.10	17.36	4.57	2.3

6.11. Εφαρμογή της φασματοσκοπίας Mössbauer με σκοπό τη διερεύνηση της δομής των οξειδίων του σιδήρου των ανηγμένων δειγμάτων

6.11.1. Γενικά στοιχεία για τη φασματοσκοπία Mössbauer

Η φασματοσκοπία Mössbauer βασίζεται στην εφαρμογή του φαινομένου Mössbauer σε ένα υλικό και στη μελέτη των αλληλεπιδράσεων που προκαλεί το φαινόμενο σε υποατομικό επίπεδο. Η τεχνική δίνει σημαντικές πληροφορίες σχετικά

με τη χημική σύσταση, τη δομή και τις μαγνητικές ιδιότητες μιας σειράς υλικών, με σημαντικότερα τα σιδηρούχα μαγνητικά [130,131].



Σχήμα 6.45. (α) Απορρόφηση πυρηνικού συντονισμού και (β) η επικάλυψη των φασματικών γραμμών απορρόφησης και εκπομπής.

Όταν ένας ατομικός πυρήνας βομβαρδιστεί με ακτινοβολία γ μπορεί να διεγερθεί σε μια αναβαθμισμένη κβαντισμένη ενεργειακή κατάσταση (E_e). Η επαναφορά του πυρήνα στην αρχική κατάσταση (E_g) έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή μιας δευτερεύουσας ακτίνας γ με ενέργεια (Σχήμα 6.45α) [130,131]:

$$E_0 = E_e - E_g \quad (6.4)$$

Η ενέργεια της δευτερεύουσας ακτίνας γ είναι συνήθως μικρότερη της αρχικά προσπίπτουσας εξαιτίας της απώλειας ενέργειας λόγω της ανάκρουσης του πυρήνα. Ο πυρήνας, κατά την επαναφορά του στη θέση της αρχικής ενεργειακή κατάστασης, κινείται σε κατεύθυνση αντίθετη εκείνης της ακτίνας γ με κινητική ενέργεια:

$$E_R = \frac{1}{2} Mv^2 \quad (6.5)$$

Όπου: M , η μάζα του πυρήνα

Η δευτερεύουσα ακτινοβολία γ μπορεί να απορροφηθεί από έναν άλλο όμοιο πυρήνα διεγείροντας τον. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται απορρόφηση πυρηνικού συντονισμού ή φαινόμενο Mössbauer. Η μέγιστη απορρόφηση συντονισμού συμβαίνει όταν εκλείπει η απώλεια ενέργειας λόγω ανάκρουσης και τότε η φασματικές γραμμές της εκπομπής (του πρώτου πυρήνα) και της απορρόφησης (του δεύτερου πυρήνα) αλληλοεπικαλύπτονται (Σχήμα 6.45β).

Η μορφή της φασματικής γραμμής [ενεργός διατομή $\sigma(E)$] απορρόφησης συντονισμού εκφράζεται από τη σχέση Breit-Wigner [130]:

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{\Gamma^2}{[\Gamma^2 + 4(E - E_0)^2]} \quad (6.6) \quad \text{και} \quad \sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \cdot \frac{1}{a + 1} \quad (6.7)$$

Όπου:

Γ , το πλάτος της φασματικής γραμμής

σ_0 , η μέγιστη διατομή απορρόφησης

λ , το μήκος κύματος των ακτίνων γ

I_e , I_g , οι πυρηνικοί κβαντικοί αριθμοί του spin της διεγερμένης και της βασικής κατάστασης

a , ο συντελεστής εσωτερικής μετατροπής

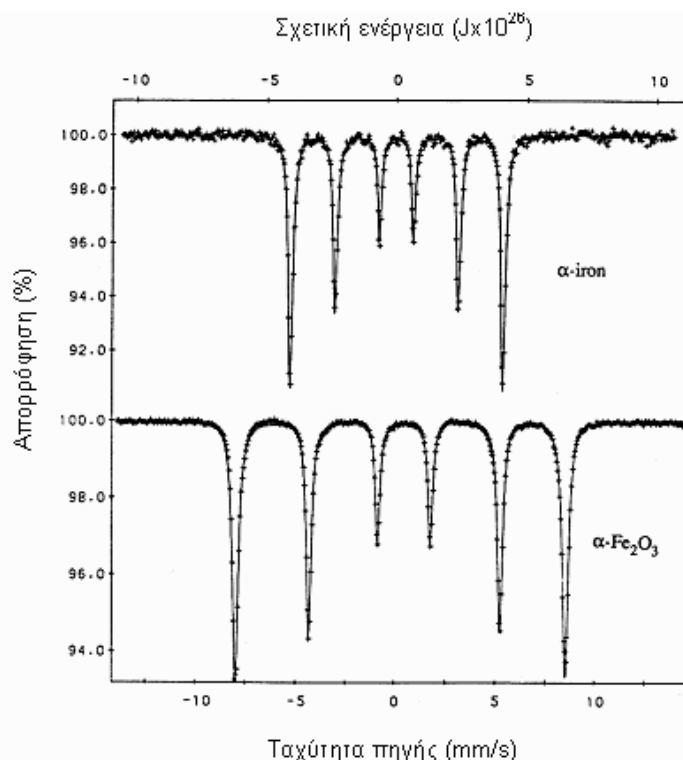
Ο διεγερμένος πυρήνας διαταράσσει ενεργειακά το περιβάλλον του (περιβάλλοντα ηλεκτρόνια και φορτία). Η εξακρίβωση του μηχανισμού αλληλεπίδρασης πυρήνα-περιβάλλοντος (Πίνακας 6.7) παρέχει τις επιθυμητές πληροφορίες σχετικά με το περιβάλλον δηλαδή τη φύση του υλικού (δομή, σθένος ατόμων, μαγνητικές ιδιότητες).

Πίνακας 6.7. Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης διεγερμένου πυρήνα με το περιβάλλον του [130].

Μηχανισμός αλληλεπίδρασης πυρήνα-περιβάλλοντος	Αποτέλεσμα
Ισομερής μετατόπιση	Μετατόπιση φασματικής γραμμής (κορυφής) εξαιτίας ηλεκτροστατικής διαταραχής μεταξύ των του πυρήνα και των S ηλεκτρονίων εξαιτίας του αυξημένου όγκου του διεγερμένου πυρήνα.
Τετραπολική αλληλεπίδραση	Διαχωρισμός της αναβαθμισμένης ενεργειακής κατάστασης σε δυο υπο επίπεδα εξαιτίας της ασυμμετρίας της κατανομής φορτίων μέσα και γύρω από τον πυρήνα. Στο φάσμα παρατηρείται η εμφάνιση μιας επιπλέον κορυφής.
Υπέρλεπτη μαγνητική αλληλεπίδραση	Αλληλεπίδραση ανάμεσα στη πυρηνική μαγνητική ροπή και και στη μαγνητική επαγωγή που προκαλείται στον πυρήνα από τα ηλεκτρόνια. Υφίσταται στα μαγνητικά υλικά. Στο φάσμα παρατηρούνται κορυφές που αναλογούν στο πυρηνικό spin (πχ. 6 στον σίδηρο ⁵⁷ Fe).

Το φασματόμετρο Mössbauer αποτελείται από μια πηγή εκπομπής ακτίνων γ (η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη πηγή είναι το ⁵⁷Co). Οι ακτίνες γ διέρχονται μέσα από τον απορροφητή – το υπό μελέτη δείγμα και ένα μέρος τους απορροφάται από τους πυρήνες χωρίς ανάκρουση προκαλώντας πυρηνικό συντονισμό. Οι ακτίνες που δεν απορροφώνται και διέρχονται ανεπηρέαστες προσπίπτουν σε έναν ανιχνευτή ακτίνων γ και καταμετρώνται. Η μέγιστη απορρόφηση συμβαίνει όταν οι καμπύλες εκπομπής και απορρόφησης επικαλύπτονται πλήρως (Σχήμα 6.45β). Η πηγή κινείται με ταχύτητα v σε σχέση με το δείγμα και λόγω του φαινομένου Doppler (αλλαγή στη συχνότητα όπως την αντιλαμβάνεται ο ανιχνευτής σε σχέση με την κινούμενη πηγή), οι καμπύλες εκπομπής και απορρόφησης μετατοπίζονται και η αλληλοεπικάλυψη τους είναι μερική ενώ ο αριθμός των ακτίνων που φτάνουν στον ανιχνευτή αυξάνεται. Ωστόσο, όταν η ταχύτητα υπερβαίνει μια τιμή η αλληλοεπικάλυψη εκλείπει τελείως και ο ανιχνευτής καταμετρά το υπόβαθρο - θόρυβο. Αξιοποιώντας το φαινόμενο Doppler, λαμβάνεται ένα χαρακτηριστικό για κάθε ένωση φάσμα Mössbauer, το οποίο αποτελεί συνάρτηση της απορρόφησης σε σχέση με την ταχύτητα της

πηγής(Σχήμα 6.46). Το περικλειόμενο από τις φασματικές γραμμές εμβαδόν συσχετίζεται με τη συγκέντρωση της ένωσης [130].

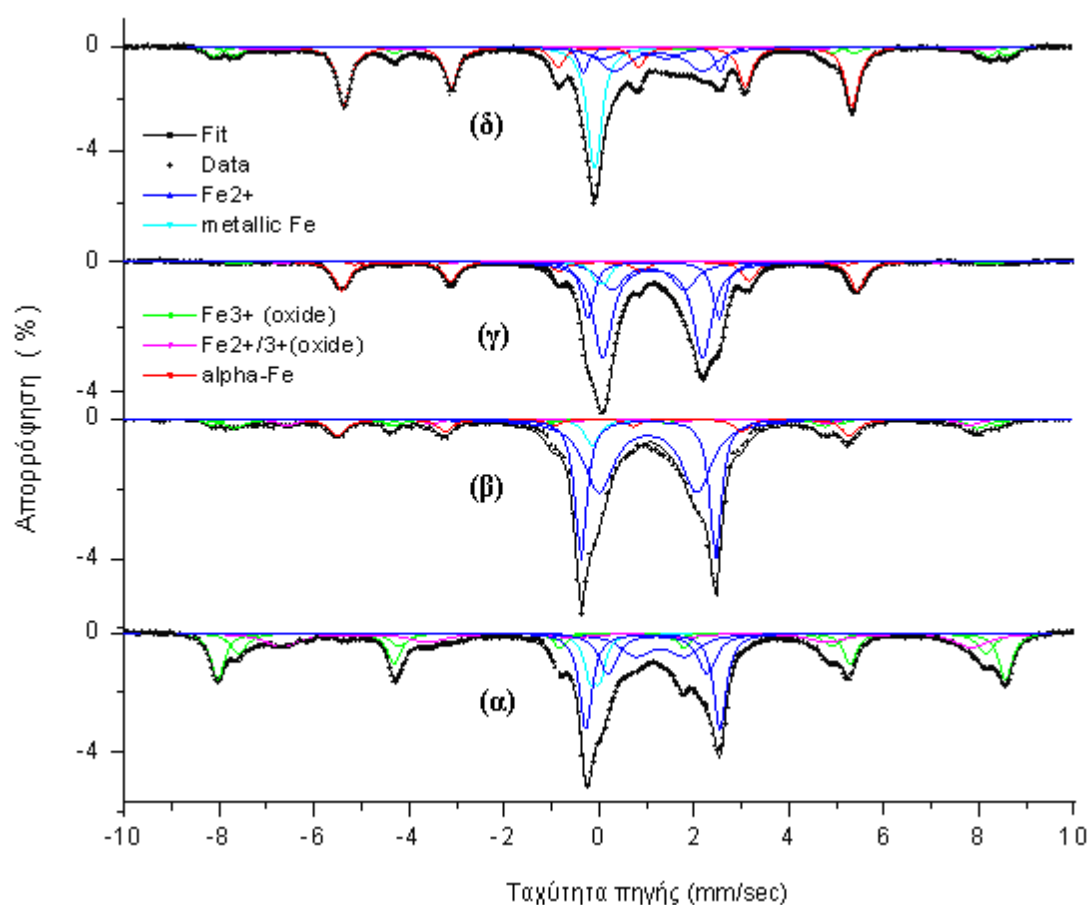


Σχήμα 6.46. Το φάσμα Mössbauer του αιματίτη και του μεταλλικού σιδήρου με τις έξι κορυφές λόγω της υπέρλεπτης μαγνητικής αλληλεπίδρασης. Διακριτή η διαφορά ισομερούς μετατόπισης μεταξύ των δυο υλικών [130].

6.11.2. Δεδομένα φασματοσκοπίας Mössbauer των ανηγμένων δειγμάτων

Η εξέλιξη των μετασχηματισμών των σιδηρούχων φάσεων του λατερίτη κατά τη διάρκεια της αναγωγής του, εξετάστηκαν με χρήση της φασματοσκοπίας Mössbauer. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών Δημόκριτος. Η συσκευή η οποία χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα συμβατικό φασματόμετρο σταθερής επιτάχυνσης με πηγή $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Οι συγκεντρώσεις των σιδηρούχων φάσεων (σχετικές μάζες) υπολογίστηκαν με βάση το εμβαδόν των αντίστοιχων καμπυλών τους στα φάσματα.

Στο Σχήμα 6.47 παρουσιάζονται συγκριτικά τέσσερα φάσματα Mössbauer, τα οποία αντιστοιχούν σε δείγματα λατερίτη 10 g ανηγμένα στην ισχύ των 800 W με προσθήκη 100% περισσειας άνθρακα σε χρόνους θέρμανσης 120 (α), 240 (β), 360 (γ) και 480 (δ) s.



Σχήμα 6.47. Φάσματα Mössbauer ανηγμένων δειγμάτων λατερίτη για χρόνους θέρμανσης 120 (α), 240 (β), 360 (γ) και 480 (δ) s, αντίστοιχα (συνθήκες αναγωγής: 800 W ισχύς, στοιχειομετρική προσθήκη άνθρακα, μάζα δειγμάτων 11.75 g).

Πίνακας 6.8. Περιεκτικότητες σιδηρούχων φάσεων (wt%) σε ανηγμένα δείγματα λατερίτη.

Δείγματα	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	nm Fe(Ni)	α-Fe(Ni)
α	31	42	16	7	4
β	9	72	5	4	10
γ	4	69	2	6	19
δ	13	29	7	18	34

Οι συγκεντρώσεις σε μεταλλικό σίδηρο και ιόντα σιδήρου (σχετικές ποσότητες) σε κάθε φάση υπολογίζονται απευθείας από το εμβαδόν που περικλείουν οι καμπύλες τους σε κάθε φάσμα και τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 6.8. Η παρουσία Fe²⁺ είναι σημαντική (42%) ήδη στα 120 s αναγωγής, λαμβάνοντας υπόψη ότι η περιεκτικότητα του Fe²⁺ στο αρχικό δείγμα του λατερίτη είναι μηδενική (το σύνολο

του σιδήρου βρίσκεται υπό τη μορφή αιματίτη, δηλαδή Fe^{3+}), ενώ η ανάκτηση του μεταλλικού σιδήρου [με την μορφή bcc $Fe(Ni)$] προσεγγίζει το 11%. Το μεγαλύτερο ποσοστό του κράματος του σιδηρονικελίου (7%) βρίσκεται υπό τη μορφή μη μαγνητικής νανοσωματιδιακής φάσης με πιθανή δομή $\gamma-FeNi$ και σύσταση 10at%Ni. Μια ελαφριά αρνητική ισομερής μετατόπιση, η οποία παρατηρείται για τη μη μαγνητική φάση συμφωνεί με τις τιμές που αντιστοιχούν στη δομή $\gamma-Fe(Ni)$. Κατά μια μικρότερη πιθανότητα, η μη μαγνητική φάση είναι δυνατό να αποτελείται από υπερμαγνητικά νάνο σωματίδια με δομή $\alpha-FeNi$. Μετρήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες σε μερικά ανηγμένα δείγματα λατερίτη έδειξαν την παρουσία υπερμαγνητικών σωματιδίων $\alpha-Fe(Ni)$. Σε οποιαδήποτε από τις δύο μορφές $\alpha-$ ή $\gamma-$, δεν υπάρχει αμφιβολία ότι ο σίδηρος είναι σε μεταλλική μορφή και η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου έχει προχωρήσει σημαντικά ήδη στα πρώτα 120 s. Στα 240 και 360 s η πρόοδος της αναγωγικής αντίδρασης συνεχίζεται, όπως φαίνεται από την περαιτέρω μείωση της περιεκτικότητας του αιματίτη (Fe^{3+}) και την αντίστοιχη αύξηση της περιεκτικότητας του $Fe(Ni)$. Στα 480 s, η ποσότητα του Fe^{2+} μειώνεται αποδεικνύοντας την αναγωγή του προς $\alpha-Fe(Ni)$, το οποίο σε αυτή τη χρονική στιγμή έχει αυξηθεί σημαντικά. Είναι αναγκαίο να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της αναγωγής, η περιεκτικότητα σε Fe^{2+}/Fe^{3+} , η οποία εκφράζει τη φάση του μαγνητίτη (περιέχει δισθενή και τρισθενή σίδηρο), είναι χαμηλή. Η μη μαγνητική ποσότητα Fe^{2+} είναι υπό τη μορφή των σιδηρούχων πυριτικών ορυκτών φαυαλίτη, φερροσιλίτη και κιλχοαντίτη, τα οποία ανιχνεύτηκαν με την περίθλαση ακτίνων x. Η ύπαρξη βουσιτίτη σε αξιόλογες ποσότητες δεν εντοπίστηκε. Τέλος, η ύπαρξη μαγνητικής ποσότητας Fe^{3+} , πιθανότατα αιματίτη, ακόμα και στα 480 s δείχνει την παρουσία τμημάτων στην εξωτερική επιφάνεια του δείγματος τα οποία έχουν μείνει ανέπαφα και δεν έχουν υποστεί αναγωγή εξαιτίας της θερμοκρασιακής ανομοιογένειας κατά τη μικροκυματική θέρμανση.

6.12. Αναγωγή αιματιτικού λατερίτη

6.12.1. Η τεχνική της μέτρησης του βαθμού αναγωγής

Ο βαθμός αναγωγής του αιματίτη (Fe^{3+}) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την E 1071-85 ASTM μέθοδο, η οποία βασίζεται στην απώλεια μάζας (%) του

περιεχόμενου οξυγόνου στην αρχική φάση του σιδήρου (Fe_2O_3 στη περίπτωση μας), σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$R_t = \frac{(O_{xh} - O_{xt})}{O_{xh}} \cdot 100 \quad (6.8)$$

$$O_{xh} = 0.43 \frac{TFe}{100} \cdot m_0 \quad (6.9)$$

$$O_{xt} = 0.43 \frac{(TFe - Fe^{+2} - Fe^0)}{100} \cdot m_0 \quad (6.10)$$

Όπου:

R_t , ο βαθμός αναγωγής (%)

O_{xh} , η χημικά συνδεδεμένη μάζα του οξυγόνου με το σίδηρο στο αρχικό δείγμα, θεωρώντας ότι ο βαθμός οξειδωσης στο δείγμα είναι 100% και όλη η μάζα του σιδήρου περιέχεται στον αιματίτη, κάτι που ισχύει στην περίπτωση του αιματιτικού λατεριτικού μεταλλεύματος το οποίο εξετάζεται (g)

O_{xt} , η εναπομείνασα μάζα δεσμευμένου οξυγόνου σε χρόνο t (g)

TFe, η ολική συγκέντρωση σιδήρου στα ανηγμένα δείγματα (%)

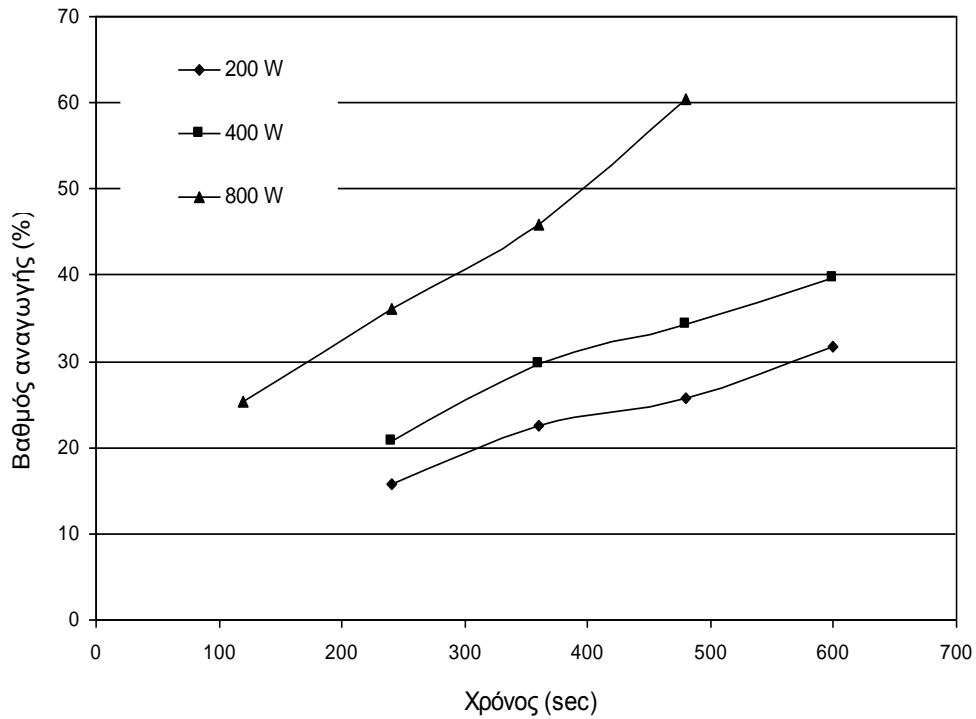
Fe^{+2} και Fe^0 , οι συγκεντρώσεις του δισθενούς και του μεταλλικού σιδήρου, αντίστοιχα, στο ανηγμένο δείγμα (%)

m_0 , η αρχική μάζα του δείγματος (g)

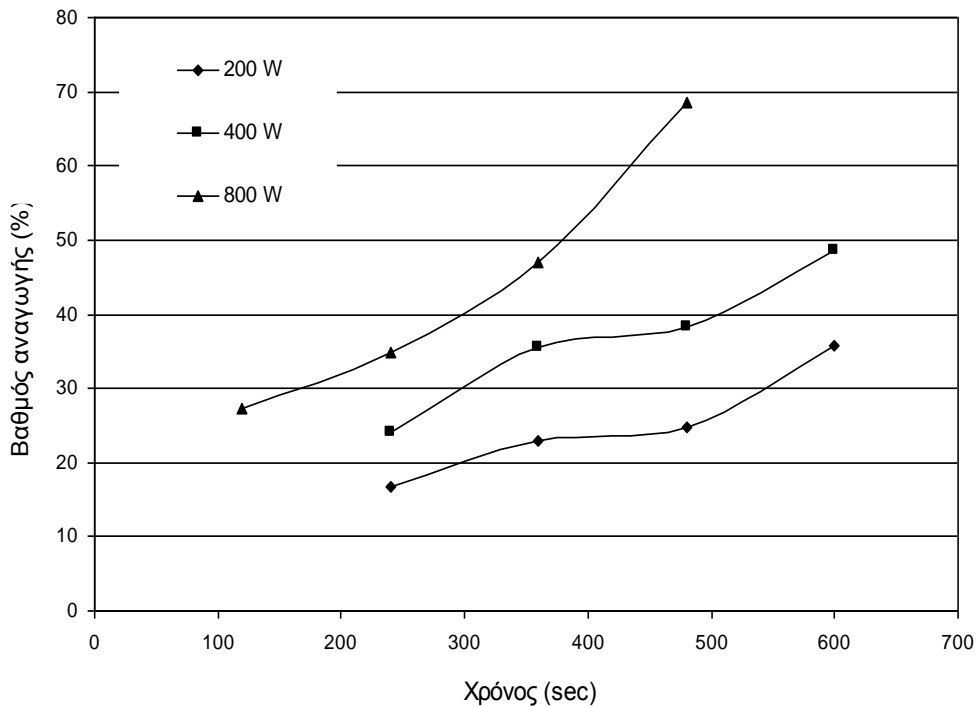
Η ολική συγκέντρωση του σιδήρου (TFe) μετρήθηκε με χρήση φθορισμού ακτίνων X (XRF), ενώ οι συγκεντρώσεις Fe^{+2} και Fe^0 μετρήθηκαν με φασματοσκοπία Mössbauer με την διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω.

6.12.2. Παραμετρική μελέτη του βαθμού αναγωγής

Ο βαθμός αναγωγής του λατερίτη εξετάστηκε συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης και της ισχύος σε συνθήκες στοιχειομετρικής και διπλάσιας της στοιχειομετρικής προσθήκης άνθρακα (Σχήματα και 6.48 και 6.49 αντίστοιχα).



Σχήμα 6.48. Βαθμός αναγωγής συναρτήσει του χρόνου και της ισχύος (στοιχειομετρική προσθήκη άνθρακα, μάζα δείγματος 11.75 g).

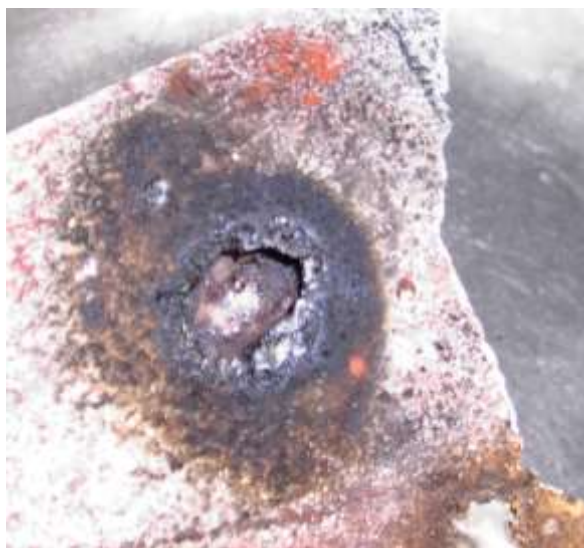


Σχήμα 6.49. Βαθμός αναγωγής συναρτήσει του χρόνου και της ισχύος (100% περίσσεια άνθρακα, μάζα δείγματος 13.5 g).

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας έχει σημαντική επίδραση τόσο στην ταχύτητα της αντίδρασης αναγωγής όσο και στον τελικό βαθμό αναγωγής που επιτυγχάνεται. Στην περίπτωση της στοιχειομετρικά προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα (Σχήμα 6.48), ο βαθμός αναγωγής που επιτυγχάνεται είναι 25.8% στην ισχύ των 400 W στα 480 s, ενώ ο αντίστοιχος βαθμός αναγωγής στα 800 W την ίδια χρονική στιγμή είναι 60.4%.

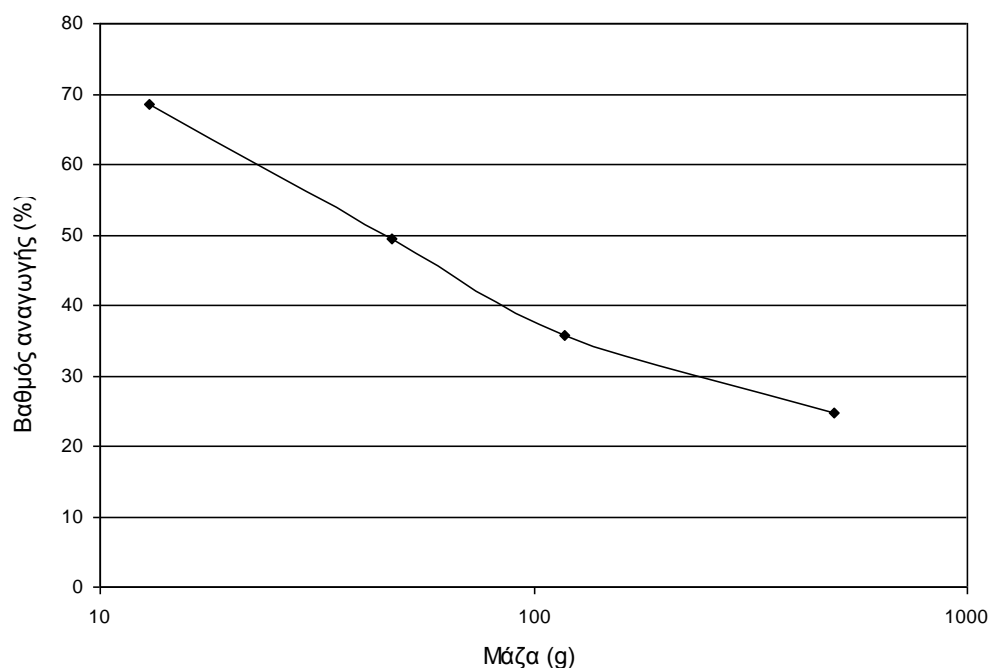
Ο διπλασιασμός της μάζας του άνθρακα (100% περίσσεια) αυξάνει το βαθμό αναγωγής σε όλες τις βαθμίδες ισχύος (Σχήμα 6.49). Στα 480 s θέρμανσης, σε 800 W και σε στοιχειομετρική αναλογία άνθρακα, ο βαθμός αναγωγής είναι 60.4%, ενώ την αντίστοιχη χρονική στιγμή, στην ίδια ισχύ αλλά σε περίσσεια άνθρακα 100% ο βαθμός αναγωγής προσεγγίζει το 70%. Σε κάθε περίπτωση, ο βαθμός αναγωγής δε ξεπερνά το 40% όταν η ισχύς της ακτινοβολίας είναι μικρότερη από 400 W.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι δεν επιχειρήθηκε αναγωγή του λατερίτη για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Η θέρμανση του μίγματος μετά τα 600 s στην ισχύ των 400 W και μετά τα 480 s στα 800 W είχε ως αποτέλεσμα τη διάτρηση του δειγματοφορέα και της βάσης του δειγματοφορέα (υπενθυμίζεται ότι και τα δυο υλικά είναι κατασκευασμένα από αλούμινα), λόγω της τοπικής ανάπτυξης πολύ υψηλών θερμοκρασιών (Σχήμα 6.50).



Σχήμα 6.50. Τήξη βάσης δειγματοφορέα ύστερα από 600 s θέρμανσης στα 800 W.

Η επίδραση της μάζας του μίγματος στο βαθμό αναγωγής του λατερίτη ύστερα από 480 s θέρμανσης στην ισχύ των 800 W και σε αναλογία άνθρακα διπλάσια της στοιχειομετρικής, παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.51.



Σχήμα 6.51. Βαθμός αναγωγής συναρτήσει της μάζας του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη σε λογαριθμική κλίμακα (100% περίσσεια άνθρακα, 800 W).

Η αύξηση της μάζας του μίγματος από τα 13.5 g (10 g λατερίτη) στα 493.5 g (365.5 g λατερίτη) έχει ως αποτέλεσμα τη δραματική μείωση του βαθμού αναγωγής από το 70% στο 25%. Η ισχυρή επίδραση της μάζας του δείγματος στο βαθμό αναγωγής πρέπει ασφαλώς να συσχετιστεί με τις αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες στα αντίστοιχα δείγματα (Σχήμα 6.20) και, κατ' ακολουθία, με την ποσότητα της απορροφόμενης μικροκυματικής ισχύος ανά μονάδα μάζας δείγματος.

6.13. Ανάλυση απαερίων που εκλύονται κατά τη μικροκυματική αναγωγή του λατερίτη

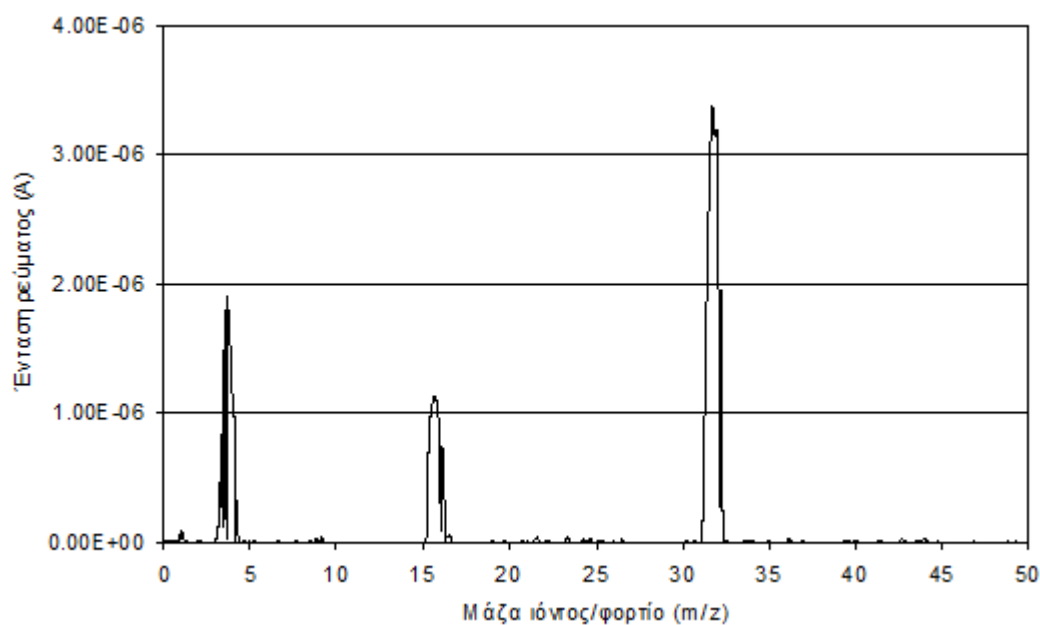
Για την ανάλυση των απαερίων που εκλύονται κατά τη διάρκεια της αναγωγής του αιματιτικού λατερίτη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματομετρίας μάζας (η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε περιγράφηκε ήδη στο Κεφάλαιο 4). Η φασματομετρία μάζας προτιμήθηκε έναντι της αέριας χρωματογραφίας γιατί έχει το πλεονέκτημα της λήψης δεδομένων στον ίδιο χρόνο που εξελίσσεται η αντίδραση. Η μέθοδος βασίζεται στην παραγωγή θετικών ιόντων και μοριακών θραυσμάτων, μέσω σύγκρουσης με δέσμη ηλεκτρονίων, στην αέρια φάση από τα μόρια του δείγματος και στη συνέχεια στο διαχωρισμό τους σύμφωνα με το λόγο μάζας προς το φορτίο τους.

Με σκοπό τη λήψη επαναλήψιμων πειραματικών αποτελεσμάτων, οι πειραματικές δοκιμές έγιναν εντός ενός αεροστεγούς κυλινδρικού δειγματοφορέα κατασκευασμένου από SiO₂ ενώ το οξυγόνο, απαραίτητο για την καύση του άνθρακα, διοχετευόταν σε σταθερή ροή ως μίγμα οξυγόνου-ηλίου με αναλογία ροών 42 -158 mL/min, αντίστοιχα. Το μίγμα οξυγόνου-ηλίου επιλέχτηκε έναντι του μίγματος οξυγόνου-αζώτου για να αποφευχθεί η επικάλυψη των κορυφών του N₂ (MB=28) και του CO (MB=28), που παράγεται κατά την αντίδραση Boudouard, στο φάσμα. Η παροχή του οξυγόνου είναι 21% επί της συνολικής, όση περίπου και η κατά βάρος αναλογία του οξυγόνου στον ατμοσφαιρικό αέρα. Η μάζα του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη ήταν 13.5 g (3.5 g λιγνίτης). Η ποσότητα του άνθρακα βρισκόταν σε 100% περίσσεια σε σχέση με τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη. Η ισχύς που χρησιμοποιήθηκε για τη θέρμανση ήταν 800 W.

Οι συνθήκες των πειραματικών δοκιμών (αεροστεγής δειγματοφορέας, συγκεκριμένη παροχή οξυγόνου) διαφέρουν σε σχέση με τις συνθήκες, στις οποίες έγιναν τα πειράματα αναγωγής όπως περιγράφηκαν στα υποκεφάλαια 6.11 και 6.12. Πρέπει ωστόσο να τονιστεί ότι θα ήταν αδύνατη η λήψη δείγματος από την ανοικτή οπή που υπάρχει στο άνω τοίχωμα του φούρνου (Σχήμα 4.2) καθώς τα αερίδια θα αναμιγνύονταν με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Επιπλέον, οι τιμές των συγκεντρώσεων στα λαμβανόμενα αέρια δείγματα δε θα είχαν επαναληψιμότητα.

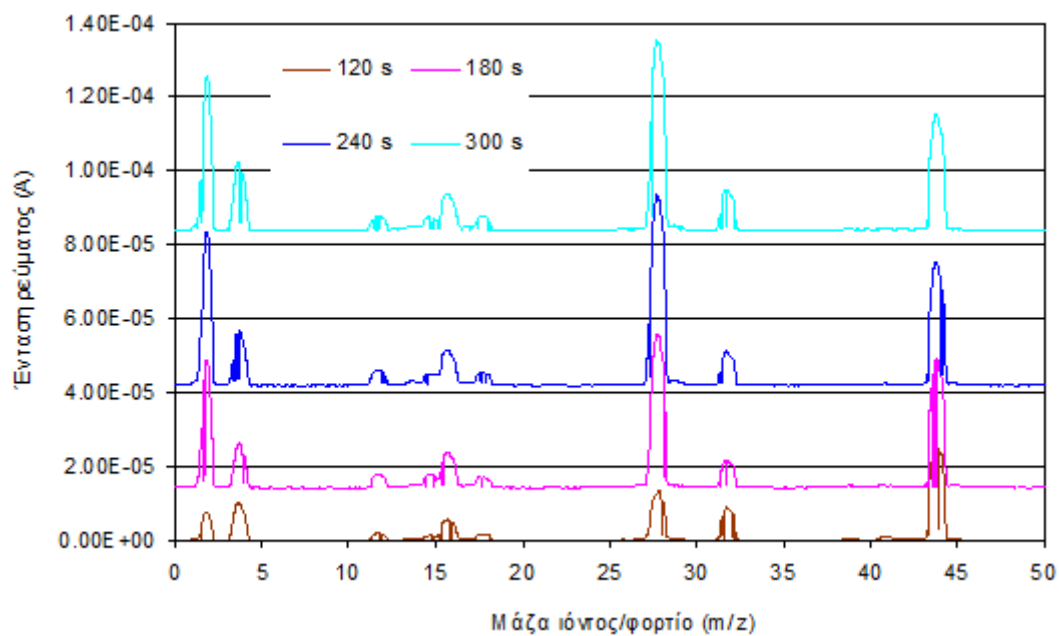
Να σημειωθεί ότι τα φάσματα μάζας που πάρθηκαν παρέχουν μόνο ποιοτικά δεδομένα. Στον άξονα των y παρουσιάζεται η ένταση του φορτίου των σχηματιζόμενων ιόντων, η οποία για να «μεταφραστεί» σε συγκέντρωση απαιτείται η διακρίβωση (calibration) του οργάνου. Επίσης, δεν θα ήταν ορθός ο υπολογισμός του λόγου συγκεντρώσεων CO προς CO₂ μέσω της ολοκλήρωσης των κορυφών των αντίστοιχων αερίων του φάσματος. Και σε αυτή την περίπτωση είναι απαραίτητη η διακρίβωση του οργάνου με CO προς CO₂ υψηλής καθαρότητας.

Στο Σχήμα 6.52 παρουσιάζεται η ανάλυση της ατμόσφαιρας εντός του δειγματοφορέα πριν την έναρξη της θέρμανσης ($t=0$). Οι m/z κορυφές στο 32 και 16 οφείλονται στο οξυγόνο, ενώ οι κορυφές στο 2 (ασθενής) και 4 στο ήλιο.



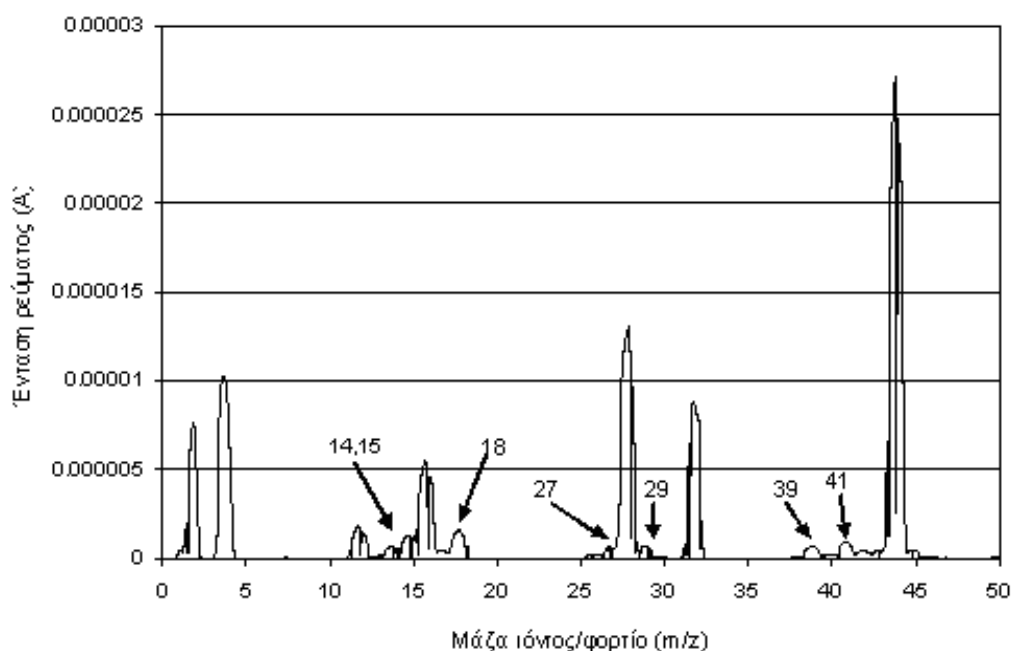
Σχήμα 6.52. Ανάλυση της ατμόσφαιρας εντός του δειγματοφορέα πριν την έναρξη της θέρμανσης ($t=0$).

Στο Σχήμα 6.53 παρουσιάζεται η ανάλυση της ατμόσφαιρας κατά τη θέρμανση του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη για χρόνους 120, 180, 240 και 300 s.



Σχήμα 6.53. Ανάλυση της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη.

Ύστερα από 120 s θέρμανσης το μίγμα έχει ήδη αναπτύξει θερμοκρασία μεγαλύτερη των 800 °C (Σχήμα 6.23) και αρχίζουν να εκλύονται μικρές ποσότητες H₂ (m/z=2), CO (m/z=28 και m/z=12 - που οφείλεται στο θραύσμα C⁺) και CO₂ (m/z=44). Η ένταση του ρεύματος των συγκεκριμένων θετικά φορτισμένων μορίων, η οποία εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους, αυξάνεται έντονα κατά τη διάρκεια της θέρμανσης από τα 120 στα 180 s. Μια περαιτέρω αύξηση της έντασης των H₂, CO και CO₂ παρατηρείται στα 240 s, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μικρή ελάττωση της. Συγκρίνοντας την εξέλιξη εμφάνισης των αναγωγικών αερίων CO και H₂ με το βαθμό αναγωγής του λατερίτη στο ίδιο δείγμα συναρτήσει του χρόνου (Σχήμα 6.49), συμπεραίνεται ότι η αναγωγή του μεταλλεύματος τουλάχιστον έως τα πρώτα 120s γίνεται μέσω του στερεού άνθρακα, ενώ στη συνέχεια, και κυρίως μετά τα 240 s, γίνεται μέσω των CO και H₂, οπότε και η αναγωγική αντίδραση επιταχύνεται σε μια πλούσια αναγωγική ατμόσφαιρα. Το δεύτερο σημαντικό συμπέρασμα που εξάγεται από το φάσμα μάζας είναι ότι η έκλυση H₂, μέσω της αντίδρασης (5.17) και δευτερευόντως μέσω αφυδρογόνωσης οργανικών που σχηματίζονται κατά την καύση του λιγνίτη, έχει σημαντικό ρόλο στην αναγωγή του λατερίτη.



Σχήμα 6.54. Ανάλυση της ατμόσφαιρας στα 120 s θέρμανσης του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη.

Κατά τη διάρκεια της μικροκυματικής θέρμανσης, εκτός από τις κορυφές που οφείλονται στα CO₂, CO και H₂, εμφανίζονται και κάποιες δευτερεύουσες κορυφές

(Σχήμα 6.54) η οποίες για πολύ μικρό χρονικό διάστημα, λίγων s, μπορεί να γίνονται έντονες. Η κορυφή στο $m/z=18$ συσχετίζεται με εκλυόμενη υγρασία, ενώ η κορυφή στο $m/z=14$ σε μικρή ποσότητα αζώτου. Η κορυφές m/z στα 15, 27, 29, 39 και 41 οφείλονται σε θετικά φορτισμένα θραύσματα οργανικών ενώσεων και συγκεκριμένα στα CH_3 , C_2H_3 , C_2H_5 , C_3H_3 και C_3H_5 , αντίστοιχα.

6.14. Συμπεράσματα κεφαλαίου

1. Το μεταλλουργικό μίγμα λατερίτη-λιγνίτη (κοκκομετρία υλικών +900-1100 μm) είναι επιδεκτικό στην απορρόφηση μικροκυματικής ισχύος και μπορεί να θερμανθεί μέχρι τη θερμοκρασία των 900 °C ύστερα από 120 s θέρμανσης χρησιμοποιώντας ισχύ 800 W. Η θερμική συμπεριφορά του μίγματος εξαρτάται σημαντικά από την ισχύ και τη μάζα του δείγματος.
2. Η ορυκτολογική ανάλυση των ανηγμένων δειγμάτων λατερίτη μετά από 120, 240, 360 και 480 s θέρμανσης δείχνει τη γρήγορη αναγωγή του αιματίτη προς μαγνητίτη, μεταλλικό σίδηρο και πυριτικές φάσεις δισθενούς σιδήρου. Παράλληλα, η θερμοκρασιακή ανομοιογένεια των δειγμάτων επιβεβαιώνεται από την ανίχνευση στα δείγματα ορυκτών φάσεων, τόσο με χρήση XRD όσο και με χρήση SEM, οι οποίες δεν είναι σταθερές στις ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες. Παραδείγματος χάρη, ύστερα από 240 s θέρμανσης, ταυτοποιήθηκε ταυτόχρονα κράμα σιδηρονικελίου αλλά και ασβεστίτης. Το τήγμα Fe-Ni σχηματίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1260 °C, όπου και το σημείο τήξης του αργού σιδήρου, ενώ από την άλλη πλευρά η θερμική διάσπαση του ασβεστίτη γίνεται κοντά στους 840 °C.
3. Η μέτρηση των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη έδειξε ότι η διαμόρφωση της τιμής τους αυξανομένης της θερμοκρασίας του δείγματος εξαρτάται από την πυκνότητα του δείγματος αλλά και από την ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος, στην οποία γίνεται η μέτρηση. Οι επιτρεπτότητες του συμπιεσμένου μίγματος λατερίτη-λιγνίτη με παροχή οξυγόνου εμφανίζουν μια απότομη πτώση μετά τους 300 °C που οφείλεται στην καύση του άνθρακα. Η τιμή της φανταστικής επιτρεπτότητας μειώνεται από το 1.86 στους 300 °C στο 0.46 στους 500 °C. Αντίθετα, οι επιτρεπτότητες του ασυμπιεστού μίγματος σε περιβάλλον στατικού ατμοσφαιρικού αέρα εμφανίζουν έντονες διακυμάνσεις που οφείλονται στο σχηματισμό νέων φάσεων ως προϊόντων της αναγωγικής αντίδρασης. Η μέγιστη τιμή της φανταστικής επιτρεπτότητας, ίση με 2.2, εμφανίζεται κοντά στους 580 °C.

Όπως δείχνουν τα DTA δεδομένα, σε εκείνη τη θερμοκρασία έχει σχηματιστεί η φάση του μαγνητίτη, ο οποίος εμφανίζει εξαιρετικά μεγάλη φανταστική επιτρεπτότητα.

4. Το μίγμα λατερίτη-λιγνίτη δεν εμφανίζει σιδηρομαγνητικές ιδιότητες σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, συνεπώς η απορρόφηση μικροκυματικής ακτινοβολίας εξαρτάται αποκλειστικά από τις διηλεκτρικές επιτρεπτότητες.

5. Η εφαρμογή ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε στυλπνές τομές ανηγμένων δειγμάτων λατερίτη αποκάλυψε την ύπαρξη ενός πυριτικού υπόβαθρου ανεπτυγμένου σε όλη τη μάζα των δειγμάτων, εντός του οποίου είναι κατά τυχαίο τρόπο κατανομημένοι φαινοκρύσταλλοι σπινελίων, χρωμίτη και φερροσιλίτη καθώς και FeNi φάσεις. Δεν παρατηρήθηκε συστηματική γεινίαση μεταλλικού σιδήρου στην εξωτερική επιφάνεια οξειδίων του σιδήρου, όπως παρατηρείται στους συμβατικά ανηγμένους (με κάμινο αντιστάσεων) λατερίτες, όπου ο μηχανισμός της διάχυσης έχει τον κυρίαρχο ρόλο.

6. Η μελέτη των φασμάτων Mössbauer των ανηγμένων δειγμάτων λατερίτη σε διαφορετικούς χρόνους αναγωγής στην ισχύ των 800 W και με στοιχειομετρική προσθήκη άνθρακα, έδειξε τη γρήγορη πρόοδο της αναγωγικής αντίδρασης και το σχηματισμό μεταλλικού σιδήρου ήδη ύστερα από 120 s αναγωγής. Η μέθοδος επίσης αποκάλυψε τη παρουσία δισθενούς σιδήρου υπό τη μορφή σιδηροπυριτικών φάσεων, την μικρή συγκέντρωση μαγνητίτη καθώς και την ύπαρξη νανοσωματιδίων μεταλλικού σιδήρου.

7. Ο βαθμός αναγωγής του λατερίτη εξετάστηκε συναρτήσει του χρόνου αναγωγής, της ισχύος, της αναλογίας άνθρακα-λατερίτη και της μάζας του δείγματος. Ο μεγιστος βαθμός αναγωγής (70%) επιτυγχάνεται για ένα δείγμα λατερίτη μάζας 10 g (13.5 g η μάζα του μίγματος) στην ισχύ των 800 W, με προσθήκη 100% περίσσειας άνθρακα και σε χρόνο 480 s. Ο βαθμός αναγωγής εξαρτάται ισχυρά από τη μάζα του δείγματος και μειώνεται στο 25% όταν ένα δείγμα μίγματος λατερίτη-λιγνίτη μάζας 493.5 g θερμαίνεται στις ίδιες συνθήκες (ισχύος και χρόνου).

8. Η αξιολόγηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του φάσματος μαζών των εκλυόμενων απαερίων κατά τη διάρκεια θέρμανσης του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη δείχνει ότι μέχρι τα 120 s η αναγωγή του αιματίτη γίνεται με στερεό άνθρακα, ενώ στη συνέχεια και κυρίως μετά τα 240 s ευνοείται η αναγωγή με CO και H₂. Το εκλυόμενο υδρογόνο έχει σημαντικό ρόλο στην αναγωγική αντίδραση.

Κεφάλαιο 7^ο. Αναγωγή ερυθράς ιλύος

7.1. Γενικά στοιχεία για την ερυθρά ιλύ

Η ερυθρά ιλύς είναι το κυριότερο κατάλοιπο της βιομηχανίας αλουμινίου. Παράγεται κατά την επεξεργασία του βωξίτη με τη μέθοδο Bayer και αποτίθεται στο περιβάλλον με τη μορφή ενός ρευστοστερεού υλικού, στο οποίο η στερεά φάση είναι το 15-30 % [132,133]. Η ερυθρά ιλύς παρουσιάζει μεγάλο δυναμικό τοξικότητας εξαιτίας της υψηλής της αλκαλικότητας ($\text{pH} = 10-12.5$), αλλά και της παρουσίας σε αυτή, σε μικρή συγκέντρωση, μιας σειράς βαρέων και ραδιενεργών μετάλλων όπως: V, Cr, Cd, Ni, Zn, Pb, Ba, Sr, Hf, Nd, U, Th [132]. Η ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος περιλαμβάνει ένα σύνολο ορυκτολογικών φάσεων που προϋπήρχαν στο αρχικό μετάλλευμα του βωξίτη και ορυκτολογικών φάσεων που δημιουργήθηκαν κατά την κατεργασία του μεταλλεύματος με τη μέθοδο Bayer, η οποία συνίσταται στην επεξεργασία του βωξίτη με υδροξείδιο του νατρίου σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που περιέχονται σε μια τυπική ερυθρά ιλύ είναι: Fe_2O_3 (αιματίτης), $\text{AlO}(\text{OH})$ (διάσπορο, βαιμίτης), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (γυψίτης), CaCO_3 (ασβεστίτης), TiO_2 (ρουτίλιο, ανατάσης), SiO_2 (χαλαζίας) καθώς και ένας αριθμός αργιλοπυριτικών και νατριοαργιλοπυριτικών φάσεων, όπως ο καολινίτης και ο κανκρινίτης, αντίστοιχα [132,133].

Έχει υπολογιστεί ότι 1 έως 1.5 τόνοι ερυθράς ιλύος παράγονται ανά τόνο παραγόμενης αλούμινας (Al_2O_3), ενώ 120 εκατομμύρια τόνοι αποτίθενται σε ετήσια βάση στο περιβάλλον σε παγκοσμία κλίμακα [134,135]. Η διαχείριση της απόθεσής της αποτελεί ένα μεγάλο πρόβλημα για τις μεταλλουργικές βιομηχανίες παραγωγής αλουμινίου. Οι τεχνικές απόθεσης μικρού κόστους περιλαμβάνουν την απόθεση του καταλοίπου σε θαλάσσιους πυθμένες ή στην ξηρά σε λίμνες τελμάτων που περιβάλλονται από χωμάτινα αναχώματα, φράγματα, όπου η ερυθρά ιλύς αφήνεται να ξηρανθεί με φυσικό τρόπο. Οι τεχνικές απόθεσης μικρού κόστους, που είναι και οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες, έχουν σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, τόσο στο θαλάσσιο οικοσύστημα στην περίπτωση απόθεσης στη θάλασσα (η ακτίνα επηρεασμού από το σημείο απόθεσης φτάνει τα 20 km) [136,137], όσο και στα υπόγεια ύδατα στην περίπτωση απόθεσης στην ξηρά. Από την άλλη πλευρά, οι ασφαλείς τεχνικές απόθεσης, που περιλαμβάνουν αφυδάτωση και ξήρανση της

ερυθράς ιλύος και ακολούθως απόθεσης του αφυδατωμένου υλικού σε λίμνες τελμάτων, στις οποίες ο πυθμένας είναι επενδυμένος με πολυμερική μεμβράνη, είναι δαπανηρές και επιβαρύνουν τις βιομηχανίες αλουμινίου με ένα επιπλέον κόστος, της τάξης του 2% της τιμής της αλούμινας [132].

Την τελευταία δεκαετία γίνεται έντονη προσπάθεια για την εξεύρεση εφαρμογών, στις οποίες η ερυθρά ιλύς θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στον κατασκευαστικό τομέα και στη μεταλλουργία, έτσι ώστε να μειωθούν οι προς απόθεση μεγάλες ποσότητες ερυθράς ιλύος που παράγονται σε πολλές χώρες. Έχει διαπιστωθεί ότι η ερυθρά ιλύς μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την κατασκευή οικοδομικών υλικών (τσιμέντο, πλίνθοι και υαλοκεραμικά), πιγμέντων και καταλυτών, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που διαθέτει [138-141]. Έχει ερευνηθεί επίσης και η δυνατότητα μεταλλουργικής αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος με σκοπό την εξαγωγή διοξειδίου του τιτανίου, βαναδίου και σιδήρου [142-147].

Η μεταλλουργική κατεργασία της ερυθράς ιλύος με σκοπό την απευθείας εξαγωγή χυτοσιδήρου ή την παρασκευή ενός σιδηρούχου συμπυκνώματος πλούσιου σε μεταλλικό σίδηρο, παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια [144-147]. Οι Xenidis et al. (2009) μελέτησαν την αναγωγή ελληνικής ερυθράς ιλύος, που προέρχεται από την βιομηχανία «Αλουμίνιο της Ελλάδας», σε σωληνωτή κάμινο με χρήση λιγνίτη ως αναγωγικό μέσο, σε θερμοκρασίες από 500-900 °C [147]. Διαπίστωσαν ότι η αναγωγή στους 900 °C για 60 min έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη αναγωγή του αιματίτη προς μαγνητίτη και μεταλλικό σίδηρο. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας υγρό μαγνητικό διαχωρισμό πέτυχαν την παρασκευή ενός μαγνητικού κλάσματος με περιεκτικότητα έως 36% σε σίδηρο, το οποίο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως υλικό τροφοδοσίας στη βιομηχανία σπογγώδους σιδήρου ή χυτοσιδήρου.

Οι ίδιοι συγγραφείς (2011) εξέτασαν την αναγωγική τήξη ελληνικής ερυθράς ιλύος σε μια κάμινο τύπου Tamman (κάμινος ηλεκτρικού τόξου) χρησιμοποιώντας λιγνίτη ή εναλλακτικά κωκ ως αναγωγικό μέσο [144]. Το βέλτιστο προϊόν (95.8% Fe) παράχθηκε ύστερα από αναγωγική τήξη για 45 min στους 1560 °C και κατά βάρος αναλογία ερυθράς ιλύος/κωκ ίση με 11/1. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα ήταν 2.4% και σε θείο 0.5%.

7.2. Σκοπός κεφαλαίου

Η μέση ετήσια παραγόμενη ποσότητα ερυθράς ιλύος στο ελλαδικό χώρο την τελευταία δεκαετία είναι ίση με 0.7 Mt, καθιστώντας την το τρίτο κατά σειρά μάζας βιομηχανικό κατάλοιπο μετά τα παραπροϊόντα της καύσης του λιγνίτη και την σκωρία της ΛΑΡΚΟ [148]. Μέχρι πρόσφατα (τέλος 2011) η ερυθρά ιλύς αποτίθετο στο θαλάσσιο χώρο του Κορινθιακού κόλπου και συγκεκριμένα στον κόλπο των Αντικύρων μέσω ενός υπέργειου αγωγού μήκους 3160 m και ενός υποθαλάσσιου μήκους 2400 m. Πρόσφατα (2012), έχει ξεκινήσει η απόθεση του καταλοίπου στην ξηρά αφού έχει προηγουμένως αφυδατωθεί σε φιλτρόπρεσσες.

Το παρόν κεφάλαιο έχει ως σκοπό τη διερεύνηση της μεταλλουργικής κατεργασίας της ερυθράς ιλύος με τη χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας ως πηγής θέρμανσης – κάτι που για πρώτη φορά γίνεται στη διεθνή βιβλιογραφία.

Η διεργασία που επιλέχτηκε ήταν εκείνη της αναγωγικής φρύξης και στη συνέχεια του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού ώστε να παραχθεί ένα συμπύκνωμα πλούσιο σε ανηγμένο σίδηρο (μεταλλικό σίδηρο και οξειδία δισθενούς σιδήρου). Το συμπύκνωμα θα μπορούσε δυνητικά να χρησιμοποιηθεί ως υλικό τροφοδοσίας σε υψικάμινο παραγωγής χυτοσιδήρου.

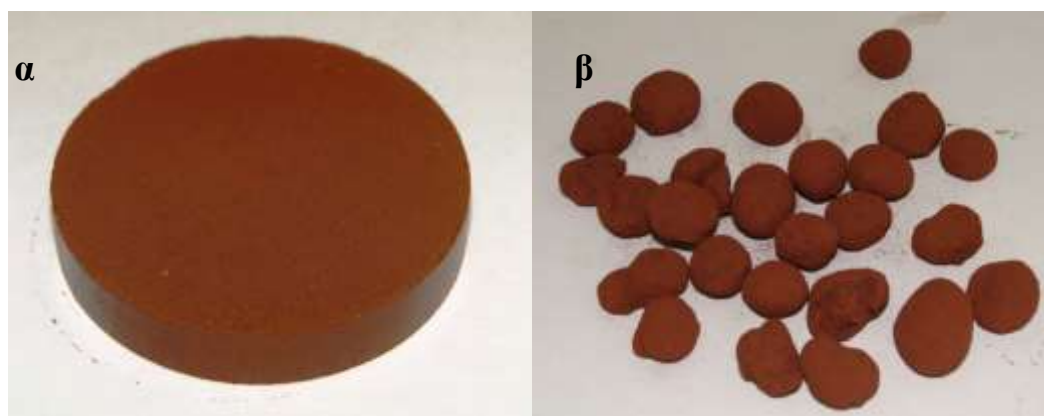
Η ιδέα της αναγωγικής τήξης με τη χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας για την απευθείας παρασκευή χυτοσιδήρου απορρίφθηκε, διότι όπως έχουν δείξει οι μελέτες της αναγωγικής τήξης με συμβατική θέρμανση: (α) το προϊόν που παράγεται έχει χαμηλή ποιότητα (έχει μεγάλη συγκέντρωση σε θείο και άλλες προσμίξεις), (β) η μέθοδος είναι ενεργοβόρα (απαιτείται παρατεταμένη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες), (γ) η ποσότητα της παραγόμενης σκωρίας είναι μεγάλη σε σχέση με τη μάζα της ερυθράς ιλύος [149].

Στο δεύτερο μέρος του κεφαλαίου γίνεται χαρακτηρισμός του μαγνητικού κλάσματος (σιδηρούχου συμπυκνώματος). Αρχικά, μετρώνται οι συγκεντρώσεις των περιεχόμενων στο μαγνητικό κλάσμα ραδιονουκλιδίων και συγκρίνονται με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στο μη μαγνητικό κλάσμα και την ερυθρά ιλύ. Τέλος, μετρώνται οι περιεκτικότητες του μαγνητικού κλάσματος σε θείο, νάτριο και άνθρακα, οι χαμηλές τιμές των οποίων αποτελούν απαραίτητη προϋπόθεση για την ομαλά λειτουργία της υψικαμίνου.

7.3. Προετοιμασία και χαρακτηρισμός των πρώτων υλών

Το δείγμα ερυθράς ιλύος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία προέρχεται από την βιομηχανία Αλουμίνιο της Ελλάδας. Ξηρή ερυθρά ιλύς μάζας 30 kg εστάλει στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π, από την οποία διαχωρίστηκε ποσότητα περίπου 5 kg με τη δειγματοληπτική μέθοδο του σταυρού.

Στην πλειονότητα των πειραματικών δοκιμών, η ερυθρά ιλύς χρησιμοποιήθηκε ως έχει. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το υλικό χρησιμοποιήθηκε με τη μορφή πεπιεσμένων κυλίνδρων μίγματος ερυθράς ιλύος/λιγνίτη (αναλογία κατά βάρος 1:0.3) διαμέτρου 4 cm, πάχους 1 cm και μάζας 20 g. Κύλινδροι δυο διαφορετικών πυκνοτήτων κατασκευάστηκαν με άσκηση πίεσης 10 και 20 MPa σε πρέσα χωρίς τη χρήση συνδετικού υλικού. Οι κύλινδροι του συμπιεσμένου μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη είχαν διάμετρο 4 cm και ύψος 1-1.5 cm [Σχήμα 7.1(α)].

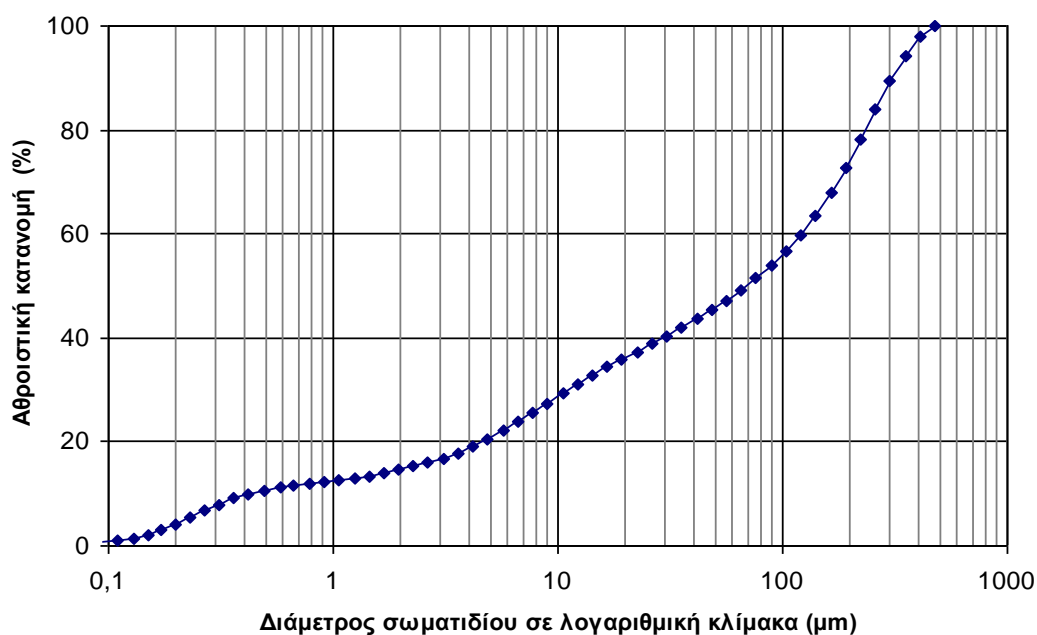


Σχήμα 7.1. (α) Πεπιεσμένος κύλινδρος μίγματος ερυθράς ιλύος– λιγνίτη και (β)σφαιρίδια (pellets) ερυθράς ιλύος.

Σε μια δεύτερη σειρά πειραμάτων, η ερυθρά ιλύς χρησιμοποιήθηκε υπό τη μορφή σφαιριδίων (pellets) [Σχήμα 7.1(β)]. Δείγματα σφαιριδίων, που παρασκευάστηκαν από το ίδιο δείγμα ερυθράς ιλύος, ήταν ήδη διαθέσιμα στο εργαστήριο από προηγούμενες εργαστηριακές μελέτες. Η διαδικασία που είχε ακολουθηθεί για την παρασκευή τους ήταν εκείνη της επίστρωσης (layering, snowballing), σύμφωνα με την οποία το αρχικό δείγμα ερυθράς ιλύος λειοτριβήθηκε σε κοκκομετρία $-0.8 \mu\text{m}$ τοποθετείται σε περιστρεφόμενο κάδο (μπετονιέρα οικοδομικού τύπου) χωρητικότητας 100 L, και αναδεύεται αργά με ταυτόχρονο ανά τακτά διαστήματα ψεκασμό με νερό [150]. Κατά τη διεργασία τα λεπτόκκοκα υγροποιημένα σωματίδια

ερυθράς ιλύος συγκολλούνται στην επιφάνεια μεγαλύτερων σωματιδίων αυξάνοντας τον όγκο τους και σχηματίζοντας σφαιρίδια [151]. Η λειτουργία του κάδου διακόπτεται μόλις τα σφαιρίδια αποκτήσουν διάμετρο $-9.5 +6.3$ mm. Το σφαιροποιημένο υλικό παραλαμβάνεται και ο κάδος ανατροφοδοτείται με νέα ποσότητα ερυθράς ιλύος.

Η κοκκομετρική κατανομή της ερυθράς ιλύος δίνεται στο Σχήμα 7.2. Διαπιστώνεται ότι πρόκειται για ένα πολύ λεπτομερές υλικό. Περίπου το 60% της μάζας του υλικού έχει μέγεθος κόκκων μικρότερο των 100 μm .



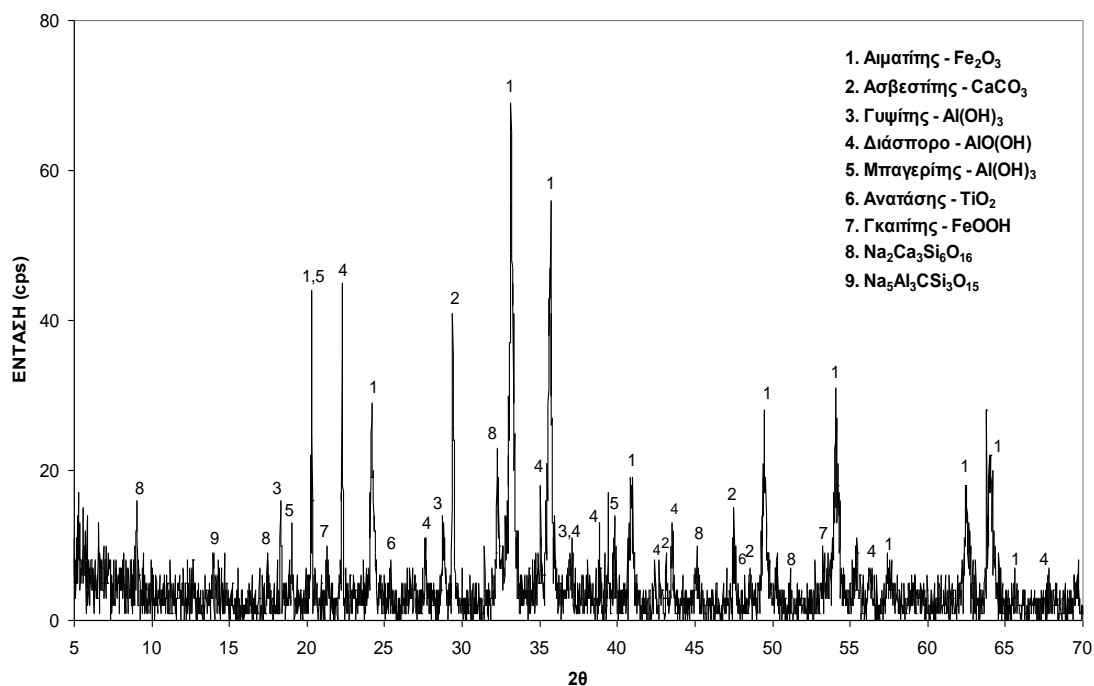
Σχήμα 7.2. Αθροιστική κοκκομετρική κατανομή της ερυθράς ιλύος.

Η χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με χρήση της τεχνικής XRF (Πίνακας 7.1) ακολουθώντας προηγουμένως την διαδικασία δειγματοληψίας όπως περιγράφηκε στις περιπτώσεις του χαλκούχου μεταλλεύματος και του λατερίτη. Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1. Χημική ανάλυση ερυθράς ιλύος.

Συστατικά	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	K ₂ O	L.O.I
(%) w/w	43.19	14.63	12.03	7.37	6.05	0.31	2.14	1.12	0.28	0.16	0.07	12.19

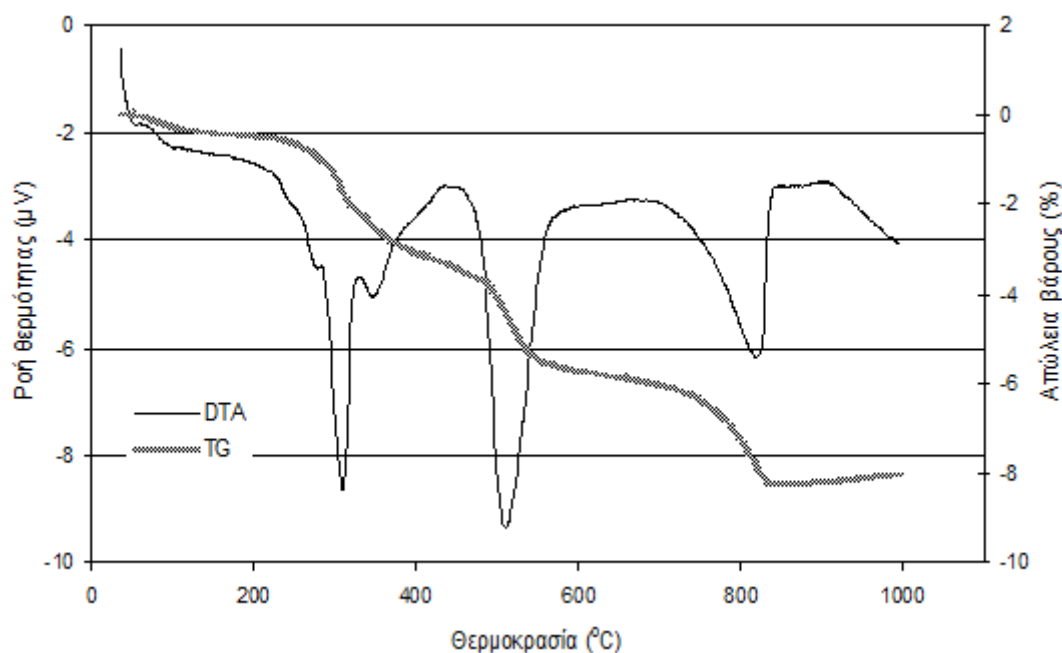
Η ορυκτολογική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Το ακτινοδιάγραμμα του δείγματος της ερυθράς ιλύος παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.3.



Σχήμα 7.3. Το ακτινοδιάγραμμα της ερυθράς ιλύος.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης δείχνουν ότι πρόκειται για ένα τυπικό δείγμα ερυθράς ιλύος με κυρίαρχες τις, ενδογενείς στο βωξίτη, φάσεις του αιματίτη, των υδροξειδίων του αλουμινίου και του οξειδίου του τιτανίου και των δευτερογενώς σχηματισθέντων φάσεων κατά τη διεργασία Bayer, νάτριο-αργιλοπυριτικών ορυκτών.

Τα διάγραμμα της διαφορικής θερμικής (DTA) και της βαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) της ερυθράς ιλύος παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.4.



Σχήμα 7.4. Διάγραμμα διαφορικής θερμικής (DTA) και βαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) της ερυθράς ιλύος.

Η οξεία ενδόθερμη καμπύλη στους 312 °C στο DTA διάγραμμα οφείλεται στην απο-υδροξυλίωση του γυψίτη που μετατρέπεται σε Al_2O_3 , ενώ η ασθενής ενδόθερμη καμπύλη στους 353 °C οφείλεται αντίστοιχα στην απο-υδροξυλίωση του μπαγιερίτη. Η τρίτη κατά σειρά ενδόθερμη καμπύλη στους 514 °C σχετίζεται με την αποσύνθεση του διάσπορου. Τέλος, η ενδόθερμη καμπύλη στους 825 °C αποδίδεται στη θερμική διάσπαση του ασβεστίτη.

7.4. Θερμοδυναμική μελέτη συστήματος ερυθράς ιλύος – άνθρακα

Για τις ανάγκες της θερμοδυναμικής ανάλυσης και την κατάλληλη εισαγωγή των δεδομένων στο πρόγραμμα HSC, η ερυθράς ιλύος θεωρήθηκε ότι αποτελείται από 9 συστατικά: Fe_2O_3 , FeOOH , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 , CaCO_3 και νερό υπό τη μορφή υγρασίας, οι περιεκτικότητες των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2 και καθορίστηκαν με βάση τα δεδομένα DTA, καθώς και τα δεδομένα της χημικής και της ορυκτολογικής ανάλυσης. Να σημειωθεί ότι οι ενώσεις $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ και $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{15}$ αντικαταστάθηκαν από τις απλούστερες φάσεις $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ και $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ αντίστοιχα, καθώς η ύπαρξη του νατρίου προκαλούσε πολυπλοκότητα στο θερμοδυναμικό σύστημα λόγω της πληθώρας ενώσεων του νατρίου. Σε όλους τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς η

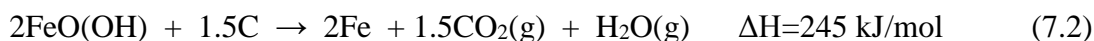
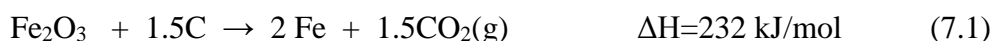
ποσότητα εισαγωγής της ερυθράς ιλύος, κατανεμημένης στα παραπάνω 9 συστατικά, ήταν ίση με 10 kmoles.

Ο σκοπός της θερμοδυναμικής ανάλυσης του συστήματος ερυθράς ιλύος – στερεού άνθρακα, όπως και στη περίπτωση λατερίτη – άνθρακα, είναι η μελέτη των σιδηρούχων φάσεων που σχηματίζονται κατά την αναγωγή του Fe_2O_3 σε ένα περιβάλλον όπου υπάρχουν και αργιλοπυριτικές φάσεις αλλά και φάσεις τιτανίου και ασβεστίου. Έτσι, πρωταρχική σημασία έχει η αναζήτηση φάσεων Fe-O αλλά και τυχόν φάσεων Fe-O-Al-Ti-Si-Ca.

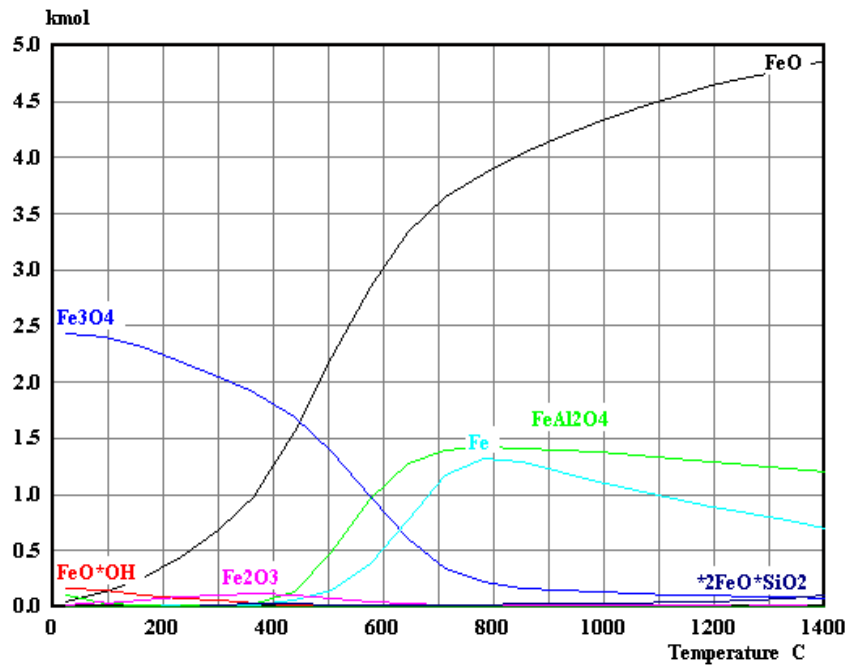
Πίνακας 7.2. Χημική σύσταση της ερυθράς ιλύος αναγόμενη στα βασικά της συστατικά.

Συστατικά	Fe_2O_3	FeOOH	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{AlO}(\text{OH})$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	TiO_2	CaCO_3	H_2O
kmoles	3.5	0.7	1.3	1.3	0.6	0.5	0.6	1.0	0.5

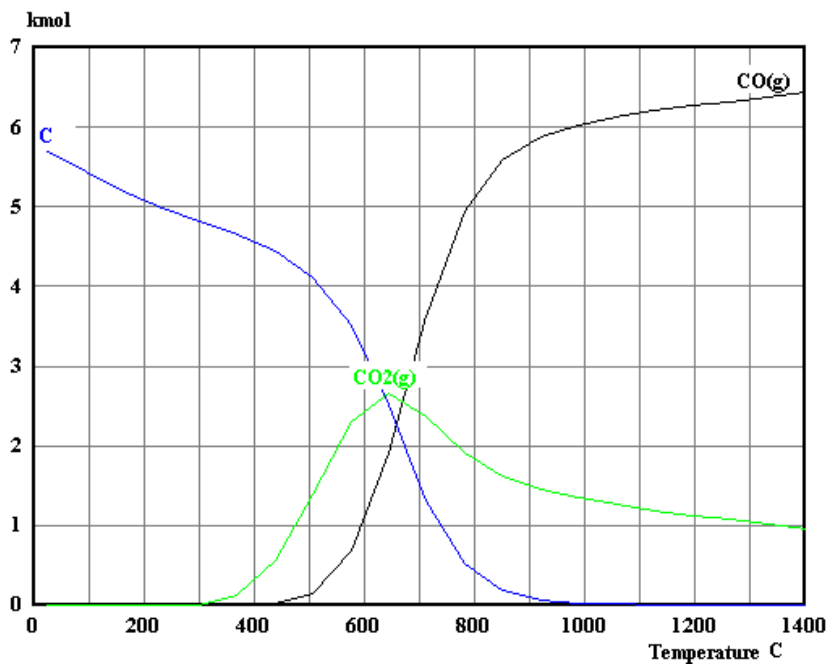
Στα Σχήματα 7.5 – 7.7 παρουσιάζεται η εξέλιξη των φάσεων των σιδηρούχων ενώσεων, των ενώσεων του άνθρακα και των μη σιδηρούχων ενώσεων, αντίστοιχα, συναρτήσει της θερμοκρασίας όταν η προστιθέμενη ποσότητα του στερεού άνθρακα είναι ίση με τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη (5.775 kmoles) για την πλήρη αναγωγή των περιεχόμενων στην ερυθρά ιλύ αιματίτη και γκαιτίτη προς μεταλλικό σίδηρο σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



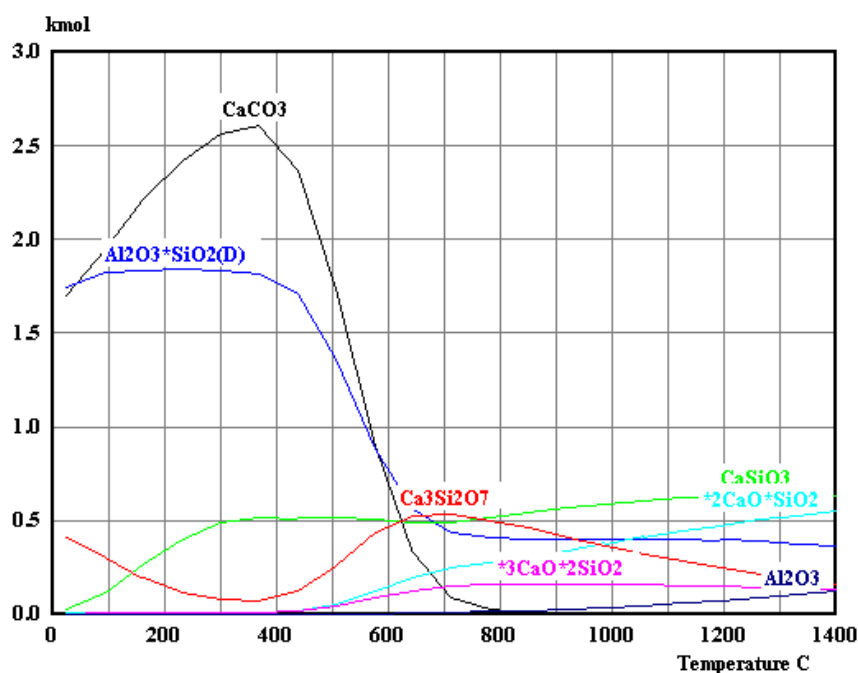
Σημειώνεται, όπως και κατά τη μελέτη του συστήματος λατερίτη-άνθρακα, ότι η αντίδραση (7.1) έχει το χαρακτήρα αντίδρασης αναφοράς. Η πλήρης αναγωγή του αιματίτη με CO προϊόν απαιτεί διπλάσια ποσότητα στερεού άνθρακα.



Σχήμα 7.5. Φάσεις ισορροπίας ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της θερμοκρασίας (10 kmoles E.I, 5.775 kmoles C).



Σχήμα 7.6. Φάσεις ισορροπίας άνθρακα, CO₂ και CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (10 kmoles E.I, 5.775 kmoles C).

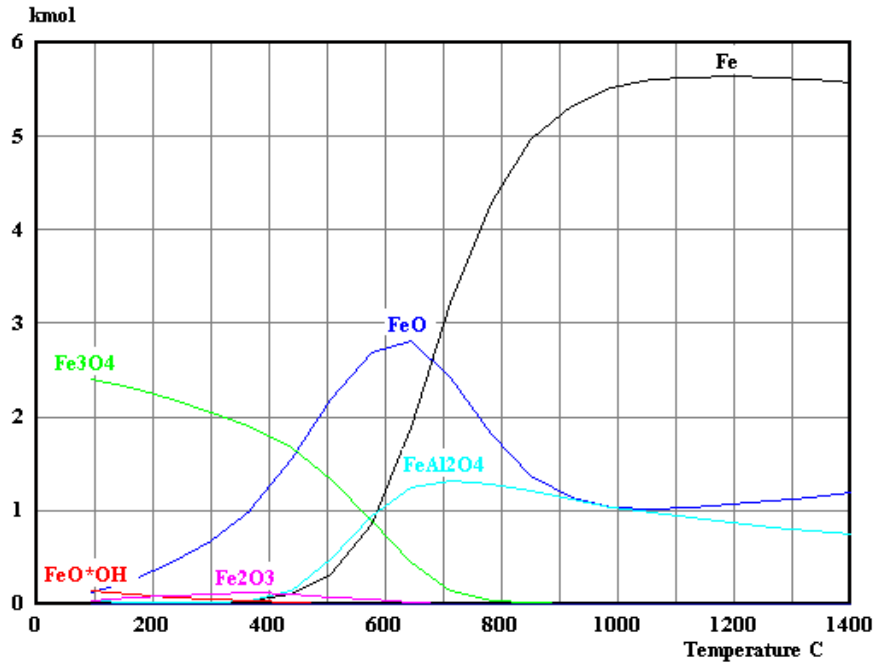


Σχήμα 7.7. Φάσεις ισορροπίας μη σιδηρούχων ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας (10 kmol E.I, 5.775 kmol C).

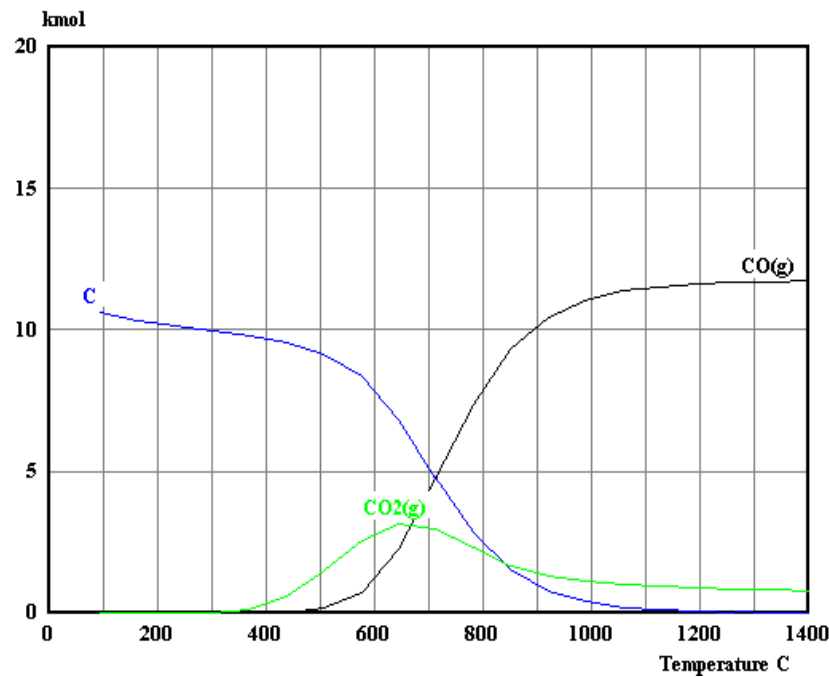
Το διάγραμμα ισορροπίας των ενώσεων του σιδήρου (Σχήμα 7.5) δείχνει ότι από θερμοδυναμικής σκοπιάς ήδη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσία άνθρακα ευνοείται η από-υδροξυλίωση του γκαϊτίτη σε αιματίτη και η αναγωγή ενός μέρους του αιματίτη σε μαγνητίτη. Η υπόλοιπη ποσότητα του αιματίτη σταδιακά ανάγεται προς FeO (οξειδία τύπου Fe_xO). Ο μεταλλικός σίδηρος σχηματίζεται μετά τους 450 °C, θερμοκρασία κατά την οποία αρχίζει να παράγεται CO μέσω της αντίδρασης Boudouard (Σχήμα 7.6). Αξιοσημείωτη είναι η παραγωγή της ένωσης $FeAl_2O_4$, ενώ σε πολύ μικρή ποσότητα μετά τους 800 °C σχηματίζεται η ένωση $2FeO \cdot SiO_2$. Άλλες Fe-Si-O και Fe-Ca-O ενώσεις δεν βρέθηκαν ενώ ενώσεις Fe-Ti-O σχηματίστηκαν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, μικρότερες από 0.1 kmol. Η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου σε μεταλλικό σίδηρο δεν έχει προχωρήσει σημαντικά ακόμα και στη θερμοκρασία των 1400 °C. Η συγκέντρωση του μεταλλικού σιδήρου δείχνει να μειώνεται μετά τους 800 °C πιθανώς ως αποτέλεσμα της δημιουργίας πολλών διαφορετικών μικτών φάσεων του σιδήρου με άλλα στοιχεία σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις το καθένα. Όσον αφορά τις μη σιδηρούχες φάσεις (Σχήμα 7.8), αξίζει να αναφερθεί η ολοκλήρωση της θερμικής διάσπασης του $CaCO_3$ μέχρι τους 800 °C και η αντίδραση του παραγόμενου CaO με οξειδία του πυριτίου σχηματίζοντας τις ενώσεις $Ca_3Si_2O_7$ και $3CaO \cdot 2SiO_2$. Η εισαγόμενη στο σύστημα ένωση $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ διασπάται μετά τους 400 °C, ενώ η επίσης εισαγόμενη ένωση $2CaO \cdot SiO_2$ φαίνεται να

μην είναι θερμοδυναμικά σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες όμως επανεμφανίζεται μετά τους 400 °C. Μικρή ποσότητα Al_2O_3 δείχνει να σχηματίζεται μετά τους 900 °C.

Στα Σχήματα 7.8 και 7.9 παρουσιάζονται οι φάσεις ισορροπίας των σιδηρούχων ενώσεων και των ενώσεων του άνθρακα αντίστοιχα, όταν η προστιθέμενη ποσότητα του στερεού άνθρακα είναι διπλάσια της στοιχειομετρικής και ίση με 11.55 kmoles.



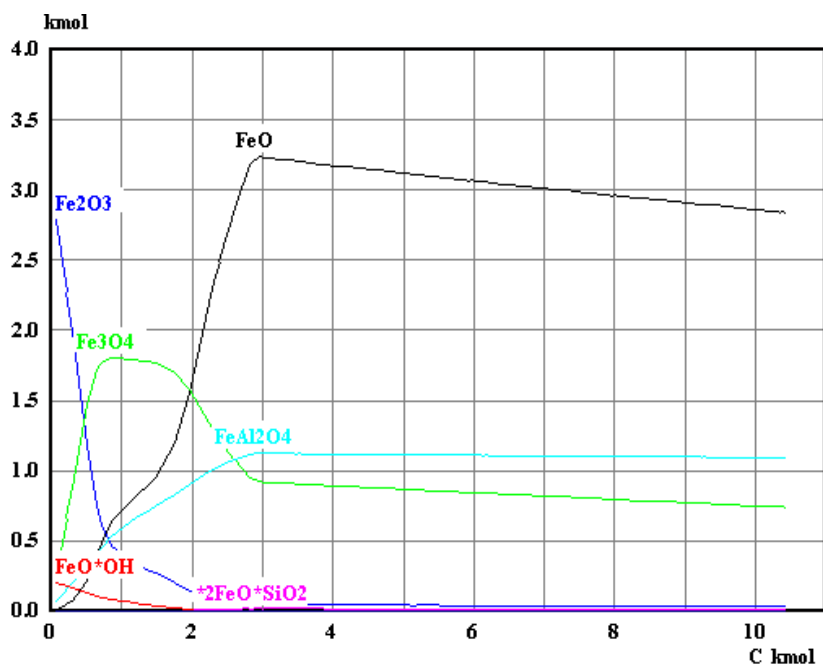
Σχήμα 7.8. Φάσεις ισορροπίας ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της θερμοκρασίας (10 kmoles E.I, 11.55 kmoles C).



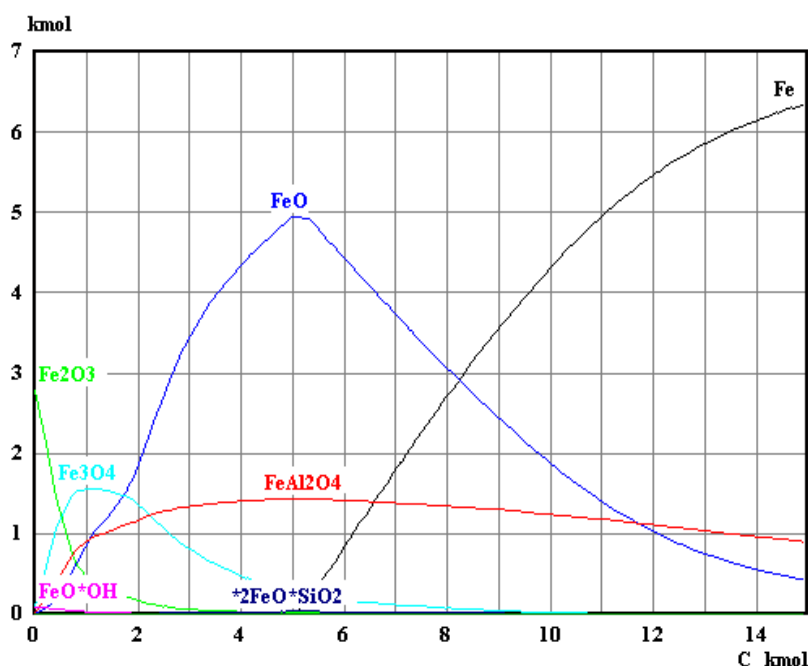
Σχήμα 7.9. Φάσεις ισορροπίας ενώσεων του άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας (10 kmoles E.I, 11.55 kmoles C).

Το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων των ενώσεων του σιδήρου σε συνθήκες 100% περίσσειας άνθρακα (Σχήμα 7.8) δείχνει την αισθητή αύξηση της μετατροπής των οξειδίων του σιδήρου προς μεταλλικό σίδηρο. Η ποσότητα του μεταλλικού σιδήρου στους 1100 °C είναι ίση με 5.6 kmoles που αντιστοιχεί σε περίπου 75% μετατροπή του αιματίτη και γκαιτίτη σε μεταλλικό σίδηρο. Η εναπομείνασα ποσότητα σιδήρου είναι υπό τη μορφή του FeO και του FeAl₂O₄. Επίσης, ο διπλασιασμός της παρεχόμενης ποσότητας του στερεού άνθρακα προκαλεί το διπλασιασμό της ποσότητας του μονοξειδίου του άνθρακα μέσω της αναγωγής του CO₂ (Σχήματα 7.6 και 7.9).

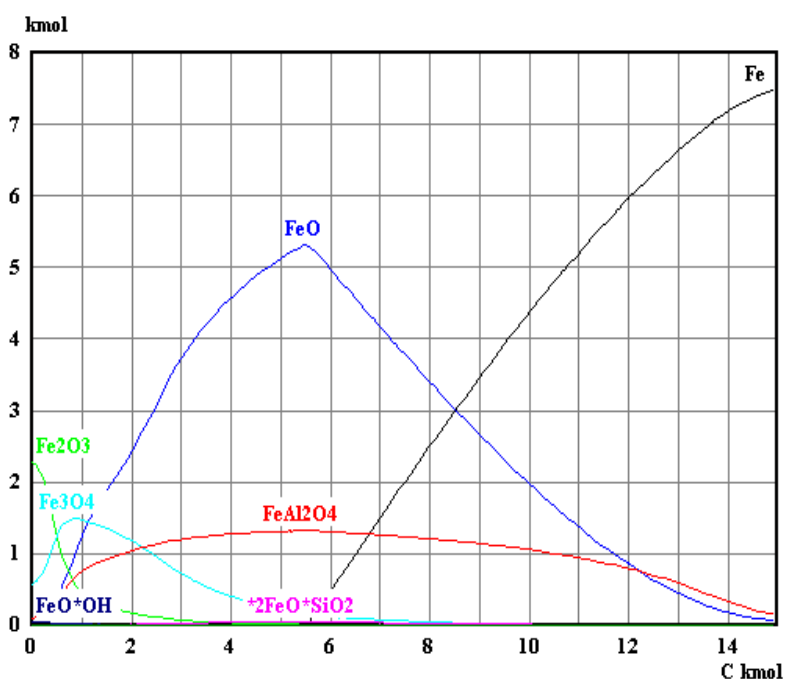
Στα Σχήματα 7.10-7.12 που ακολουθούν παρουσιάζεται η εξέλιξη των ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της ποσότητας του στερεού άνθρακα στις θερμοκρασίες των 600, 900 και 1200 °C, αντίστοιχα.



Σχήμα 7.10. Φάσεις ισορροπίας ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στους 600 °C (10 kmoles E.I).



Σχήμα 7.11. Φάσεις ισορροπίας ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στους 900 °C (10 kmoles E.I).

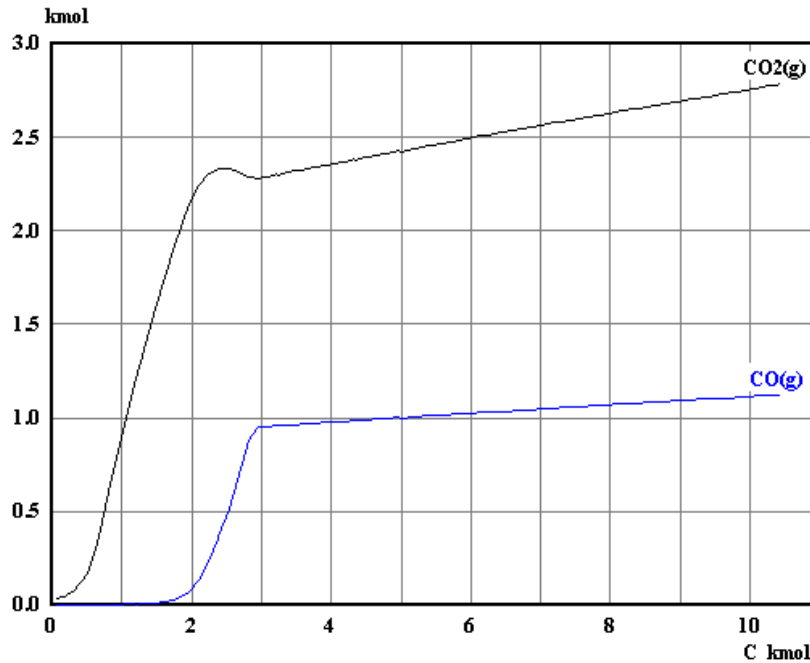


Σχήμα 7.12. Φάσεις ισορροπίας ενώσεων του σιδήρου συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στους 1200 °C (10 kmoles E.I).

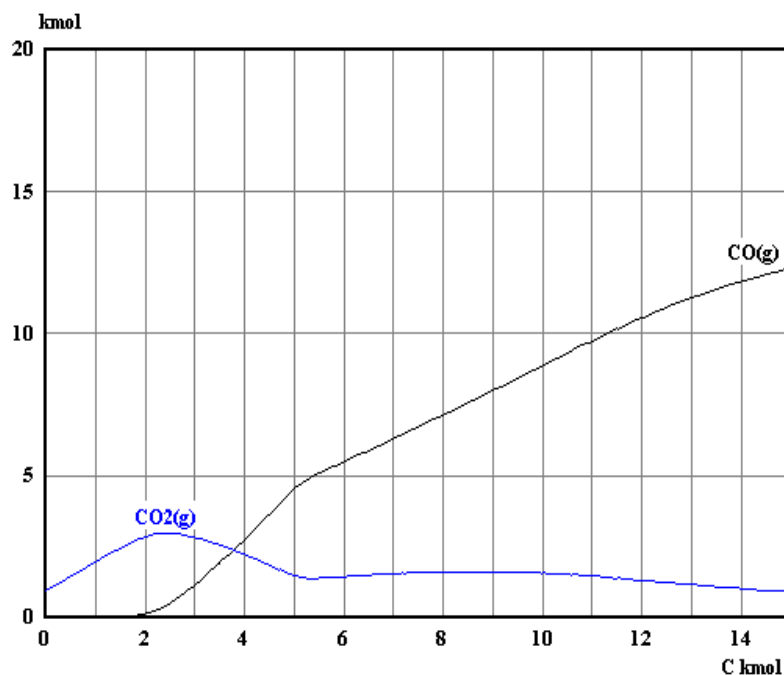
Η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 600 °C στους 900 °C και κατόπιν στους 1200 °C έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μετατροπής των οξειδίων του σιδήρου προς μεταλλικό σίδηρο για την ίδια παρεχόμενη ποσότητα άνθρακα. Πλήρης μετατροπή σε μεταλλικό σίδηρο (7.5 kmoles) επιτυγχάνεται στη θερμοκρασία των 1200 °C, όταν η ποσότητα του άνθρακα είναι 15 kmoles – δηλαδή όταν ο άνθρακας

βρίσκεται σε περίσσεια 150%. Η αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος έχει επίσης ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας του σιδήρου που συγκρατείται στην φάση FeAl_2O_4 .

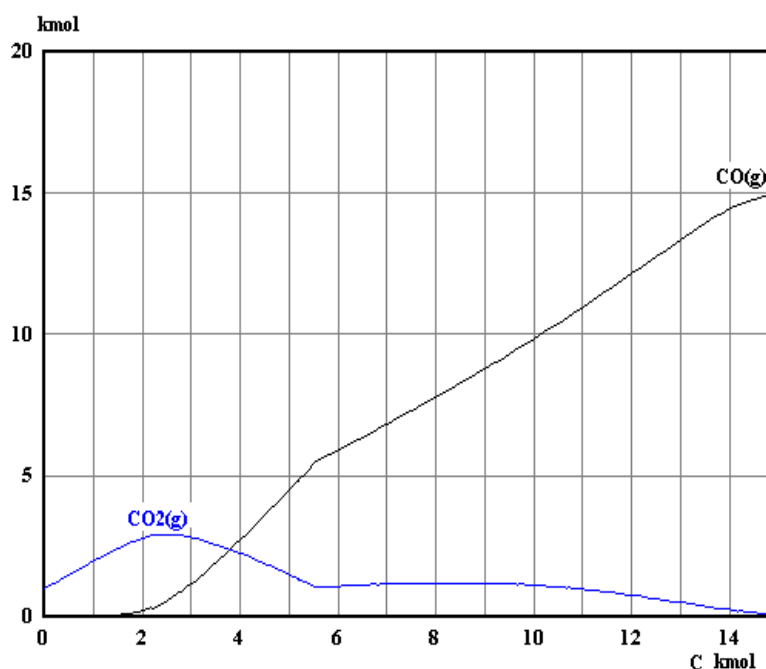
Τέλος, στα Σχήματα 7.13 – 7.15 παρουσιάζονται οι φάσεις ισορροπίας των αερίων CO_2 και CO συναρτήσει της ποσότητας του στερεού άνθρακα στις ίδιες θερμοκρασίες (600, 900 και 1200 °C).



Σχήμα 7.13. Φάσεις ισορροπίας CO_2 και CO συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στους 600 °C (10 kmoles E.I).



Σχήμα 7.14. Φάσεις ισορροπίας CO_2 και CO συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στους 900 ° (10 kmoles E.I).

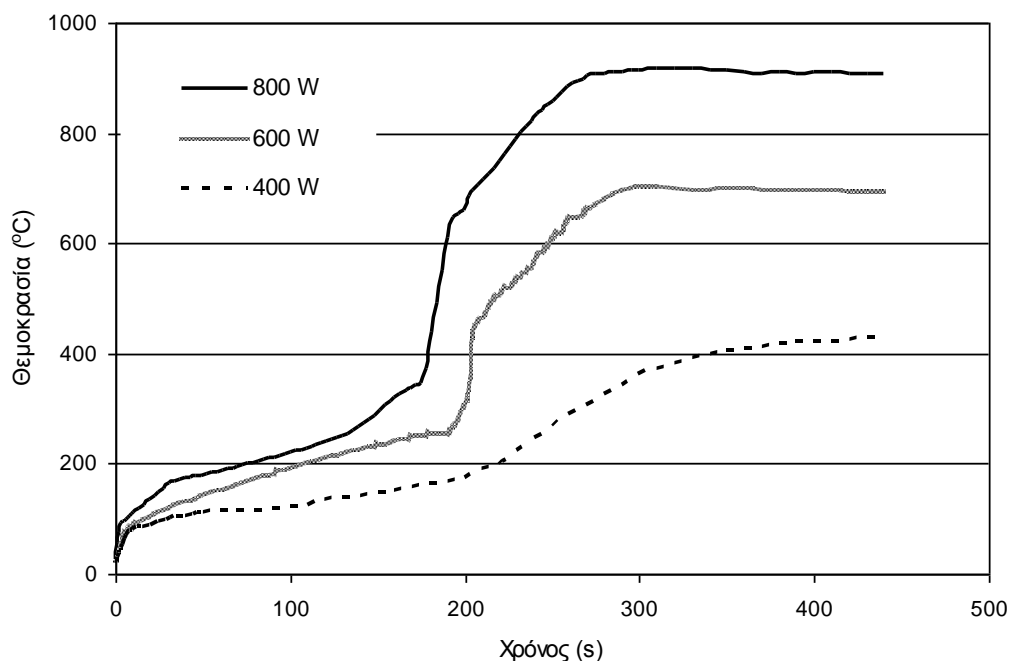


Σχήμα 7.15. Φάσεις ισορροπίας CO_2 και CO συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα στους $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (10 kmoles E.I).

Η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 600 στους 900 $^\circ\text{C}$ προκαλεί την εντυπωσιακή αύξηση του CO για τις ίδιες ποσότητες στερεού άνθρακα και αντιστρόφως, τη μείωση του CO_2 λόγω της αναγωγής του από τον άνθρακα. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 1200 $^\circ\text{C}$ προκαλεί μικρή επιπρόσθετη αύξηση της ποσότητας του CO .

7.5. Θερμική συμπεριφορά του μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη

Στο Σχήμα 7.16 παρουσιάζεται ο ρυθμός θέρμανσης δείγματος ερυθράς ιλύος μάζας 22 g στα επίπεδα ισχύος: 400, 600 και 800 W. Η μέτρηση της θερμοκρασίας, με χρήση οπτικού πυρομέτρου, γίνεται στην άνω εξωτερική επιφάνεια του δείγματος που βρίσκεται τοποθετημένο στον κυλινδρικό (διάμετρος 40 mm) δειγματοφορέα από Al_2O_3 . Η φαινόμενη πυκνότητα του δείγματος ήταν 2.18 g/cm^3 .

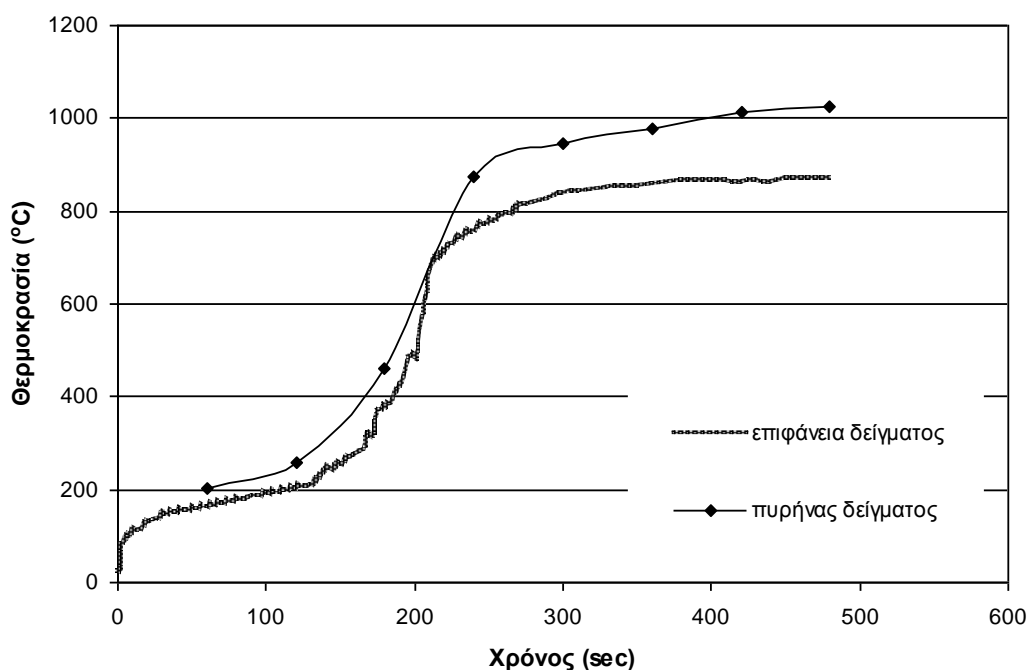


Σχήμα 7.16. Ρυθμός θέρμανσης (θερμοκρασία στην εξωτερική επιφάνεια) δείγματος ερυθράς ιλύος μάζας 22 g στα 400, 600 και 800 W μικροκυματικής ακτινοβολίας.

Τα διαγράμματα θερμοκρασίας-χρόνου της ερυθράς ιλύος δείχνουν τη καταρχήν την επιδεκτικότητα του υλικού στη μικροκυματική θέρμανση. Η αποδιδόμενη στη μικροκυματική κοιλότητα ισχύς επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό θέρμανσης και κυρίως τη μέγιστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται. Η μέγιστη θερμοκρασία της ερυθράς ιλύος που επιτεύχθηκε ήταν 912 °C ύστερα από 270 s στα 800 W. Και στις τρεις καμπύλες T/t διακρίνονται τρεις περιοχές με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Στο διάγραμμα θερμοκρασίας χρόνου στα 800 W παραδείγματος χάρη διακρίνονται οι περιοχές: (α) από την έναρξη της θέρμανσης έως τα 175 s όπου ο μέσος ρυθμός θέρμανσης είναι 1.89 °C/s, (β) από τα 175 έως τα 270 s όπου ο μέσος ρυθμός θέρμανσης είναι περίπου 6 °C/s και (γ) μετά τα 270 s οπότε και η θερμοκρασία σταθεροποιείται λίγο πάνω από τους 900°C.

Στο Σχήμα 7.17 παρουσιάζεται ο ρυθμός θέρμανσης ενός μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη συνολικής μάζας 22 g και σε ισχύ μικροκυματικής ακτινοβολίας 800 W. Η κατά βάρος αναλογία λιγνίτη/ερυθράς ιλύος στο μίγμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.3 ενώ η πυκνότητα του δείγματος ήταν 1.8 g/cm³. Η θερμοκρασία στην εξωτερική επιφάνεια του δείγματος μετρούνταν συνεχώς με οπτικό πυρόμετρο, ενώ η θερμοκρασία στο κέντρο (πυρήνα) του δείγματος μετρούνταν κατά διαστήματα (μια

μέτρηση κάθε 60 s) με ένα θερμοστοιχείο Κ τύπου, σύμφωνα με τη διαδικασία λήψης των μετρήσεων που έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 4.



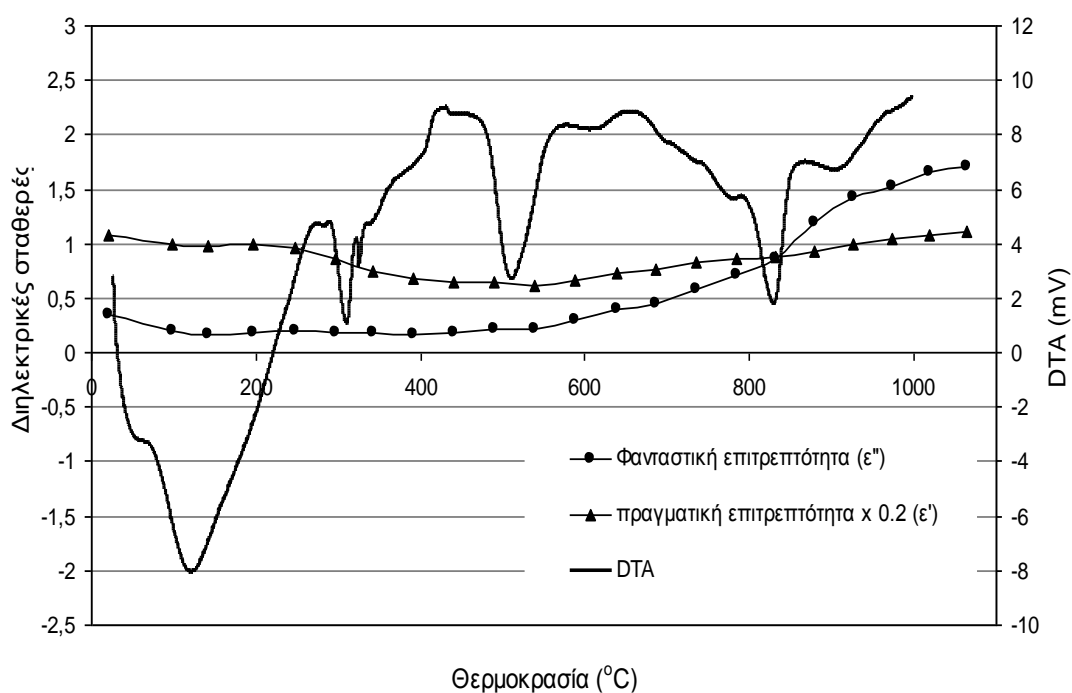
Σχήμα 7.17. Ρυθμός θέρμανσης (θερμοκρασία στην εξωτερική επιφάνεια και στο κέντρο) μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη μάζας 22 g σε ισχύ 800 W.

Ο ρυθμός θέρμανσης του μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη παρουσιάζει σημαντική ομοιότητα με τον αντίστοιχο ρυθμό θέρμανσης της ερυθράς ιλύος. Στο χρονικό διάστημα μεταξύ 120 και 240 s παρατηρείται μια απότομη αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του δείγματος από τους 200 στους 800 °C. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του δείγματος είναι σταθερά υψηλότερη σε σχέση με τη θερμοκρασία της εξωτερικής του επιφάνειας σε όλο διάστημα της θέρμανσης. Η θερμοκρασιακή διαφορά οφείλεται στις θερμικές απώλειες που συμβαίνουν στη διεπιφάνεια μεταξύ του δείγματος και του δειγματοφορέα, κυρίως λόγω του μηχανισμού της συναγωγής και στη διεπιφάνεια μεταξύ του δείγματος και του αέρα, λόγω συναγωγής και ακτινοβολίας. Εξάλλου, όπως θα δειχτεί παρακάτω, κατά τη μέτρηση των διηλεκτρικών σταθερών, το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας στο δείγμα είναι μεγαλύτερο από 20 mm (ακτίνα κυλινδρικού δειγματοφορέα) έως τους 1000 °C, με αποτέλεσμα η θέρμανση στο εσωτερικό του δείγματος με τα μικροκύματα να είναι αποτελεσματική.

7.6. Θερμοβαρτομετρική ανάλυση του μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη σε συσχέτισμό με τη μέτρηση των διηλεκτρικών σταθερών

Στο Σχήμα 7.18 παρουσιάζεται η καμπύλη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη συγκριτικά με τις διηλεκτρικές ιδιότητες (ε' και ε'') στη συχνότητα των 2.45 GHz και στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 25 και 1100 °C.

Ο λόγος μαζών λιγνίτη/ερυθράς ιλύος ήταν ίσος με 0.3 και αντιστοιχεί στη διπλάσια της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ποσότητας άνθρακα για την πλήρη αναγωγή του αιματίτη της ερυθράς ιλύος προς μεταλλικό σίδηρο σύμφωνα με την αντίδραση αναφοράς (7.1) – θεωρήθηκε ότι το σύνολο της ποσότητας του σιδήρου στο αρχικό δείγμα είναι υπό τη μορφή αιματίτη.

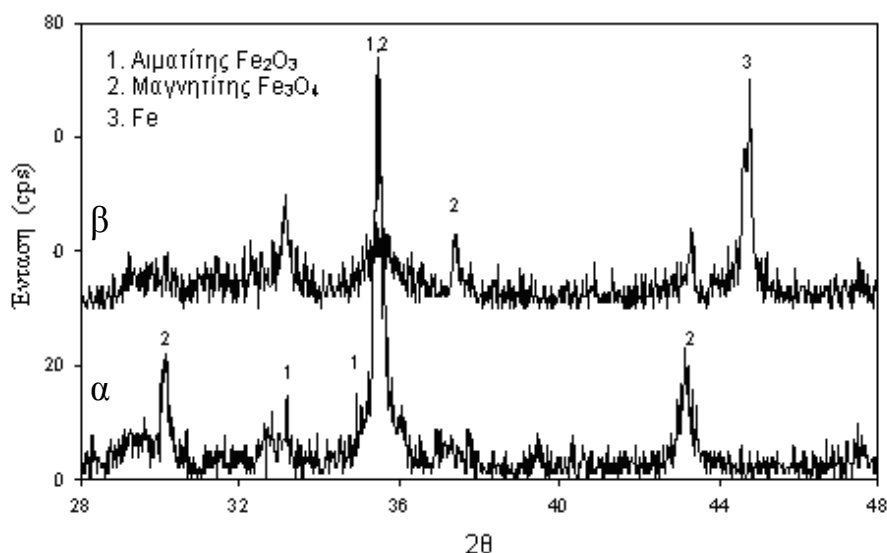


Σχήμα 7.18. Η εξέλιξη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη στη συχνότητα των 2.45 GHz σε σύγκριση με τα DTA δεδομένα στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 25 και 1100 °C.

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες του μίγματος μετρήθηκαν με τη χρήση της τεχνικής της διαταραχής κοιλότητας με συμβατική θέρμανση του δείγματος. Οι συνθήκες που επιλέχτηκαν ήταν ροή ατμοσφαιρικού αέρα με πίεση 10 sccm και ρυθμός θέρμανσης 10 °C/min, ενώ το δείγμα ήταν υπό τη μορφή ελαφρώς πεπιεσμένου κυλίνδρου πυκνότητας 1.75 g/cm³ και διαστάσεων h = 13.93 mm, d = 3.64 mm. Η ανάλυση DTA πραγματοποιήθηκε στις ίδιες συνθήκες περιβάλλοντος και ρυθμού θέρμανσης.

Η καμπύλη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης παρουσιάζει πέντε βασικές ενδόθερμες μεταβολές στους 128, 313, 327, 518 και 814 °C (Σχήμα 7.16). Η πρώτη ενδόθερμη κορυφή στους 128°C οφείλεται στην απομάκρυνση του μηχανικά απορροφημένου νερού. Οι ενδόθερμες κορυφές στους 313 και 327 °C οφείλονται στις αντιδράσεις απο-υδροξυλίωσης του γυψίτη και του μαγαριτίτη αντίστοιχα, και τη μετατροπή τους σε αλούμινα (Al_2O_3). Η ενδόθερμη μεταβολή μεταξύ των 478 και 580 °C κατά ένα βαθμό οφείλεται στη θερμική διάσπαση του μη αντιδράσαντος διάσπορου, που υπήρχε αρχικά στο βωξίτη.

Δείγμα ερυθράς ιλύος-λιγνίτη θερμάνθηκε στις ίδιες συνθήκες (ρυθμός θέρμανσης 10 °C/min) με εκείνες της DTA ανάλυσης έως τη θερμοκρασία των 610 °C, δηλαδή σε θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από εκείνη στην οποία ολοκληρώνεται η ενδόθερμη μεταβολή στην περιοχή των 478-580 °C και κατόπιν ελήφθη το ακτινοδιάγραμμά του συγκεκριμένου προϊόντος (Σχήμα 7.19α). Ο χαρακτηρισμός του ακτινοδιαγράμματος έδειξε ότι έχει σχηματιστεί η φάση του μαγνητίτη. Σύμφωνα με αυτό το δεδομένο, η ενδόθερμη μεταβολή μεταξύ 478 και 580 °C αποδίδεται στην αλληλοεπικάλυψη της κορυφής που αντιστοιχεί στη θερμική διάσπαση του διάσπορου και στην κορυφή που αντιστοιχεί στην αναγωγή του αιματίτη προς μαγνητίτη. Μια μικρή ενδόθερμη κορυφή που εμφανίζεται στους 788 °C σχετίζεται πιθανότατα με τη διάσπαση των αργιλοπυριτικών φάσεων που περιέχονται στην ερυθρά ιλύ σε μικρή συγκέντρωση. Τέλος, η έντονη ενδόθερμη κορυφή στους 814 °C αποδίδεται στην αναγωγή του μαγνητίτη προς μεταλλικό σίδηρο, παρατήρηση που και αυτή επιβεβαιώνεται από το ακτινοδιάγραμμα αντίστοιχου μίγματος που θερμάνθηκε έως τους 880 °C, θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην ολοκλήρωση της τελευταίας ενδόθερμης κορυφής του διαγράμματος DTA. Η φάση του βουσίτη (FeO) στο συγκεκριμένο δείγμα δεν ανιχνεύτηκε (Σχήμα 7.19β).



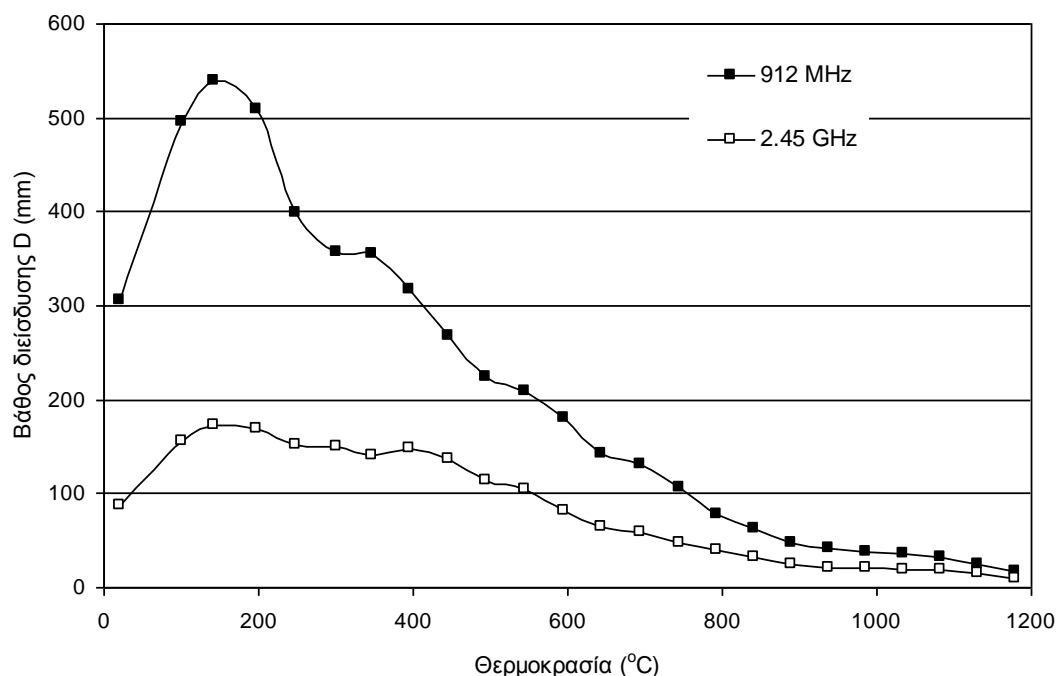
Σχήμα 7.19. Ακτινοδιαγράμματα μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη ύστερα από συμβατική θέρμανση στους (α) 610 και (β) 880 °C.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα DTA με τις μετρηθείσες διηλεκτρικές επιτρεπτότητες της ερυθράς ιλύος στις αντίστοιχες θερμοκρασίες, παρατηρείται καταρχάς, ότι η πραγματική επιτρεπτότητα δε μεταβάλλεται σημαντικά (ελάχιστη τιμή 3.07, μέγιστη τιμή 5.5) σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε και δε φαίνεται να επηρεάζεται από κάποια ενδόθερμη μεταβολή. Αντίθετα, η φανταστική επιτρεπτότητα εμφανίζει αξιοσημείωτες μεταβολές κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Η μικρή μείωση της ϵ'' μετά τους 100 °C μπορεί να αποδοθεί στην αποβολή του νερού από το δείγμα. Σημειώνεται ότι το νερό διαθέτει εξαιρετικά υψηλή φανταστική επιτρεπτότητα που κυμαίνεται μεταξύ 80 και 50 στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους 100°C, αντίστοιχα στη συχνότητα των 2.45 GHz. Η προοδευτική αύξηση της ϵ'' μετά τους 570 °C πιθανότατα σχετίζεται, όπως και στην περίπτωση της φανταστικής επιτρεπτότητας του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, στο σχηματισμό του μαγνητίτη στη θερμοκρασία Curie (585 °C) οπότε, όπως έχει προαναφερθεί [126,127], η φανταστική επιτρεπτότητα του ορυκτού εμφανίζει έντονη αύξηση, από 5 στους 300 °C σε 35 στους 585 °C. Τέλος, η αύξηση της ϵ'' μετά τους 840 °C αποδίδεται στο σχηματισμό της φάσης του μεταλλικού σιδήρου.

Ας σημειωθεί ότι τα δεδομένα της ανάλυσης DTA, καθώς και της μέτρησης των διηλεκτρικών ιδιοτήτων, δεν εξηγούν την απότομη αύξηση του ρυθμού θέρμανσης του μίγματος μετά τα 120 s – δηλαδή μετά τη θερμοκρασία των 250 °C (Σχήμα 7.17). Οι κοντινοί σε αυτή τη θερμοκρασία μετασχηματισμοί, στους 313 και 327 °C,

συσχετίζονται με απο-υδροξυλίωση του γυψίτη και του μπαγιερίτη σχηματίζοντας Al_2O_3 . Ωστόσο, ως γνωστό, η αλούμινα διαθέτει εξαιρετικά μικρή φανταστική επιτρεπτότητα.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι, όπως και στη περίπτωση του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη, η εξέλιξη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως καταγράφεται στο Σχήμα 7.18, δε συμπίπτει απόλυτα με την πραγματική εξέλιξη των ιδιοτήτων κατά τη διάρκεια της μικροκυματικής θέρμανσης. Αυτό συμβαίνει διότι ο ρυθμός της μικροκυματικής θέρμανσης είναι εξαιρετικά πιο γρήγορος (έως δεκάδες $^{\circ}C/s$) σε σύγκριση με το ρυθμό θέρμανσης του δείγματος στη μικροκυματική κοιλότητα και στο όργανο TG ($10^{\circ}C/min$). Επιπροσθέτως, κατά τη μικροκυματική θέρμανση, ο πυρήνας του δείγματος θερμαίνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $1000^{\circ}C$, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται φάσεις οι οποίες δεν εμφανίζονται στο θερμοκρασιακό εύρος μέτρησης των διηλεκτρικών σταθερών. Παρά ταύτα, η μέτρηση των διηλεκτρικών σταθερών που προηγήθηκε αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο που δείχνει την αύξηση της ϵ'' λόγω των μετασχηματισμών αιματίτη-μαγνητίτη και μαγνητίτη-μεταλλικού σιδήρου και, κατά συνέπεια, την αύξηση του βαθμού μετατροπής της μικροκυματικής ισχύος σε θερμότητα.

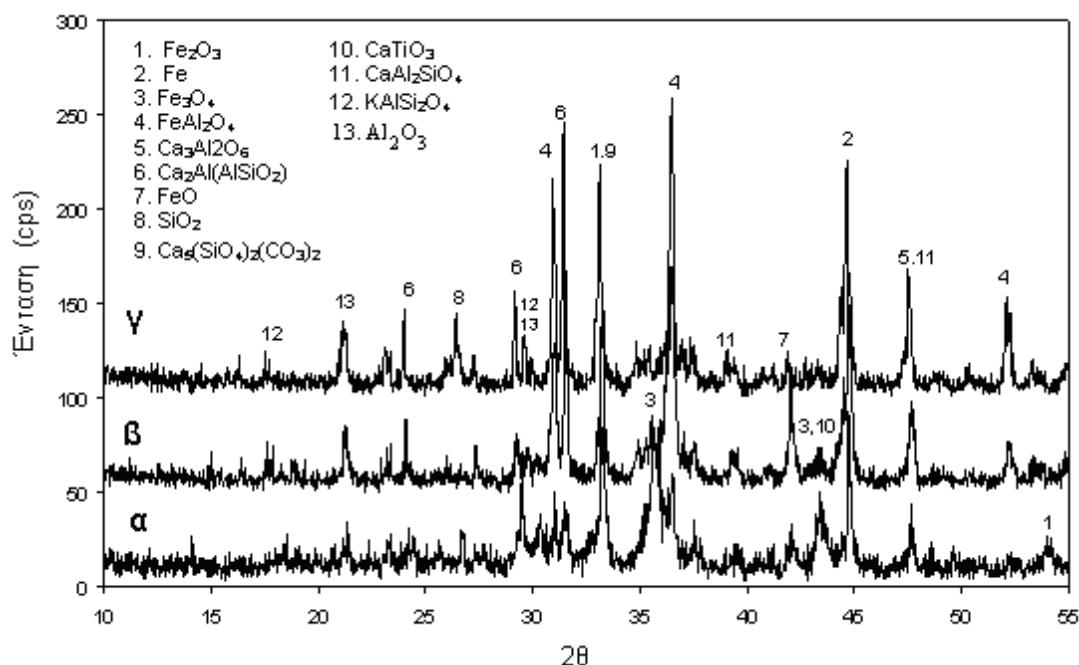


Σχήμα 7.20. Βάθος διείσδυσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο μίγμα ερυθράς ιλύος-λιγνίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας στις συχνότητες των 912 MHz και 2.45 GHz.

Παράλληλα, είναι αναγκαίο να τονιστεί ότι η αύξηση των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων προκαλεί την αισθητή μείωση του βάθους διείσδυσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο μίγμα ερυθράς ιλύος-λιγνίτη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.20, η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 600 στους 1200 °C μεταβάλλει τις διηλεκτρικές επιτρεπτότητες κατά τρόπο που προκαλεί τη μείωση του βάθους διείσδυσης από τα 17.3 cm στα 8.1 cm στη συχνότητα των 2.45 GHz. Το βάθος διείσδυσης συνεχίζει να μειώνεται βαθμιαία με την αύξηση της θερμοκρασίας, καταλήγοντας να είναι μόλις ένα 1 cm στους 1180 °C. Το βάθος επηρεασμού της ακτινοβολίας είναι ένας κρίσιμος παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, ιδιαίτερα στο σχεδιασμό μιας μικροκυματικής διεργασίας μεγάλης (πχ. ημι-βιομηχανικής) κλίμακας.

7.7. Ορυκτολογικοί μετασχηματισμοί της ερυθράς ιλύος κατά τη διάρκεια της αναγωγικής φρύξης

Τα ακτινοδιαγράμματα ανηγμένων δειγμάτων ερυθράς ιλύος για χρόνους κατεργασίας 4, 8 και 12 min, στην ισχύ των 800 W και με κατά βάρος αναλογία ΕΙ/λιγνίτη ίση με 0.3 (μάζα μίγματος 22 g) παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.21.



Σχήμα 7.21. Ακτινοδιαγράμματα ανηγμένων δειγμάτων ερυθράς ιλύος ύστερα από 4 (α), 8 (β) and 12 (γ) min αναγωγής (ισχύς 800 W, 100% περίσσεια σε άνθρακα).

Ύστερα από 4 min φρύξης, ένα μέρος του αρχικού αιματίτη (Fe^{+3}) έχει αναχθεί σε μαγνητίτη (Fe^{+3} , Fe^{+2}), βουσίτη (Fe^{+2}) και μεταλλικό σίδηρο. Η αρχική κορυφή του ασβεστίτη ($2\theta=29.5$) έχει εξαλειφθεί, ενώ ταυτόχρονα οι νέες φάσεις των FeAl_2O_4 ($2\theta=36.26$), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($2\theta=35.66$) και $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ ($2\theta=31.4$) έχουν σχηματιστεί, πιθανώς μέσω ενός μηχανισμού σύντηξης οξειδίων του σιδήρου, του ασβεστίου και του αργιλίου. Κορούνδιο (Al_2O_3) έχει δημιουργηθεί από την από-υδροξυλίωση των υδροξειδίων του αλουμινίου (γυψίτης, διάσπορο και μπαγιερίτης). Την ίδια χρονική στιγμή (4 min), η παρουσία των μη αποσυντεθημένων πυριτικών ορυκτών (χλωρίτης, μοσχοβίτης) δείχνει την ανομοιογενή θέρμανση του δείγματος και την ύπαρξη σημείων όπου η θερμοκρασία δεν έχει υπερβεί τους 700-800 °C. Όταν η φρύξη συνεχίζεται στα 8 min, οι εντάσεις των κορυφών των προϊόντων της αναγωγικής αντίδρασης (μαγνητίτης, βουσίτης, μεταλλικός Fe) αυξάνονται. Στα 12 min, η ένταση της κορυφής του σιδήρου αυξάνεται περαιτέρω, ενώ οι εντάσεις των κορυφών των οξειδίων του δισθενούς σιδήρου μειώνονται αισθητά. Η ύπαρξη αιματίτη και βουσίτη (FeO) στα 12 min δείχνει ότι η αναγωγή δεν έχει προχωρήσει πλήρως σε όλο τον όγκο του δείγματος εξαιτίας της ανομοιογενούς θέρμανσης.

7.8. Αναγωγική φρύξη ερυθράς ιλύος και μαγνητικός διαχωρισμός φρύγματος

7.8.1. Προσδιορισμός Fe_m και Fe^{+2} στα ανηγμένα δείγματα ερυθράς ιλύος

7.8.1.1. Μέθοδος προσδιορισμού μεταλλικού σιδήρου Fe_m

Για τον προσδιορισμό του μεταλλικού σιδήρου Fe_m στα ανηγμένα δείγματα ερυθράς ιλύος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Zhiyong Xu et al. (2003) η οποία βασίζεται στην αντίδραση [152]:



Ο στερεός μεταλλικός σίδηρος διαλύεται εκλεκτικά, μετατρέπεται σε Fe^{+2} και αντικαθιστά τα ιόντα Cu^{+2} στο διάλυμα.

Μάζα δείγματος 0.5 g κοκκομετρίας -65 Mesh τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως με 50 ml διαλύματος CuSO_4 0.5 M και 50 ml νερού. Ακολουθεί θέρμανση με βρασμό

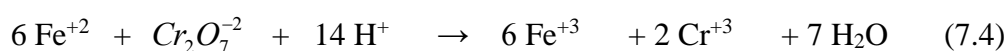
για 45-60 min. Το ποτήρι είναι καλυμμένο με ύαλο ωρολογίου και αναδεύεται ανάτακτά χρονικά διαστήματα για την αποφυγή συσσωμάτωσης των σωματιδίων του δείγματος. Ταυτόχρονα, προστίθεται συνεχώς απιονισμένο νερό με σκοπό την διατήρηση της στάθμης του διαλύματος σε σταθερό επίπεδο. Αμέσως μετά την ολοκλήρωση της θέρμανσης, ακολουθεί διήθηση και προσθήκη στο διάλυμα HCl έως ότου το pH ρυθμιστεί σε τιμή μικρότερη ή ίση του ένα. Το διάλυμα αραιώνεται στα 250 ml και το ποσοστό του μεταλλικού σιδήρου προσδιορίζεται με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS). Οι Zhiyong Xu et al. ανέλυσαν μια σειρά δειγμάτων με διαφορετική κατά βάρος αναλογία μεταλλικού σιδήρου/οξειδίων του σιδήρου αποδεικνύοντας ότι το σφάλμα της μεθόδου δεν ξεπερνά ποτέ το 1% [152].

7.8.1.2. Μέθοδος προσδιορισμού δισθενούς σιδήρου

Η συγκέντρωση του αθροίσματος Fe^{+2} και Fe_m υπολογίστηκε με τη μέθοδο που στηρίζεται στην εκλεκτική διαλυτοποίηση των αλάτων Fe^{+2} και του μεταλλικού Fe σε διάλυμα οξέων ακολουθούμενη από την ποσοτική τους οξείδωση σε Fe^{+3} [153]. Η συγκέντρωση του Fe^{+2} υπολογίζεται αφαιρώντας τη συγκέντρωση του Fe_m (όπως υπολογίστηκε με την μέθοδο των Zhiyong Xu et al.) από την ($Fe^{+2} + Fe_m$).

Στο πρώτο στάδιο της μεθόδου γίνεται η διαλυτοποίηση του Fe^{+2} και Fe_m . Δείγμα μάζας 0.2 g κοκκομετρίας -100 Mesh τοποθετείται σε δοχείο πληρωμένο με CO_2 για την αποφυγή της οξείδωσης των ιόντων σιδήρου μαζί με 3-5 g $NaHCO_3$ και 30 ml H_2O . Στη συνέχεια, προστίθενται 2 ml πυκνού υδροθωρικού οξέος και 50 ml HCl (1:1). Μετά τον αφρισμό του δείγματος (έκλυση CO_2 που προκαλείται από τη διάσπαση των όξινων ανθρακικών από το HCl), η φιάλη πωματίζεται με διάτρητο πώμα για τη διαφυγή του ελαφρύτερου αέρα. Ύστερα από ήπια θέρμανση για 30 min, ακολουθεί προσθήκη 10-15 ml κορεσμένου διαλύματος σόδας, ψύξη του διαλύματος με ψυχρό νερό και διήθηση.

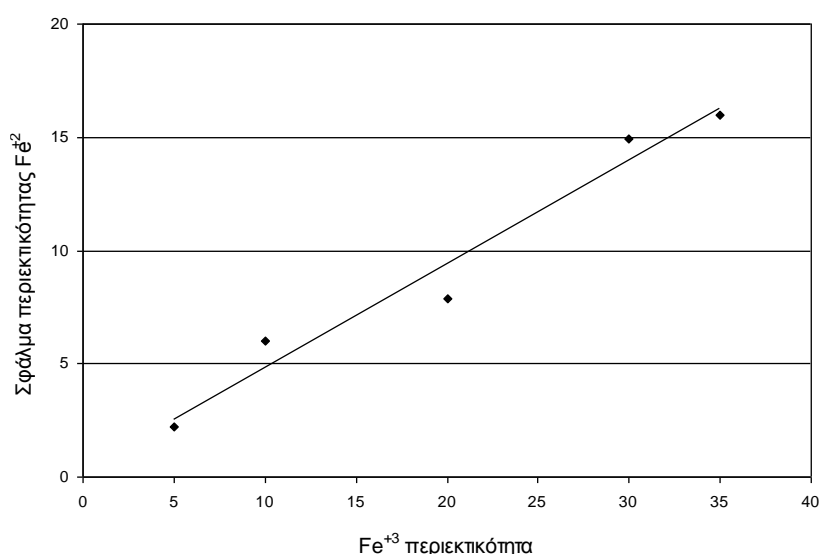
Στο δεύτερο μέρος της μεθόδου γίνεται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των Fe^{+2} και Fe_m με τιτλοδότηση και χρήση πρότυπου διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 0.1 N. Λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



Ως δείκτης προσδιορισμού του σημείου ισορροπίας χρησιμοποιείται διάλυμα διφαινυλάμινο-4-σουλφονικό βάριο 0.2%. Μια μικρή περίσσεια του διαλύματος προκαλεί την αλλαγή του χρώματος σε έντονο ιώδες. Επειδή το κανονικό δυναμικό οξείδωσης του δείκτη είναι πολύ κοντά σε αυτό του Fe^{+2} , είναι απαραίτητη η προσθήκη PO_4^{4-} ή F^- για το σχηματισμό συμπλόκου με το Fe , κάνοντάς τον να οξειδώνεται πιο εύκολα. Για το σκοπό αυτό πριν την τιτλοδότηση προστίθενται στο διάλυμα 20 ml H_3PO_4 . Η ποσότητα του Fe^{+2} και Fe_m στα 0.2 g του δείγματος υπολογίζεται από τη σχέση [153]:

$$g (Fe^{+2} \text{ και } Fe_m) = \text{ένδειξη προχοίδας (ml)} \times 55.85 \cdot 10^{-4} \quad (7.5)$$

Η μέθοδος παρουσιάζει μεγάλη ακρίβεια απουσία τρισθενούς σιδήρου όμως ακόμα και μια μικρή ποσότητα Fe^{+3} στο δείγμα προκαλεί την εμφάνιση σημαντικού σφάλματος στον προσδιορισμό του Fe^{+2} και Fe_m (επακόλουθα Fe^{+2}). Για την εύρεση του σφάλματος στην περιεκτικότητα του Fe^{+2} ακολουθώντας τη διαδικασία της τεχνικής όπως περιγράφηκε, παρασκευάστηκαν δείγματα αποτελούμενα από ένα μίγμα αιματίτη (Fe^{+3}), μαγνητίτη (Fe^{+2} και Fe^{+3}) και μεταλλικού σιδήρου σε διάφορες γνωστές συγκεντρώσεις. Η απόκλιση της μετρηθείσας περιεκτικότητας Fe^{+2} σε σχέση με τη γνωστή συναρτήσει της περιεκτικότητας Fe^{+3} παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.22. Παράλληλα ως αναφερθεί ότι η πλειοψηφία των ανηγμένων δειγμάτων ερυθράς ιλύος έχει περιεκτικότητα σε Fe^{+3} μικρότερη από 20%.

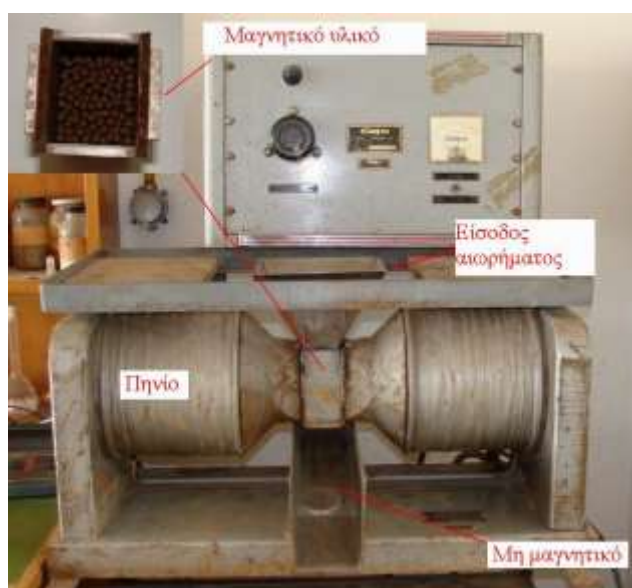


Σχήμα 7.22. Το σφάλμα στον υπολογισμό της περιεκτικότητας του Fe^{+2} συναρτήσει της περιεκτικότητας του Fe^{+3} στο αρχικό δείγμα ($Fe^{+3}/Fe_{tot} \times 100$).

7.8.2. Η τεχνική του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού

Η τεχνική του μαγνητικού διαχωρισμού βασίζεται στην ανάπτυξη μαγνητικού πεδίου μέσω της ροής ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από ένα πηνίο. Στο κέντρο του μαγνητικού πεδίου είναι τοποθετημένο ένα διαμερές δοχείο γεμάτο με μεταλλικά σφαιρίδια τα οποία μαγνητίζονται όταν υπάρχει ροή ηλεκτρικού ρεύματος (Σχήμα 7.23). Το προς διαχωρισμό δείγμα υπό τη μορφή πολφού (αφού έχει τοποθετηθεί σε νερό και αναδευτεί) ρέει σταδιακά μέσα από το δοχείο. Τα σιδηρομαγνητικά σωματίδια του δείγματος προσκολλώνται στα μεταλλικά σφαιρίδια, ενώ ο πολφός με το παραμαγνητικό υλικό απομακρύνεται. Η ροή του ρεύματος διακόπτεται και το δοχείο με το μαγνητικό κλάσμα ξεπλένεται με νερό. Οι δυο πολφοί (μαγνητικός και μη μαγνητικός) οδηγούνται προς διήθηση και στη συνέχεια τα διηθήματα τοποθετούνται σε φούρνο ξήρανσης στους 105 °C για 24 ώρες.

Ένας μαγνητικός διαχωριστής της εταιρείας Carpro (μοντέλο MWL 3465) χρησιμοποιήθηκε για τον εμπλουτισμό των ανηγμένων δειγμάτων ερυθράς ιλύος σε σίδηρο. Τα φρύγματα πριν το διαχωρισμό είχαν λειοτριβηθεί στην κοκκομετρία των - 300 μm. Η μάζα των προς διαχωρισμό δειγμάτων προσέγγιζε τα 80 g. Τα μίγματα ερυθράς ιλύος-λιγνίτη πριν την αναγωγή είχαν μάζα έως 22 g, έτσι επαναλαμβάνονταν κάθε πειραματική δοκιμή στις ίδιες συνθήκες τέσσερις φορές ώστε να συγκεντρωθεί μάζα φρύγματος κοντά στα 80 g.

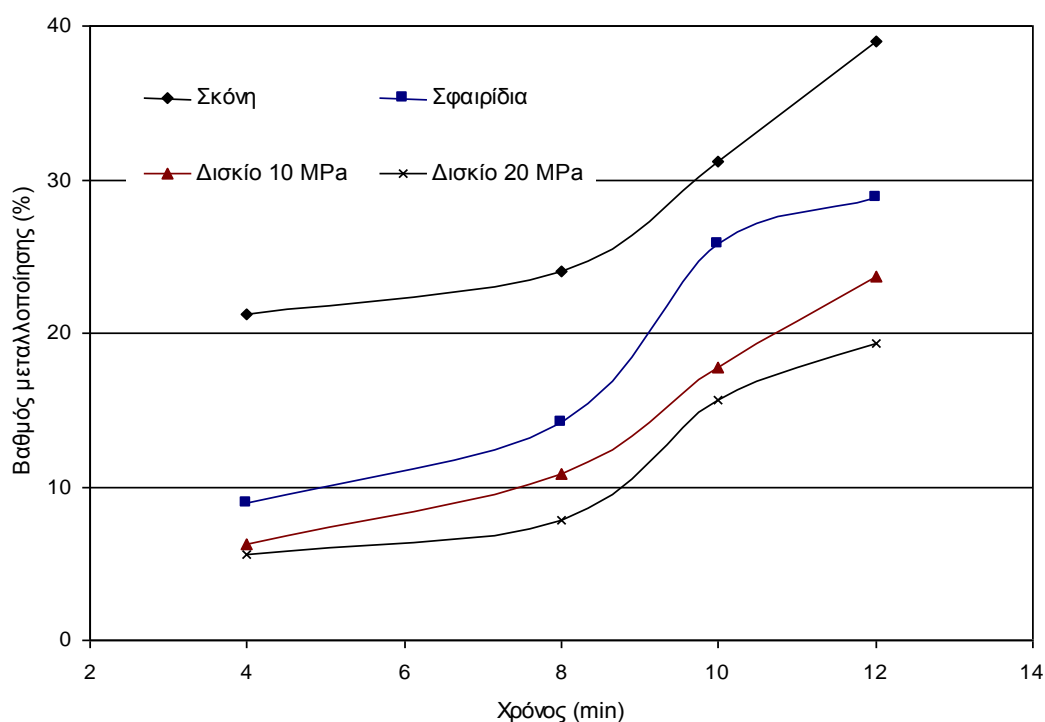


Σχήμα 7.23. Ο μαγνητικός διαχωριστής της εταιρείας Carpro.

7.8.3. Παραμετρική μελέτη αναγωγικής φρύξης της ερυθράς ιλύος

7.8.3.1 Η επίδραση του χρόνου κατεργασίας

Η επίδραση του χρόνου εφαρμογής των μικροκυμάτων στο βαθμό μεταλλοποίησης εξετάστηκε για τέσσερα διαφορετικά δείγματα ερυθράς ιλύος: (α) ως έχει, (β) σε μορφή σφαιριδίων διαμέτρου 6-9 mm (pellets) αναμεμιγμένων με λιγνίτη σε μορφή σκόνης, (γ) σε μορφή συμπιεσμένου κυλινδρικού δισκίου (briquette) μίγματος ΕΙ-λιγνίτη με άσκηση πίεσης 10 MPa, (δ) δισκίο κατασκευασμένο με πίεση 20 MPa (Σχήμα 7.24). Η παρεχόμενη ισχύς ήταν 600 W και η κατά βάρος αναλογία λιγνίτη-ΕΙ ήταν 0.3, που αντιστοιχεί σε 100% περίσσεια άνθρακα σύμφωνα με την αντίδραση (7.1). Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικό μέσο λιγνίτης κοκκομετρίας +900 – 1100 μm .

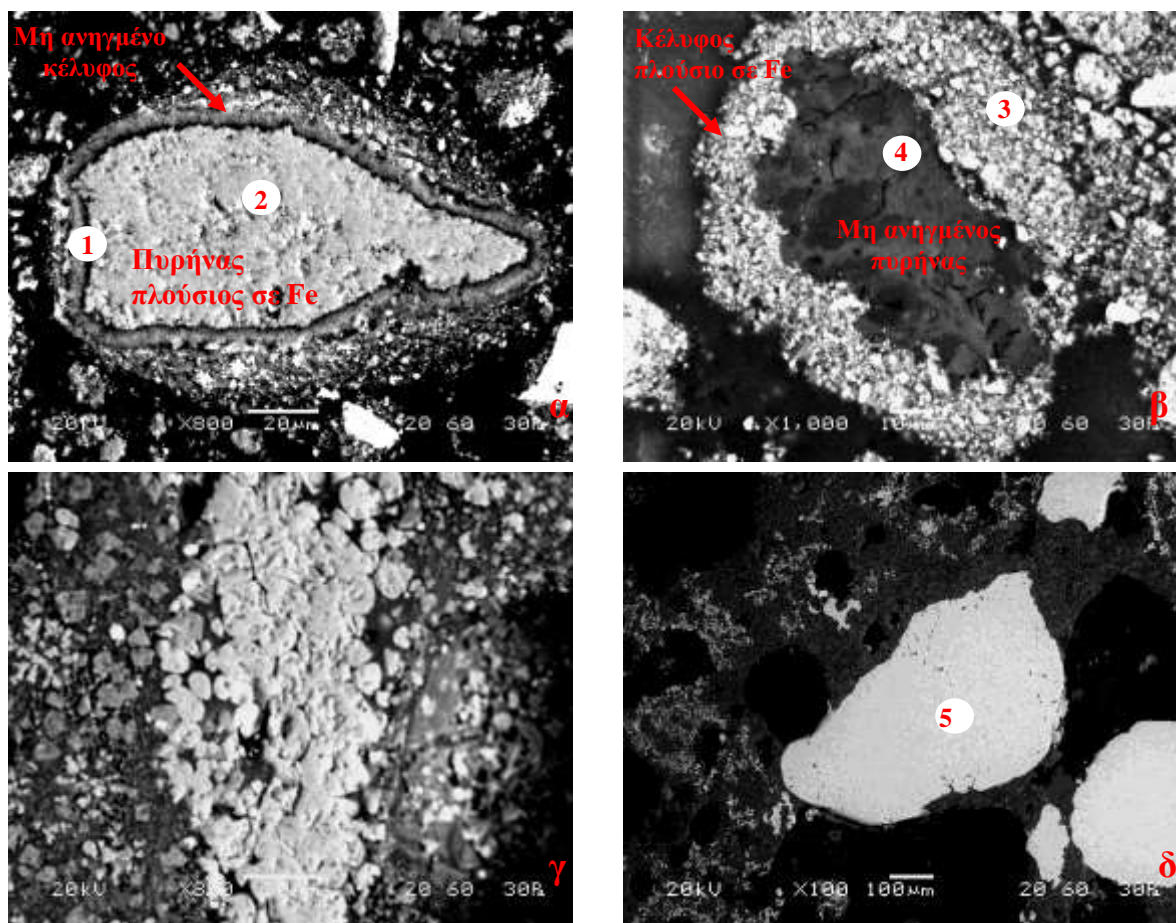


Σχήμα 7.24. Η επίδραση του χρόνου φρύξης στον βαθμό μεταλλοποίησης δειγμάτων ερυθράς ιλύος με διαφορετική μορφή.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι βέλτιστοι βαθμοί μεταλλοποίησης επιτυγχάνονται όταν η ΕΙ χρησιμοποιείται σε μορφή σκόνης, όπως δηλαδή προκύπτει το υλικό μετά τη μηχανική προπαρασκευή. Ο μέγιστος βαθμός μεταλλοποίησης

φθάνει το 39% ύστερα από 12 min εφαρμογής των μικροκυμάτων (Σχήμα 7.24). Αντίθετα, τα μίγματα ΕΙ-λιγνίτη σε μορφή συμπιεσμένων κυλινδρικών δοκιμίων παρουσιάζουν πολύ μικρό βαθμό μεταλλοποίησης που δεν ξεπερνά το 20% ύστερα από 12 min κατεργασίας, στην περίπτωση του δοκιμίου που παρασκευάστηκε με εξάσκηση πίεσης 20 MPa.

Ανηγμένο δείγμα ερυθράς ύλος σε μορφή σκόνης, ύστερα από 4 min εφαρμογής των μικροκυμάτων στην ισχύ των 600 W, εξετάστηκε με χρήση μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης. Στο πρώιμο αυτό αναγωγικό στάδιο παρατηρούνται απομονωμένα ευμεγέθη (διαμέτρου έως 200 μm) σωματίδια με δυο διαφορετικές μορφολογίες: (α) σωματίδια αποτελούμενα από ένα μη ανηγμένο κέλυφος και ένα πλούσιο σε μεταλλικό σίδηρο πυρήνα και (β) σωματίδια αποτελούμενα από ένα πλούσιο σε μεταλλικό σίδηρο κέλυφος και έναν μη ανηγμένο πυρήνα (Σχήμα 7.25α και 7.25β και Πίνακας 7.3. Η μορφολογική διαφοροποίηση των ανηγμένων σωματιδίων είναι πιθανό να οφείλεται σε τοπική μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου. Ο σχηματισμός μεταλλικού σιδήρου, και γενικώς η αναγωγή, ευνοείται σε σημεία μεγιστοποίησης του ηλεκτρικού πεδίου.



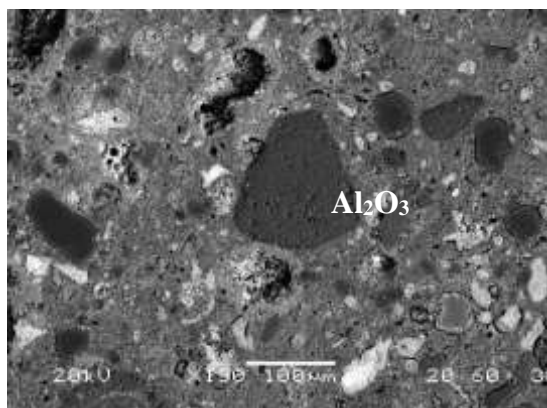
Σχήμα 7.25. Φωτογραφίες στιλπνών τομών ανηγμένης ερυθράς ιλύος με μορφή σκόνης στην ισχύ των 600 W: (α) 4 min 800x, (β) 4 min 1000x, (γ) 8 min συσσωμάτωση σωματιδίων σιδήρου 800x, (δ) 12 min ευμεγέθες συσσωματωμένο σωματίδιο σιδήρου 100x.

Πίνακας 7.3. EDS αναλύσεις σε ανηγμένα σωματίδια ερυθράς ιλύος.

Συστατικά	O ₂	Fe	Al	Ti	Ca	Si	Na
Σχήμα 7.20(α) κέλυφος	31.25	59.82	2.86	2.13	1.32	1.14	1.06
Σχήμα 7.20(α) πυρήνας	45.48	27.52	6.76	4.55	9.69	3.62	2.39
Σχήμα 7.20(β) κέλυφος	27.67	62.97	2.72	1.76	1.14	1.32	1.22
Σχήμα 7.20(β) πυρήνας	41.85	25.41	7.62	5.95	9.12	6.45	3.08

Καθώς η διάρκεια της φρύξης αυξάνει, τα σωματίδια συντήκονται και το δείγμα αποκτά μια συνεκτική μικρού πορώδους δομή που ομοιάζει με εκείνη των ανηγμένων δειγμάτων λατερίτη (Κεφάλαιο 6). Οι φάσεις του σιδήρου συσσωματώνονται

δημιουργώντας σωματίδια μεγέθους έως λίγων mm (Σχήμα 7.25γ και 7.25δ). Η μόνη ορυκτή φάση που χαρακτηρίστηκε με σαφήνεια ήταν το κορούνδιο (Al_2O_3) (Σχήμα 7.26). Οι υπόλοιπες φάσεις που οπτικά διακρίνονταν δεν κατέστη δυνατό να αναλυθούν εξαιτίας του πολύ μικρού τους μεγέθους, το οποίο κυμαίνονταν από nm έως μερικά μm .



Σχήμα 7.26. Φαινοκρύσταλλοι κορούνδιου.

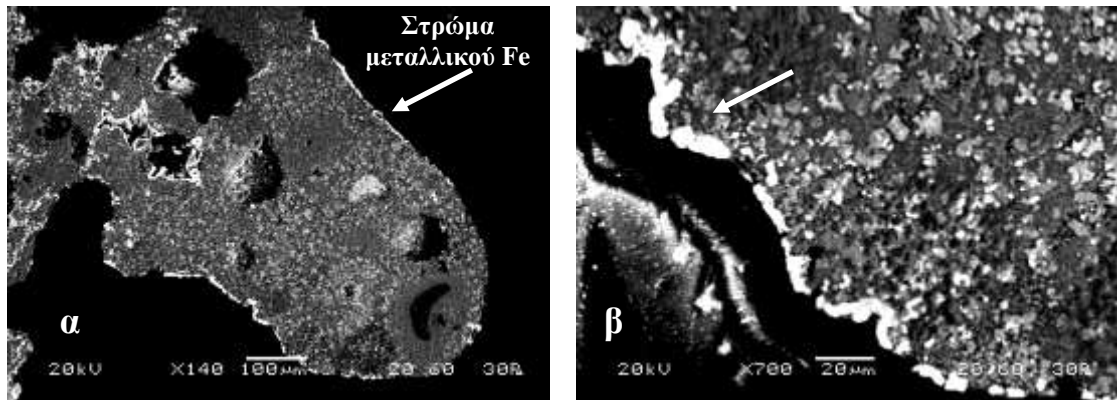
Στο Σχήμα 7.27 απεικονίζονται σφαιρίδια (pellets) ερυθράς ιλύος τα οποία προέρχονται μετά από 12 min μικροκυματικής θέρμανσης.



Σχήμα 7.27. Τοπική φρύξη και συσσωμάτωση σφαιριδίων ερυθράς ιλύος.

Παρατηρώντας μακροσκοπικά τα ανηγμένα σφαιρίδια γίνεται αντιληπτό ότι σε αντιδιαστολή με την ΕΙ σε μορφή σκόνης, η φρύξη είναι ογκομετρικά ανομοιογενής, ενώ ταυτόχρονα τα σφαιρίδια έχουν συσσωματωθεί. Ανηγμένα σφαιρίδια

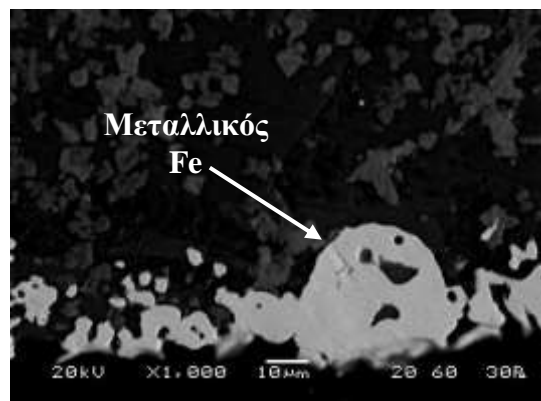
εγκιβωτίστηκαν σε ρητίνη και οι στιλπνές τους τομές εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Σχήμα 7.28).



Σχήμα 7.28. Φωτογραφίες στιλπνών τομών ανηγμένων δειγμάτων ερυθράς ιλύς με μορφή σφαιριδίων στα 8 min και στην ισχύ των 600 W: (α) 140x, (β) λεπτομέρεια την προηγούμενης εικόνας 700x.

Η εξέταση των φωτογραφιών (Σχήμα 7.28α και 7.28β) φανερώνει την ύπαρξη ενός λεπτού στρώματος μεταλλικού σιδήρου στην περιφέρεια των σφαιριδίων. Η μορφολογία αυτή εξηγεί την αδυναμία επαρκούς αναγωγής των σφαιριδίων ερυθράς ιλύος καθώς το σχηματισθέν στρώμα μεταλλικού Fe:

- Εμποδίζει τη διάχυση CO στο εσωτερικό των σφαιριδίων
- Ανακλά την προσπίπτουσα μικροκυματική ακτινοβολία εμποδίζοντας τη θέρμανση στο εσωτερικό του υλικού.

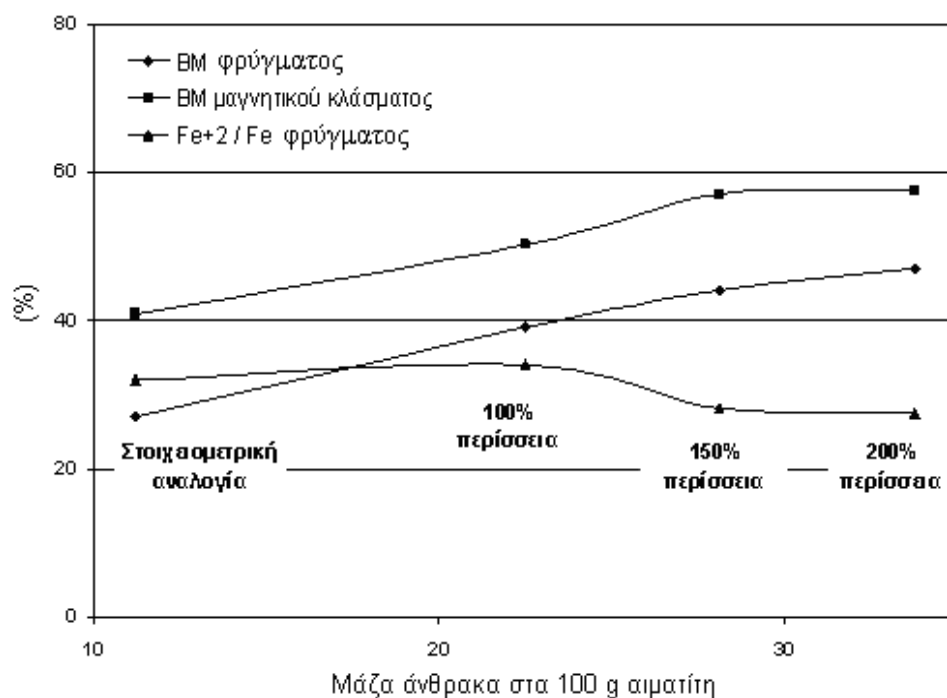


Σχήμα 7.29. Λεπτομέρεια εξωτερικού στρώματος σιδήρου σε ανηγμένο δισκίο EI-λιγνίτη (1000x).

Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα πεπιεσμένα δισκία ΕΙ-λιγνίτη (briquettes) (Σχήμα 7.29), όπου και εδώ ένα λεπτό στρώμα μεταλλικού σιδήρου περιβάλλει το μεγαλύτερο μέρος της εξωτερικής επιφάνειας των ανηγμένων δισκίων ερυθράς ιλύος.

7.8.3.2. Επίδραση της κατά βάρους αναλογίας ερυθράς ιλύος-άνθρακα

Η επίδραση της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα, εκφρασμένη ως γραμμάρια άνθρακα ανά 100 γραμμάρια αιματίτη που περιέχονται στο αρχικό δείγμα ερυθράς ιλύος, στην πρόοδο της αναγωγικής αντίδρασης παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.30. Οι συνθήκες που επιλέχτηκαν ήταν διάρκεια εφαρμογής των μικροκυμάτων 12 min και ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας 600 W.



Σχήμα 7.30. Βαθμός μεταλλοποίησης (BM) του φρύγματος και του μαγνητικού κλάσματος και λόγος Fe^{+2}/Fe_{tot} στο φρύγμα συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας άνθρακα (600 W, 12 min αναγωγικής φρύξης).

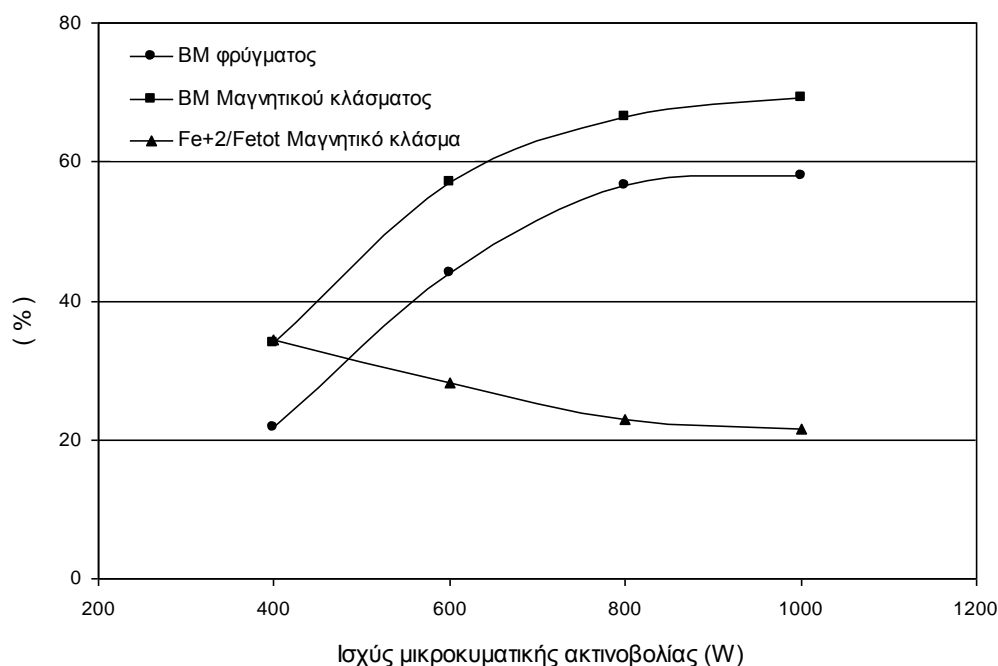
Ο διπλασιασμός της ποσότητας του άνθρακα από τα 11.25 g/100 g αιματίτη, ο οποίος αντιστοιχεί στην στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα άνθρακα σύμφωνα με την αντίδραση (7.1), στα 22.5 g/100g αιματίτη, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού μεταλλοποίησης (BM) του φρύγματος από 27 σε 39%. Ο λόγος Fe^{+2}/Fe_{tot}

στο φρύγμα παραμένει σχετικά σταθερός ανεξαρτήτως της ποσότητας άνθρακα. Μια μικρή μείωση της συγκέντρωσης του δισθενούς σιδήρου για αναλογίες άνθρακα-αιματίτη μεγαλύτερες από 22.5/100 οφείλεται στη μεγαλύτερη μετατροπή του Fe^{+2} προς μεταλλικό σίδηρο.

Τα ανηγμένα φρύγματα λειοτριβήθηκαν σε μεταλλικό σφαιρόμυλο εργαστηριακής κλίμακας στην κοκκομετρία των -300 μm και στη συνέχεια οδηγήθηκαν προς υγρό μαγνητικό διαχωρισμό με σκοπό την απόληψη ενός κλάσματος πλούσιου σε μεταλλικό σίδηρο. Σε ορισμένες περιπτώσεις, στα δείγματα υπήρχαν ευμεγέθη σωματίδια μεταλλικού σιδήρου μεγέθους έως και 3 mm, τα οποία λόγω ελατότητας του μετάλλου, ήταν αδύνατο να λειοτριβηθούν. Η ένταση ηλεκτρικού ρεύματος στο μαγνητικό διαχωριστή ήταν 0.3 A, ενώ ο πολφός των δειγμάτων είχε 10% v/v περιεκτικότητα σε στερεά. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.30, από τη διεργασία του μαγνητικού διαχωρισμού προκύπτει ένα προϊόν που αντιστοιχεί στο μαγνητικό κλάσμα του φρύγματος και το οποίο περιέχει αυξημένη συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου σε σχέση με το αρχικό μη μαγνητικά επεξεργασμένο φρύγμα. Όταν χρησιμοποιείται περίσσεια 150% σε άνθρακα, παραδείγματος χάρη, ο βαθμός μεταλλοποίησης του αρχικού φρύγματος είναι 44% ενώ του μαγνητικού κλάσματος 57%.

7.8.3.3. Επίδραση της ισχύος της μικροκυματικής ακτινοβολίας

Η επίδραση της ισχύος της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο βαθμό μεταλλοποίησης (BM) και στο λόγο Fe^{+2}/Fe_{tot} στα φρύγματα της ερυθράς ιλύος παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.31. Οι συνθήκες στις οποίες έγιναν οι δόκιμες ήταν: διάρκεια αναγωγικής φρύξης 12 min και αναλογία άνθρακα-αιματίτη ίση με 28/100 που αντιστοιχεί σε 150% περίσσεια άνθρακα σύμφωνα πάντα με την αντίδραση (7.1).



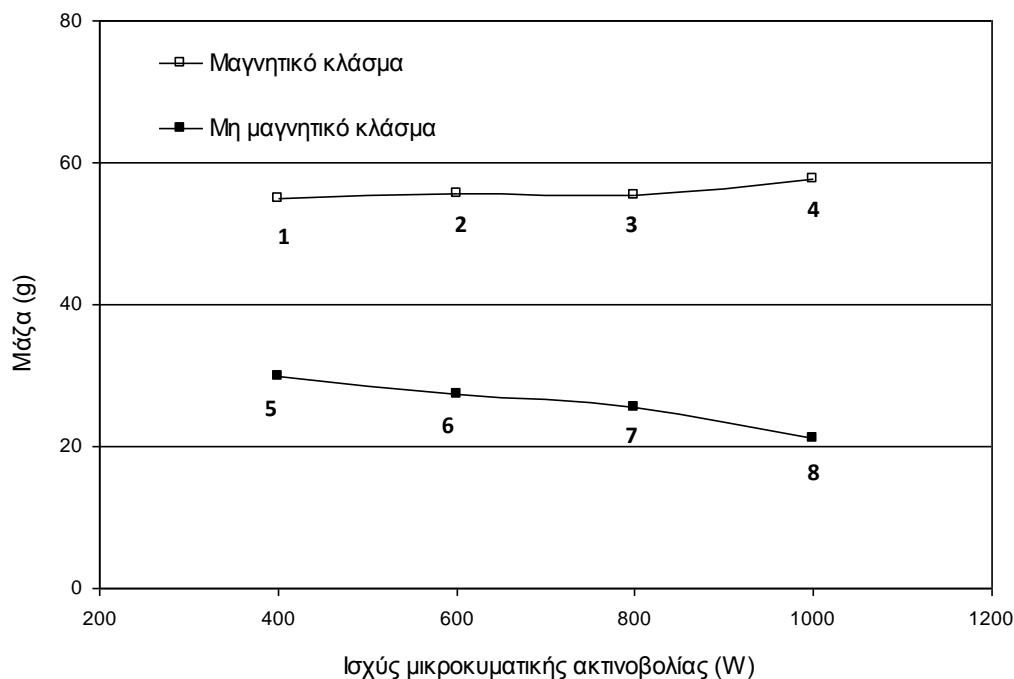
Σχήμα 7.31. Βαθμός μεταλλοποίησης (BM) του φρύγματος και του μαγνητικού κλάσματος και λόγος Fe^{+2}/Fe_{tot} στο φρύγμα συναρτήσει της μικροκυματικής ισχύος (12 min αναγωγικής φρύξης, 150% περίσσεια σε άνθρακα).

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο διπλασιασμός της παρεχόμενης ισχύος από τα 400 στα 800 W προκαλεί αξιοσημείωτη αύξηση του βαθμού μεταλλοποίησης στο φρύγμα από το 21.7 στο 56.6 %. Η περαιτέρω αύξηση της ισχύος στα 1000 W δεν έχει σημαντική επίδραση στο βαθμό μεταλλοποίησης. Ο λόγος Fe^{+2}/Fe_{tot} μειώνεται από το 34.4 στο 21.5 % καθώς η ισχύς αυξάνεται από τα 400 στα 1000 W. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι σε χαμηλές ισχύς μικροκυματικής ακτινοβολίας, 400 W, το κυρίαρχο προϊόν της αναγωγικής αντίδρασης είναι τα οξείδια του δισθενούς σιδήρου, ενώ αντίθετα, σε υψηλότερες τιμές ισχύος, 1000 W, το κυρίαρχο προϊόν της αναγωγής είναι ο μεταλλικός σίδηρος.

Τα ανηγμένα φρύγματα και αυτής της σειράς πειραματικών δοκιμών διαχωρίστηκαν σε δυο κλάσματα με υγρό μαγνητικό διαχωρισμό. Το μαγνητικό κλάσμα με το βέλτιστο επιτυγχανόμενο βαθμό μεταλλοποίησης, 69.3%, είναι εκείνου του φρύγματος που παρασκευάζεται στην ισχύ των 1000 W.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.32 και 7.33 παρέχουν συμπληρωματικές πληροφορίες, σχετικά με τα χαρακτηριστικά των μαγνητικών και των μη μαγνητικών κλασμάτων που παράχθησαν στις πειραματικές δοκιμές όπου εξετάστηκε η επίδραση της ισχύος στην πρόοδο της αναγωγής (Σχήμα 7.31).

Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 7.32 παρατίθενται οι μάζες των μαγνητικών και των αντιστοιχών τους μη μαγνητικών κλασμάτων, ενώ στο Σχήμα 7.33 δίνεται η ολική συγκέντρωση σε σίδηρο στα μαγνητικά και μη μαγνητικά κλάσματα και ο βαθμός μεταλλοποίησης στα μη μαγνητικά κλάσματα ώστε, να διαπιστωθεί η απώλεια σε ολικό και μεταλλικό σίδηρο κατά το μαγνητικό διαχωρισμό.

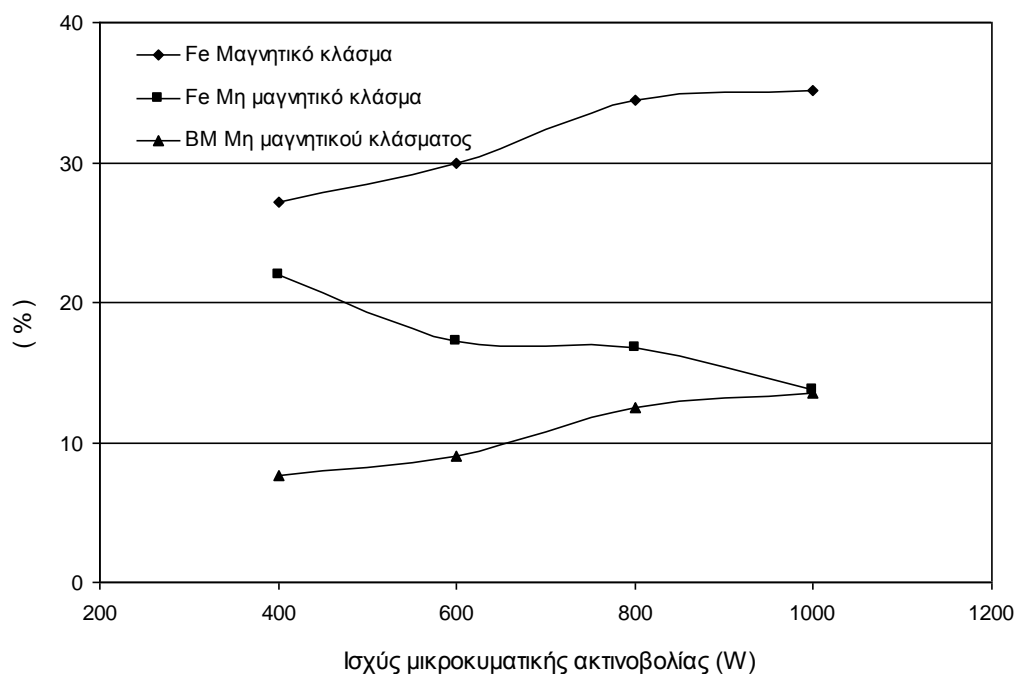


Σχήμα 7.32. Οι μάζες του μαγνητικού και του μη μαγνητικού κλάσματος συναρτήσεως της μικροκυματικής ισχύος που χρησιμοποιήθηκε κατά την αναγωγική φρύξη (πειραματικές δοκιμές Σχήματος 7.31).

Ο λόγος της μάζας του μαγνητικού προς το μη μαγνητικό υλικό κυμαίνεται μεταξύ 2 και 3 (Σχήμα 7.32). Ένα σημαντικό ποσοστό του μεταλλικού σιδήρου που περιέχεται στα φρύγματα είναι με τη μορφή λεπτομερών σωματιδίων, της τάξεως των λίγων μm , (Σχήματα 7.25 και 7.28), τα οποία δεν είναι εφικτό να διαχωριστούν από το αργιλοπυριτικό υπόβαθρο κατά τη λειοτρίβηση των φρυγμάτων πριν το μαγνητικό διαχωρισμό. Έτσι, κατά το μαγνητικό διαχωρισμό τα λεπτομερή σωματίδια σιδήρου συμπαρασύρουν και ποσότητα μη μαγνητικού υλικού, με αποτέλεσμα η μάζα του μαγνητικού κλάσματος να εμφανίζεται πάντα αυξημένη.

Το μαγνητικό κλάσμα που προέκυψε από το μαγνητικό διαχωρισμό του παρασκευασθέντος υλικού εφαρμόζοντας ισχύ 1000 W (δείγμα 4), εμφανίζει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ολικό σίδηρο ίση με 35.15% (Σχήμα 7.33).

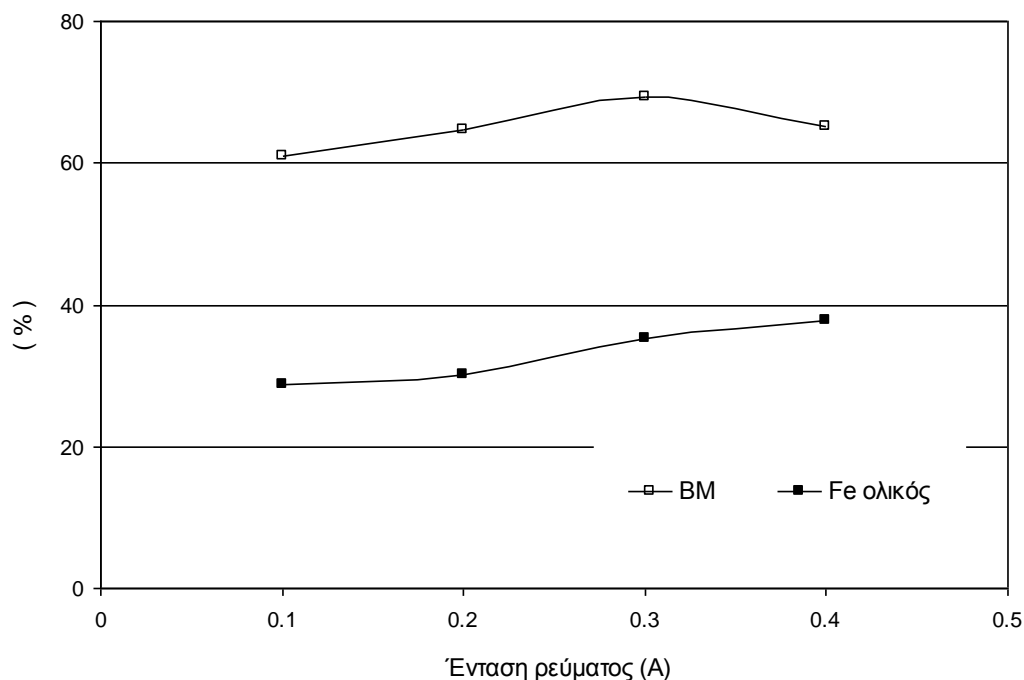
Υπενθυμίζεται ότι η συγκεκριμένη ποσότητα σιδήρου έχει βαθμό μεταλλοποίησης 69.3% (Σχήμα 7.31). Το αντίστοιχο μη μαγνητικό κλάσμα, μάζας περίπου υποτριπλάσιας του μαγνητικού κλάσματος (δείγμα 8), έχει συγκέντρωση σε ολικό σίδηρο ίση με 13.75% εκ του οποίου το 13.55% είναι μεταλλικός (Σχήμα 7.33).



Σχήμα 7.33. Η περιεκτικότητα σε ολικό σίδηρο στο μαγνητικό και στο μη μαγνητικό κλάσμα και ο βαθμός μεταλλοποίησης στο μη μαγνητικό κλάσμα (πειραματικές δοκιμές Σχήματος 7.31).

7.8.3.4. Επίδραση της έντασης του ρεύματος του μαγνητικού διαχωριστή

Η επίδραση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος του διαχωριστή στην αποτελεσματικότητα του μαγνητικού διαχωρισμού εξετάστηκε στην περίπτωση του φρύγματος που αντιστοιχεί στα κλάσματα 4+8 στο Σχήμα 7.32, και το οποίο προέκυψε από την αναγωγή της ερυθράς ιλύος σε ισχύ 1000 W για 12 min. Στο Σχήμα 7.34 παρουσιάζεται ο βαθμός μεταλλοποίησης και η ολική συγκέντρωση του μαγνητικού κλάσματος του φρύγματος συναρτήσει της έντασης.



Σχήμα 7.34. Ο βαθμός μεταλλοποίησης και η ολική συγκέντρωση σιδήρου στο μαγνητικό κλάσμα του φρύγματος συναρτήσει της έντασης του ρεύματος στο διαχωριστή.

Ο βαθμός μεταλλοποίησης και η ολική συγκέντρωση σε σίδηρο του μαγνητικού κλάσματος αυξάνονται με την αύξηση της έντασης από το 0.1 στο 0.3 A. Οι μικρές εντάσεις δεν είναι αποτελεσματικές στη συγκεκριμένη περίπτωση, διότι ευνοούν τη συγκράτηση της φάσης με τη μεγαλύτερη μαγνητική επιδεκτικότητα (χ), δηλαδή του μαγνητίτη, σε βάρος φάσεων με ασθενέστερη μαγνητική επιδεκτικότητα, όπως ο μεταλλικός σίδηρος. Το βέλτιστο μαγνητικό κλάσμα παράγεται σε ένταση ρεύματος 0.3 A. Η περαιτέρω αύξηση της έντασης στο 0.4 A έχει πιθανώς ως αποτέλεσμα τη συγκράτηση μέχρι ενός βαθμού και παραμαγνητικών φάσεων, όπως αυτές του βουστίτη, αιματίτη και σπινελίων, στο μαγνητικό κλάσμα. Έτσι, αυξάνει κατά ένα μικρό ποσοστό η συγκέντρωση σε ολικό σίδηρο του μαγνητικού κλάσματος, ενώ από την άλλη πλευρά όμως μειώνεται ο βαθμός μεταλλοποίησης του. Τα βέλτιστα επιθυμητά χαρακτηριστικά του μαγνητικού συμπυκνώματος είναι ο συνδυασμός, κατά το δυνατόν, υψηλής συγκέντρωσης σε σίδηρο και υψηλού βαθμού μεταλλοποίησης. Τα βέλτιστα χαρακτηριστικά επιτυγχάνονται στις εντάσεις των 0.3 και 0.4 A.

7.9. Ραδιολογικός και χημικός χαρακτηρισμός των ανηγμένων συμπτκνωμάτων

Ο σκοπός των διεργασιών της αναγωγικής φρύξης και του μαγνητικού διαχωρισμού της ερυθράς ιλύος ήταν η παρασκευή ενός προϊόντος-συμπτκνώματος πλούσιου σε μεταλλικό σίδηρο και οξείδια δισθενούς σιδήρου, το οποίο δυνητικά θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως υλικό τροφοδοσίας στη βιομηχανία παραγωγής χυτοσιδήρου. Στο σημείο αυτό της μελέτης εξετάζεται κατά πόσον το μαγνητικό συμπτκνωμα που παράχθηκε πληροί μια σειρά βασικών προδιαγραφών που θέτει η βιομηχανία χυτοσιδήρου για τη χρήση ενός υλικού ως πρώτη ύλη. Συγκεκριμένα, εξετάζονται τα ραδιολογικά χαρακτηριστικά του συμπτκνώματος, και στη συνέχεια η περιεκτικότητα του σε στοιχεία, η παρουσία των οποίων μπορεί να προκαλέσει δυσχέρειες στη λειτουργία της υψικαμίνου.

7.9.1. Ραδιολογική μελέτη ερυθράς ιλύος και ανηγμένων συμπτκνωμάτων

7.9.1.1. Περιεκτικότητα της ερυθράς ιλύος σε ραδιονουκλίδια φυσικής προέλευσης

Όλα τα πετρώματα και τα ορυκτά περιέχουν κάποια συγκέντρωση ραδιενεργών υλικών φυσικής προέλευσης. Τα ραδιονουκλίδια αυτά καλούνται NORM's (Natural occurring radioactive materials of terrestrial origin). Μεταξύ των σημαντικότερων NORM's περιλαμβάνονται τα ^{238}U , ^{232}Th και θυγατρικά τους προϊόντα καθώς και το ^{40}K . Κατά την εξόρυξη, τον εμπλουτισμό και τη μεταλλουργική επεξεργασία των ορυκτών και πετρωμάτων, όπως είναι τα μεταλλεύματα ουρανίου, γαιάνθρακα, φωσφορικά μεταλλεύματα, μοναζίτης, βωξίτης κλπ, η σύσταση και η περιεκτικότητα σε NORM των προϊόντων και των παραπροϊόντων που προκύπτουν από αυτή την επεξεργασία, είναι διαφορετική από αυτή του αρχικού υλικού [154]. Τα υλικά που έχουν προκύψει περιέχουν τα ραδιονουκλίδια ως TENORM's (Technologically enhanced natural occurring radioactive materials of terrestrial origin). Στις περισσότερες περιπτώσεις η μεταλλευτική και μεταλλουργική επεξεργασία έχει ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό των ορυκτών και πετρωμάτων σε ραδιενεργά υλικά. Η ύπαρξη TENORM's στην ερυθρά ιλύ έχει επιβεβαιωθεί [154] και οφείλεται στον

εμπλουτισμό των φυσικής προέλευσης ραδιονουκλιδίων κατά το στάδιο της διεργασίας Bayer.

Ο M. B. Cooper (2005) αναφέρει ότι η συγκέντρωση του ^{238}U στην ερυθρά ιλύ βρίσκεται σε επίπεδα από 10 έως 9000 Bq/Kg και του ^{232}Th σε επίπεδα από 35 έως 1400 Bq/Kg αναλόγως της χημικής σύστασης του βωξίτη, ενώ αναφέρει και παραδείγματα αυστραλιανής ερυθράς ιλύος με ολική ραδιενεργή συγκέντρωση ίση με 27.500 Bq/Kg [155]. Ο συγγραφέας τονίζει ότι τα ραδιονουκλινια περιέχονται σε συγκεκριμένα ορυκτά του βωξίτη (πχ. ιλμενίτης, μοναζίτης). Οι Somlai et al. (2007) εφάρμοσαν την τεχνική της γαμμα φασματοσκοπίας σε ένα σημαντικό αριθμό δειγμάτων βωξίτη και ερυθράς ιλύος από την Ουγγαρία ανιχνεύοντας τα ραδιονουκλινια ^{232}Th , ^{238}U , ^{226}Ra και ^{40}K . Διαπίστωσαν ότι οι συγκεντρώσεις όλων των ραδιονουκλιδίων είναι αυξημένες στα δείγματα ερυθράς ιλύος σε σύγκριση με τα δείγματα βωξίτη [154].

Ραδιολογικές μελέτες σχετικές με την ερυθρά ιλύ της ελληνικής βιομηχανίας αλουμινίου έχουν πραγματοποιηθεί από τους Pontikes et al. (2006) [156], ωστόσο απουσιάζουν αντίστοιχες μελέτες σε μεταλλουργικά επεξεργασμένα δείγματα ερυθράς ιλύος. Αξίζει να αναφερθεί μια πρόσφατη εργασία των Gamaletsos et al. (2011), στην οποία εξετάζεται η ορυκτολογική κατανομή του ^{232}Th σε ελληνικούς βωξίτες που προέρχεται από ενεργά μεταλλεία του Παρνασσού, τα οποία τροφοδοτούν με μέταλλευμα το «Αλουμίνιο της Ελλάδας» [157]. Οι αναλύσεις έγιναν σε μικροκλίμακα με χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών (μ-XRF και μ-XAFS). Διαπιστώθηκε ότι το ^{232}Th συνδέεται άμεσα με φάσεις τιτανίου και σιδήρου-τιτανίου. Λαμβάνοντας υπόψη τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά των ορυκτών του τιτανίου, υπολογίστηκε ότι το θόριο είναι δυνατό να καταλαμβάνει εξωσκελετικές θέσεις στο πλέγμα του ρουτιλίου (TiO_2). Στην ίδια εργασία μετρήθηκε και η συνολική συγκέντρωση του ^{232}Th ελληνικών βωξιτών η οποία βρέθηκε κοντά στην τιμή των 220 Bq/Kg. Η τιμή αυτή είναι αρκετά χαμηλότερη από την αντίστοιχη μέση τιμή (400 Bq/Kg) των διαφόρων τύπων βωξίτη παγκοσμίως. Η περιεκτικότητα του ρουτιλίου σε ^{232}Th πιθανότατα παραμένει αμετάβλητη μετά το πέρας της διεργασίας Bayer, όποτε το ορυκτό καταλήγει στον πολφό της ερυθράς ιλύος.

7.9.1.2. Ανίχνευση ραδιονουκλιδίων και μέτρηση των συγκεντρώσεων τους με χρήση φασματοσκοπίας γάμμα ακτινοβολίας

Πριν παρατεθούν τα αποτελέσματα των ραδιολογικών μετρήσεων της ερυθράς ύλος και των ανηγμένων δειγμάτων κρίθηκε σκόπιμο να αναφερθούν εν συντομία ορισμένες πληροφορίες σχετικά με την τεχνική της γάμμα φασματοσκοπίας.

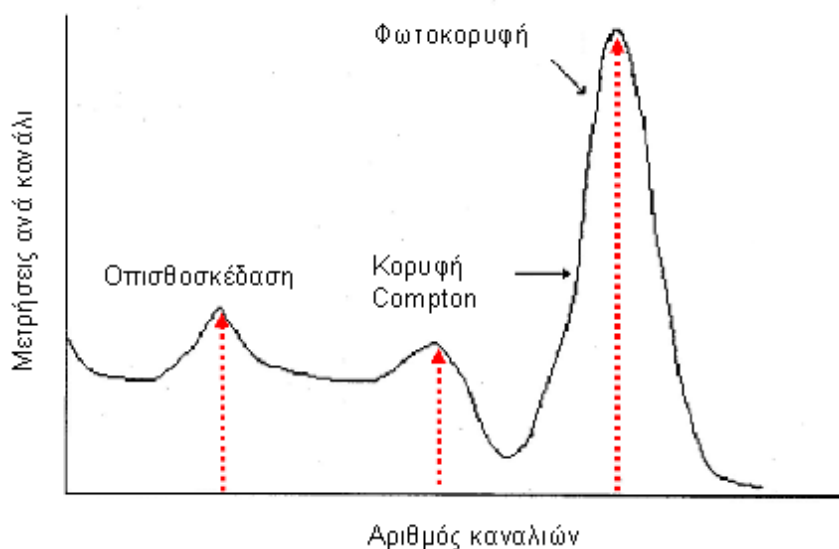
Η φασματοσκοπία γάμμα ακτινοβολίας είναι τεχνική η οποία παρέχει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με τη φύση των πηγών ακτίνων γάμμα (ραδιενεργά υλικά). Τα ποιοτικά δεδομένα αφορούν το είδος των νουκλιδίων που περιέχονται σε μια πηγή και λαμβάνονται υπολογίζοντας την ενέργεια (χαρακτηριστική για κάθε ραδιονουκλίδιο) της εκπεμπόμενης γ ακτινοβολίας, η οποία απελευθερώνεται κατά τη διάσπασή τους, ενώ τα ποσοτικά δεδομένα αφορούν την ένταση της ακτινοβολίας και υπολογίζονται ως ο αριθμός των ακτίνων γ που ανιχνεύονται σε ένα δευτερόλεπτο [158,159].

Η τεχνική βασίζεται στην αλληλεπίδραση της εκπεμπόμενης γάμμα ακτινοβολίας του προς μελέτη δείγματος με έναν ημιαγωγό-ανιχνευτή (συνήθως υπερκάθαρο Ge). Η γ ακτινοβολία (φωτόνιο) – αναλόγως με την ενέργειά της – θα αλληλεπιδράσει με τα ηλεκτρόνια (ελεύθερα ή δεσμευμένα) του ημιαγωγού με τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς: (α) φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, (β) σκέδαση Compton, (γ) δίδυμη γένεση (Πίνακας 7.4).

Πίνακας 7.4. Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης μεταξύ των ακτίνων γ της πηγής και του ανιχνευτή [158,159].

γ - ενέργεια	Μηχανισμός αλληλεπίδρασης	Αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης
> 500 keV	Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο	Ολική εξαφάνιση αρχικού φωτονίου Αποδέσμευση K ηλεκτρονίου Αναπλήρωση K ηλεκτρονίου Εκπομπή χαρακτηριστικής X ακτινοβολίας
500 keV-5 MeV	Σκέδαση Compton	Ελαστική σκέδαση φωτονίου με ελεύθερο e^- Συνέχιση κίνησης φωτονίου με μειωμένη ενέργεια και σε κατεύθυνση θ σε σχέση με την αρχική
> 5 MeV	Δίδυμη γένεση	Εξαφάνιση αρχικού φωτονίου Δημιουργία ζεύγους $e^- - e^+$ (ποζιτρόνιο) Σύντηξη ποζιτρονίου με κάποιο ηλεκτρόνιο, εξαύλωση και δημιουργία δυο φωτονίων ενέργειας m_0c^2 .

Η διάταξη του φασματόμετρου ακτίνων γ αποτελείται από ένα μονωμένο με τοιχώματα χαλκού θάλαμο (για την αποφυγή κοσμικής ακτινοβολίας), εντός του οποίου βρίσκονται η πηγή (το προς μελέτη δείγμα) και ο ανιχνευτής (ή σπινθηριστής). Στη συνέχεια, τα φωτόνια φθορισμού που εκπέμπονται προς όλες τις κατευθύνσεις παραλαμβάνονται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή, ο οποίος τα μετατρέπει σε μια ακολουθία παλμών τάσης. Οι παλμοί αφού διέλθουν από δύο ενισχυτές φθάνουν στον αναλυτή. Ο αναλυτής πολλαπλών καναλιών που συνήθως χρησιμοποιείται (multichannel analyzer) μετατρέπει το σήμα (τάση) του ανιχνευτή σε ψηφιακό σήμα γκαουσιανής κατανομής. Οι παλμοί ταξινομούνται σε σχέση με το ύψος τους μεταξύ δυο ορίων που ονομάζονται κανάλια.



Σχήμα 7.35. Φασματική αποτύπωση των μηχανισμών αλληλεπίδρασης της γ ακτίνας με τον ανιχνευτή από έναν αναλυτή πολλαπλών καναλιών.

Το αποδιδόμενο φάσμα (Σχήμα 7.35) περιλαμβάνει τη φωτοκορυφή (αντιστοιχεί στην ολική απορρόφηση ακτίνων γ λόγω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου), την αιχμή-κορυφή Compton (αντιστοιχεί στη διαφυγή φωτονίου με συγκεκριμένη ενέργεια) και την κορυφή οπισθοσκέδασης (αντιστοιχεί στην παραγωγή δευτερογενών φωτονίων από φωτόνια Compton που αλληλεπιδρούν με τον ανιχνευτή). Κάθε ραδιονουκλίδιο έχει τις δικές του χαρακτηριστικές κορυφές (2 κορυφές αρκούν για την ταυτοποίησή του), ενώ γνωρίζοντας το εμβαδόν των κορυφών υπολογίζεται η συγκέντρωση του ραδιονουκλιδίου.

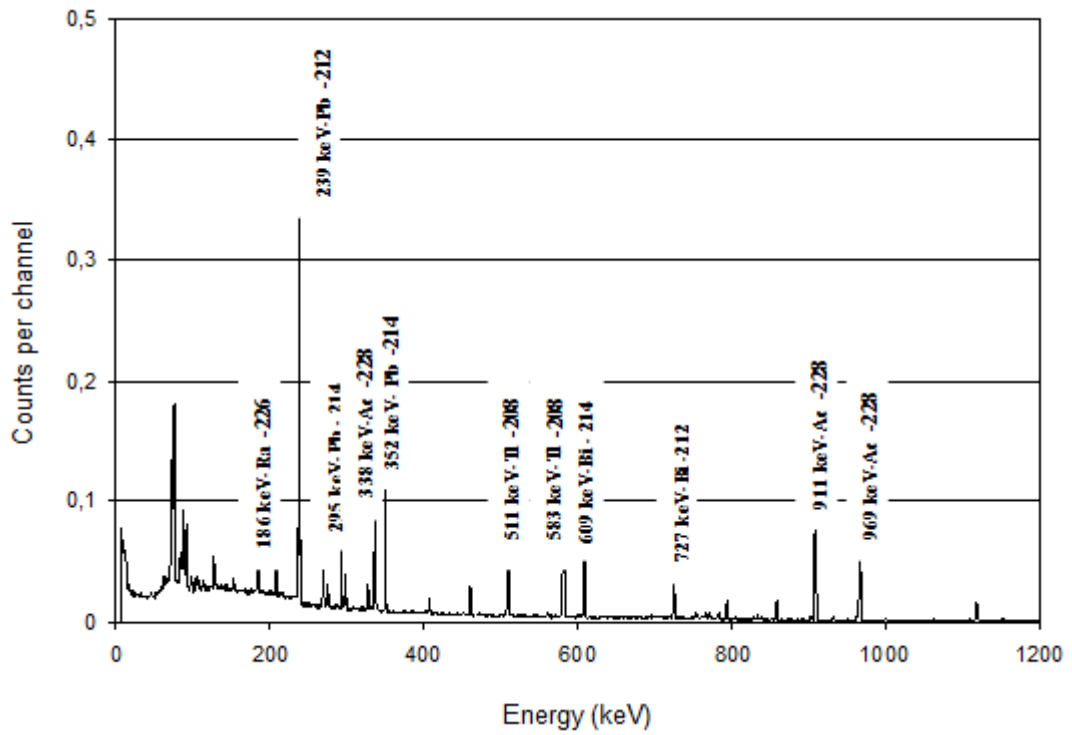
7.9.1.3. Φασματοσκοπία γ ακτονοβολίας στην ερυθρά ιλύ και στα κλάσματα του μαγνητικά διαχωρισμένου φρύγματος

Τα φυσικής προέλευσης ραδιονουκλίδια που απαντώνται στην ερυθρά ιλύ καθώς και στα ανηγμένα-μαγνητικά διαχωρισμένα δείγματα ερυθράς ιλύος ανιχνεύτηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο ακτίνων γάμμα αποτελούμενο από ημιαγωγό-ανιχνευτή υπερκάθαρου γερμανίου και έναν CANBERRA αναλυτή 8192 καναλιών. Οι αναλύσεις έγιναν στο εργαστήριο της Ελληνικής Επιτροπής Ατομικής Ενέργειας (ΕΕΑΕ). Η παροχή υπηρεσιών της ΕΕΑΕ (και συγκεκριμένα η φασματοσκοπική ανάλυση ακτίνων γάμμα) έχει διαπιστευτεί από το Εθνικό Σύστημα Διαπίστευσης (ΕΣΥΔ), σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤΕΝΙΣΟ/ΙΕC 17025.

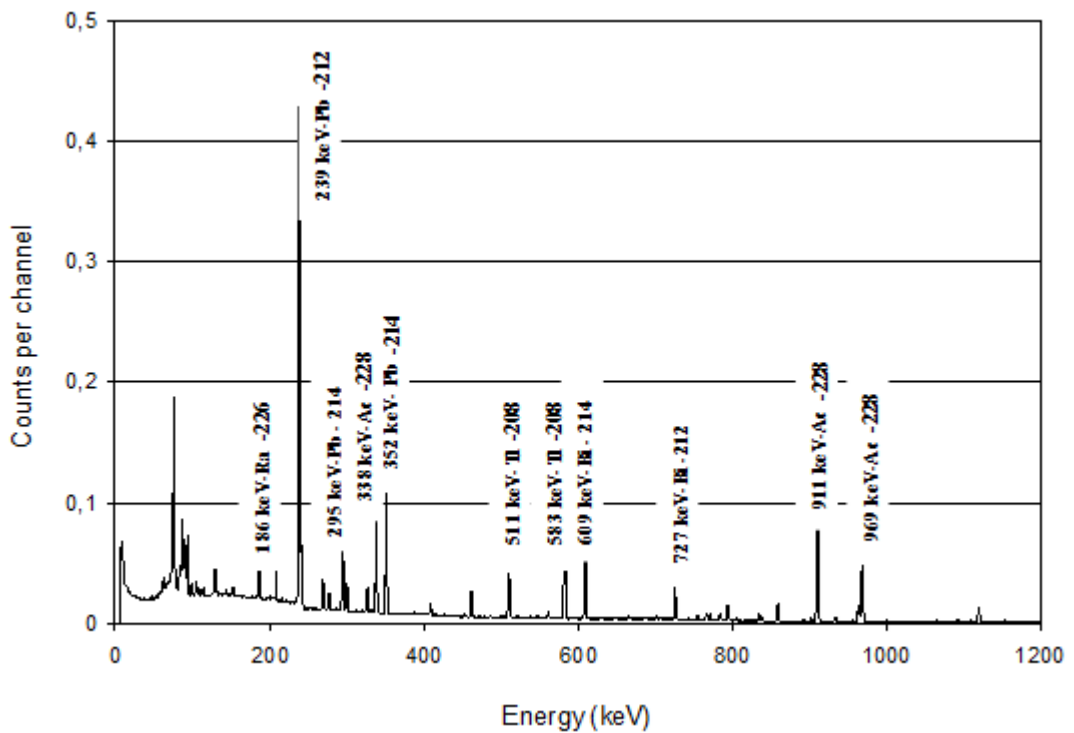
Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, μετρήθηκε η συνολική (bulk) συγκέντρωση των ραδιονουκλιδίων που περιέχονται στο αρχικό δείγμα ερυθράς ιλύος καθώς και στα δυο κλάσματα (μαγνητικό και μη μαγνητικό – τα δείγματα 4 και 8 αντίστοιχα του Σχήματος 7.32) ενός μαγνητικά διαχωρισμένου ανηγμένου φρύγματος ερυθράς ιλύος. Η τεχνική που ακολουθήθηκε ήταν εκείνη της φασματοσκοπίας ακτίνων γάμμα, η μεθοδολογία της οποίας περιγράφηκε αναλυτικά προηγουμένως. Τόσο η αρχική ερυθράς ιλύς όσο και τα κλάσματα του μαγνητικού διαχωρισμού περιέχουν έξι ραδιονουκλίδια φυσικής προέλευσης; ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U , ^{228}Th , ^{232}Th και ^{40}K (Πίνακας 7.5). Οι συγκεντρώσεις των ραδιονουκλιδίων υπολογίστηκαν από τις κορυφές των θυγατρικών τους ισοτόπων στο φάσμα της γ ακτινοβολίας (Σχήματα 7.36-7.38). Η συγκέντρωση των ^{226}Ra και ^{228}Ra υπολογίστηκε από την κορυφή στα 604.4 keV που αντιστοιχεί στο θυγατρικό ^{214}Bi . Η συγκέντρωση των ^{232}Th και ^{228}Th υπολογίστηκε από την κορυφή στα 239 keV που αντιστοιχεί στο θυγατρικό ^{212}Pb . Η συγκέντρωση του ^{238}U υπολογίστηκε από την κορυφή στα 92.37 keV που αντιστοιχεί στο θυγατρικό ^{234}Th , και τέλος η συγκέντρωση του ^{40}K υπολογίστηκε από την κορυφή στα 1560.7 keV που αντιστοιχεί στο θυγατρικό ^{137}Cs (η συγκεκριμένη κορυφή ήταν πολύ ασθενής και δεν διακρινόταν στην κλίμακα των Σχημάτων 7.31-7.33).

Πίνακας 7.5. Συγκεντρώσεις ραδιονουκλιδίων φυσικής προέλευσης στην ερυθρά ιλύ, στο μαγνητικό κλάσμα 4 και στο μη μαγνητικό κλάσμα 8.

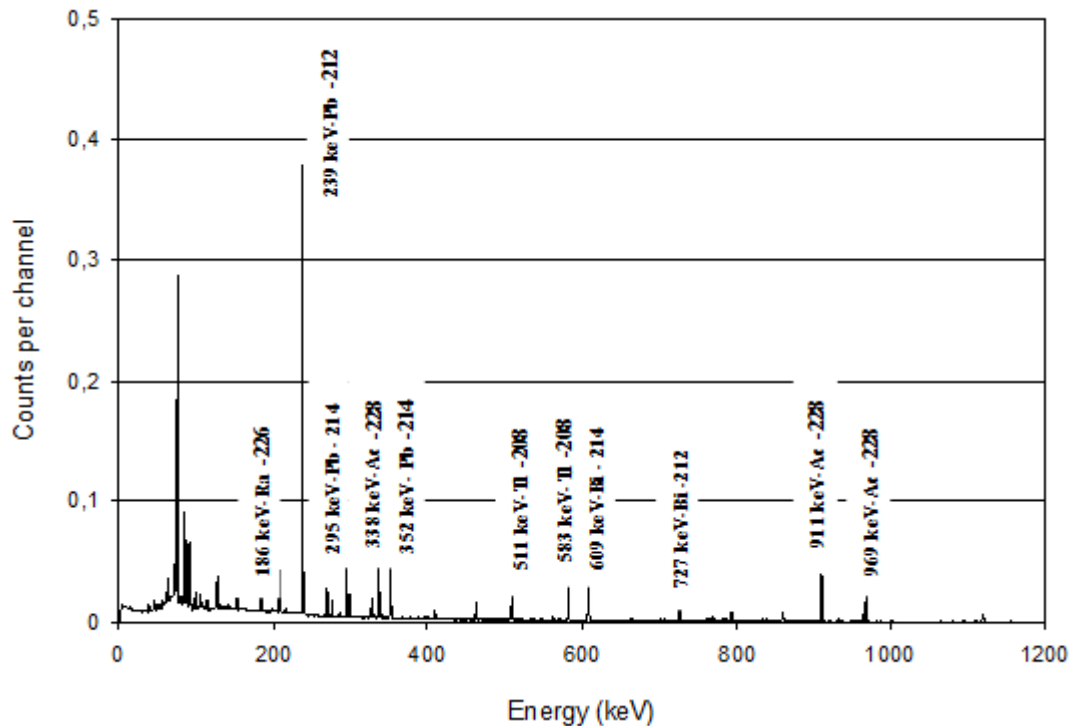
Συγκέντρωση (Bq/kg)						
Δείγμα	Ra-226	Ra-228	U-238	Th-228	Th-232	K-40
Ερυθρά ιλύς [156]	379±43	419±31	149±32	472±23	472±23	21±11
Ερυθρά ιλύς	232 ± 46	351 ± 53	182 ± 33	344 ± 33	346 ± 28	45 ± 12
Μαγνητικό κλάσμα 4	393 ± 34	461 ± 27	225 ± 20	506 ± 21	489 ± 17	46 ± 8
Μη μαγνητικό κλάσμα 8	342 ± 27	401 ± 23	188 ± 13	423 ± 15	416 ± 13	36 ± 7



Σχήμα 7.36. Το φάσμα γ ακτινοβολίας της ερυθράς ιλύος.



Σχήμα 7.37. Το φάσμα γ ακτινοβολίας του μαγνητικού κλάσματος 4.



Σχήμα 7.38. Το φάσμα γ ακτινοβολίας του μη μαγνητικού κλάσματος 8.

7.9.1.4. Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της γ φασματοσκοπίας

Η Ευρωπαϊκή επιτροπή θέτει συγκεκριμένους περιορισμούς στη συγκέντρωση των ραδιονουκλιδίων που απαντώνται στο υλικό τροφοδοσίας της βιομηχανίας χυτοσιδήρου και χάλυβα σε σκοπό τη προστασία τόσο των εργαζομένων της βιομηχανίας όσο και των καταναλωτών [160]. Το παραχθέν ανηγμένο μαγνητικό κλάσμα της ερυθράς ιλύος εμπίπτει στην κατηγορία του χρησιμοποιούμενου στην βιομηχανία χάλυβα scrap, συνεπώς απαιτείται να πληροί τα αντίστοιχα ραδιολογικά χαρακτηριστικά. Πιο συγκεκριμένα, τα ραδιονουκλίδια ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U , ^{228}Th , ^{232}Th και ^{40}K , τα οποία ανιχνεύτηκαν τόσο στην ερυθρά ιλύ όσο και στα κλάσματα του μαγνητικού διαχωρισμού, απαιτείται να έχουν συγκέντρωση μικρότερη από 1000 Bq/kg ανά ραδιονουκλίδιο. Επιπροσθέτως, όταν το υλικό περιέχει περισσότερα από ένα ραδιονουκλίδια, όπως συμβαίνει στην περίπτωσή μας, η συνολική συγκέντρωση των ραδιονουκλιδίων απαιτείται να μην υπερβαίνει το όριο καθαρότητας των 1000 Bq/kg που υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση [160]:

$$\sum_{i=1}^n \frac{c_i}{c_{Li}} < 1000 \text{ Bq/kg} \quad (7.6)$$

Όπου:

c_i , η ειδική συγκέντρωση του ραδιονουκλιδίου i στο προς μέτρηση υλικό (Bq/kg)

c_{Li} , το ειδικό όριο καθαρότητας του ραδιονουκλιδίου i στο υλικό (Bq/kg)

n , ο αριθμός των ραδιονουκλιδίων

Συμπληρωματικά της παραπάνω εξίσωσης, πρέπει να σημειωθεί ότι οι ειδικές συγκεντρώσεις των ραδιονουκλιδίων τα οποία βρίσκονται σε ραδιενεργό ισορροπία μεταξύ τους δεν προστίθενται ξεχωριστά. Παραδείγματος χάρη, στη περίπτωση μας το ^{232}Th βρίσκεται σε ισορροπία με το ^{228}Th , κατά συνέπεια η ειδική συγκέντρωση του ^{228}Th δεν θα ληφθεί υπόψη στη σχέση (7.6).

Στα αποτελέσματα του Πίνακα 7.5 παρατηρούνται κάποιες διαφοροποιήσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων των ραδιονουκλιδίων της μελέτης των Pontikes et al. (2006) [156] και των αντίστοιχων συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Οι διαφοροποιήσεις πιθανότατα οφείλονται στο ότι τα δείγματα ερυθράς ιλύος στις δυο περιπτώσεις προήλθαν από διαφορετικά μεταλλεία βωξίτη. Η αυξημένη συγκέντρωση σε ^{232}Th του μαγνητικού κλάσματος 4 είναι δυνατό να συσχετιστεί με την αυξημένη συγκέντρωσή, σε σχέση με το μη μαγνητικό κλάσμα, σε οξείδιο του τιτανίου (Πίνακας 7.6 που ακολουθεί). Επίσης, η αυξημένη συγκέντρωση τόσο του μαγνητικού όσο και του μη μαγνητικού κλάσματος σε ^{226}Ra ^{228}Ra σε σχέση με την αρχική ερυθρά ιλύ πρέπει να αποδοθεί σε κάποια διεργασία «εγκλωβισμού» του στο φρύγμα από το λιγνίτη. Πράγματι, στην εργασία των Skodras et al. (2005) γίνεται αναφορά στις αυξημένες συγκεντρώσεις του λιγνίτη από ορυχεία της Πτολεμαΐδας σε ράδιο [161].

Οι ειδικές συγκεντρώσεις όλων των ραδιονουκλιδίων είναι σημαντικά χαμηλότερες από το όριο καθαρότητας των 1000 Bq/kg τόσο στο αρχικό δείγμα της ερυθράς ιλύος όσο και στα κλάσματα του μαγνητικού διαχωρισμού (μαγνητικό και μη μαγνητικό). Ωστόσο, η συνολική συγκέντρωση των ραδιονουκλιδίων υπερβάνει το όριο καθαρότητας των 1000 Bq/kg τόσο στο μαγνητικό (1631 Bq/kg) όσο και στο μη μαγνητικό κλάσμα (1390 Bq/kg). Η υπέρβαση του ορίου καθαρότητας στο μαγνητικό κλάσμα θεωρείται μικρή και δεν αποκλείει κατ' ανάγκη τη χρήση του συμπυκνώματος ως τροφοδοσία στη βιομηχανία χυτοσιδήρου.

Η νομοθεσία της Ευρωπαϊκής ένωσης επιτρέπει την ανάμιξη ενός υλικού που υπερβαίνει το όριο καθαρότητας με κάποιο άλλο υλικό στην περίπτωση που η ανάμιξη είναι αναγκαία για τη διεκπεραίωση μιας διεργασίας. Στη συνέχεια επανα-

μετράται η συνολική συγκέντρωση των ραδιονουκλιδίων. Αντίθετα, απαγορεύεται ρητά η ανάμιξη ενός υλικού που υπερβαίνει το όριο καθαρότητας με κάποιο άλλο υλικό με αποκλειστικό σκοπό τη μείωση της συνολικής συγκέντρωσης των ραδιονουκλιδίων. Η περίπτωση του μαγνητικού κλάσματος της ανηγμένης ερυθράς ιλύος εμπίπτει στην πρώτη κατηγορία. Οι προδιαγραφές της υψικαμίνου θα απαιτούσαν οπωσδήποτε την ανάμιξη του μαγνητικού κλάσματος με άλλα μεταλλεύματα (ώστε πχ. να ρυθμιστεί μια συγκεκριμένη περιεκτικότητα σε σίδηρο στο υλικό τροφοδοσίας) αλλά και με CaCO_3 . Συνεπώς, θα ήταν επιτρεπτή η ανάμιξη του μαγνητικού κλάσματος με κάποιο άλλο υλικό.

Σε κάθε περίπτωση είναι αναγκαίο να τονιστεί ότι η ραδιολογική μελέτη που προηγήθηκε αποτελεί ένα πρώτο βήμα για τη διερεύνηση του θέματος (δεν αναφέρονται στη βιβλιογραφία μετρήσεις συγκέντρωσης ραδιονουκλιδίων ανηγμένης ερυθράς ιλύος). Η μέτρηση της συγκέντρωσης των ραδιονουκλιδίων σε περισσότερα δείγματα ερυθράς ιλύος προερχόμενα από συστηματική δειγματοληψία στο χώρο απόθεσης, όπως επίσης και ανηγμένων (και μαγνητικά διαχωρισμένων) δειγμάτων ερυθράς ιλύος σε διαφορετικές συνθήκες αναγωγής, είναι απαραίτητη σε μια μελλοντική εργασία.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι κατά τη διάρκεια της αναγωγικής τήξης σε μια υψικάμινο, μόνο ένα μικρό ποσοστό των TENORM's που περιέχονται στο υλικό τροφοδοσίας (μετάλλευμα, κατάλοιπο ή scrap) που κυμαίνεται μεταξύ του 1 και 5% καταλήγει στον όγκο του παραγόμενου χυτοσιδήρου ή χάλυβα, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό των TENORM's (95-99%) καταλήγει στη σκωρία.

7.9.2. Χημική ανάλυση αλκαλικών μετάλλων, θείου και άνθρακα

Η ερυθρά ιλύς, γενικά, περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις υδροπυριτικών ορυκτών του νατρίου και του καλίου. Η παρουσία των συγκεκριμένων ορυκτών είναι αποτέλεσμα της κατεργασίας του βωξίτη με τη μέθοδο Bayer. Η ερυθρά ιλύς που μελετάται στην παρούσα εργασία περιέχει κυρίως νατριούχα πυριτικά ορυκτά όπως φαίνεται στο ακτινοδιάγραμμα του Σχήματος 7.3.

Τα ορυκτά του νατρίου και του καλίου ενδέχεται να δημιουργήσουν προβλήματα στην κατεργασία της ερυθράς ιλύος για την παραγωγή χυτοσιδήρου. Στις αναγωγικές συνθήκες της υψικαμίνου, τα οξείδια του νατρίου και καλίου, τα οποία προκύπτουν από τη θερμική διάσπαση πυριτικών ορυκτών, ανάγονται και επειδή τα σημεία βρασμού του νατρίου και του καλίου που περιέχονται είναι 882 και 770 °C

αντίστοιχα, τα μέταλλα αυτά εξαχνώνονται και οι ατμοί τους ανέρχονται στα υψηλότερα και πιο ψυχρά τμήματα της υψικαμίνου, όπου συμπυκνώνονται. Τα αλκαλικά μέταλλα αντιδρούν με τις αργιλοπυριτικές φάσεις της πυρίμαχης επένδυσης των τοιχωμάτων της υψικαμίνου σχηματίζοντας τις φάσεις του νεφελίνη ($\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$) και του λευκίτη [$\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$]. Τα συγκεκριμένα ορυκτά διαθέτουν υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής επιταχύνοντας τη φθορά της πυρίμαχης επένδυσης [162].

Στον Πίνακα 7.6 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες κατά βάρος (w/w %) σε νάτριο και κάλιο μιας σειράς μαγνητικών (δείγματα 1-4) και μη μαγνητικών (δείγματα 5-8) κλασμάτων. Υπενθυμίζεται ότι τα συγκεκριμένα κλάσματα έχουν προκύψει από το μαγνητικό διαχωρισμό του φρύγματος που παράχθηκε ύστερα από 12 min μικροκυματικής θέρμανσης στην ισχύ των 1000 W και την προσθήκη άνθρακα σε 150% περίσσεια. Συγκρίνοντας την περιεκτικότητα του νατρίου στην ερυθρά ιλύ (2.05% - Πίνακας 7.1) με τις αντίστοιχες περιεκτικότητες στο μαγνητικό και μη μαγνητικό κλάσμα (Πίνακας 7.6), συμπεραίνεται ότι σημαντικό ποσοστό του νατρίου εξατμίζεται και αποβάλλεται στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της μικροκυματικής αναγωγής. Το μεγαλύτερο ποσοστό της εναπομείνουσας ποσότητας νατρίου καταλήγει στο μη μαγνητικό κλάσμα. Η περιεκτικότητα του καλίου σε όλα τα μαγνητικά κλάσματα είναι σε χαμηλά επίπεδα.

Πίνακας 7.6. Στοιχειακές συγκεντρώσεις (w/w %) μαγνητικών και μη μαγνητικών κλασμάτων (XRF ανάλυση).

Δείγμα	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Θείο (Leco)	Άνθρακας (Leco)
(1) Μαγνητικό	6.91	41.71	15.96	17.62	11.51	0.55	0.17	0.43	0.62
(2) Μαγνητικό	7.21	44.29	14.86	16.94	10.77	0.46	0.16	0.42	0.59
(3) Μαγνητικό	7.43	49.20	13.27	14.29	11.21	0.35	0.11	0.26	0.56
(4) Μαγνητικό	7.44	50.21	13.04	14.22	10.79	0.26	0.12	0.25	0.38
(5) Μη μαγνητικό	5.74	31.34	17.41	19.13	12.13	1.82	0.24	0.69	6.17
(6) Μη μαγνητικό	5.71	24.6	19.27	23.31	13.94	1.75	0.24	0.62	5.26
(7) Μη μαγνητικό	5.60	23.8	20.02	24.06	14.07	1.58	0.22	0.58	5.12
(8) Μη μαγνητικό	5.58	19.93	21.97	24.98	14.96	1.51	0.21	0.57	4.79

Η περιεκτικότητα σε θείο του υλικού τροφοδοσίας (σύνολο μεταλλεύματος και αναγωγικού μέσου) σε μια υψικάμινο για την παραγωγή χυτοσιδήρου δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0.3%. Όταν η περιεκτικότητα του θείου υπερβαίνει το συγκεκριμένο όριο, είναι απαραίτητη η προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων CaCO_3 ώστε να επιτευχθεί η συγκράτησή του στη σκωρία. Προσθήκη όμως μεγαλύτερης ποσότητας ανθρακικού ασβεστίου συνεπάγεται και μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας, η οποία θα καταναλωθεί για τη διάσπαση της επί πλέον ποσότητας που προστίθεται [162]. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.6, η περιεκτικότητα του θείου βρίσκεται σε ανεκτά επίπεδα (μικρότερα του 0.3%) όταν η μικροκυματική αναγωγή γίνεται στην ισχύ των 800 και 1000 W (δείγματα 3 και 4), δηλαδή σε συνθήκες έντονης θέρμανσης.

Τέλος, με το μαγνητικό διαχωρισμό επιτυγχάνεται σε μεγάλο βαθμό η απομάκρυνση του άνθρακα από το φρύγμα της ερυθράς ιλύος.

7.10. Συμπεράσματα κεφαλαίου

- 1) Το μίγμα ερυθράς ιλύος-λιγνίτη (κατά βάρος αναλογία λιγνίτη/ερυθρά ιλύ ίση με 0.3) είναι επιδεκτικό στη μικροκυματική θέρμανση. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό ενός δείγματος μάζας 22 g ξεπερνά τους 1000°C ύστερα από 400 s μικροκυματικής θέρμανσης στην ισχύ των 800 W .
- 2) Όπως φάνηκε συνδυάζοντας τα DTA δεδομένα με τις διηλεκτρικές ιδιότητες του μίγματος στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 25 και 1200°C , ο σχηματισμός του μαγνητίτη και του μεταλλικού σιδήρου (προϊόντα της αναγωγής) προκαλούν την αύξηση της φανταστικής επιτρεπτότητας στους 570 και 840°C , αντίστοιχα. Ταυτόχρονα όμως η αύξηση της ϵ'' προκαλεί τη μείωση του βάθους διείσδυσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο μίγμα (συγκεκριμένα από 10 cm στους 600°C στο 1 cm στους 1200°C).
- 3) Τα ακτινοδιαγράμματα των ανηγμένων δειγμάτων της ερυθράς ιλύος δείχνουν την γρήγορη πρόοδο της αναγωγικής αντίδρασης και τη μετατροπή του αιματίτη σε μαγνητίτη, βουστίτη και μεταλλικό σίδηρο ήδη ύστερα από 4 min αναγωγής. Τα υδροξείδια του αλουμινίου υφίστανται θερμική διάσπαση και μετατρέπονται σε Al_2O_3 . Στα 8 και 12 min θέρμανσης σχηματίζονται πυριτικά ορυκτά αργιλίου-ασβεστίου, καθώς και σπινέλιος FeAl_2O_4 μέσω ενός μηχανισμού σύντηξης οξειδίων μετάλλων και SiO_2 .

4) Η μορφή των δειγμάτων της ερυθράς ιλύος επιδρά σημαντικά στο βαθμό αναγωγής. Εξετάστηκε η αναγωγή ερυθράς ιλύος υπό μορφή σκόνης, σφαιριδίων (pellets) και συμπιεσμένων κυλινδρικών δισκίων (briquettes) μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη. Η ερυθρά ιλύς υπό τη μορφή σκόνης παρουσιάζει το βέλτιστο βαθμό μεταλλοποίησης (39%) στις ίδιες συνθήκες (12 min θέρμανσης, 600 W ισχύς, μάζα δείγματος 22 g, 100% περίσσεια άνθρακα). Η οπτική εξέταση των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης έδειξε ότι τα ανηγμένα δείγματα ερυθράς ιλύος σε μορφή σφαιριδίων και δισκίων περιβάλλονται από ένα λεπτό στρώμα μεταλλικού σιδήρου που εμποδίζει τη διάχυση των αναγωγικών αερίων στο εσωτερικό των δειγμάτων εμποδίζοντας την αναγωγική αντίδραση.

5) Ο βαθμός μεταλλοποίησης και η συγκέντρωση του δισθενούς σιδήρου (Fe^{+2}/Fe_{tot}) ανηγμένων δειγμάτων ερυθράς ιλύος σε μορφή σκόνης για χρόνο αναγωγής 12 min μετρήθηκαν συναρτήσει της ποσότητας του προστιθέμενου άνθρακα και της μικροκυματικής ισχύος. Οι βέλτιστες αναγωγικές συνθήκες επιτυγχάνονται στην ισχύ των 1000 W και προσθέτοντας άνθρακα σε ποσότητα 2.5 φορές της στοιχειομετρικά απαιτούμενης για την πλήρη αναγωγή του αιματίτη σε μεταλλικό σίδηρο. Στις συγκεκριμένες συνθήκες επιτυγχάνεται βαθμός μεταλλοποίησης ίσος με 58% και λόγος Fe^{+2}/Fe_{tot} ίσος με 21%.

6) Ο υγρός μαγνητικός διαχωρισμός (πολφός 10% σε στερεά, 0.3 A ένταση ρεύματος) επιτυγχάνει την αύξηση του βαθμού μεταλλοποίησης του βέλτιστου φρύγματος σε 69.3% στο μαγνητικό κλάσμα, ενώ η ολική συγκέντρωση του σιδήρου είναι 35.15%.

7) Το αρχικό δείγμα της ερυθράς ιλύος καθώς και το βέλτιστο μαγνητικό κλάσμα και το αντίστοιχο μη μαγνητικό του κλάσμα αναλύθηκαν με την τεχνική της γαμμα φασματοσκοπίας. Ανιχνεύτηκαν τα φυσικής προέλευσης ραδιονουκλίδια ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U , ^{228}Th , ^{232}Th και ^{40}K . Οι ειδικές συγκεντρώσεις όλων των ραδιονουκλιδίων στο μαγνητικό κλάσμα δεν υπερβαίνουν το όριο των 1000 Bq/kg που θέτει η Ευρωπαϊκή Ένωση για την χρήση ενός υλικού ως υλικό τροφοδοσίας στη βιομηχανία χυτοσίδηρου-χάλυβα. Ωστόσο, η συνολική συγκέντρωση των ραδιονουκλιδίων στο μαγνητικό κλάσμα υπερβαίνει το όριο των 1000 Bq/kg (1631 Bq/kg). Η συνολική συγκέντρωση των ραδιονουκλιδίων του μαγνητικού κλάσματος θα μπορούσε να μειωθεί: (α) με τον επιτυχή διαχωρισμό του οξειδίου του τιτανίου, το οποίο διαθέτει υψηλή συγκέντρωση σε θόριο στο μη μαγνητικό κλάσμα, (β) με τη χρήση

αναγωγικού μέσου σε όσον το δυνατόν πιο χαμηλές συγκεντρώσεις σε ραδιονουκλίδια.

8) Οι συγκεντρώσεις των μαγνητικών κλασμάτων σε νάτριο και θείο (δυο στοιχεία που δυσχεραίνουν την ομαλή λειτουργία της υψικαμίνου) αναλύθηκαν με τις τεχνικές XRF και LECO, αντίστοιχα. Διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις του νατρίου και του θείου είναι χαμηλές όταν οι συνθήκες της μικροκυματικής θέρμανσης είναι έντονες (ισχύς 1000 W).

Κεφάλαιο 8^ο. Υπολογιστική μελέτη θέρμανσης δειγμάτων λατερίτη σε μικροκυματικό φούρνο.

8.1. Σκοπός κεφαλαίου

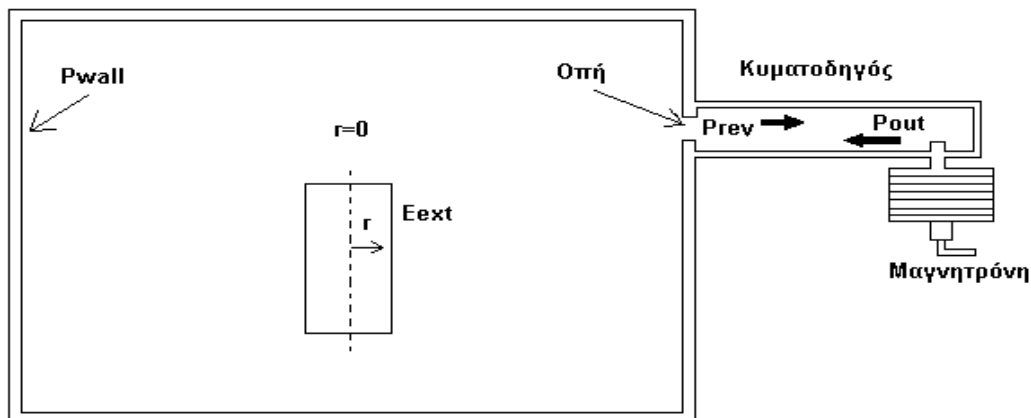
Η παρούσα μελέτη αποσκοπεί στο θεωρητικό υπολογισμό βασικών χαρακτηριστικών μεγεθών που επηρεάζουν τη θερμική συμπεριφορά του αιματιτικού μεταλλεύματος λατερίτη κατά τη θέρμανσή του σε ένα μικροκυματικό φούρνο. Συγκεκριμένα, υπολογίζεται το ποσό της ισχύος που απορροφάται από το δείγμα, P_{sample} , σε σχέση με την παραγόμενη από την πηγή ισχύ P_{out} , και επιπροσθέτως μελετάται η επίδραση τεσσάρων παραγόντων στο ρυθμό θέρμανσης του λατερίτη: (α) της P_{out} , (β) της μάζας του δείγματος, (γ) της κοκκομετρίας του δείγματος και (δ) του σχήματος του δειγματοφορέα. Οι υπολογισμοί έγιναν με χρήση του λογισμικού MathCad 11.

8.2. Περιγραφή των εξισώσεων που χρησιμοποιούνται στον κώδικα

8.2.1. Κατασκευαστικά στοιχεία του μικροκυματικού φούρνου και ισοζύγιο ισχύος της μικροκυματικής ακτινοβολίας

Η διάταξη ενός μικροκυματικού φούρνου αποτελείται από την πηγή της ακτινοβολίας (μαγνητρόνη), η οποία βρίσκεται τοποθετημένη στο ένα άκρο ενός ορθογώνιου κυματοδηγού με ρυθμό διάδοσης TE (εγκάρσιο ηλεκτρικό). Το άλλο άκρο του κυματοδηγού καταλήγει στη μικροκυματική κοιλότητα μέσω μιας οπής σύζευξης (coupling aperture). Η οπή μειώνει τη διατομή του κυματοδηγού αποτρέποντας τη διαρροή ακτινοβολίας από την κοιλότητα πίσω στον κυματοδηγό. Ωστόσο, ταυτόχρονα, ένα ποσοστό της διαβιβαζόμενης ακτινοβολίας προσκρούει στα άκρα της οπής και ανακλάται, εντός του κυματοδηγού, πίσω προς τη μαγνητρόνη (Σχήμα 8.1). Για την αντιμετώπιση του συγκεκριμένου προβλήματος, οι διαστάσεις της οπής σχεδιάζονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε, σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας, η ανακλώμενη ακτινοβολία να έχει το ίδιο πλάτος και ταυτόχρονα 180° διαφορά φάσης με τη διαβιβαζόμενη ακτινοβολία. Με τον τρόπο αυτό η ανακλώμενη ακτινοβολία αναιρείται από τη διαβιβαζόμενη και η υπερθέρμανση της μαγνητρόνης αποτρέπεται. Συνεπώς, ένα ποσοστό της διαβιβαζόμενης μικροκυματικής ισχύος (P_{out}) δε φτάνει στην κοιλότητα και ανακλάται (P_{rev}). Από το υπόλοιπο ποσό ισχύος που

συγκεντρώνεται στην κοιλότητα ένα μέρος του απορροφάται από το φορτίο-δείγμα (P_{sample}) και ένα μέρος του απορροφάται από τα τοιχώματα της κοιλότητας (P_{wall}), επειδή αυτά δεν αποτελούν ιδανικούς αγωγούς, και χάνεται ως θερμότητα (Σχήμα 8.1).



Σχήμα 8.1. Απλοποιημένη τομή του μικροκυματικού φούρνου με το δείγμα.

Το ισοζύγιο ισχύος στη μικροκυματική διάταξη είναι:

$$P_{\text{diss}} = P_{\text{sample}} + P_{\text{wall}} = P_{\text{out}} - P_{\text{rev}} \quad (8.1)$$

Όπου:

P_{out} , η διαβιβαζόμενη από την μαγνητρόνη ισχύς (W)

P_{rev} , η ανακλώμενη ισχύς που απορροφάται ως θερμότητα από την μαγνητρόνη (W)

P_{sample} , η απορροφόμενη από το δείγμα ισχύς (W)

P_{diss} , η συνολικά εισερχόμενη στην κοιλότητα ισχύς (στο δείγμα και στα τοιχώματα της κοιλότητας)

P_{wall} , η απολεσθείσα ως θερμότητα ισχύς στα τοιχώματα της κοιλότητας

Σημειώνεται ότι όλα τα παραπάνω μεγέθη, εκτός του P_{out} , είναι χρονικά μεταβαλλόμενα δηλαδή αποτελούν ρυθμούς ισχύος.

8.2.2. Τα ενδογενή μεγέθη β και Q του φούρνου και ο συσχετισμός τους με τις P_{rev} και P_{wall} αντίστοιχα

Ο συντελεστής σύζευξης β_0 είναι ένα αδιάστατο μέγεθος που ισούται με το λόγο τάσεως του στάσιμου κύματος VSWR (voltage standing wave ratio), δηλαδή με το

λόγο V_{\max}/V_{\min} του στάσιμου κύματος. Η τιμή του συντελεστή σύζευξης εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του συστήματος γραμμή μεταφοράς-κοιλότητα και κυρίως από τις διαστάσεις της οπής και αποτελεί μέτρο του ποσοστού της ισχύος που ανακλάται (P_{rev}). Ο συντελεστής σύζευξης συνδέεται με τις P_{rev} και P_{diss} μέσω των σχέσεων [163-165]:

$$P_{rev} = P_{out} \cdot \frac{(\beta_0 - 1)^2}{(1 + \beta_0)^2} \quad (8.2) \quad P_{diss} = P_{out} \cdot \frac{4 \cdot \beta_0}{(1 + \beta_0)^2} \quad (8.3)$$

Υπάρχει ένα βέλτιστο μέγεθος οπής όπου το 100% της ισχύος από τον κυματοδηγό μεταφέρεται στην κοιλότητα. Σε αυτή τη περίπτωση η τιμή του συντελεστή σύζευξης ισούται με ένα ($\beta_0=1$). Όταν το μέγεθος της οπής είναι μεγαλύτερο του βέλτιστου, ένα μέρος της ακτινοβολίας ανακλάται και ο συντελεστής σύζευξης ισούται με την τιμή $VSWR$ ($\beta_0=VSWR$). Όταν το μέγεθος της οπής είναι μικρότερο του βέλτιστου, και εδώ ένα μέρος της ακτινοβολίας ανακλάται (έχει φάση αντίθετη με εκείνη του ανακλώμενου κύματος της προηγούμενης περίπτωσης) και ο συντελεστής σύζευξης ισούται με $1/VSWR$.

Όταν εντός της μικροκυματικής κοιλότητας τοποθετείται ένα φορτίο-δείγμα, ο συντελεστής σύζευξης μεταβάλλεται και γίνεται β ($\beta < \beta_0$). Οι οικιακοί φούρνοι μικροκυμάτων σχεδιάζονται κατά τρόπο ώστε $\beta_0 > 1$ ώστε με την εισαγωγή του δείγματος να γίνεται $\beta \approx 1$ (δηλαδή η ανακλώμενη ισχύς να είναι σχεδόν μηδενική). Η τιμή του β_0 συνήθως επιλέγεται με τέτοιο τρόπο ώστε ως φορτίο να θεωρείται νερό όγκου 0.5-1 L.

Το δεύτερο ενδογενές χαρακτηριστικό μέγεθος του φούρνου που θα χρησιμοποιηθεί στους υπολογισμούς είναι ο παράγοντας ποιότητας, Q_0 , ο οποίος αποτελεί μέτρο της αποδοτικότητας του φούρνου και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Q_0 = \frac{\omega \cdot E_{stored0}}{P_{walls}^0} \quad (8.4)$$

Όπου:

P_{walls}^0 , είναι η απώλεια ενέργειας με τη μορφή θερμότητας της ισχύος που απορροφάται από τα τοιχώματα όταν η κοιλότητα είναι κενή δείγματος.

$E_{stored0}$, είναι η ενέργεια των στάσιμων κυμάτων στην άδεια μικροκυματική κοιλότητα, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$E_{stored0} = \frac{1}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot \left(\frac{E_{0ext}^2}{2} \right) \cdot V_c \quad (8.5)$$

Η E_{0ext} είναι το πλάτος της μέσης τιμής των μέγιστων όλων των στάσιμων κυμάτων διαφορετικού ρυθμού διάδοσης που υπάρχουν στην κοιλότητα απουσία δείγματος και δίνεται από την εξίσωση:

$$E_{0ext} = \left\{ P_{out} \cdot \left[\frac{4 \cdot \beta_0}{(1 + \beta_0)^2} \right] \cdot \left(4 \cdot \frac{Q_0}{\omega \cdot \epsilon_0 \cdot V_c} \right) \right\}^{0.5} \quad (8.6)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (8.4) και (8.5) προκύπτει μια εξίσωση που συνδέει την απώλεια της ισχύος στα τοιχώματα με τη μέση τιμή των μέγιστων του ηλεκτρικού πεδίου:

$$\frac{P_{wall}^0}{E_{0ext}^2} \frac{P_{wall}}{E_{ext}^2} = \frac{\omega \cdot \epsilon_0 \cdot V_c}{4 \cdot Q_0} \quad (8.7)$$

Να σημειωθεί ότι η παραπάνω εξίσωση ισχύει είτε στην περίπτωση που η κοιλότητα είναι κενή είτε στην περίπτωση της κοιλότητας με το δείγμα.

Τα μεγέθη β_0 και Q_0 μπορούν να υπολογιστούν με τη χρήση αναλυτή δικτύων και με την τοποθέτηση κατευθυντικών συζευκτών ή προβόλων στον κυματοδηγό. Ωστόσο, μια τέτοιου είδους μέτρηση είναι αδύνατη στην περίπτωση ενός οικιακού φούρνου λόγω του μικρού μήκους του κυματοδηγού.

Τα μεγέθη β_0 και Q_0 που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς του παρόντος κεφαλαίου, υπολογίστηκαν με βάση πειραματικά δεδομένα. Για το σκοπό αυτό έγιναν δοκιμές θέρμανσης δειγμάτων απιονισμένου νερού σε διαφορετικές συνθήκες ισχύος P_{out} και χρονικής διάρκειας θέρμανσης (Παράρτημα 2). Το απιονισμένο νερό επιλέχθηκε εξαιτίας των γνωστών με ακρίβεια ιδιοτήτων του (διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων, C_p κλπ.) σε κάθε θερμοκρασία. Το νερό τοποθετούνταν σε λεπτά δοχεία από Teflon το οποίο διαθέτει πολύ μικρές τιμές διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων. Από τις πειραματικές δοκιμές ελήφθησαν δεδομένα θερμοκρασίας-χρόνου του νερού. Παράλληλα, ο κώδικας, η λύση του οποίου δίνει αποτελέσματα θερμοκρασίας-χρόνου του προς θέρμανση υλικού, επιλύθηκε για διάφορες τιμές β_0 , Q_0 και P_{out} .

Επιλέχθηκαν εκείνες οι τιμές β_0 και Q_0 για τις οποίες τα αποτελέσματα θερμοκρασίας-χρόνου του κώδικα συμπίπτουν με τα πειραματικά δεδομένα.

8.2.3. Παραδοχές και υπολογισμός του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου παρουσία δείγματος (E_{ext})

α) Ο παράγοντας ποιότητας (Quality factor) Q_0 της μικροκυματικής κοιλότητας είναι κοινός για τα στάσιμα κύματα όλων των ρυθμών διάδοσης.

Η τιμή του παράγοντα ποιότητας της άδειας μικροκυματικής κοιλότητας, Q_0 , είναι η ίδια για όλους τους ρυθμούς των στάσιμων κυμάτων που δημιουργούνται. Η συγκεκριμένη παραδοχή δεν έχει μεγάλη απόκλιση από την πραγματικότητα, καθώς οι μικροκυματικοί φούρνοι έχουν μεγάλες τιμές παράγοντα ποιότητας (>3000), ενώ οι διαφορετικοί ρυθμοί διάδοσης των στάσιμων κυμάτων είναι σχετικά λίγοι.

β) Υπάρχει μια κοινή μέγιστη ένταση του ηλεκτρικού πεδίου E_{ext}

Στους υπολογισμούς θεωρείται ότι η τιμή της E_{ext} (ηλεκτρικό πεδίο έξω από τον όγκο του δείγματος) είναι η ίδια για όλους τους ρυθμούς διάδοσης των στάσιμων κυμάτων που δημιουργούνται. Η τιμή της E_{ext} εξαρτάται από: (α) την αποδιδόμενη από τη μαγνητρόνη ισχύ, (β) τα μεγέθη Q και β της μικροκυματικής κοιλότητας με το δείγμα και (γ) τις ιδιότητες του δείγματος (διηλεκτρικές επιτρεπότητες).

γ) Για τον υπολογισμό του $Q_s(t)$ μέσω της $E_{\text{storedtotal}}$ θεωρείται ότι η κοιλότητα είναι οιονεί κενή δείγματος

$$Q(t) = \frac{\omega \cdot E_{\text{stored_total}}}{P_{\text{walls}}(t) + P_{\text{sample}}(t)} \quad (8.8)$$

Δηλαδή η $E_{\text{storedtotal}}$ υπολογίζεται από τη σχέση (8.5) στην οποία λαμβάνεται υπόψη το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο απουσία δείγματος. Η συγκεκριμένη παραδοχή δεν αποκλίνει σημαντικά από την πραγματικότητα, καθώς ο όγκος του δείγματος λατερίτη είναι πολύ μικρός σε σχέση με τον όγκο της μικροκυματικής κοιλότητας. Τα μεγέθη $P_{\text{wall}}(t)$ και $P_{\text{sample}}(t)$ είναι σημαντικά και η μεταβολή τους λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό της $Q(t)$.

Μετά την τοποθέτηση του δείγματος στην κοιλότητα, ο συντελεστής σύζευξης $\beta_s(t)$ συνδέεται με τον παράγοντα ποιότητας $Q_s(t)$ [163-165]:

$$\frac{\beta_s(t)}{\beta_0} = \frac{Q_s(t)}{Q_0} = \frac{P_{wall}(t)}{[(P_{wall}(t) + P_{sample}(t))]} \quad (8.9)$$

Δηλαδή, ο συντελεστής σύζευξης $\beta_s(t)$ εξαρτάται από το χρονικά μεταβαλλόμενο λόγο των $P_{wall}(t)$ και $P_{sample}(t)$:

$$\beta_s(t) = \frac{\beta_0}{\left(1 + \frac{P_{sample}(t)}{P_{wall}(t)}\right)} \quad (8.10)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (8.1), (8.9) και (8.10) προκύπτουν:

$$P_{sample}(t) = \left(\frac{\beta_s(t)}{\beta_0}\right) \cdot P_{out}(t) \cdot \frac{4 \cdot [\beta_0 - \beta_s(t)]}{[1 + \beta_s(t)]^2} \quad (8.11)$$

$$P_{wall}(t) = \left(\frac{\beta_s(t)}{\beta_0}\right) \cdot P_{out}(t) \cdot \frac{4 \cdot \beta_s(t)}{[1 + \beta_s(t)]^2} \quad (8.12)$$

Απουσία δείγματος στην μικροκυματική κοιλότητα ισχύσει $P_{diss0} = P_{wall0}$. Η ισχύς που χάνεται στα τοιχώματα της κοιλότητας παρουσία δείγματος προς την ισχύ που χάνεται στα τοιχώματα απουσία δείγματος (εξισώσεις 8.13 και 8.12), είναι:

$$\frac{P_{wall}(t)}{P_{wall0}} = \left(\frac{\beta_s(t)}{\beta_0}\right)^2 \cdot \left(\frac{1 + \beta_0}{1 + \beta_s(t)}\right)^2 \quad (8.13)$$

Επειδή η απώλεια ισχύος στα τοιχώματα δημιουργείται από ηλεκτρικά πεδία έξω από τον όγκο του δείγματος, μπορεί να θεωρηθεί ότι ο λόγος $E_{Sext}(t)/E_{0ext}$ ισούται με την τετραγωνική ρίζα του λόγου $P_{wall}(t)/P_{wall0}$:

$$\frac{E_{Sext}(t)}{E_{0ext}} = \sqrt{\frac{P_{wall}(t)}{P_{wall0}}} \quad (8.14)$$

Συνεπώς, το εξωτερικό πεδίο παρουσία δείγματος μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση:

$$E_{S_{ext}}(t) = E_{0_{ext}} \cdot \left(\frac{\beta_s(t)}{\beta_0} \right) \cdot \left(\frac{1 + \beta_0}{1 + \beta_s(t)} \right) \quad (8.15)$$

8.2.4. Η εξίσωση της πηγής θερμότητας, $S(r,t)$ (W/m^3) στο δείγμα

Η πηγή θερμότητας $S(r,t)$ είναι ο ρυθμός της μικροκυματικής ισχύος που μετατρέπεται σε θερμότητα μέσα στο υλικό και όπως έχει ήδη περιγραφεί (εξίσωση 2.31) ισχύει:

$$S(r,t) = \frac{dP(T,r,t)}{dv} = \frac{1}{2} \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon''(T) \cdot E_{int}(r,t)^2 \quad (8.16)$$

Όπου:

ε'' , η φανταστική επιτρεπτότητα

E_{int} , το ηλεκτρικόν πεδίο στο εσωτερικό του δείγματος

r , η ακτίνα του (κυλινδρικού) δείγματος

Όπως φαίνεται στην εξίσωση (8.16), για την εύρεση της $S(r,t)$ απαιτείται η γνώση της φανταστικής διηλεκτρικής επιτρεπτότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας καθώς και το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο στο δείγμα. Η τιμή της φανταστικής επιτρεπτότητας του αιματιτικού λατερίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι γνωστή με βάση πειραματικές μετρήσεις (Σχήμα 6.32). Το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο υπολογίζεται με βάση τη περιγραφή του παρακάτω υποκεφαλαίου. Οι ανεξάρτητες μεταβλητές τελικά είναι ο χρόνος και η ακτίνα του κυλίνδρου.

8.2.5. Υπολογισμός του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου $E_{int}(r,t)$

Το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο διαδίδεται ακτινικά προς το εσωτερικό του κυλινδρικού δείγματος. Η ένταση του πεδίου μειώνεται προοδευτικά με βάση το, θερμοκρασιακά εξαρτώμενο, συντελεστή εξασθένισης, $\alpha(T)$, σε κάθε ακτινικό σημείο στο δείγμα. Γίνεται η παραδοχή ότι η εξωτερική επιφάνεια του δείγματος βρίσκεται

σε περιβάλλον κενού. Υπενθυμίζεται ότι το δείγμα λατερίτη είναι τοποθετημένο σε δειγματοφορέα από Al_2O_3 . Το συγκεκριμένο υλικό διαθέτει πολύ μικρές τιμές διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων.

Με βάση τα παραπάνω, το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίου $\mathbf{E}_{int}(\mathbf{r},t)$ (ηλεκτρικό πεδίο στο εσωτερικό του δείγματος) υπολογίζεται από το λόγο $\mathbf{E}_{int}(\mathbf{r},t)/\mathbf{E}_{ext}(\mathbf{r},t)$, χρησιμοποιώντας δυο διαφορετικές τεχνικές, ανάλογα με τον όγκο του δείγματος:

(α) Στην περίπτωση που η διάμετρος του δείγματος είναι μεγαλύτερη από την τιμή $\lambda/2$ (6.12 cm περίπου στο κενό) χρησιμοποιείται η λύση της εξίσωσης του Maxwell για τη διάδοση ενός επίπεδου TEM κύματος στη διεπιφάνεια κενού-δείγματος, όπως περιγράφεται στην εξισώσεις 5.16 και 5.17 στη σελίδα 52 του βιβλίου του Von Hippel [12]:

$$\mathbf{E}_{int}(\mathbf{r},t) / \mathbf{E}_{ext}(\mathbf{r},t) = E_{srat}(T) = \frac{1}{[1 + N_{avg} \cdot (\varepsilon_m(T))^{0.5}]} \quad (8.17)$$

$$\varepsilon_m(T) = [\varepsilon'(T)^2 + \varepsilon''(T)^2]^{0.5} \quad (8.18)$$

Όπου το μέγεθος λαμβάνει την τιμή 1 για κανονική πρόσπτωση.

(β) Στην περίπτωση που η διάμετρος του δείγματος είναι μικρότερη από την τιμή $\lambda/2$, ο λόγος $\mathbf{E}_{int}(\mathbf{r},t) / \mathbf{E}_{ext}(\mathbf{r},t)$ υπολογίζεται από το συντελεστή αποπόλωσης (depolarization factor), \mathbf{Fsh} [12].

$$\mathbf{E}_{int}(\mathbf{r},t) / \mathbf{E}_{ext}(\mathbf{r},t) = \frac{1}{[1 + Fsh_{nn} \cdot \varepsilon_m(T)]} \quad (8.19)$$

Ο συντελεστής στην περίπτωση κυλινδρικού αντικειμένου έχει τιμές: $\mathbf{Fsh}_1=0.10$ και $\mathbf{Fsh}_2=0.5$.

Ο ρυθμός εξασθένισης της ισχύος του εισερχόμενου στο δείγμα κύματος συναρτήσει της ακτίνας, r , δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{P}(t,r) = P_0 \cdot e^{-2\alpha(T)(r_0-r)} \quad (8.20)$$

Όπου, $a(T)$ (m^{-1}) είναι ο συντελεστής εξασθένησης του κύματος κατά μήκος της ακτίνας, r , και εξαρτάται από τη διαμόρφωση των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων αυξανομένης της θερμοκρασίας:

$$a(T) = \left\{ \frac{2.998 \cdot 10^8}{\omega} \cdot \left[\frac{2}{\left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''(T)}{\varepsilon'(T)} \right)^2} - 1 \right) \cdot \varepsilon'(T)} \right]^{0.5} \right\}^{-1} \quad (8.21)$$

8.2.6. Εξισώσεις ροής θερμότητας

Στην περίπτωση ενός κυλινδρικού δείγματος, η χρονικά εξαρτώμενη ροή θερμότητας (εξίσωση ανεξάρτητη της διάστασης z) δίνεται ως εξής [166]:

$$\nabla \cdot \vec{q}|_r = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial(r\vec{q})}{\partial r} = \frac{\vec{q}_r}{r} + \frac{\partial \vec{q}_r}{\partial r} \quad (8.22)$$

$$\text{Και } \frac{\partial T}{\partial t} = \left(\frac{1}{\rho \cdot C_p} \right) \cdot \left(-\frac{\partial \Phi_r}{\partial r} - \frac{\Phi_r}{r} + S \right) \quad (8.23)$$

$$\text{Όπου, } \Phi_r(t, r) = -k \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \quad (8.25)$$

Όσον αφορά τις θερμικές απώλειες, λαμβάνεται υπόψη η μεταφορά θερμότητας στην εξωτερική επιφάνεια του δείγματος μέσω συναγωγής και ακτινοβολίας σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$Q_{conv} = h \cdot A \cdot (T_{samplesurface} - T_{walls}) \quad (8.26)$$

$$Q_{rad} = \sigma \cdot \varepsilon \cdot A \cdot (T_{samplesurface}^4 - T_{walls}^4) \quad (8.27)$$

Ισχύουν: $\Phi_r(t, r) = 0$ και $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ σε $r = 0$

Τα μεγέθη T , \bar{q} και S είναι χρονικά και χωρικά (r) μεταβαλλόμενα. Τα μεγέθη ρ , C_p και k στην πραγματικότητα είναι χρονικά μεταβαλλόμενα, ωστόσο, στους υπολογισμούς θα θεωρηθούν ανεξάρτητα του χρόνου.

8.2.7. Η επίλυση των εξισώσεων

Η τεχνική του κώδικα βασίζεται στην ταυτόχρονη αριθμητική επίλυση τεσσάρων χρονικά και ακτινικά εξαρτώμενων ποσοτήτων με την μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών:

(α) του λόγου της ισχύος που απορροφάται από το δείγμα προς την ισχύ που χάνεται στα τοιχώματα της κοιλότητας σε χρόνο t , $P_{\text{sample}}(t)/P_{\text{wall}}(t)$

(β) της ακτινικής εξασθένισης της ισχύος, $P(r,t)$. Η συγκεκριμένη ποσότητα μεταβάλλεται και με το χρόνο καθώς ο συντελεστής εξασθένισης λόγω των επιτρεπτοτήτων είναι χρονικά μεταβαλλόμενος.

(γ) της ακτινικής ροής θερμότητας ως συνάρτηση της θέσης και του χρόνου, $\Phi(t,r)$.

(δ) της ακτινικής κατανομής της θερμοκρασία μέσα στο δείγμα ως συνάρτηση της θέσης και του χρόνου.

Το βήμα που τίθεται κάθε φορά είναι dr (όπου r είναι η ακτίνα του δείγματος) ξεκινώντας από $r=0$ και καταλήγοντας σε $r=R$.

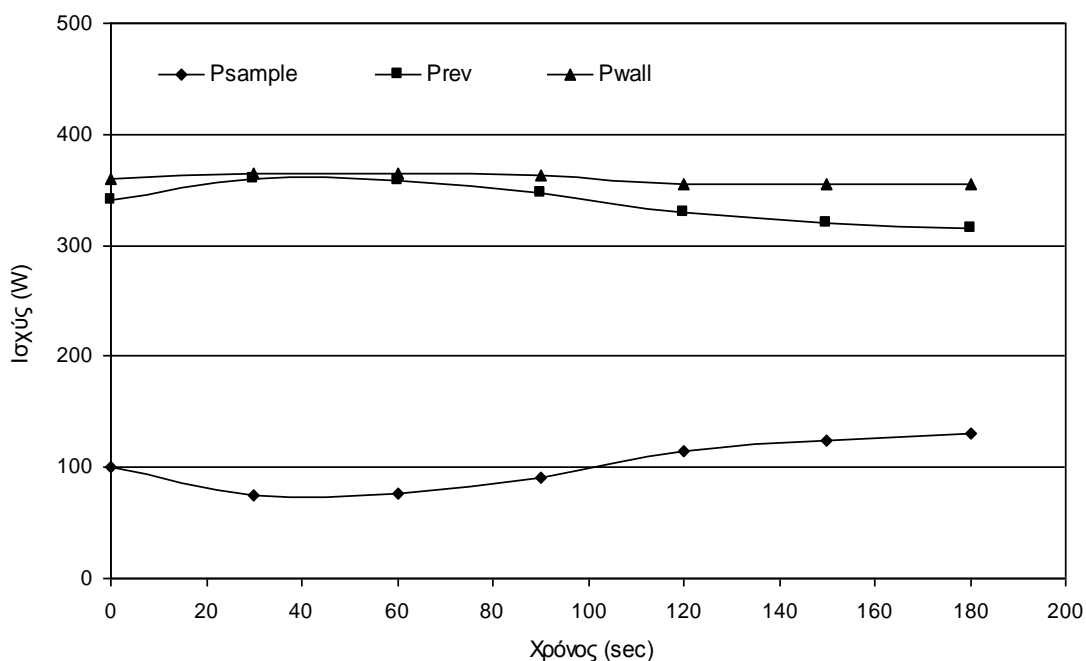
8.3. Αποτελέσματα επίλυσης του κώδικα

Στο δεύτερο μέρος του κεφαλαίου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίλυσης του κώδικα τα οποία δείχνουν: (α) το ισοζύγιο της μικροκυματικής ισχύος στο φούρνο (εντός της κοιλότητας και του κυματοδηγού), (β) το ρυθμό θέρμανσης του κυλινδρικού δείγματος λατερίτη υπό τη μορφή σκόνης σε τρία σημεία κατά μήκος της ακτίνας, R , του κυλίνδρου ($r = 0$, $r = R/2$, $r=R$). Οι παράγοντες που εξετάστηκαν και επιδρούν στη διαμόρφωση του ισοζυγίου ισχύος και του ρυθμού θέρμανσης είναι: (1) το ποσό της παρεχόμενης, από την πηγή, ισχύος (P_{out}), (2) η κοκκομετρία του

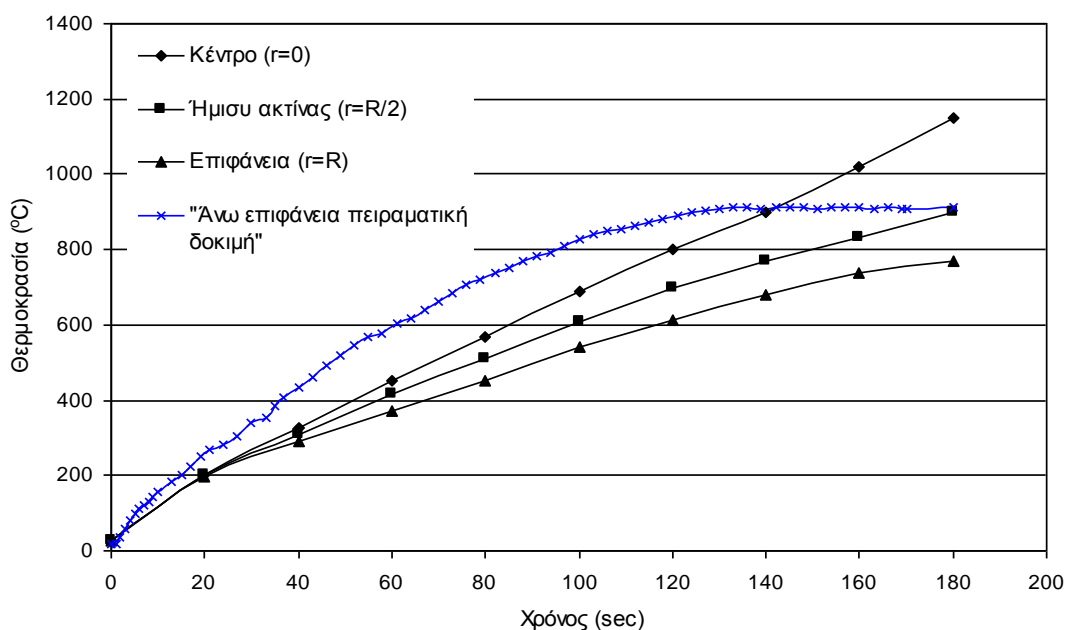
λατερίτη, (3) το σχήμα του δειγματοφορέα (άρα και του δείγματος) και (4) η μάζα του δείγματος. Η επίδραση της κοκκομετρίας στο ρυθμό θέρμανσης εξετάστηκε με βάση την φανταστική επιτρεπτότητα η τιμή της οποίας διαφοροποιείται σε σχέση με τη κοκκομετρική κατανομή (υποκεφάλαιο 6.6). Αναλόγως με την μέτρηση της ε'' για τον λατερίτη με κοκκομετρία +900-1100 μm (Σχήμα 6.32), έγινε η μέτρηση της ε'' του κλάσματος +90-120 μm .

8.3.1. Επίδραση του ποσού της παρεχόμενης ισχύος (P_{out}) και της κοκκομετρίας του λατερίτη

Η πρώτη σειρά αποτελεσμάτων αφορά τη θέρμανση δείγματος λατερίτη μάζας 10 g κοκκομετρίας +900 -1100 μm σε παρεχόμενη ισχύ, P_{out} , 800 W. Στο Σχήμα 8.2 παρουσιάζεται το ισοζύγιο ισχύος στο μικροκυματικό φούρνο, ενώ στο Σχήμα 8.3 παρουσιάζεται ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος.



Σχήμα 8.2. Ισοζύγιο ισχύος συναρτήσει του χρόνου (Συνθήκες: $P_{\text{out}} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 10 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 30 mm).



Σχήμα 8.3. Ρυθμοί θέρμανσης κυλινδρικού δείγματος λατερίτη κατά μήκος της ακτίνας (Συνθήκες: $P_{out} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 10 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 30 mm).

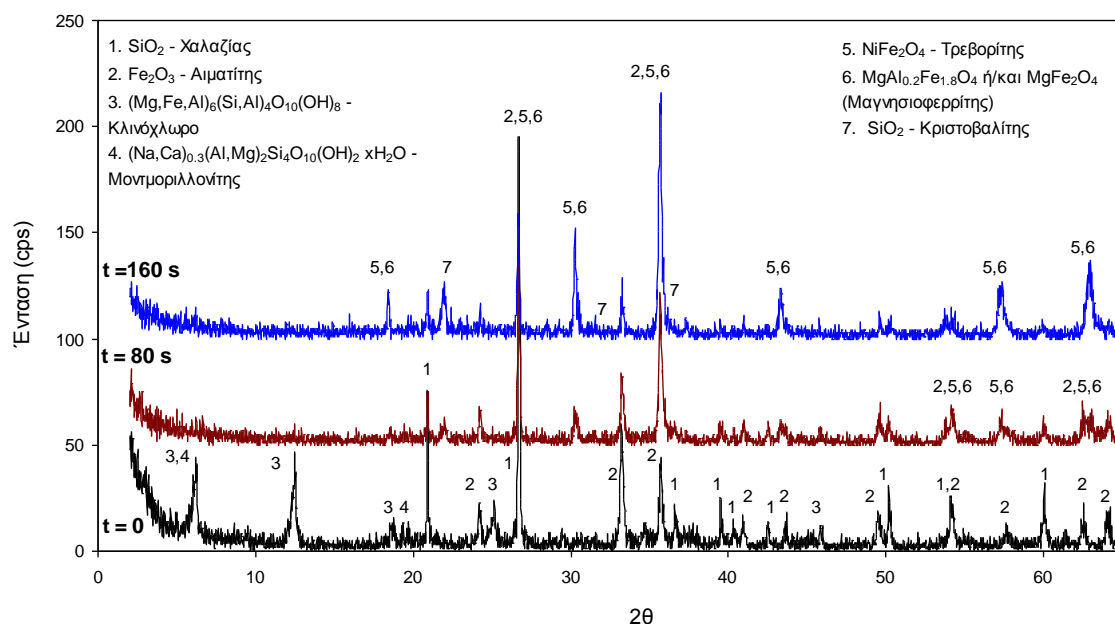
Στην περίπτωση δείγματος λατερίτη μικρού όγκου (μάζας 10 g) σε σχέση με τον όγκο της μικροκυματικής κοιλότητας, ένα μικρό ποσοστό της παρεχόμενης ισχύος απορροφάται από το δείγμα (P_{sample}), ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό ανακλάται πίσω στη μαγνητρόνη (P_{rev}), θερμαίνοντάς τη και προκαλώντας τη φθορά της, και απορροφάται από τα τοιχώματα της κοιλότητας (P_{wall}) μετατρέπόμενη σε θερμότητα (Σχήμα 8.2). Η μέγιστη απορρόφηση ισχύος από το δείγμα γίνεται στα 180 s, ωστόσο ακόμα και εκείνη τη χρονική στιγμή το ποσοστό της απορροφώμενης ισχύος επί της παρεχόμενης είναι μόλις 16.25% (130 W).

Παρά ταύτα, εξαιτίας της υψηλής τιμής του λόγου P_{sample}/V_{sample} , το δείγμα θερμαίνεται ικανοποιητικά εμφανίζοντας υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης (Σχήμα 8.3). Η θερμοκρασιακή απόκλιση μεταξύ του κέντρου του δείγματος (άξονας κυλίνδρου) και της πλευρικής εξωτερικής επιφάνειάς του είναι σημαντική και φτάνει τους 400 °C στα 180 s θέρμανσης. Στο Σχήμα 8.3 παρατίθενται επίσης τα πειραματικά δεδομένα (μέτρηση με οπτικό πυρόμετρο) του ρυθμού θέρμανσης της άνω εξωτερικής επιφάνειας (άνω επιφάνεια διατομής κυλίνδρου) του αντίστοιχου δείγματος, τα οποία θα μπορούσαν να συγκριθούν με το θεωρητικά υπολογισμένο ρυθμό θέρμανσης στην πλευρική επιφάνεια του δείγματος. Λόγω του μικρού λόγου d/h του κυλινδρικού δείγματος (περίπου 3/2) αλλά και του μικρού όγκου του, μπορεί να θεωρηθεί ότι ο

ρυθμός θέρμανσης στην άνω επίπεδη επιφάνεια είναι κατά προσέγγιση ο ίδιος με το ρυθμό θέρμανσης στην πλευρική επιφάνεια.

Διαπιστώνεται ότι τα υπολογιστικά δεδομένα αποτυπώνουν σε ικανοποιητικό βαθμό την τάση μεταβολής του ρυθμού θέρμανσης όπως αυτή μετρήθηκε με το οπτικό πυρόμετρο. Ωστόσο, στο χρονικό διάστημα μεταξύ 40 και 140 s η απόκλιση ανάμεσα στις πειραματικές και τις θεωρητικά υπολογισμένες τιμές του ρυθμού θέρμανσης διευρύνεται. Το γεγονός αυτό πρέπει κατά κύριο λόγο να αποδοθεί στο ότι στους υπολογισμούς του κώδικα δε λαμβάνονται υπόψη οι αλλαγές φάσεων που συμβαίνουν κατά τη θέρμανση του δείγματος λατερίτη. Οι ορυκτολογικοί μετασχηματισμοί επιδρούν μέσω της μεταβολής τριών μεγεθών στη διαμόρφωση του ρυθμού θέρμανσης: της ειδικής θερμότητας (C_p), της θερμικής αγωγιμότητας (k) και της μεταβολής της ενθαλπίας λόγω των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα (ΔH). Κατά την επίλυση του κώδικα θεωρήθηκε μια σταθερή τιμή C_p , ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, ίση με $0.827 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$. Η τιμή αυτή υπολογίστηκε με βάση τη χημική σύσταση του λατερίτη χρησιμοποιώντας τη βάση δεδομένων του HSC. Η θερμική αγωγιμότητα θεωρήθηκε επίσης ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας μετρήθηκε πειραματικά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος σε δύο δείγματα λατερίτη. Οι μετρήσεις έγιναν με τη χρήση ενός Quick Line-30 (QL-30) οργάνου της εταιρίας Anter το οποίο λειτουργεί σύμφωνα με τα ASTM standards D5930 και D5334. Το συγκεκριμένο όργανο είναι κατάλληλο για τη μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας σε στερεά υλικά υπό τη μορφή σκόνης. Ο όγκος των προς μέτρηση δειγμάτων ήταν 0.5 L. Στο χονδρομερές (+900 -1100) κλάσμα η k μετρήθηκε ίση με $1,10 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, ενώ στο λεπτομερές ίση με $0.97 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.

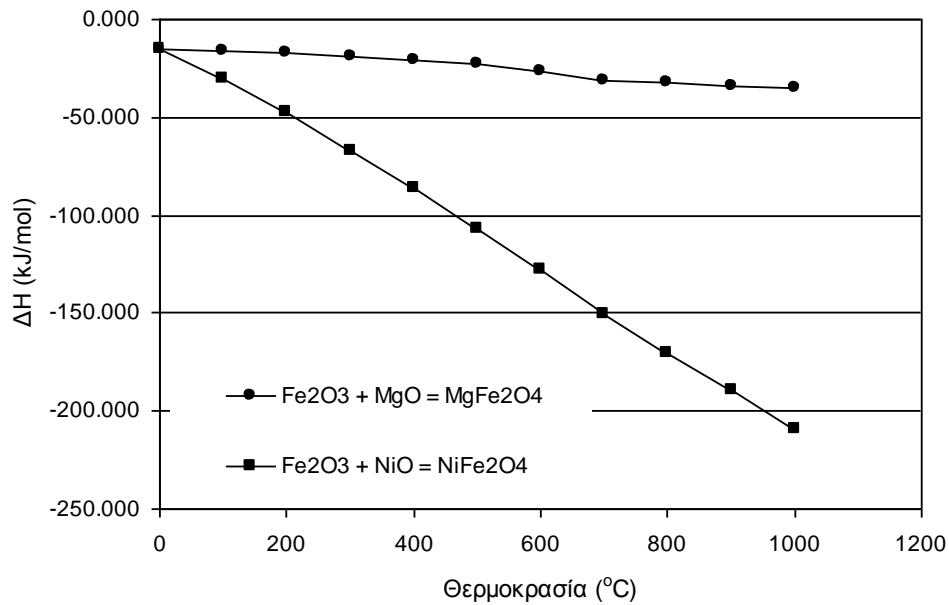
Στο Σχήμα 8.4 παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση δείγματος λατερίτη, μάζας 10 g και κοκκομετρίας +900 -1100 μm στην αρχική του κατάσταση και ύστερα από τη θέρμανσή του σε παρεχόμενη ισχύ 800 W για 80 και 160 s.



Σχήμα 8.4. Ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος λατερίτη (+900 -1100 μm) στην αρχική κατάσταση και ύστερα από την θέρμανσή του για 80 και 160 s στα 800 W (μάζα δείγματος 10 g, διάμετρος δείγματος 30 mm).

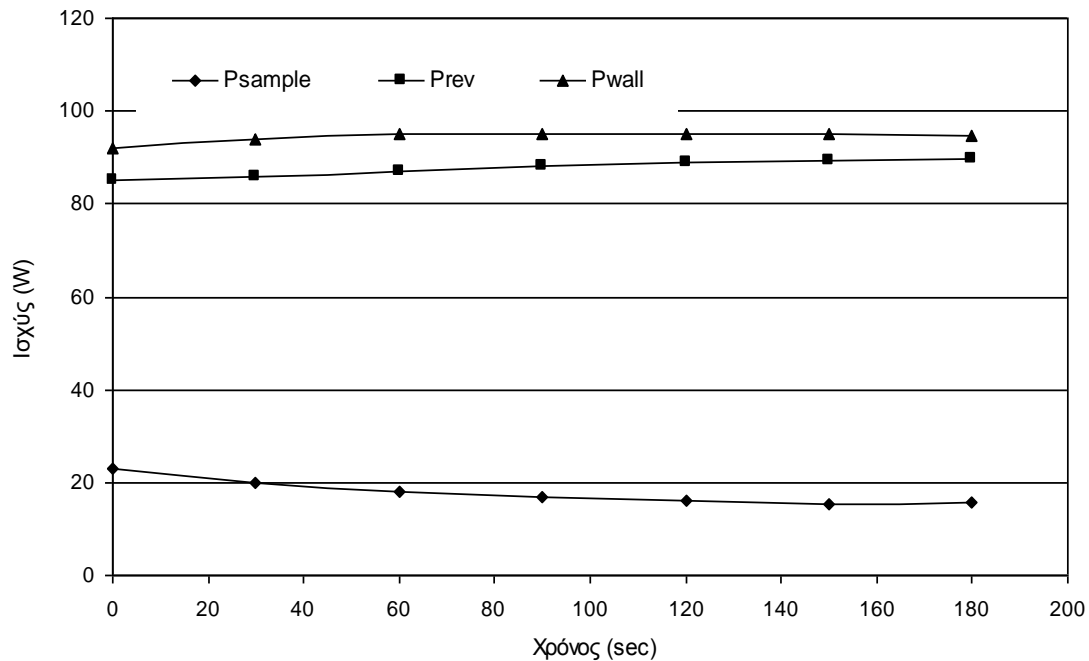
Διαπιστώνεται ότι ήδη μετά από 80 s θέρμανσης, ένα μέρος της ποσότητας του αιματίτη έχει μετατραπεί σε τρεβορίτη (NiFe_2O_4) και μαγνησιομερρίτη (MgFe_2O_4). Η μεταβολή αυτή γίνεται ακόμα εντονότερη ύστερα από 120 s θέρμανσης. Ο σχηματισμός των συγκεκριμένων σπινελίων γίνεται μέσω μηχανισμών σύντηξης μεταξύ του αιματίτη και των οξειδίων NiO και MgO που προέρχονται από την αποσύνθεση των πυριτικών φάσεων. Με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα που παρουσιάζουν μετρήσεις της ειδικής θερμότητας για τον τρεβορίτη μέχρι τη θερμοκρασία των 1200 $^\circ\text{C}$ [167] και για το μαγνησιοφερρίτη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος [168], δεν φαίνεται να υπάρχει σημαντική απόκλιση στην τιμή της C_p μεταξύ των παραπάνω σχηματισθέντων φάσεων και της τιμής $0.827\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, η οποία χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς του κώδικα. Επίσης η μεταβολή της θερμικής αγωγιμότητας επηρεάζει κυρίως τη θερμοκρασία στο εσωτερικό του δείγματος και δευτερευόντως στην επιφάνειά του. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, η μειωμένη θερμοκρασία στην επιφάνεια του δείγματος όπως υπολογίζεται θεωρητικά, σε σύγκριση με τη πειραματική μέτρηση πρέπει κατά κύριο λόγο να αποδοθεί στην απελευθέρωση θερμότητας μέσω του σχηματισμού των NiFe_2O_4 και MgFe_2O_4 (Σχήμα 8.5). Να σημειωθεί ότι στο Σχήμα 8.5 δίνεται ενδεικτικά ένας

απλοϊκός μηχανισμός σχηματισμού των σπινελίων που στην πραγματικότητα μπορεί να είναι αρκετά πιο πολύπλοκος.

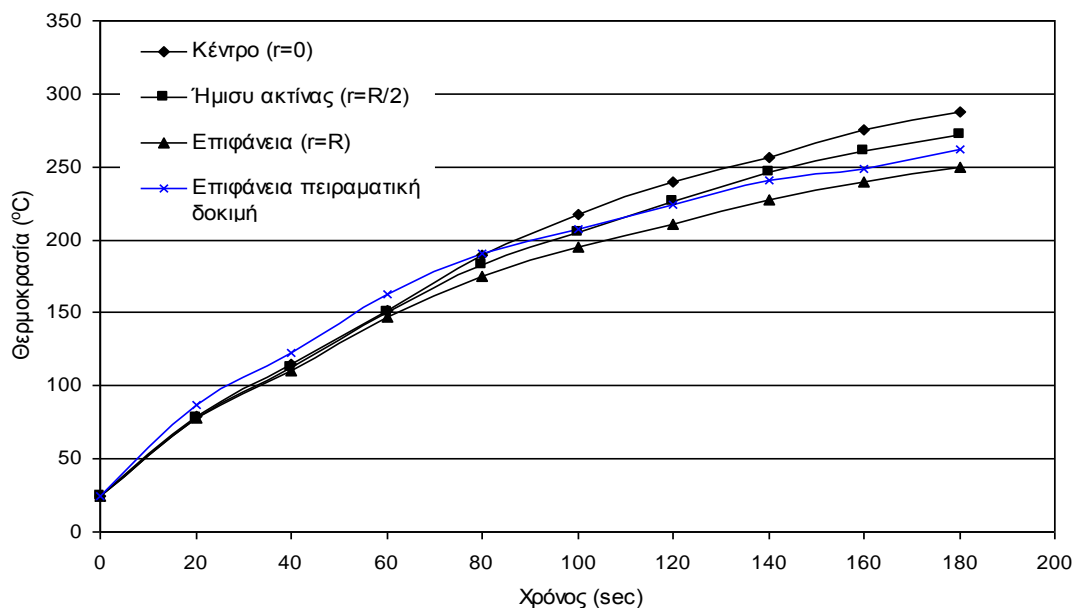


Σχήμα 8.5. Η ενθαλπία πιθανών αντιδράσεων σχηματισμού των ορυκτών τρεβορίτη και μαγνησιοφερρίτη κατά τη θέρμανση του λατερίτη.

Στα Σχήματα 8.6 και 8.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα επίλυσης του κώδικα στην περίπτωση θέρμανσης του ίδιου δείγματος (μάζας 10 g, κοκκομετρίας +900 - 1100 μm) στην ισχύ των 200 W.



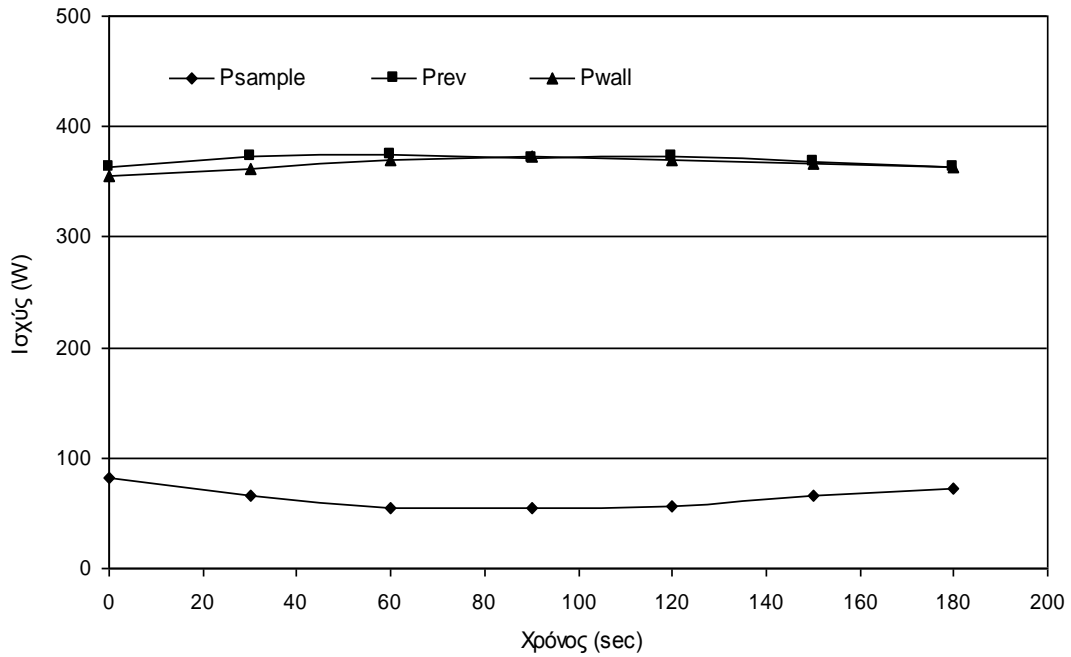
Σχήμα 8.6. Ισοζύγιο ισχύος συναρτήσει του χρόνου (Συνθήκες: $P_{out} = 200$ W, μάζα λατερίτη = 10 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm, διάμετρος δείγματος 30 mm).



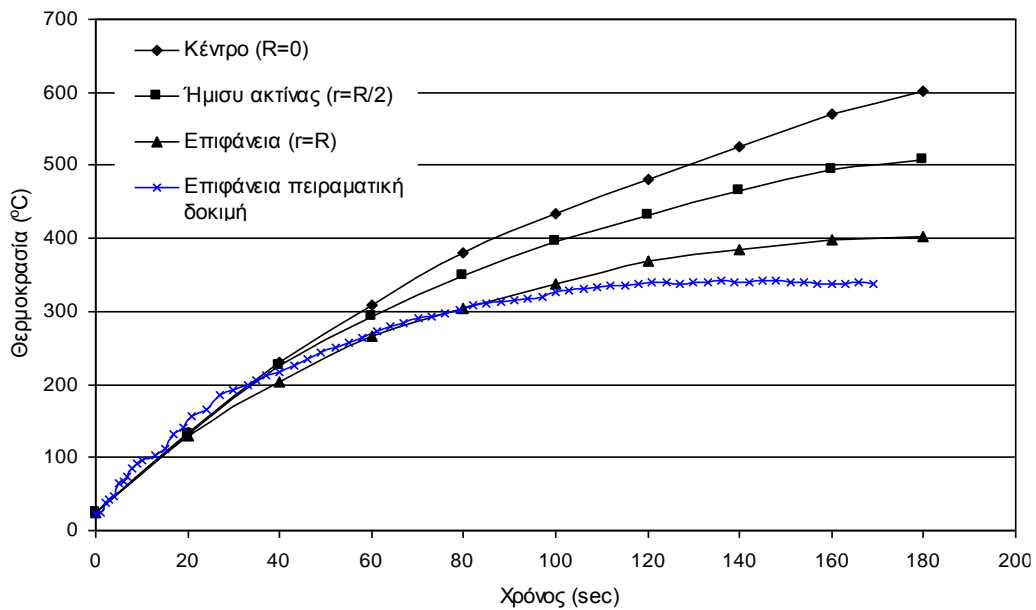
Σχήμα 8.7. Ρυθμοί θέρμανσης κυλινδρικού δείγματος λατερίτη κατά μήκος της ακτίνας (Συνθήκες: $P_{out} = 200 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 10 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 30 mm).

Το ποσοστό της απορροφώμενης ισχύος σε σχέση με την παρεχόμενη είναι και εδώ πολύ μικρό και είναι στο μεγαλύτερο διάστημα της θέρμανσης μικρότερο του 10% (Σχήμα 8.6). Ο υποτετραπλασιασμός της ισχύος από τα 800 στα 200 W έχει ως αποτέλεσμα την εμφανή μείωση του ρυθμού θέρμανσης και της μέγιστης θερμοκρασίας που επιτυγχάνεται έως τα 180 s θέρμανσης. Η τιμές του ρυθμού θέρμανσης στην επιφάνεια του δείγματος όπως υπολογίστηκαν με τον κώδικα δεν αποκλίνουν σημαντικά σε σύγκριση με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα.

Οι υπολογισμοί που παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.8 και 8.9 αφορούν τη θέρμανση λεπτομερούς (+90 -120 μm) δείγματος λατερίτη 10 g σε παρεχόμενη ισχύ 800 W.



Σχήμα 8.8. Ισοζύγιο ισχύος συναρτήσει του χρόνου (Συνθήκες: $P_{out} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 10 g, κοκκομετρία λατερίτη +90 -120 μm , διάμετρος δείγματος 30 mm).



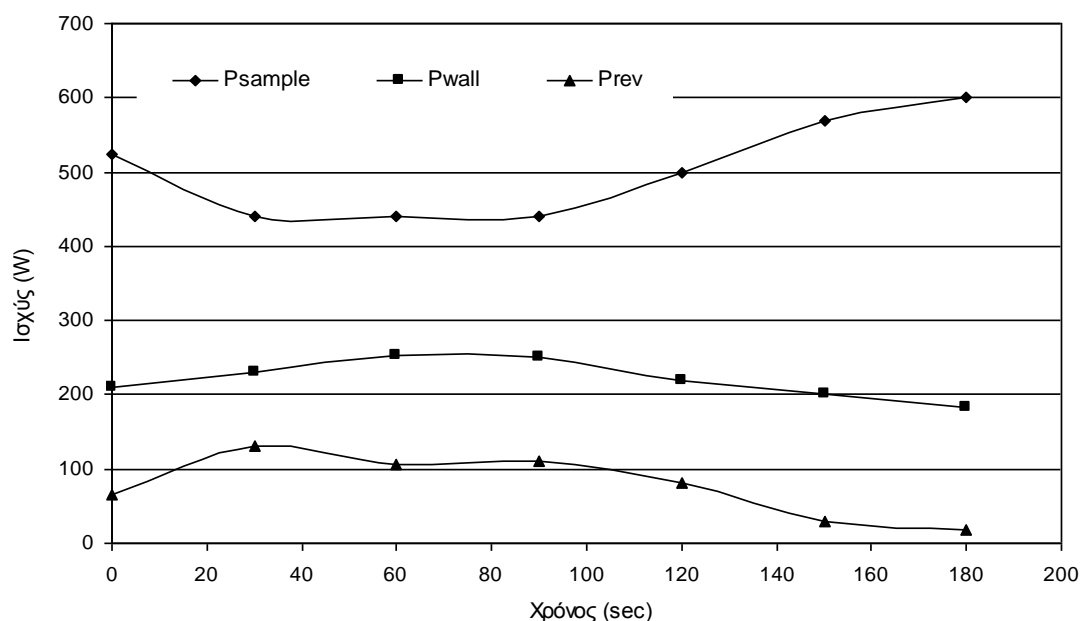
Σχήμα 8.9. Ρυθμοί θέρμανσης κυλινδρικού δείγματος λατερίτη κατά μήκος της ακτίνας (Συνθήκες: $P_{out} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 10 g, κοκκομετρία λατερίτη +90 - 120 μm , διάμετρος δείγματος 30 mm).

Συγκρίνοντας τα δεδομένα θέρμανσης του λεπτομερούς κλάσματος λατερίτη (Σχήματα 8.8 και 8.9) με τα αντίστοιχα δεδομένα θέρμανσης του χονδρομερούς κλάσματος (Σχήματα 8.2 και 8.3) στις ίδιες συνθήκες (μάζα δείγματος 10 g,

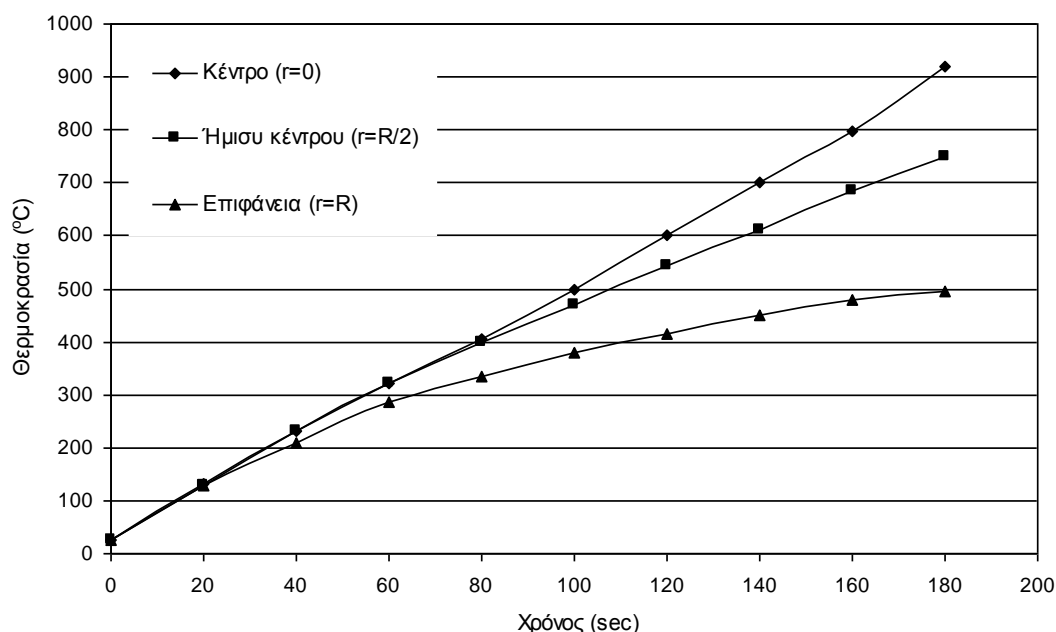
παρεχόμενη ισχύς 800 W) είναι δυνατό να γίνουν οι εξής επισημάνσεις: (α) Η απορροφώμενη ισχύς από το λεπτομερή λατερίτη (55-82 W) είναι μειωμένη σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή P_{sample} του χονδρομερούς μεταλλεύματος (75-130 W) και (β) ο ρυθμός θέρμανσης είναι σημαντικά μειωμένος στο λεπτομερές δείγμα, ενώ η θερμοκρασία στο εσωτερικό του φτάνει τους 600 °C στα 180 s, ενώ την ίδια χρονική στιγμή η αντίστοιχη θερμοκρασία στο χονδρομερή λατερίτη είναι 1150 °C. Η μειωμένη απορρόφηση ισχύος από το λεπτομερές δείγμα οφείλεται στη μικρή τιμή φανταστικής επιτρεπτότητας που διαθέτει όπως αναλυτικά περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 6.

8.3.2. Επίδραση του σχήματος του δειγματοφορέα και της μάζας του δείγματος

Στα Σχήματα 8.10 και 8.11 παρουσιάζεται το ισοζύγιο ισχύος και τα χαρακτηριστικά θέρμανσης δείγματος λατερίτη μάζας 100 g και κοκκομετρίας +900 - 1100 μm σε παρεχόμενη ισχύ 800 W.



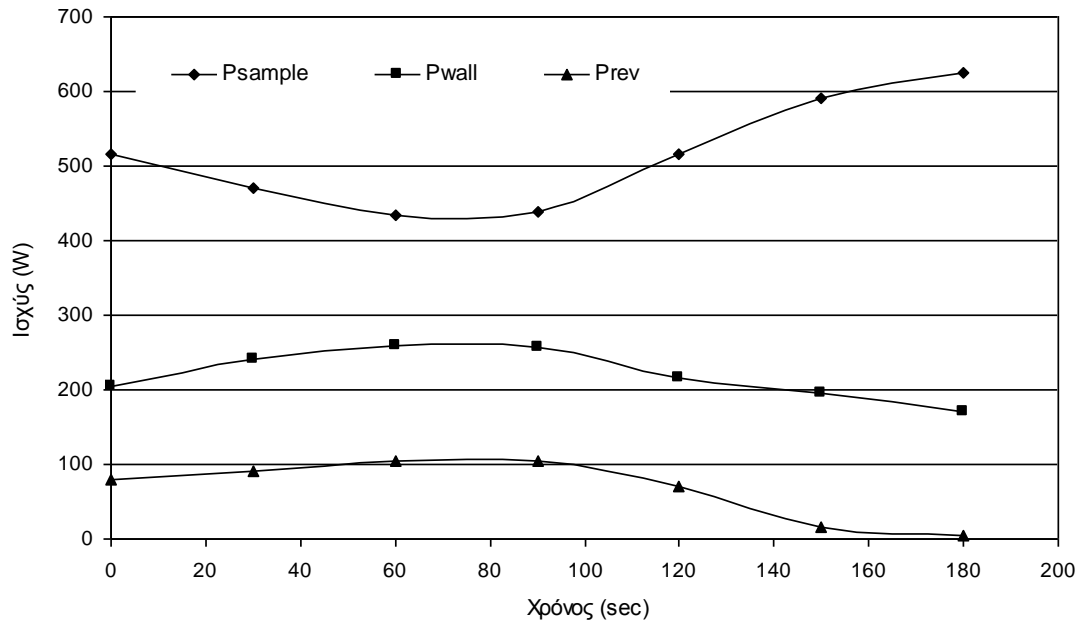
Σχήμα 8.10. Ισοζύγιο ισχύος συναρτήσεως του χρόνου (Συνθήκες: $P_{\text{out}} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 100 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 30 mm).



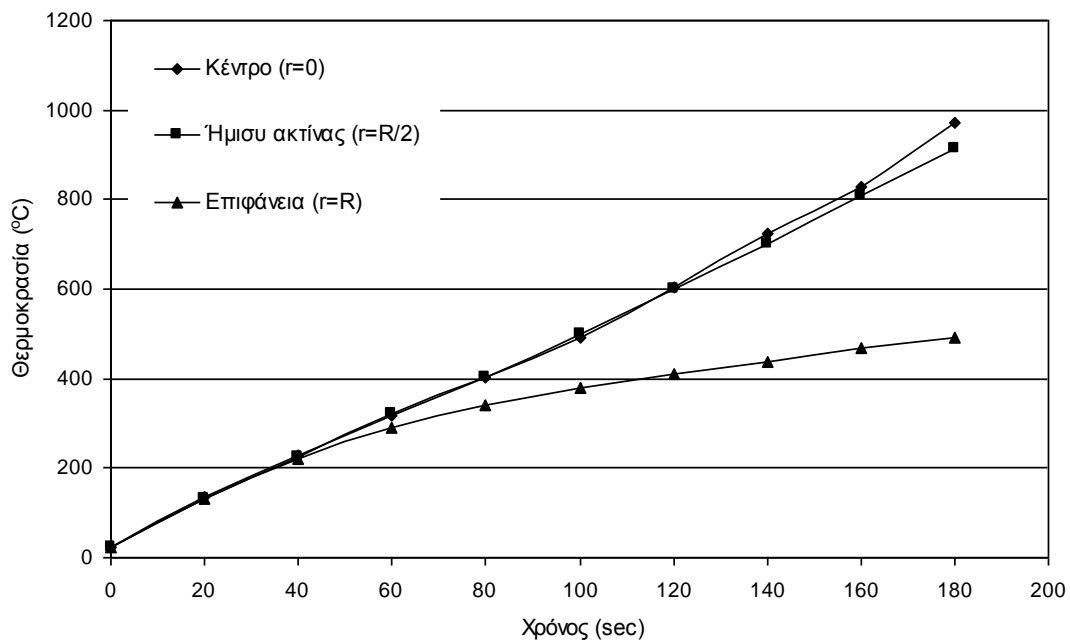
Σχήμα 8.11. Ρυθμοί θέρμανσης κυλινδρικού δείγματος λατερίτη κατά μήκος της ακτίνας (Συνθήκες: $P_{out} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 100 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 30 mm).

Η αύξηση της μάζας του δείγματος λατερίτη από τα 10 στα 100 g έχει ως αποτέλεσμα τον πολλαπλασιασμό του ποσού της απορροφώμενης ισχύος που προσεγγίζει τα 600 W στα 180 s (Σχήμα 8.10). Το αντίστοιχο ποσό ισχύος είναι μόλις 130 W όταν η μάζα του δείγματος είναι 10 g (Σχήμα 8.2). Ταυτόχρονα όμως, υπάρχει μια μείωση της θερμοκρασίας τόσο στο κέντρο όσο και στην επιφάνεια του δείγματος την ίδια χρονική στιγμή (σύγκριση Σχημάτων 8.3 και 8.11).

Το ισοζύγιο ισχύος και η θερμική συμπεριφορά του ίδιου δείγματος τοποθετημένο σε μεγαλύτερης διαμέτρου, 65 mm αντί για 30 mm, κυλινδρικό δειγματοφορέα παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.12 και 8.13. Η αλλαγή του σχήματος του δείγματος βελτιώνει ελαφρώς την απορρόφηση μικροκυματικής ισχύος από το μετάλλευμα (μέγιστη P_{sample} ίση με 625 W), καθώς επίσης αυξάνει κατά 50 °C τη θερμοκρασία στο εσωτερικό του δείγματος στα 180 s θέρμανσης (σύγκριση Σχημάτων 8.11 και 8.13).

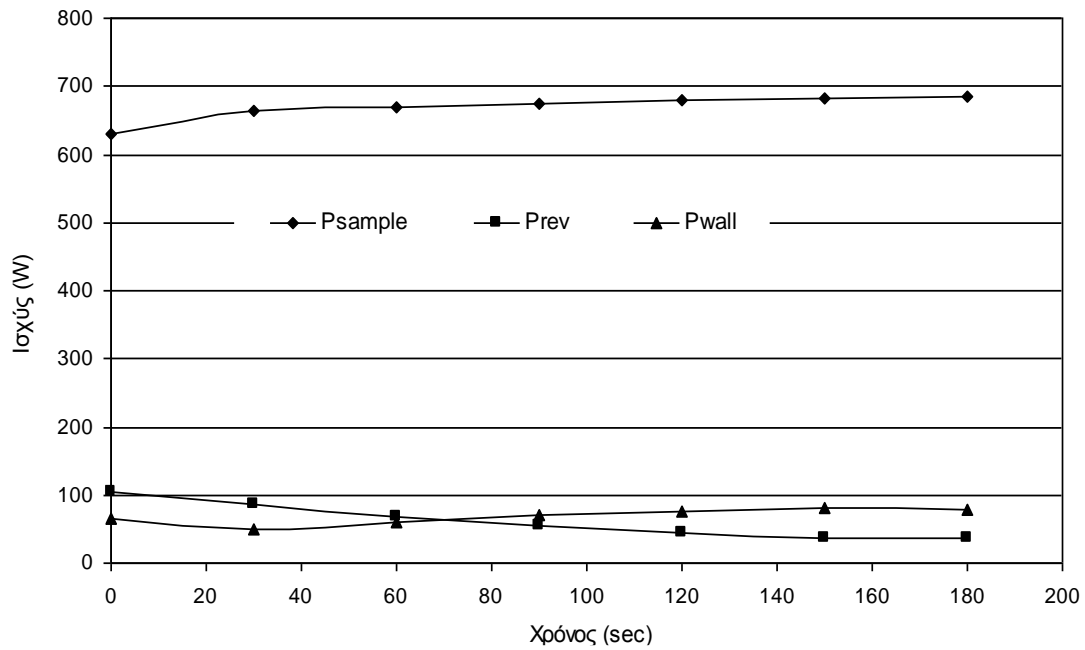


Σχήμα 8.12. Ισοζύγιο ισχύος συναρτήσει του χρόνου (Συνθήκες: $P_{out} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 100 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 65 mm).

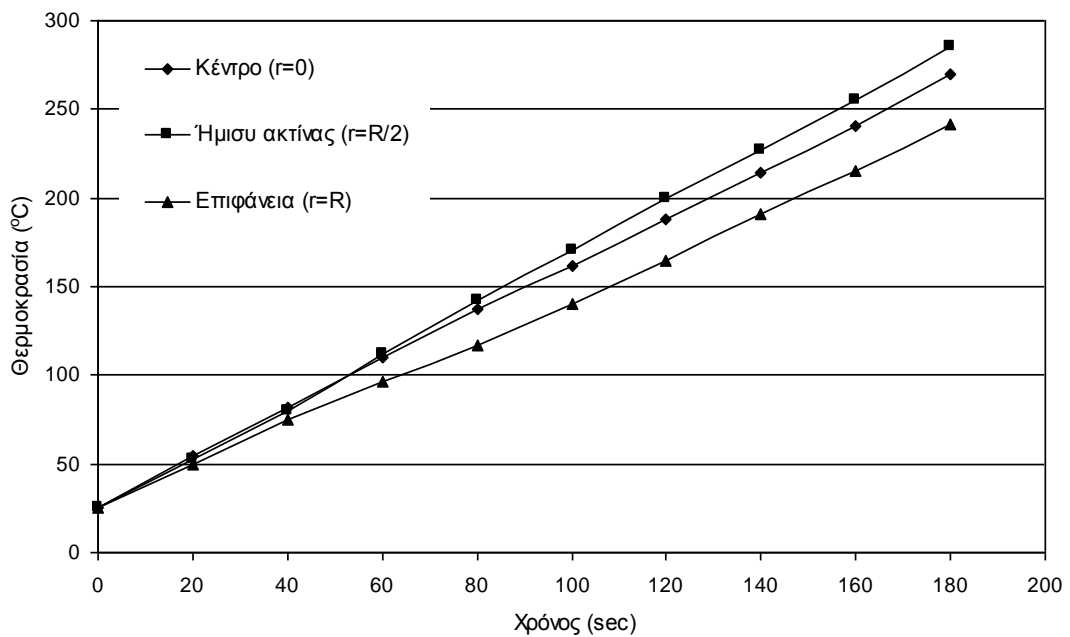


Σχήμα 8.13. Ρυθμοί θέρμανσης κυλινδρικού δείγματος λατερίτη κατά μήκος της ακτίνας (Συνθήκες: $P_{out} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 100 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 65 mm).

Οι τελευταίες υπολογιστικές δοκιμές (Σχήματα 8.14 και 8.15) αφορούν τη θέρμανση δείγματος λατερίτη μάζας 500 g.



Σχήμα 8.14. Ισοζύγιο ισχύος συναρτήσει του χρόνου (Συνθήκες: $P_{out} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 500 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 65 mm).



Σχήμα 8.15. Ρυθμοί θέρμανσης κυλινδρικού δείγματος λατερίτη κατά μήκος της ακτίνας (Συνθήκες: $P_{out} = 800 \text{ W}$, μάζα λατερίτη = 500 g, κοκκομετρία λατερίτη +900 -1100 μm , διάμετρος δείγματος 65 mm).

Η απορροφώμενη ισχύς P_{sample} είναι πολύ υψηλή και προσεγγίζει το 86% της παρεχόμενης ισχύος στη περίπτωση δείγματος λατερίτη με μεγάλη μάζα (συνεπώς και όγκο) λόγω, όπως έχει ήδη αναφερθεί, των κατασκευαστικών χαρακτηριστικών του

φούρνου και συγκεκριμένα της τιμής του συντελεστή σύζευξης. Ωστόσο, παρά το υψηλό ποσοστό $P_{\text{sample}}/P_{\text{out}}$ το δείγμα δε θερμαίνεται αποτελεσματικά (Σχήμα 8.15). Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μικρή τιμή της P_{sample} ανά μονάδα μάζας δείγματος (6.25 W/g στο δείγμα μάζας 100 g και μόλις 1.25 W/g στο δείγμα μάζας 500 g). Επιπροσθέτως, πρέπει σημειωθεί ότι το δείγμα μάζας 500 g είναι τοποθετημένο σε δειγματοφορέα μεγάλου όγκου ($d=71$ mm, $h=35$ mm για το δείγμα των 100 g και $d=73$ mm, $h=90$ mm για το δείγμα των 500 g), με συνέπεια η απορρόφηση ισχύος ακόμα και από ένα υλικό με μικρή φανταστική επιτρεπτότητα, όπως η αλούμινα, να μην είναι αμελητέα.

8.4. Συμπεράσματα κεφαλαίου

- 1) Το ποσό της μικροκυματικής ισχύος που παράγεται από την πηγή (P_{out}) κατανέμεται ως εξής: P_{rev} , ισχύς που δεν συγκεντρώνεται στη μικροκυματική κοιλότητα και ανακλάται προς τη πηγή, P_{sample} , ισχύς που απορροφάται από το δείγμα και P_{wall} , ισχύς που χάνεται ως θερμότητα στα τοιχώματα της κοιλότητας. Οι τιμές των P_{rev} , P_{sample} και P_{wall} εξαρτώνται από τα τεχνικά χαρακτηριστικά του φούρνου και συγκεκριμένα από το συντελεστή σύζευξης, β , καθώς και από τις ιδιότητες του δείγματος (μάζα και διηλεκτρικές σταθερές και διαστάσεις δείγματος-δειγματοφορέα). Η τιμή της ποσότητας $P_{\text{wall}}/P_{\text{out}}$ (%) αυξάνει: (α) με την αύξηση της μάζας του δείγματος: η μέγιστη $P_{\text{wall}}/P_{\text{out}}$ (%) είναι 16.12% για λατερίτη μάζας 10 g και 86% για λατερίτη μάζας 500 g, (β) με την αύξηση του μεγέθους των κόκκων του λατερίτη: η μέγιστη $P_{\text{wall}}/P_{\text{out}}$ (%) είναι 10.25% στο κοκκομετρικό κλάσμα +90-120 μm έναντι της αντίστοιχης τιμής 16.12% στο κοκκομετρικό κλάσμα +900-1100 μm . Μικρή αύξηση της ποσότητας $P_{\text{wall}}/P_{\text{out}}$ παρατηρείται με την αύξηση της διαμέτρου του δειγματοφορέα.
- 2) Η θερμική συμπεριφορά, ο ρυθμός θέρμανσης και η μέγιστη επιτυγχανόμενη θερμοκρασία δείγματος λατερίτη εξαρτώνται από τις ιδιότητες του δείγματος και από την ποσότητα P_{sample} /ανά μονάδα όγκου του δείγματος. Η θερμοκρασία στο κέντρο δείγματος λατερίτη μάζας 10 g προσεγγίζει τους 1150 °C στα 180 s σε P_{out} ίση με 800 W στο κοκκομετρικού κλάσμα +900-1100 μm . Η αντίστοιχη θερμοκρασία στις ίδιες συνθήκες είναι 600 °C και κοκκομετρίας +90-120 μm . Η αύξηση της μάζας του δείγματος προκαλεί τη μείωση του της μέγιστης επιτυγχανόμενης θερμοκρασίας εξαιτίας της μείωσης της απορροφώμενης ισχύος

ανά μονάδα όγκου δείγματος. Στο συγκεκριμένο μικροκυματικό φούρνο που εξετάζεται, οι βέλτιστες συνθήκες θέρμανσης (συνδυασμός θερμοκρασίας που επιτυγχάνεται και απόδοσης φούρνου) επικρατούν στη θέρμανση λατερίτη μάζας 100 g. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του δείγματος προσεγγίζει τους 1000 °C, ενώ ο λόγος $P_{\text{wall}}/P_{\text{out}}$ (%) φτάνει το 78.125%. Η απορροφώμενη ισχύς στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι 6.25 W/g.

- 3) Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την επίλυση του κώδικα είναι σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα (θερμοκρασία στην επιφάνεια του δείγματος) όταν αναπτύσσονται θερμοκρασίες έως 400 °C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες διαπιστώνεται μια υποεκτίμηση της εξωτερικής θερμοκρασίας του δείγματος διότι στους υπολογισμούς δεν λαμβάνεται υπόψη η έκλυση θερμότητας λόγω μιας σειράς εξώθερων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη θέρμανση του λατερίτη. Επίσης, μέρος της απόκλισης οφείλεται στο ότι η ειδική θερμότητα και η θερμική αγωγιμότητα θεωρήθηκαν ανεξάρτητες της θερμοκρασίας.

Κεφάλαιο 9^ο. Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

9.1. Συμπεράσματα

Τα βασικά συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από τις πειραματικές δοκιμές της διατριβής συνοψίζονται σε τέσσερις βασικές ενότητες:

9.1.1. Αναγωγή CuO και χαλκούχου μεταλλεύματος

Το CuO αποτελεί ένα οξειδίο το οποίο ανάγεται με μεγάλη ευκολία. Η ελεύθερη ενέργεια αναγωγής του με άνθρακα είναι αρνητική ακόμα και στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ευκολία αναγωγής παρουσιάζει και ο ένυδρος ανθρακικός χαλκός, ο οποίος διασπάται σε χαμηλές θερμοκρασίες σε CuO. Οι πειραματικές δοκιμές αναγωγής των δυο υλικών συνέβαλλαν στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων όσον αφορά την επίδραση των μικροκυμάτων σε μια πυρομεταλλουργική διεργασία. Τα σημαντικότερα είναι τα εξής:

- Ο ρυθμός θέρμανσης και η μέγιστη επιτυγχάνομενη θερμοκρασία κατά τη μικροκυματική θέρμανση ενός στερεού υλικού εξαρτάται άμεσα από τις διηλεκτρικές του ιδιότητες και ιδιαίτερα από τη φανταστική επιτρεπτότητα, ϵ'' , η οποία αποτελεί μέτρο του βαθμού μετατροπής της μικροκυματικής ισχύος σε θερμότητα. Η φανταστική επιτρεπτότητα του CuO αυξάνεται από 1.9 στη θερμοκρασία περιβάλλοντος σε 36.3 στους 800 °C και το οξειδίο θερμαίνεται στους 900 °C (θερμοκρασία εξωτερικής επιφάνειας) σε μόλις 160 s. Σε αντιδιαστολή, η φανταστική επιτρεπτότητα του μεταλλεύματος μαλαχίτη είναι μικρή (έως 0.2) και το υλικό δε θερμαίνεται πέραν των 160 °C.
- Οι διηλεκτρικές ιδιότητες, και η μεταβολή τους με τη θερμοκρασία, καθορίζουν το βάθος διείσδυσης της μικροκυματικής ακτινοβολίας, έναν παράγοντα που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στο σχεδιασμό μιας διεργασίας. Το βάθος διείσδυσης στο CuO είναι της τάξεως των mm. Αυτό σημαίνει ότι ένα υλικό με υψηλή τιμή ϵ'' και μεγάλου όγκου θα θερμαίνεται κυρίως εξωτερικά και η θερμότητα θα μεταφέρεται στο εσωτερικό του με αγωγή.

Αντίθετα, το βάθος διείσδυσης στο χαλκούχου μετάλλευμα είναι της τάξεως των δεκάδων cm.

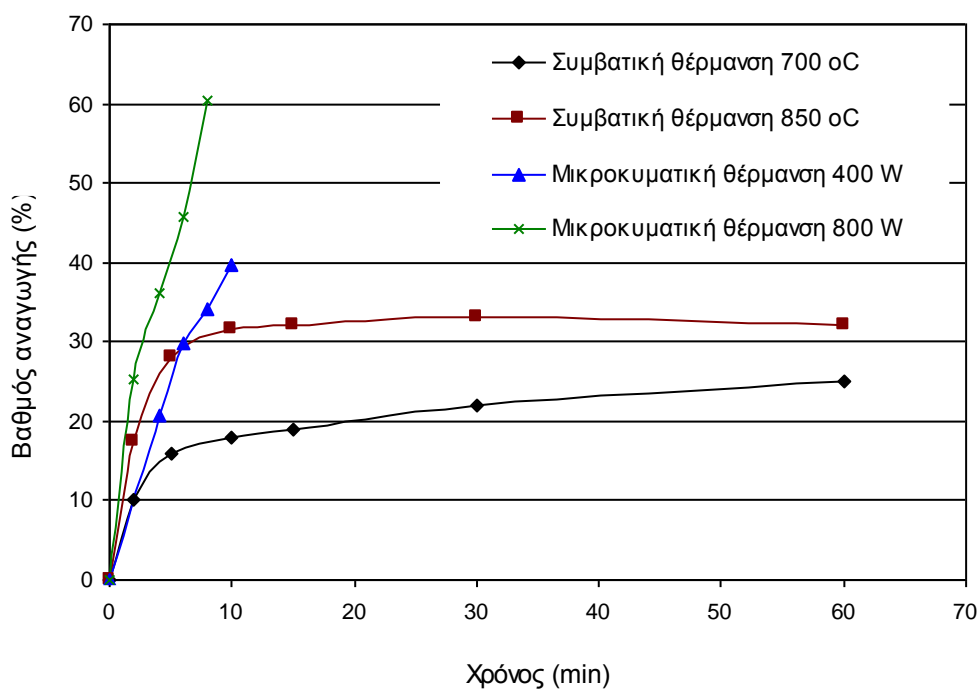
- Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το βαθμό αναγωγής του CuO είναι: (α) η παρεχόμενη μικροκυματική ισχύς, (β) η ποσότητα του στερεού άνθρακα, (γ) το είδος του αναγωγικού μέσου. Η αύξηση της ισχύος προκαλεί την αύξηση του ποσού της απορροφώμενης από το οξείδιο ισχύος επιταχύνοντας την αναγωγική αντίδραση. Ο λιγνίτης είναι το πιο αποτελεσματικό στερεό αναγωγικό μέσο λόγω της πλούσιας σε CO και H₂ ατμόσφαιρας που δημιουργείται. Ο μέγιστος βαθμός αναγωγής που επιτυγχάνεται είναι 97%.
- Η θερμική συμπεριφορά ενός μεταλλουργικού μίγματος καθορίζεται από το συστατικό με την υψηλότερη τιμή φανταστικής επιτρεπτότητας. Έτσι, ενώ το μίγμα χαλκούχου μεταλλεύματος-λιγνίτη δε θερμαίνεται, η προσθήκη ποσότητας γραφίτη (5% επί της συνολικής μάζας) σε αυτό καθιστά αποτελεσματική τη θέρμανσή του. Ο μέγιστος βαθμός αναγωγής του μεταλλεύματος προσεγγίζει το 90%.

9.1.2. Αναγωγή νικελιούχου αιματιτικού λατερίτη

- Το μετάλλευμα του αιματιτικού λατερίτη κοκκομετρίας +900-1100 μm καθώς και το μίγμα λατερίτη-λιγνίτη θερμαίνονται ταχύτατα (120 s) κοντά στους 900 °C (θερμοκρασία εξωτερικής επιφάνειας) καθιστώντας εφικτή την αναγωγή του αιματίτη. Αντίθετα, ο λεπτομερής λατερίτης (+90-110 μm) παρουσιάζει αδυναμία θέρμανσης πέραν των 350 °C. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται από τη μεταβολή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων σε σχέση με την κοκκομετρία των δειγμάτων. Μετρώντας τις διηλεκτρικές επιτρεπτότητες διαφορετικών κοκκομετρικών κλασμάτων λατερίτη και κανονικοποιώντας τις τιμές της ε'' στην ίδια πυκνότητα (2.5 g/cm³) βρέθηκε ότι στη θερμοκρασία περιβάλλοντος η ε'' του κλάσματος +900-1100 μm είναι ίση με 1.57, ενώ του κλάσματος -50 μm είναι ίση με 0.82.
- Η μέτρηση των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων του μίγματος λατερίτη-λιγνίτη, σε συνδυασμό με δεδομένα διαφορικής θερμικής ανάλυσης, δείχνει την αύξηση των τιμών τους αυξανόμενης της θερμοκρασίας επειδή τα προϊόντα

της αναγωγικής αντίδρασης και κυρίως ο μαγνητίτης διαθέτουν υψηλές τιμές επιτρεπτοτήτων.

- Μεγαλύτεροι βαθμοί αναγωγής σε συντομότερο χρονικό διάστημα επιτυγχάνονται με τη μικροκυματική θέρμανση σε σύγκριση με τη συμβατική. Στο Σχήμα 9.1 παρουσιάζονται τα διαγράμματα του βαθμού αναγωγής με χρήση μικροκυμάτων (w/w αναλογία $C_{\text{fix}}/\text{Fe}^{\text{tot}} = 1/6.47$, κοκκομετρία υλικών +900-1100 μm) συγκριτικά με βιβλιογραφικά δεδομένα [169] που αφορούν στην αναγωγή μίγματος ελληνικών λατεριτών Ευβοίας-Λοκρίδας-Καστοριάς (60%-25%-15% w/w) με λιγνίτη (κατά βάρος αναλογία $C_{\text{fix}}/\text{Fe}^{\text{tot}} = 1/4.31$, κοκκομετρία μίγματος λατεριτών +38-208 μm , λιγνίτη +74-208 μm) σε σωληνωτή κάμινο. Η παραπάνω σύγκριση παρότι είναι απλουστευμένη, διότι συγκρίνονται αποτελέσματα ισοθερμοκρασιακών και μη ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων, παρέχει κάποια βασικά συμπεράσματα.



Σχήμα 9.1. Σύγκριση διαγραμμάτων βαθμών αναγωγής συμβατικά και μικροκυματικά ανηγμένων δειγμάτων λατερίτη [167].

- Η εφαρμογή φασματοσκοπίας Mössbauer, περιθλασιμετρίας ακτίνων X και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης στα ανηγμένα δείγματα δείχνουν την ταχύτερη αναγωγή του αιματίτη σε μεταλλικό σίδηρο (κράμα FeNi). Ήδη μετά από 120 s μικροκυματικής θέρμανσης, ο βαθμός μεταλλοποίησης φτάνει

το 11%. Η αναγωγή μετά τα 480 s φαίνεται να επιβραδύνεται λόγω του σχηματισμού σιδηρούχων πυριτικών φάσεων όπως του φαυαλίτη. Σημαντικό ποσοστό του σχηματισθέντος FeNi βρίσκεται υπό νανοσωματιδιακή μορφή, όπως αποκαλύπτει η φασματοσκοπία Mössbauer.

- Η ανάλυση των αερίων που εκλύονται κατά τη διάρκεια αναγωγής του λατερίτη με χρήση φασματομετρίας μάζας, φανερώνει τη δημιουργία μιας πλούσιας αναγωγικής ατμόσφαιρας μίγματος CO και H₂ που δημιουργείται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (120 s). Το CO σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης Boudouard, όπως έδειξε η θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος λατερίτη-άνθρακα, ενώ το H₂ μέσω της αντίδρασης άνθρακα-νερού.

9.1.3. Αναγωγική φρύξη ερυθράς ιλύος

- Η ερυθρά ιλύς παρουσιάζει παρόμοια θερμική συμπεριφορά με το μέταλλευμα λατερίτη (1000 °C ύστερα από 400 s σε ισχύ 800 W). Το ποσό της απορροφώμενης ισχύς στο μίγμα ερυθράς ιλύος - λιγνίτη αυξάνεται αυξανόμενη της θερμοκρασίας λόγω του σχηματισμού φάσεων με υψηλές διηλεκτρικές επιτρεπτότητες (μαγνητίτης, μεταλλικός σίδηρος).
- Η θέρμανση του μίγματος ερυθράς ιλύος – λιγνίτη ακόμα και σε χαμηλές τιμές παρεχόμενης ισχύος (400 W) είναι έντονη με αποτέλεσμα την εμφάνιση μηχανισμών υαλοποίησης και συσσωμάτωσης. Ο σχηματιστής μεταλλικός σίδηρος βρίσκεται κατανεμημένος σε σωματίδια λίγων έως εκατοντάδων μμ εντός μιας αργιλοπυριτικής φάσης. Σημαντική είναι και η παρουσία δισθενούς σιδήρου υπό τη μορφή FeAl₂O₄. Ο μέγιστος βαθμός μεταλλοποίησης που επιτυγχάνεται στα φρύγματα είναι 58% (1000 W, 12 min).
- Από το μαγνητικό διαχωρισμό του φρύματος με το μεγαλύτερο βαθμό μεταλλοποίησης προκύπτει ένα μαγνητικό κλάσμα με 35.15% περιεκτικότητα σε ολικό σίδηρο και 69.3% σε βαθμό μεταλλοποίησης.
- Τα φυσικής προέλευσης ραδιονουκλίδια ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²³⁸U, ²²⁸Th²³²Th⁴⁰K ανιχνεύθηκαν με την εφαρμογή γαμμα φασματοσκοπίας τόσο στο αρχικό δείγμα της ερυθράς ιλύος όσο και στα μαγνητικά και μη μαγνητικά κλάσματα ανηγμένης ερυθράς ιλύος. Το μαγνητικό κλάσμα εμφανίζεται εμπλουτισμένο όσον αφορά τη συνολική συγκέντρωση ραδιονουκλιδίων λόγω της υψηλής του συγκέντρωσης σε οξείδιο του τιτανίου (όπου βρίσκεται εντοπισμένο το

θόριο) όσο και στον εμπλουτισμό του σε ράδιο κατά τη διάρκεια της αναγωγής που προέρχεται από τον λιγνίτη. Το μαγνητικό κλάσμα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει ως τροφοδοσία στη βιομηχανία χυτοσιδήρου εξαιτίας της υπέρβασης του ορίου συγκέντρωσης ραδιονουκλιδίων (1631 Bq/kg έναντι 1000 Bq/kg που είναι το όριο).

9.1.4. Θεωρητική μελέτη θέρμανσης μεταλλεύματος λατερίτη σε μικροκυματικό φούρνο

Ο ρυθμός θέρμανσης κυλινδρικών δειγμάτων λατερίτη συναρτήσκει της ακτίνας R υπολογίστηκε μέσω: (α) του λόγου της απορροφώμενης από το δείγμα ισχύος (P_{abs}) προς την παρεχόμενη από την πηγή ισχύ (P_{out}), (β) του λόγου της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου εντός του όγκου του δείγματος προς την ένταση εξωτερικά του δείγματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι:

- Οι βέλτιστες συνθήκες θέρμανσης στο φούρνο που εξετάστηκε λαμβάνουν χώρα σε παρεχόμενη ισχύ 800 W, μάζα δείγματος 100 g, κοκκομετρίας +900-11000 μm . Σε αυτές τις συνθήκες η θερμοκρασία στο εσωτερικό του δείγματος υπολογίζεται σε 1000 °C στα 180 s, ο λόγος P_{abs}/P_{out} (%) είναι ίσος με 78.125 % και η απορροφώμενη ισχύς ανά μονάδα μάζας είναι 6.25 W/g. Η θέρμανση μικρότερης μάζας (10 g) στις ίδιες συνθήκες αυξάνει κατά 200 °C τη μέγιστη θερμοκρασία, όμως η απώλεια ισχύος γίνεται πολύ μεγάλη (P_{abs}/P_{out} μόλις 16.125 %).
- Σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, υπολογίζεται ότι το λεπτομερές κλάσμα λατερίτη (+90-120 μm) παρουσιάζει αδυναμία θέρμανσης ($T < 400$ °C στην επιφάνειά του) λόγω της μικρής φανταστικής επιτρεπτότητάς του σε σχέση με το χονδρομερές (+900-1100 μm).

9.2. Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη

Όπως διαπιστώθηκε από τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών, ο αιματιτικός λατερίτης ανάγεται πολύ γρήγορα με τη χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας. Ωστόσο, η σύσταση των ανηγμένων δειγμάτων δείχνει ότι, ενώ ο βαθμός μεταλλοποίησης ξεπερνά το 50%, ταυτόχρονα ένα μέρος του σιδήρου (περίπου 13%) βρίσκεται υπό τη μορφή Fe^{+3} . Η παρουσία τρισθενούς σιδήρου στα

ανηγμένα δείγματα οφείλεται, όπως αποδείχτηκε, στην ανομοιογενή θέρμανσή τους λόγω των έντονων επιφανειακών θερμικών απωλειών. Ο πυρήνας των ανηγμένων δειγμάτων αποτελείται από μεταλλικό σίδηρο, ενώ επιφανειακά εμφανίζεται παραμένον αιματίτης. Περισσότερο ελεγχόμενες συνθήκες μικροκυματικής αναγωγής θα μπορούσαν να εξασφαλιστούν:

- Με την ανάδευση κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του μεταλλουργικού μίγματος εντός ενός οριζόντιου κυλινδρικού δειγματοφορέα κατασκευασμένου από κεραμικό υλικό μη θερμαινόμενο από τα μικροκύματα (πχ. αλούμινα).
- Με την κατάλληλη ρύθμιση του ποσού της παρεχόμενης ισχύος. Ένας ρυθμιστής ισχύος θα μπορούσε να συνδεθεί με τη μικροκυματική πηγή και ταυτόχρονα με μια θερμοκάμερα ή πυρόμετρο που θα εστιάζει στο μετάλλευμα. Με αυτό τον τρόπο όταν η μετρούμενη θερμοκρασία ξεπερνάει μια τιμή, η λειτουργία της πηγής θα διακόπτεται έως ότου η θερμοκρασία επανέλθει στην επιθυμητή τιμή.

Η ελεγχόμενη μικροκυματική θέρμανση θα βελτιστοποιούσε σημαντικά και τη διεργασία της αναγωγικής φρύξης - μαγνητικού διαχωρισμού της ευθράς ιλύος. Η επιτυχία της μεθόδου εντοπίζεται κυρίως στην αποτελεσματικότητα του μαγνητικού διαχωρισμού. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ο μαγνητικός διαχωρισμός του φρύγματος περιορίζεται εντός κάποιων ορίων λόγω: (α) της ύπαρξης σιδηρούχων φάσεων (αιματίτη, μαγνητίτη, βουσίτη, FeAl_2O_4 , μεταλλικού σιδήρου) με αποκλίνουσες τιμές μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ, (β) λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων μεταλλικού σιδήρου και της διασποράς τους στην αργιλοπυριτική φάση. Η θραύση του δείγματος σε κοκκομετρία $\sim 300 \mu\text{m}$ συμπαρασύρει μεγάλο μέρος της αργιλοπυριτικής φάσης στο μαγνητικό κλάσμα. Για την αντιμετώπιση των παραπάνω αδυναμιών θα μπορούσε να προταθεί η μελέτη της ήπιας μικροκυματικής θέρμανσης του μίγματος ερυθράς ιλύος-λιγνίτη με μικροκυματική ακτινοβολία μικρής ισχύος έως τη θερμοκρασία των $650 \text{ }^\circ\text{C}$ περίπου που είναι αναγκαία για την αναγωγή του αιματίτη σε μαγνητίτη. Η ακριβής θερμοκρασία αναγωγής θα μπορούσε να καθοριστεί με βάση το μη σχηματισμό FeO . Στη περίπτωση ενός πλούσιου σε μαγνητίτη υλικού, ο μαγνητικός διαχωρισμός θα ήταν επιτυχής, καθώς το συγκεκριμένο ορυκτό παρουσιάζει πολύ υψηλή μαγνητική επιδεκτικότητα. Το

φρύγμα θα παρέμενε σε λεπτομερή μορφή διότι η ήπια θέρμανση δεν θα προκαλούσε συσσωμάτωση και υαλοποίηση ενώ, παράλληλα, τα οξειδία του τιτανίου στα οποία εντοπίζεται η μεγαλύτερη ποσότητα των ^{238}U και ^{232}Th σε μεγάλο βαθμό θα κατέληγαν στο μη μαγνητικό κλάσμα. Το πλούσιο μαγνητικό κλάσμα απαλλαγμένο σε μεγάλο βαθμό από τις μη σιδηρούχες φάσεις θα μπορούσε να αναχθεί περαιτέρω με χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας.

Σημαντικό προς διερεύνηση θέμα αποτελεί η συστηματικότερη μέτρηση της συγκέντρωσης των φυσικής προέλευσης ραδιονουκλιδίων τόσο στην ερυθρά ιλύ όσο και σε μεταλλουργικά επεξεργασμένη ερυθρά ιλύ. Για το σκοπό αυτό είναι απαραίτητη η λήψη δειγμάτων ερυθράς ιλύος με μεθοδολογικά ορθό τρόπο από τα σημεία απόθεσής της.

Η ανάλυση των αερίων που εκλύονται κατά τη διάρκεια της αναγωγής του μεταλλεύματος λατερίτη με χρήση λιγνίτη ως αναγωγικού μέσου, έδειξαν τον σχηματισμό υδρογόνου ύστερα από μόλις 120 s αναγωγής. Θα άξιζε την προσπάθεια η πραγματοποίηση μιας σειράς πειραματικών δοκιμών για την περαιτέρω διερεύνηση της έκλυσης υδρογόνου κατά τη μικροκυματική θέρμανση λιγνιτών του ελλαδικού χώρου. Πρόσφατα έχει δημοσιευτεί μια εργασία επί του θέματος όμως πολλές ακόμα παράμετροι χρήζουν μελέτης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1. Χαρακτηριστικά εφαρμοζόμενων τεχνικών για την μέτρηση των διηλεκτρικών επιτρεπτοτήτων.

Τεχνική	Κύκλωμα με πυκνωτή	Ανοικτή ομοαξονική γραμμή	Σύστημα κεραιών πομπού-δέκτη	Ανακλασίμετρο (TDR)	Μικροταινία	Κοιλότητα συντονισμού
Φύση της τεχνικής	Διάδοση ηλεκτρικού πεδίου	Ανάκλαση H/M ακτινοβολίας	Σκέδαση H/M ακτινοβολίας σε ανοικτό χώρο	Ανάκλαση H/M ακτινοβολίας	Συντονισμός H/M ακτινοβολίας	Συντονισμός H/M ακτινοβολίας
Μετρούμενο μέγεθος	Διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ϵ)	Διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ϵ)	Διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ϵ) Μαγνητική διαπερατότητα (μ)	Διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ϵ)	Διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ϵ) Μαγνητική διαπερατότητα (μ)	Διηλεκτρική επιτρεπτότητα (ϵ) Μαγνητική διαπερατότητα (μ)
Συχνότητα μετρούμενου μεγέθους	MHz	MHz έως λίγα GHz	Μικροκυματική	MHz έως λίγα GHz	Μικροκυματική	Μικροκυματική
Θερμοκρασιακό εύρος	Εγγύς στην θερμοκρασία περιβάλλοντος	Εγγύς στην θερμοκρασία περιβάλλοντος	Υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες	Εγγύς στην θερμοκρασία περιβάλλοντος	Εγγύς στην θερμοκρασία περιβάλλοντος	Έως 1400°C
Ακρίβεια για: Low loss υλικό High loss υλικό	Πολύ χαμηλή Δεν εφαρμόζεται	Χαμηλή Υψηλή	Ενδιάμεση Ενδιάμεση	Ενδιάμεση Ενδιάμεση	Υψηλή Χαμηλή	Υψηλή Χαμηλή
Μορφή δείγματος	Συμπαγές στερεό, ρευστό	Στερεό (συμπαγές ή σκόνη), ρευστό	Συμπαγές στερεό	Στερεό (συμπαγές ή σκόνη), ρευστό	Συμπαγές στερεό	Στερεό (συμπαγές ή σκόνη)
Κόστος εξοπλισμού	Πολύ χαμηλό	Υψηλό	Υψηλό	Πολύ υψηλό	Υψηλό	Πολύ υψηλό

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2. Πειραματικές δοκιμές θέρμανσης δειγμάτων νερού στον μικροκυματικό φούρνο.

Μάζα νερού (g)	Εξωτερική διάμετρος δειγματοφορέα (cm)	Πάχος δειγματοφορέα (mm)	Υλικό δειγματοφορέα	Χρόνος θέρμανσης (s)	Αρχική θερμοκρασία (° C)	Τελική θερμοκρασία (° C)
50	5.2	1	Teflon	30	18	63
50	5.2	1	Teflon	90	17	105
200	6.6	1.5	Teflon	90	17	72
500	10.5	1.5	Teflon	90	17	38
500	6.8	1.5	πολυαιθυλένιο	90	17	38
1000	6.8	1.5	πολυαιθυλένιο	90	17	28

Βιβλιογραφία

1. Cheung, W.S., Levien, F.H. (1985). *Microwaves made simple: Principles and applications*, Artech House.
2. Ουζούνου, Ν. (1994). *Εισαγωγή στα μικροκύματα*, Β' Έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα.
3. Spencer, P. L. (1950). Method of treating foodstuffs. US patent 2495429, issued January 24
4. *Microwave processing of materials*. (1994). Committee on Microwave Processing of Materials: An Emerging Industrial Technology, Commission on Engineering and Technical Systems, National Research Council, USA.
5. Gaponov, V.A., Granatsein, V.L. (1994). *Applications of high power microwave*, Artech House, Boston, London.
6. Helszajn, J. (1992). *Microwave engineering: Passive, active and non-reciprocal circuits*, McGraw Hill Book Company, London.
7. Benford, J., Swegle, J.A., Schamiloglu, E. (2007). *High power microwaves*, second edition, Taylor and Francis, New York, London.
8. Cochran, J.F., Heinrich, B. (2004). *Application's of Maxwell's equations*, Simon Fraser University, Burnaby, B.C., Canada.
9. *Maxwell's Equations and Electromagnetic Waves*, module 26, MIT OpenCourseWare.
10. W H. H. Skilling. (1951). *Electric Transmission Lines*, McGraw-Hill, New York.
11. Callister, W.D. (2004). *Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
12. Von Hippel, A.R. (1954). *Dielectric materials and applications*, Artech House.
13. Balanis, C.A. (1989). *Advanced engineering electromagnetics*, John. Wiley & Sons, New York.
14. Bleaney, B.I., Bleaney, B. (1976). *Electricity and magnetism*, Oxford University Press.
15. Elliot, S. (1998). *The physics and chemistry solids*, Trinity College, Cambridge, UK and University of Cambridge, UK.
16. Meredith, R. (1998). *Engineers' handbook of industrial microwave heating*, The Institution of Electrical Engineers, London, UK.
17. <http://www.kirbyresearch.com/index.cfm/wrap/textbook/microfluidicsnanofluidicsse23.html>
18. Zhang, L., Zhou, J., Wang, Z., Davidovic, D. (2007). A single electric relaxation time in Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ nanoparticles at low temperatures, *Nanotechnology*, 18
19. Havinga, E.E. (1960). The temperature dependence of dielectric constants, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 18(2/3), pp. 253-255.

20. Bosman, A.J., Havinga, E.E. (1962). Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds, *Physical Review*, 129(4).
21. Tareev, B. (1979). *Physics of dielectric materials*, Mir Publishers, Moscow.
22. Trainer, M. (2000). Ferroelectrics and the Curie–Weiss law, *European Journal of Physics*, 21, pp. 459-464.
23. Malik, S.I., Khan, K.M., Shamim, A., Suleman, M., Mateen, A. (1988). Determination of dielectric constant of marble by the application of Looyenga's equation, *Journal of Materials Science Letters*, 7, pp. 368-370.
24. Nelson, S.O., You, T.S. (1990). Relationships between microwave permittivities of solid and pulverized plastics, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 23, pp. 346-353.
25. D'Altroy, F.A., Fan, H.Y. (1956). Effect of neutral impurity on the microwave conductivity and dielectric constant of germanium at low temperatures, *Physical Review*, 103(6).
26. Lal, K. (1967). Dielectric properties of interstitial impurity cations in alkali halide crystals, *Physica Status Solidi*, 22, pp. 141-146.
27. Dhar, S., Marshak, A.H. (1985). Static dielectric constant of heavily doped semiconductors, *Solid-State Electronics*, 28(8), pp. 763-766.
28. Yoshikawa, N. (2011). *Advances in induction and microwave heating of mineral and organic material*, Stanisław Grundas, InTech.
29. Hill, M. (2000). *The microwave paleointensity technique and its application to lava*, Ph.D Thesis.
30. Rybakov, K.I., Semenov, V.E., Egorov, S.V., et al. (2006). Microwave heating of conductive powder materials, *Journal of Applied Physics*, 99, pp. 023506-023506-9.
31. Ma, J., Diehl, J.F., Johnson, E.J., et al. (2007). Systematic study of microwave absorption, heating, and microstructure evolution of porous copper powder metal compacts, *Journal of Applied Physics*, 101, pp. 074906-074906-8.
32. Galek, T., Porath, K., Burkel, E., Rienen, U. (2010). Extraction of effective permittivity and permeability of metallic powders in microwave range, *Modelling Simulation and Materials Science Engineering*, 18.
33. Luo, J., Hunyar, C., Feher, L., et al. (2004). Theory and experiments of electromagnetic loss mechanism for microwave heating of powdered metals, *Applied Physics Letters*, 84(25).
34. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/vecmod.html>
35. Xiaofeng Wu, M.S. (2002). *Experimental and theoretical study of microwave heating of thermal runaway materials*, Ph.D Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University.

36. Roussy, G., Abderrahim, A., Thiebaut, J.M. (1987). Temperature runaway of microwave irradiated materials, *Journal of Applied Physics*, 62 (1), 1167-1170.
37. Kriegsmann, G.A. (1992). Thermal runaway in microwave heated ceramics: A one dimensional model, *Journal of Applied Physics*, 71 (4), pp. 1960-1966.
38. Venkatesh, S.M., Raghavan, S.V.G. (2005). An overview of dielectric properties measuring techniques, *Canadian Biosystems Engineering*, 47.
39. Tereshchenko, V.O., Buesink, J.K.F., Leferink, J.B.F. (2011). An overview of the techniques for measuring the dielectric properties of materials, XXXth URSI General Assembly and Scientific Symposium, 13-20 August, Istanbul, Turkey.
40. Baker-Javris, J. (1990). Transmission/reflection and short-circuit line permittivity measurements, National Institute of Standards and Technology, Boulder-Colorado.
41. Nelson, S.O. (2010). Fundamentals of dielectric properties measurements and agricultural applications, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 44(2), pp. 98-113.
42. Nelson, S.O., Kraszewski, A.W. (1990). Dielectric properties of materials and measurement techniques, *Drying Technology*, 8(5), pp. 1123-1142.
43. Grove, T.T., Masters, M.F., Miers, R.E. (2004). Determining dielectric constants using a parallel plate capacitor, *American Journal of Physics*, 73(1), pp. 52-56.
44. Zajiček, R., Vbra, J., Novotný, K. (2006). Evaluation of a reflection method on an open-ended coaxial line and its use in dielectric measurements, *Acta Polytechnica*, 46(5), pp. 50-54.
45. Sheen, N.I., Woodhead, I.M. (1999). An open-ended coaxial probe for broad-band permittivity measurement of agricultural products, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 74(2), pp. 193-202.
46. Trabesli, S., Nelson, S.O. (2003). Free-space measurement of dielectric properties of cereal grain and oilseed at microwave frequencies, *Measurement Science and Technology*, 14(5). pp. 589-600.
47. Obrzut, J., Nozaki, R. (2006). TDR permittivity measurements of dielectric films, *Instrumentation and Measurement Technology Conference, 24-27 April Proceedings of the IEEE*.
48. Kahimba, F.C., Ranjan, R.S., Krishnapillai, M. (2007). Impact of cable lengths on the accuracy of dielectric constant measurements by time domain reflectometry. *Canadian Biosystems Engineering*, 49.
49. Janezic, M.D., Williams, D.F., Blaschke, V., Karamcheti, A., Chang, C.S. (2003). Permittivity characterization of low-k thin films from transmission – line measurement, *Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 51(1), pp. 132-136.

50. Seewattanapon, S., Wattakeekamthorn, T., Somwong, T., Akkaraekthalin, P. (2008). A microstrip folded resonator sensor for measurement of dielectric constant, *Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology 5th International Conference*, 14-17 May.
51. Chen, L.F., Ong, C.K., Neo, C.P., Varadan, V.V., Varadan, V.K. (2004). *Microwave electronics. Measurement and materials characterization*. John Wiley and Sons. Chichester. England.
52. Hutcheon, R., De Jong, M., Adams, F. (1992). A system for rapid measurements of RF and microwave properties up to 1400°C. Part 1: Theoretical Development of the Cavity Frequency- Shift Data Analysis Equations, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*. 27 (2).
53. Katsuta, K., Nikawa, Y. (2007). Measurement of temperature dependent permittivity for thin material during microwave heating, *Proceedings of Asia-Pacific Microwave Conference*, 11-14 December, Bangkok, Thailand.
54. Nikawa, Y., Guan, Y. (2007). Dynamic measurement of temperature dependent complex permittivity of material by microwave heating using cylindrical cavity resonator, *Proceedings of Asia-Pacific Microwave Conference*, 11-14 December, Bangkok, Thailand.
55. Nakamura, T., Nikawa, Y. (2001). Precise measurement of complex permittivity of materials for telecommunications devices, *Journal of Telecommunications and Information Technology*, 3, pp. 66-71.
56. Ford, J.D., Pei, D.C.T. (1967). High temperature chemical processing via microwave absorption, *Journal of Microwave Power*, 2 (2), 61-64.
57. Wong, D. (1975). *Microwave dielectric constants of metal oxides at high temperatures*, MSc. Thesis, University of Alberta.
58. Tinga, W.R. (1988). Microwave dielectric constants of metal oxides, part 1, *Electromagnetic Energy Reviews*, 1 (5), 2-6.
59. Tinga, W.R. (1989). Microwave dielectric constants of metal oxides, part 2, *Electromagnetic Energy Reviews*, 2 (1), 1-6.
60. Walkiewicz, J.W., Clark, A.E., McGill, S.L. (1988). Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds, *Mineral and Metallurgical Processing*, 5(1), pp. 39-42.
61. Kingman, S.W., Rowson, N.A. (1998). Microwave treatment of minerals – a review, *Minerals Engineering*, 11(11), pp. 1081-1087.
62. Haque, K.E. (1999). Microwave energy for mineral treatment processes – a brief review, *International Journal of Mineral Processing*, 57, pp. 1-24.

63. Pickles, C.A. (2009). Microwaves in extractive metallurgy: Part 2 - a review of applications, *Minerals Engineering*, 22 (13), pp. 1112-1118.
64. Pickles, C.A. (2009). Microwaves in extractive metallurgy: Part 1 - a review of fundamentals, *Minerals Engineering*, 22 (13), pp. 1102-1111.
65. Cumbane, A.J. (2003). Microwave treatment of minerals and ores, Ph.D. Thesis, University of Nottingham.
66. http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_6/2_6_5.html
67. Thosthenson, E.T., Chou, T.W. (1999). "Microwave Processing: Fundamentals and Applications, *Composites Part A*, 30(9), pp. 1055-1071.
68. Bykov, Y.V., Rybakov, K.I., Semenov, V.E. (2001). High temperature microwave processing of materials, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, R55-R75.
69. Church, R. H., Web, W.E., Salsman, J.E. (1988). Dielectric properties of low loss materials, Bureau of mines, Report of investigations 9194.
70. Pickles, C.A. (2004). Microwave heating behaviour of nickeliferous limonitic laterite ores, *Minerals Engineering*, 17 (6), pp. 775-784.
71. Ma, J., Pickles, C.A. (2005). Microwave irradiation for segregation roasting of nickeliferous silicate laterites, *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 5(3).
72. Hotta, M., Hayashi, M., Lanagan, M.T., Agrawal, D.K., Nagata, K. (2011). Complex permittivity of graphite, carbon black and coal powders in the ranges of X band frequencies (8.2-12.4 GHz) and between 1 and 10 GHz, *ISIJ International*, 51 (11), pp. 1766-1772.
73. Sarkar, S., Jana, P.K., Chaudhuri, B.K., Sakata, H. (2006). Copper (II) oxide as a giant dielectric material, *Applied Physics Letters*, 89, 212905.
74. U.S. Patent 4,147,911 (April 1979). Method for sintering refractories and apparatus, Nippon Steel, Japan.
75. Chen, T.T., Dutrizac, J.E., Haque, K.E., Wyslouzil, W., Kashyap, S. (1984). The relative transparency of minerals to microwave radiation, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 23 (1), pp. 349-351.
76. Walkiewicz, J.W., Kazonich, G., McGill, S.L. (1988). Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds, *Mineral and Metallurgical Processing*, 5 (1), pp. 39-42.
77. Chunpeng, L., Yousheng, X., Yixin, H. (1990). Application of microwave radiation to extractive metallurgy, *Chinese Journal of Metallurgical Science Technology*, 6 (2), pp. 121-124.
78. Yixin, H., Chunpeng, L. (1996). Heating rate of minerals and compounds in microwave field, *Transactions of NFsoc*, 6 (1), 35-40.

79. McGill, S.L., Walkiewicz, J.W., Smyres, G.A. (1988). The effect of power level on microwave heating of selected chemicals and minerals, *Materials Research Society proceedings*, 4.6(124).
80. Lu, T., Pickles, C.A., Kelebek, S. (2007). Microwave heating behaviour of a gibbsite type bauxite ore, *Proceedings of symposium on light materials in transport applications*, Toronto, Canada, pp. 421-449
81. Saidi, A., Azari, K. (2005). Carbothermic reduction of zinc oxide concentrate by microwave, *Journal of Materials Science Technology*, 21(5), pp. 724-728.
82. Kashimura, K., Zuzuki, S., Hayaşji, M., Mitani, T., Shinohara, N. (2012). Surface-plasmon-like modes of graphite powder compact in microwave heating. *Journal of Applied Physics*, 112, 034905.
83. Standish, N., Worner, H. (1990). Microwave application in the reduction of metal oxides with carbon, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 25 (3).
84. Standish, N., Huang, W. (1991). Microwave application on carbothermic reduction of iron ores, *ISIJ International*, 31 (3), pp. 241-245.
85. Takayama, S., Link, G., Matsubara, A., Sano, S., Sato, M., Thumm, M. (2008). Microwave frequency effect for reduction of magnetite, *Plasma and Fusion Research*, 3 (S1036).
86. Stir, M., Ishizaki, K., Vaucher, S., Nicula, R. (2009). Mechanism and kinetics of the reduction of magnetite to iron during heating in a microwave E-field maximum, *Journal of Applied Physics*, 105 124901.
87. Iwamatsu, M., Nakamura, M. (2005). Cell dynamics simulation on Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami kinetics of phase transformation – one and two dimensional cases, *Materials Science and Engineering A*, 449-452, pp. 671-674.
88. Hara, K., Hayashi, M., Sato, M., Nagata, K. (2011). Continuous pig iron making by microwave heating with 12.5 kW at 2.45 GHz, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 45(3), pp. 137-147.
89. Yu, A.B., Standish, N., Zou, R.P., Worner, H.K. (1994). Reduction of stannic oxide with carbon by microwave heating, 6th AusIMM Extractive Metallurgy Conference, Brisbane 3-6 July.
90. Yoshikawa, N., Ishizuka, E., Mashiko, K., Taniguchi, S. (2006). Difference in carbo-thermal reduction kinetics of NiO in microwave E- and H- fields, *Materials Letters*, 61, pp. 2096-2099.
91. Ghoreshy, M., Pickles, C.A. (1995). Microwave processing of electric arc furnace dust, *Electric Furnace Conference Proceedings* 5, pp. 187-196.

92. Ma, J., Pickles, C.A. (2005). Microwave irradiation for segregation roasting of nickeliferous silicate laterites, *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 5(3).
93. Μούσουλος, Λ. (1973). *Μεταλλουργία του νικελίου*, Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα.
94. Pickles, C.A. (2005). Microwave reduction of Nickeliferous silicate laterite ores, *Nickel and Cobalt 2005 Challenges in Extraction and Production*, 44th Annual Conference of Metallurgists, pp. 285-304, Calgary, Alberta, 2005, Edited by Donald, J. and Schonewille, R.
95. Ishizaki, K., Nagata, K., Hayashi, T. (2006). Production of pig iron from magnetite ore-coal composite pellets by microwave heating, *ISIJ International*, 46 (10), pp. 1403-1409.
96. Ishizaki, K., Nagata, K., Hayashi, T. (2007). Localized heating and reduction of magnetite ore with coal in composite pellets using microwave irradiation, *ISIJ International*, 47 (6), pp. 817-822.
97. Chao, S., Lee, J. (2008). Metal recovery from stainless steel mill scale by microwave heating, *Metals and Materials International*, 14 (2), pp. 193-196.
98. Castro, E.R., Mourao, M.B., Jermolovicus, L.A., Takano, C., Senise, J.T. (2012). Carbothermal reduction of iron ore applying microwave energy, *Steel Research International*, 83 (2), 131-138.
99. <http://www.comsol.com/>
100. <http://www.cst.com/>
101. Yoshikava, T., Morita, K. (2003). Carbothermic reduction of MgO by microwave irradiation, *Materials Transactions*, 44 (4).
102. Jermolovicus, L.A., Mourao, M.B., Takano, C. (2009). Equipment for microwave enhanced carbothermic reactions, *International microwave and optoelectronics conference (IMOC)*.
103. Baron, A., Mazoyer, S., Smigaj, W., Lalanne, P. (2011). On the attenuation coefficient of monomode periodic waveguides, *Physical Review Letters*, 107(15).
104. Patnaik, P. (2002). *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill.
105. Lupu, A. (1970). Thermogravimetry of copper and copper oxides ($Cu_2O - CuO$). *Journal of Thermal Analysis*, 2 (4), pp. 445-458.
106. Kiseleva, I.A. et al. (1992). Thermodynamic properties of copper carbonates – Malachite $Cu_2CO_3(OH)_2$ and Azurite $Cu_3[CO_3]_2(OH)_2$, *Physics and Chemistry of Minerals*, 19, pp. 322-333
107. ISO 562-1981, *Hardcoal and coke – Determination of volatile matter content*.
108. Plewa, J., Skrzypek, J. (1989). Kinetics of the reduction of copper oxide with carbon monoxide, *Chemical Engineering Science* 44 (12), 2817-2824.

109. Kahle, M., Kleber, M., Jahn, R.(2002). Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: the suitability of mineral intensity factors, *Geoderma* 109 (3-4), 191-205.
110. Hutcheon, R., de Jong, M., Adams, F., Wood, G., McGregor, J., Smith, B. (1992). A system for rapid measurements of RF and microwave properties up to 1400 °C. Part 2: Description of apparatus, data collection techniques and measurements of selected materials. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 27 (2)
111. Li, YL., Guo, LJ., Zhang, XM., Jin, H., Lu., YJ. (2010). Hydrogen production from coal gasification in supercritical water with a continuous flowing system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (13), pp. 751-760.
112. Zhang, R., Jjiang, W., Cheng, L., Sun, B., Bi, J. (2010). Hydrogen production from lignite via supercritical water in flow-type reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (21), pp. 11810-11815.
113. Coleman, J., 1991. On the microwave hotspot problem. *Journal of the Australian Mathematic Society B*. 33, 1-8.
114. Davli, D.A., Bacon, G.W., Osborne, C.R. (2004). The past and the future of nickel laterites. International convention, trade show and investors exchange, March 7-12, 2004 Canada.
115. Aleva, G.J.J. (1994). Laterites. Concepts, Geology, Morphology and Chemistry. 153 p. ISRIC, Wageningen, ISBN 90-6672-053-0.
116. Brand, W.N., Butt, R.M.C., Elias, M. (1998). Nickel laterites: classification and features. *Journal of Australian geology and geophysics*, 17 (4), 81-88.
117. Ζευγώλης, E.N. (1997). Το σιδηρονικέλιο και η συμβολή του στην οικονομική και τεχνολογική ανάπτυξη της χώρας, Διήμερο για τα 50 χρόνια του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Μάρτιος, ΕΜΠ.
118. Pickles, C.A., Mouris, J., Hutcheon, R.M. (2005). High temperature dielectric properties of goethite from 400 to 3000 MHz, *Journal of Materials Research*, 20(10), 18-29
119. Ζωγραφίδης, X.X. (2009). Μελέτη της φυσικοχημικής συμπεριφοράς νικελιούχων λατεριτών με στόχο την ενεργειακή βελτιστοποίηση της πυρομεταλλουργικής τους κατεργασίας, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π.
120. Dinkov, D.D., Parrott, A.K. Computational analysis of microwave heating patterns in resonant multimode cavities. 19th Annual ACM symposium on applied computing, Nicosia, Cyprus, March 14 -17, 2004.
121. Kaya, E., Hogg, R., Kumar, S.R. (2002). Particle shape modification in comminution, *Kona*, 20, 188-195.

122. Khaki, J.V. (2002). Intensive improvement on reduction rate of hematite-graphite mixture by mechanical milling. *ISIJ International*, 42 (1), 13-22.
123. Kashiwaya, Y., Ishii, K., 2004. Analysis of the transition state of the carbon and iron oxide mixture activated by mechanical milling. *ISIJ International*, 44 (12), 1981-1990.
124. Zevgolis, N.E., Zographidis, C., Perraki, T., Devlin, E. (2010). Phase transformations of nickeliferrous laterites during preheating and reduction with carbon monoxide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 100, 133-139.
125. Piotrowski, K., Mondal, K., Wiltowski, T., Dydo, P., Rizeg, G. (2006). Topochemical approach of kinetics of the reduction of hematite to wüstite. *Chemical engineering journal* 131 (1-3), 73-82.
126. Hotta, M., Hayashi, M., Nagata, K., 2010. High temperature measurement of complex permittivity and permeability of FeO₄ powders in the frequency range of 0.2 to 13.5 GHz. *ISIJ International*. 51 (3), 491-497.
127. Peng, Z., Hwang, J-Y., Mouris, J., Hutcheon, R., Huang, X. (2010). Microwave penetration depth of in materials with non-zero magnetic susceptibility. *ISIJ International*. 50 (11), 1590-1596.
128. Hippel, A.R.V., Labounsky, A.S. (1995). *Dielectrics and waves*, Artech House, pp. 304.
129. Huang, D., Zhang, J., Mao, R., Cao, M. (2011). Thermal behaviors and growth of reduced ferronickel particles in carbon-literate composites, *Rare Metals*, 30 (6), pp. 681-687.
130. <http://magnmat.physics.auth.gr/documents/Moessbauer.pdf>
131. http://web.mit.edu/woodson/Public/8.14finalpapers/Duarte_mossbauer.pdf
132. <http://redmud.org/home.html>
133. Hind, AR., Bhargava, S.K., Grocott, S.C. (1999). The surface chemistry of Bayer process solids: a review, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 146, 359–374.
134. Kumar, M. (2011). An approach towards green alumina refinery and sustainable development, *Travaux*. 36 I-XII.
135. Courtney, R., Harrington, T. (2011). Revegetation strategies for bauxite residue: A case study of Aughinish alumina, Ireland, *Travaux*. 36, pp. 146-153.
136. Varnavas, S.P., Achilleopoulos, P.P. (1995). Factors controlling the vertical and spatial transport of metal-rich particulate matter in seawater at the outfall of bauxitic red mud toxic waste, *Science of the Total Environment*. 175, pp. 199-205.
137. Dauvin, J.C. (2010). Towards an impact assessment of bauxite red mud waste on the knowledge of the structure and functions of bathyal ecosystems: The example of the Cassidaigne canyon (north-western Mediterranean Sea), *Marine Pollution Bulletin*. 60, pp. 197-206.

138. Tsakiridis, P.E., Agatzini-Leonardou, A., Oustadakis, P. (2004). Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker, *Journal of Hazardous Materials B*. 116, pp. 103-110.
139. Sglavo, V.M., Maurina, S., Conci, A., Salviati, A., Carturan, G., Cocco, G. (2000). Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 2: production of clay-based ceramics, *Jour. Europ. Ceram. Soc.* 20, pp. 245-252.
140. Pera, J., Boumaza, R., Ambroise, J. (1997). Development of a pozzolanic pigment from red mud, *Chemical Concrete Research*. 27, pp. 1513-1522.
141. Wang, S., Ang, H.M., Tadé, M.O. (2008). Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes: Review Article, *Chemosphere*, 72, pp. 1621-1635.
142. Raghavan, P.K.N., Kshatriya, N.K., Wawrynink, K. (2011). Recovery of metal values from red mud, *Light Metals*, TMS, San Diego, pp. 103-106
143. Agatzini-Leonardou, S., Oustadakis, P., Tsakiridis, P.E., Markopoulos, C. (2008). Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmosphere pressure, *Journal Hazardous Materials* 157, pp. 579-586.
144. Xenidis, A., Zografidis, C., Kotsis, I., Boufounos, D. (2011). Reductive smelting of Greek bauxite residues for iron production, *Light Metals*, TMS, San Diego, pp. 113-117.
145. Balomenos, E., Gianopoulou, I., Panias, D., Paspaliaris, I. (2012). A novel red mud treatment process, 3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management, Crete, pp. 1-7.
146. Balomenos, E., Gianopoulou, I., Panias, D., Paspaliaris, I., Perry, K., Boufounos, D. (2011). Efficient and complete exploitation of the bauxite residue (red mud) produced in the Bayer process, *Proceedings of EMC 2011*, Germany. June, pp. 745-758.
147. Xenidis, A., Zografidis, C., Kotsis, I., Boufounos, D. (2009). Reductive roasting and magnetic separation of Greek bauxite residue for its utilization in iron ore industry, *Light Metals*, TMS, San Francisco, pp. 63-67.
148. Ιωάννης Βαγγελάτος, Αξιοποίηση της ερυθράς ιλύς στις βιομηχανίες τσιμέντου, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2008.
149. www.metal.ntua.gr/uploads/3266/_ppt
150. Zevgolis, M., Gaitanos, J.F., Hadjinicolaidis, J., Papamantellos, D. (1990). The recycling of nickeliferous wastes from laterite prereduction in rotary kilns, 2nd International Symposium, TMS, 563-573.
151. Καραμούτσος, Σ.Δ. (2004). Ανάπτυξη μεθόδου εξουδετέρωσης επικίνδυνων στερεών καταλοίπων πετρελαϊκών μονάδων ηλεκτροπαραγωγής με ανάκτηση πολύτιμων κραματικών μετάλλων, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

152. Zhiyong, X., Hwang, J., Greenlund, R., Huang, X., Luo, J., Anschuetz, S. (2003). Quantitative determination of metallic iron content in steel – making slag, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 2, pp. 65-70.
153. Vogel, A. (1970). *A textbook of quantitative inorganic analysis*, 3rd Edition, Longman Gren and Co Ltd.
154. Somlai, J., Jobbágy, V., Kovács, J., Tarján, S., Kovács, T. (2008). Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive, *J. Hazard. Mater.* 150, pp. 541-545.
155. Cooper, M.B. (2005). Naturally occurring radioactive materials (NORM) in Australian industries – Review of current inventories and future generation, report prepared for the Radiation Health and Safety Advisory Council.
156. Pontikes, Y., Vangelatos, I., Boufounos, D., Fafoutis, D., Angelopoulos, G.N. (2006). Environmental aspects on the use of Bayer's process Bauxite Residue in the production of ceramics, 11th International Ceramic Congress and 4th Forum on New Materials, Sicily, Italy.
157. P. Gamaletsos, A. Godelitsas, T. Mertzimekis, J. Göttlicher, R. Steininger, S. Xanthos, J. Berndt, S. Klemme, A. Kuzmin, G. Bárdossy. (2011). Thorium partitioning in Greek industrial bauxite investigated by synchrotron radiation and laser-ablation techniques, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 269, pp. 3067-3073.
158. <http://www.nsl.msu.edu/~zegers/ebss2011/weisshaar.pdf>
159. <http://www-personal.umich.edu/~ianrit/gammaspec.pdf>
160. Recommended radiological protection criteria for the recycling of metals from the dismantling of nuclear installations, Radiation Protection 89, European Commission.
161. G. Skodras, D. Karangelos, M. Anagnostakis, E. Hinis, P. Grammelis, E. Kakaras, Coal fly-ash utilization in Greece, *World of coal ash (WOCA)*, Lexington, Kentucky, USA. 2005.
162. Ζευγώλης, Ε. (2004). *Μεταλλουργία σιδήρου και χυτοσιδήρου, Θεωρία και τεχνολογία*, Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
163. Sucher, M., Fox, J., Wind, M. (1963). *Handbook of Microwave Measurements*, Polytechnic Press of the Polytechnic Institute of Brooklyn.
164. Lapostolle, P.M., Septier, A.L. (1970). *Linear Accelerators*, John Wiley & sons, North-Holland Publishing, Amsterdam.
165. Neal, R.B. (1967). *The Two-Mile accelerator*, Stanford University.
166. Carslow, H.S. (1959). *Conduction of heat in solids*, Clarendon Press, Oxford.
167. Ziemniak, S.E., Anovitz, L.M., Castelli, R.A. (2005). Magnetic contribution to heat capacity of nickel ferrite (NiFe₂O₄), Oak Ridge National Laboratory, Lockheed Martin Corporation, New York.

168. Klemme, S., Ahrens, M. (2005). Low-temperature heat capacity of magnesioferrite ($Mg_2Fe_2O_4$), *Physics and chemistry of minerals*, 32, pp. 374-378.
169. Zevgolis, E., Zografidis, C., Halikia. I. (2010). The Reducibility of the Greek Nickeliferous Laterites: A Review, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 1 , pp. 9-17.