

Vplyv teploty na dielektrické vlastnosti sideritu

Michal Lovás¹, Milota Pyszková¹, Štefan Jakabský¹, Georgios A. Dimitrakis² a Tom Cross²

The influence of temperature on the dielectric properties of siderite

The behaviour of studied samples in electric field at microwave frequency is characterised by the real and imaginary part of the complex dielectric constant. Knowledge of these parameters permits to predict the running of the microwave heating.

The article describes the influence of temperature on the change of real and imaginary permittivity of siderite, whose grain size is 0,315 – 0,5 mm, at frequencies of 615 MHz, 1413 MHz and 2216 MHz.

The permittivity was measured by the resonant cavity method. Strong changes of permittivity were detected at the temperature around 500 °C. The influence of thermal changes of permittivity on the microwave heating of siderite is analysed.

Key words: siderite, microwave heating, dielectric permittivity, magnetic susceptibility

Úvod

Mikrovlnná energia si v súčasnom období razí cestu do mnohých oblastí ľudskej činnosti. Využíva sa pri inovácii a intenzifikácii technologických procesov v rôznych priemyselných odvetviach. Mikrovlnný ohrev je založený na interakcii mikrovln s polárnymi molekulami látok. Vplyvom kmitavého pohybu molekúl dochádza k „treniu“, ktorého dôsledkom je vznik tepelného efektu. Tento poznatok bol efektívne využitý na rýchly ohrev potravín, pretože všetky potraviny obsahujú polárne molekuly vody. Postupom času získavali mikrovlnné zariadenia stále väčší význam ako zdroje tepelnej energie, predovšetkým pri urýchlení chemických reakcií. Mikrovlnná technika sa začína zavádzať do chemických laboratórií a v súčasnosti sa využíva hlavne na tepelný rozklad vzoriek pri chemickej analýze prvkov.

Uplatneniu mikrovlnného žiarenia je venovaná značná pozornosť svetových výskumných skupín. Možnosti využitia mikrovln boli odskúšané v procesoch sušenia rôznych materiálov, napr. dreva, textílií, kávy, papiera, ďalej pri spracovaní plastov, vulkanizácii gumených materiálov, tavení skla, spracovaní keramických materiálov, pri spracovaní rudných a nerudných surovín, ako aj v procesoch zneškodňovania nebezpečných odpadov.

Na ústave Geotechniky SAV je výskum využitia mikrovlnnej energie orientovaný na rudy a uhlie. Vplyv mikrovlnného žiarenia na rýchlosť ohrevu bol sledovaný u rôznych mineráloch a uhlia zo slovenských lokalít (Murová, 2001). Pozitívne výsledky boli získané pri pozorovaní vplyvu mikrovlnnej energie na porušenosť hornín (Murová, 2000). Zmena magnetických vlastností indukovaná mikrovlnnou energiou bola sledovaná u vzoriek Cu a Fe minerálov (Lovás a kol., 2003; Znamenáčková a kol., 2005). Po mikrovlnnom ohreve sledovaných vzoriek bolo pozorované zvýšenie ich magnetickej susceptibility a výrazné zvýšenie účinnosti následnej magnetickej separácie. Vplyv mikrovlnnej predúpravy uhlia na účinnosť triboelektrostatickej separácie bol potvrdený prírastkom obsahu prchavých látok z 30 na 44 % a pokles obsahu popola zo 49 % na 13,6 % (Turčániová a kol., 2005). S cieľom overiť vplyv mikrovlnnej energie na proces tavenia hornín boli uskutočnené experimenty mikrovlnného ožarovania vzoriek andezitu (Ruskov) (Znamenáčková, 2004). Po 30 minútach mikrovlnného ožarovania tepelne neizolovanej vzorky andezitu bolo pozorované jej roztavenie. Rýchly ohrev sledovaných vzoriek je predpokladom alternatívneho využitia mikrovlnného žiarenia v procesoch tepelného spracovania hornín. Perspektívnou sa javí aj mikrovlnná vitrifikácia odpadov obsahujúcich ťažké kovy (Pyszková a kol., 2004).

Charakteristickou veličinou, na základe ktorej sa dá posudzovať priebeh interakcií mikrovln s materiálmi je komplexná dielektrická permitivita. Meraním dielektrických vlastností minerálov v mikrovlnnom poli v posledných rokoch bola venovaná veľká pozornosť. V spolupráci s VVLS M. R. Šefánika Košice bola vypracovaná metodika merania dielektrických vlastností práškových materiálov pri izbových teplotách (Florek a kol., 1997).

Komplexná dielektrická permitivita popisujúca správanie sa materiálov v mikrovlnnom poli je daná vzťahom:

$$|\varepsilon^*| = \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (1)$$

¹ RNDr. Lovás Michal, PhD., Ing. Pyszková Milota., Ing. Jakabský Štefan, PhD., Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, 043 53 Košice

² Georgios A. Dimitrakis, Cross Tom, The University of Nottingham, Faculty of Engineering, School of Electrical & Electronic Engineering, University Park, Nottingham, NG7 2RD, Great Britain
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 9. 9. 2005)

Obe zložky dielektrickej permitivity značnou mierou ovplyvňujú mikrovlnný ohrievací proces. Absorbovaná energia P_{ABS} je priamo úmerná efektívnej hodnote imaginárnej zložky permitivity:

$$P_{ABS} = 2\pi\varepsilon_0 f \varepsilon'' E^2 \quad (2)$$

kde ε_0 - permitivita vákua $8,854 \cdot 10^{-12}$ [F.m⁻¹], f - frekvencia elektrického poľa [2,45 GHz], E - intenzita elektrického poľa [V.m⁻¹].

Nárast teploty je daný ako:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P_{ABS}}{c\rho} \quad (3)$$

kde c - merné teplo materiálu [J.K⁻¹.kg⁻¹], ρ - hustota materiálu [kg.m⁻³].

Stratový uhol α , vyjadrujúci hodnotu dielektrických strát je určený vzťahom:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4)$$

Faktor $\alpha = 1/D$, kde D je hĺbka prieniku mikrovln do látky, pri ktorej intenzita elektrického poľa E klesne na hodnotu ($e^{-1} \cdot E$), t.j. asi na 36 % hodnoty vstupnej intenzity elektrického poľa.

Hĺbka prieniku mikrovlnného žiarenia sa vypočíta podľa približného vzťahu:

$$D \approx \frac{\lambda \sqrt{\varepsilon'}}{2\pi\varepsilon''} \quad (5)$$

kde λ - vlnová dĺžka [m].

Dielektrická permitivita a elektrická vodivosť môžu ohrievací efekt modifikovať elektrickým poľom v objeme ožarovaného materiálu. Elektrické pole s rastúcou vzdialenosťou od povrchu vzorky x exponenciálne klesá podľa závislosti:

$$E(x) = E_0 e^{-a \cdot x} \quad (6)$$

Z technologického hľadiska je nevyhnutná dostatočná hĺbka prieniku mikrovln do materiálu spojená s absorpciou žiarenia.

Permitivita minerálov závisí na teplote, a preto pri modelovaní mikrovlnného ohreву látok s týmto faktorom je nutné počítať. Závislosť ε' a ε'' na teplote hematitu a niklonosnej limoniticko - lateritovej rudy zistil Pickles, (2004). Výrazné zmeny môžu nastať najmä v prípade minerálov u ktorých v dôsledku mikrovlnného ohreву dochádza k ich termickej dekompozícii a vzniku nových fáz, a preto je dôležité poznať závislosť ε' a ε'' na teplote materiálov.

Experimentálna časť

Na merania boli použité vzorky sideritu zrnitosti 0,315 - 0,5 mm. DTA analýza bola realizovaná na zariadení Derivatograph Q 1500 D.

Vplyv teploty na meranie reálnej a imaginárnej zložky permitivity bol realizovaný rezonančnou metódou (Obr.1). Merania boli realizované na Faculty of Engineering, School of Electrical & Electronical Engineering, University of Nottingham.

Meranie bolo uskutočnené vo valcovom rezonátore s priemerom 373 mm a výškou 37,3 mm. Do rezonátora bola vložená vzorka v sklenenej trubici v tvare valca s priemerom 3 mm. Merania boli prevedené v módoch TM_{010} pri frekvencii 615 MHz, TM_{020} pri frekvencii 1413 MHz a v móde TM_{030} pri frekvencii 2216 MHz, pričom vzorka bola vo všetkých módoch umiestnená tak, aby bola totožná s osou rezonátora. Podmienky pri meraní boli nasledovné: počiatočná teplota 150 °C, nárast teploty 5 °C/min, meranie uskutočnené každých 50 °C, konečná teplota 1200 °C.

Obr. 1. Schéma merania komplexnej permitivity sideritu
Fig. 1. Scheme of the measurement of the complex permittivity of siderite

Dielektrické vlastnosti meraných vzoriek boli vypočítané zo zmeny frekvencie f a Q -faktora, nameraných pred (prázdna sklenená trubica) a po vložení vzorky. Na výpočet boli použité nasledujúce rovnice:

$$\epsilon' = 1 + 2 \cdot J_1^2(x_{1,n}) \cdot \frac{V_c}{V_s} \cdot \frac{f_o - f_s}{f_o}, \quad (7)$$

$$\epsilon'' = J_1^2(x_{1,n}) \cdot \frac{V_c}{V_s} \cdot \left(\frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q_o} \right), \quad (8)$$

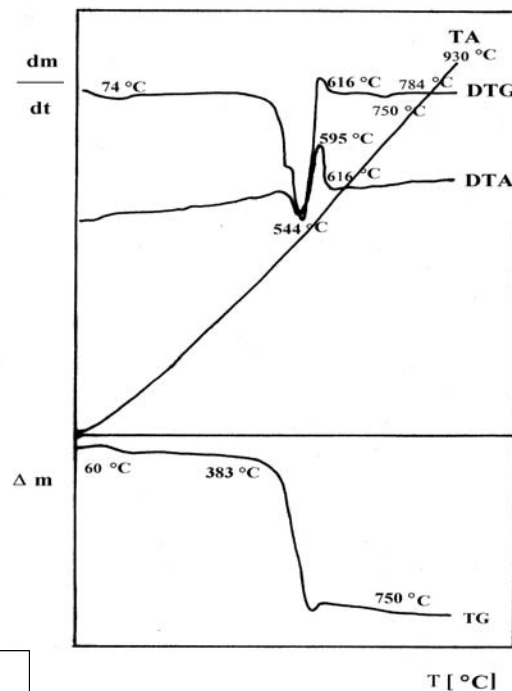
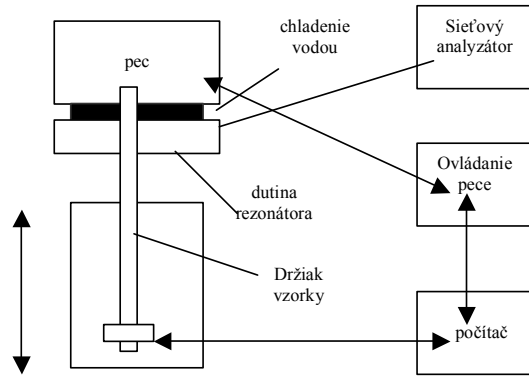
kde V_c - objem dutiny [mm^3], V_s - objem vzorky [mm^3], f_o - rezonančná frekvencia prázdnej dutiny [Hz], f_s - rezonančná frekvencia dutiny so vzorkou [Hz], Q_o -činiteľ kvality prázdnej dutiny, Q_s -činiteľ kvality dutiny so vzorkou, J_1 - prvý člen Besselovej funkcie.

Merania magnetickej susceptibility boli uskutočnené na prístroji KAPPABRIDGE KLY – 2, Geofyzika Brno, v magnetickom poli intenzity $300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ s homogenitou 0,2 %, pri frekvencii 920 Hz.

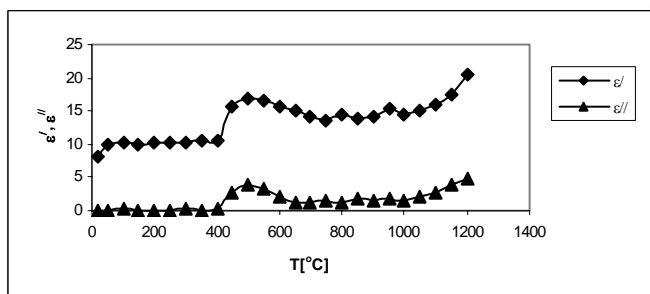
Výsledky a diskusia

Priebeh termického rozkladu sideritu je znázornený na obr. 1. (Jakabský a kol, 1991). Termický rozklad sideritu začína pri teplote $383 \text{ }^\circ\text{C}$. Maximum endotermickej reakcie rozkladu nastáva pri teplote $544 \text{ }^\circ\text{C}$ za vzniku wustitu. K oxidácii najintenzívnejšie dochádza pri teplote $595 \text{ }^\circ\text{C}$, pričom v závislosti od podmienok môže vznikat' hematit, maghemit alebo magnetit. Zvyšovaním teploty vznikajú prednostne fázy s trojmocným železom.

Závislosť reálnej a imaginárnej zložky permitivity sideritu na teplote pri rôznych frekvenciách je znázornená na obr. 2. – 4.

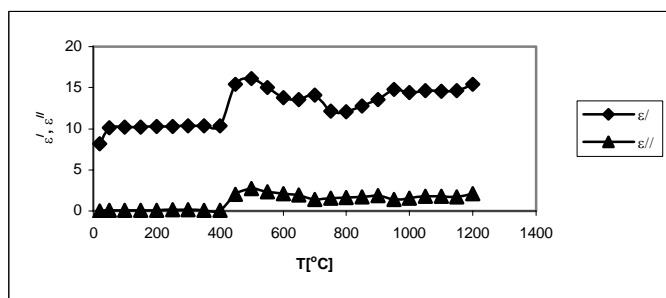


Obr. 1. Termický rozklad sideritu.
Fig. 1. Thermal decomposition of siderite



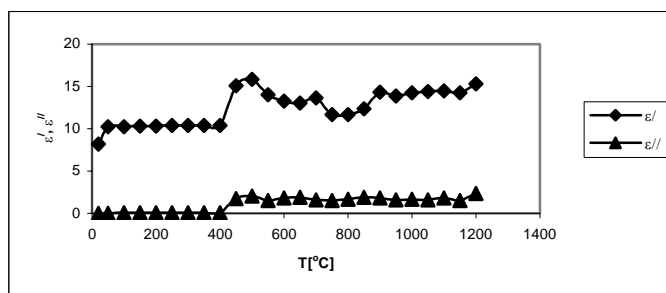
Obr. 2. Závislosť reálnej a imaginárnej zložky permitivity sideritu na teplote pri frekvencii 615 MHz.

Fig. 2. Dependence of the real and imaginary permittivity of siderite on the temperature at the frequency of 615 MHz



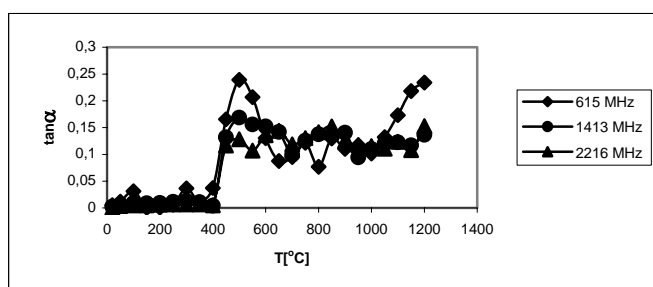
Obr. 3. Závislosť reálnej a imaginárnej zložky permitivity sideritu na teplote pri frekvencii 1413 MHz.

Fig. 3. Dependence of the real and imaginary permittivity of siderite on the temperature at the frequency 1413 MHz



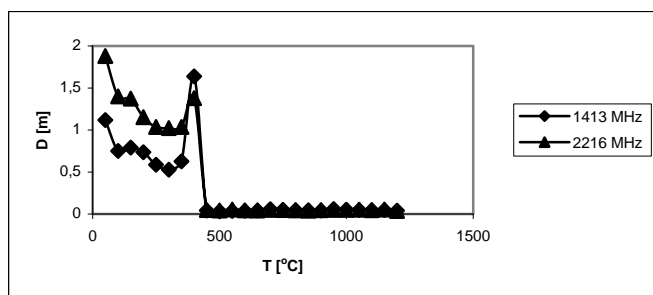
Obr. 4. Závislosť reálnej a imaginárnej zložky permitivity sideritu na teplote pri frekvencii 2216 MHz.

Fig. 4. Dependence of the real and imaginary permittivity of siderite on the temperature at the frequency of 2216 MHz



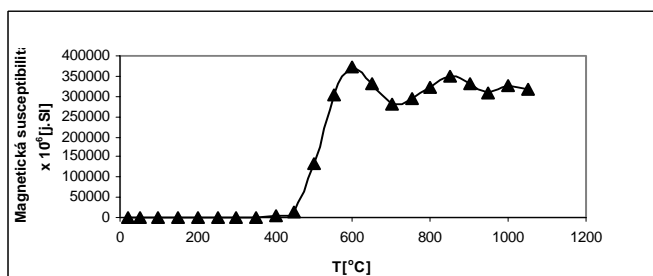
Vplyv teploty na zmenu stratového uhla je uvedený na obr. 5. Hodnota stratového uhla v intervale 500 – 1200 °C ma oscilačný priebeh.

Obr. 5. Vplyv teploty na stratový uhol
Fig. 5. The influence of temperature on the loss angle



Vplyv teploty na hĺbku prieniku mikrovlnnej energie je znázornený na obr. 6. S rastúcou teplotou výrazne klesá predovšetkým hĺbka prieniku mikrovln do sideritu pri teplotách, pri ktorých vznikajú oxidy železa.

Obr. 6. Vplyv teploty na hĺbku prieniku mikrovlnného žiarenia do vzorky.
Fig. 6. Influence of temperature on the depth of penetration of the microwave heating into the sample.



Na obr. 7. je uvedená závislosť magnetickej susceptibiliti na teplote.

Obr. 7. Závislosť magnetickej susceptibiliti sideritu na teplote
Fig. 7. Dependence of the magnetic susceptibility of siderite on the temperature

V intervale 20 °C až 400 °C sú zmeny hodnôt permitivity a magnetickej susceptibiliti nevýrazné. K výraznému nárastu hodnôt permitivity a magnetickej susceptibiliti dochádza medzi teplotami 400 – 600 °C, čo je spôsobené intenzívnym rozkladom sideritu a vznikom magnetických minerálnych fáz magnetitu a maghemitu. Ďalšie dve nevýrazné maximá magnetickej susceptibiliti sú pri teplotách 850 °C a 1000 °C. Pokles magnetickej susceptibiliti v oblasti 700 °C možno vysvetliť tvorbou hematitu.

Zmeny zložiek komplexnej permitivity a magnetickej susceptability súvisia so vzájomnými premenami oxidických fáz železa.

Záver

Z meraní zložiek komplexnej permitivity sideritu vyplýva, že vplyv teploty na jej hodnoty je závislý na tom, aké oxidy železa pri danej teplote vznikajú. Porovnaním kriviek pre priebeh reálnej a imaginárnej hodnoty permitivity s DTGA analýzou vidieť ich vzájomnú koreláciu.

Vplyv teploty na zmenu ε' a ε'' sa výrazne prejavil najmä na hĺbke prieniku mikrovln do materiálu. Pokles hĺbky prieniku znamená, že sa stráca charakter typického objemového ohrevu.

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantovej úlohy (2/5150/25) grantovej agentúry VEGA.

Literatúra - References

- Florek, I., Lovás, M., Murová, I., Labun, J.: Stanovenie komplexnej elektrickej permitivity práškových látok pre hodnotenie efektívnosti ich mikrovlnného ohrevu, *In: Zb. Medz. konf. Partikulární hmoty, Ostrava, 1997, s. 28-35.*
- Chen, L., Ong, C., K., Tan, B., T.: Amendment of cavity perturbation method for permittivity measurement of extremely low – loss dielectric, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 48, 1999, pp. 1031-1037
- Jakabský, Š. a kol.: Teoreticko –technické riešenie technologického sledovania premeny sideritu na magnetit pri magnetizačnom pražení, *Výskumná správa BaU SAV, Košice, 1991.*
- Lovás, M., Murová, I., Mockovčiaková, A., Rowson, N., Jakabský, Š.: Intensification of magnetic separation and leaching of Cu - ores by microwave radiation, *Separation and Purification Technology*, 31, 2003, pp. 291-299,
- Murová, I. : Využitie mikrovlnného žiarenia pri úprave nerastných surovín, *DDP, 2001.*
- Murová, I.: Sledovanie porušenia hornín po ich mikrovlnnom ohreve impulzovou dynamickou metódou. *In: Sborník referátů (1. díl) regionální konference s mezinárodní účastí "Správa dat a výsledků v seismologii a inženýrské geofyzice", (ed. Kaláb Zdeněk), Ústav geoniky ČSAV Ostrava, 2000, s. 126-130.*
- Pickles, C., A.: Microwave heating behaviour of nickeliferous limonitic laterite ores, *Minerals Engineering, Volume 17, Issue 6, June 2004, pp. 775-784.*
- Turčaniová, Ľ., Yee, Soong, Lovás, M., Mockovčiaková, A., a kol.: The effect of microwave radiation on the triboelectrostatic separation of coal , *Fuel, Volume 83, Issues 14-15, October 2004, Pages 2075-2079*
- Znamenáčková, I., Lovás, M., Hajek, M., Jakabský Š.: Melting of magnesite in a microwave oven. *Journal of mining and metallurgy, Volume 39 Number (3-4), 2003.*
- Znamenáčková, I., Lovás, M., Mockovčiaková, A., Jakabský, Š., Briančin, J.: Modification of magnetic properties of siderite ore by microwave energy, *Separation and Purification Technology, Volume 43, Issue 2, May 2005, pp. 169-174.*