



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ





دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی مواد

احیای کربوترمی کنسانتره اکسید روی بوسیله مایکروویو

پایان نامه کارشناسی ارشد شناسایی و انتخاب مواد

۱۳۸۰ / ۱ / ۹۰

کامران آذری

استاد راهنما

دکتر علی سعیدی

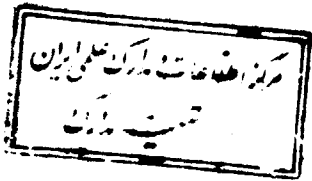
استاد مشاور

دکتر حسین ادريس

10084

۱۳۷۹

۳۳۲۲۰





دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شناسایی و انتخاب مواد آقای کامران آذری درجه
تحت عنوان

احیای کربوترمی کنساتره اکسید روی بوسیله مایکروویو

در تاریخ ۷۹/۷/۱۱ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب قرار گرفت.

دکتر علی سعیدی

۱- استاد راهنمای پایان نامه:

دکتر حسین ادریس

۲- استاد مشاور پایان نامه:

دکتر کمال جانقریان

۳- استاد داور ۱:

دکتر علی شفیع

۳- استاد داور ۲:

دکتر احمد ساعتچی

۴- مسئول تحصیلات تکمیلی دانشکده:

تشکر و قدردانی

خداوند متعال را سپاسگذارم که فرصت و توان آموختنم بخشید. در قلمرو دانش و پژوهش بی گمان نمی توان کسی را یافت که به تنهایی و بدون یاری دیگری کاری را به سامان رسانده باشد. به این لحاظ مجموعه حاصل نیز حاصل زحمات و همکاریهای بسیار کسانی بوده است که جا دارد از آنان سپاسگذاری شود. از استاد ارجمند جناب آقای دکتر علی سعیدی که در نهایت دوستی و بزرگواری در تمام مراحل انجام این تحقیق مرشد و راهنمایم بوده اند صمیمانه سپاسگذارم. همچنین از آقای مهندس امینی کارشناس آزمایشگاه مواد پیشرفته، آقای مهندس صفریان کارشناس آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی و سرکار خانم مهندس صرامی کارشناس آزمایشگاه اشعه ایکس کمال تشکر را دارم.

کلیه حقوق مادی مرتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

که همواره مشوق و پشتیبان من بوده اند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هفت	فهرست مطالب
۱	چکیده
۲	فصل اول: مقدمه
فصل دوم: آشنایی با امواج مایکروویو	
۴	۱-۲- مقدمه
۴	۲-۲- معرفی امواج مایکروویو
۵	۳-۲- چگونگی جذب امواج مایکروویو و عوامل موثر بر آن
۵	۱-۳-۲- پلاریزاسیون جنبی
۸	۴-۲- انواع رفتار ماده در برابر مایکروویو
۱۳	۵-۲- اثرات گرمایشی و غیر گرمایشی مایکروویو
۱۴	۶-۲- مزایا و محدودیت های مایکروویو
۱۵	۷-۲- کاربردهای مایکروویو
۱۸	۸-۲- خطرات مایکروویو
فصل سوم: احیای اکسید روی و رفتار آن در برابر امواج مایکروویو	
۲۰	۱-۳- روی و روش های تولید آن
۲۴	۲-۳- بررسی احیای روی و ترکیبات آن
۲۴	۱-۲-۳- ترمودینامیک احیا
۲۵	۲-۲-۳- سینتیک احیا
۲۷	۳-۲-۳- رفتار سایر ترکیبات روی در فرآیند احیا
۲۷	۳-۳- رفتار اکسید روی در برابر امواج مایکروویو
۳۴	۱-۳-۳- اثرات فرکانس
فصل چهارم: روش تحقیق	
۳۸	۱-۴- مواد اولیه و ارزیابی خصوصیات آنها

۳۸ ۴-۱-۱-کنسانتره اکسید روی
۳۹ ۴-۱-۲-کربن
۴۱ ۴-۱-۳-تعیین رطوبت
۴۱ ۴-۲-امکان احیای کربوترمی بوسیله مایکروویو
۴۲ ۴-۲-۱-اثر مقدار کربن
۴۲ ۴-۲-۲-اثر دانه بندی
۴۲ ۴-۲-۳-اثر توان
۴۳ ۴-۲-۴-اثر اندازه نمونه
۴۳ ۴-۳-تاثیر امواج مایکروویو بر احیای کنسانتره اکسید روی
۴۳ ۴-۴-بررسی نمونه های احیا شده

فصل پنجم: یافته ها

۴۵ ۵-۱-آنالیز مواد اولیه
۴۵ ۵-۲-چگونگی جذب امواج مایکروویو توسط مواد اولیه
۴۵ ۵-۲-۱-کنسانتره و اکسید روی
۴۶ ۵-۲-۲-مواد کربن دار
۴۹ ۵-۳-تاثیر پارامترهای مختلف بر احیا بوسیله مایکروویو
۴۹ ۵-۳-۱-امکان پذیری احیا
۴۹ ۵-۳-۲-مقدار کربن
۴۹ ۵-۳-۳-دانه بندی
۵۰ ۵-۳-۴-توان
۵۱ ۵-۳-۵-اندازه نمونه
۵۲ ۵-۴-اثر مایکروویو بر احیا به روش معمولی
۵۳ ۵-۵-بررسی فازی کنسانتره احیا شده
۵۴ ۵-۶-چگونگی توزیع مناطق احیایی

فصل ششم: بحث

۶۱ ۶-۱-قابلیت جذب
۶۲ ۶-۲-چگونگی اثر عوامل مختلف بر احیا بوسیله مایکروویو
۶۳ ۶-۲-۱-اثر مقدار کربن
۶۳ ۶-۲-۲-اثر اندازه ذرات
۶۴ ۶-۲-۳-اثر توان

۶۴	۳-۲-۶- اثر توان
۶۶	۴-۲-۶- اثر اندازه نمونه
۶۷	۳-۶- اثر زمان بر سرعت احیا
۶۷	۴-۶- اثر ویژه مایکروویو
۷۰	۵-۶- آنالیز فازی پس از احیا
۷۰	۶-۶- چگونگی حرکت موج احیا

۷۲..... فصل هفتم: نتیجه گیری

۷۴..... پیشنهادات

۷۵..... مراجع

۷۹..... چکیده انگلیسی

چکیده

روی عنصری است که بصورت فلزی و اکسیدی کاربرد گسترده ای در صنعت دارد. ولی روشهای سنتی تولید روی با مشکلاتی نظیر راندمان کم و آلودگی زیاد مواجه هستند. در سالهای اخیر استفاده از منابع جدید انرژی با حداقل آلودگی مورد توجه قرار گرفته است. در این راستا طی دو دهه گذشته استفاده از انرژی مایکروویو در فرآیندهای فرآوری مواد موضوع تحقیقات وسیع و متعددی بوده است. تحقیقات انجام شده نشان داده است که استفاده از این انرژی علاوه بر گرم کردن حجمی و انتخابی، افزایش راندمان و کاهش آلودگی محیط زیست، سرعت برخی از فرآیندها را نیز افزایش می دهد. در این تحقیق امکان پذیری احیای کربوترمی کنسانتره اکسید روی بوسیله مایکروویو، پارامترهای موثر بر سرعت احیا و اثر مایکروویو بر احیا به روش معمولی مورد بررسی قرار گرفته است.

نتایج نشان می دهد که کنسانتره اکسید روی قابلیت مناسبی برای جذب انرژی مایکروویو ندارد و برای گرم شدن نیاز به مواد دیگری دارد. کک علاوه بر اینکه عامل احیا کننده است نقش جاذب انرژی مایکروویو را نیز ایفا می کند. با افزایش دما و رسیدن به یک دمای بحرانی قابلیت جذب کنسانتره نیز افزایش می یابد. در شرایطی که مخلوط کک و کنسانتره پرس شده و از تلفات حرارتی جلوگیری شود امکان احیا بوسیله مایکروویو وجود دارد. احیا از مرکز نمونه آغاز شده و بصورت یک دیسک به اطراف گسترش می یابد. بررسی پارامترهای مختلف نشان می دهد که با افزایش مقدار کربن، اندازه ذرات، توان دستگاه و اندازه نمونه در زمانهای به اندازه کافی طولانی، سرعت احیا افزایش می یابد. همچنین قرار گرفتن کنسانتره در معرض امواج مایکروویو تا یک زمان مشخص باعث افزایش سرعت احیا در کوره موفلی می گردد. علت این پدیده می تواند اثرات غیر گرمایشی مایکروویو نظیر تاثیر بر انرژی اکتیواسیون و نفوذ باشد. محاسبه انرژی اکتیواسیون واکنش احیا نشان می دهد که تابش امواج مایکروویو بر کنسانتره اکسید روی تا یک زمان بحرانی باعث کاهش انرژی اکتیواسیون می شود.

فصل اول

مقدمه

روی در طبیعت معمولاً به صورت کانی‌های سولفیدی (ZnS) و اکسیدی یافت می‌شود و ترکیبات مختلف آن نظیر اکسید و سولفید و سولفات کاربردهای زیادی در صنایع لاستیک سازی، سرامیک، شیمیایی و کشاورزی دارد. برای تولید روی از روش‌های متالورژی حرارتی و متالورژی تر استفاده می‌شود. در روش متالورژی حرارتی، سولفید روی را تشویه کرده و اکسید روی را احیا می‌کنند. بعضی از روش‌های معمول برای احیای اکسید روی عبارتند از: قرع افقی، قرع عمودی، کوره بلند، کوره برقی و ... این روش‌ها با مشکلات زیادی نظیر محدودیت قطر قرع، تلفات حرارتی زیاد، راندمان کم، مشکل بودن نحوه شارژ، نیاز به پیشگرم شارژ، اکسایش مجدد و آلودگی محیط زیست روبرو هستند. این مسائل باعث شده که امروزه از برخی از این روش‌ها استفاده نشود و به دنبال جایگزینی روش‌های جدید باشند. همچنین به خاطر مسائل زیست محیطی در سال‌های اخیر استفاده از منابع انرژی جدید که راندمان بیشتر و آلودگی کمتری داشته باشند مورد توجه قرار گرفته است. یکی از این منابع انرژی جدید، انرژی امواج مایکروویو است. امواج مایکروویو نوعی از امواج الکترومغناطیس با طول موج ۱mm تا ۳۰cm هستند و در طیف امواج الکترومغناطیس در حاشیه ناحیه مادون قرمز قرار دارند. استفاده از این امواج در خلال جنگ جهانی دوم و به منظور ارتباطات آغاز شد. پس از پی بردن به قابلیت گرمایشی این امواج، کاربرد گسترده‌ای در فرآیندهای آزمایشگاهی و صنعتی پیدا کرد و به سرعت در حال گسترش می‌باشد. برخی از مزایای استفاده از انرژی

مایکروویو عبارتند از: قابلیت گرم کردن حجمی، انتخابی و موضعی، کاهش زمان گرم کردن و زمان واکنش ها، افزایش راندمان، کاهش آلودگی محیط زیست، کاهش انرژی اکتیواسیون و افزایش نفوذ. البته عواملی نظیر عدم امکان استفاده از مایکروویو برای فلزات، مشکل بودن کنترل و اندازه گیری دما و توزیع دمای غیر یکنواخت باعث شده اند که نتوان به راحتی مایکروویو را جایگزین روش های سنتی کرد. در سال های اخیر تحقیقات زیادی به منظور استفاده از این انرژی در زمینه سرمایه‌گذاری ها و دیگر فرآیندهای مواد و متالورژی نظیر آماده سازی و احیای کانه ها، سنتز احتراقی، جوشکاری و سینتر کردن سرمایه‌گذاری ها، عملیات حرارتی، رسوب دهی فیزیکی و شیمیایی بخار صورت گرفته است.

با توجه به مشکلات ناشی از استفاده از انرژی فسیلی و روش های سنتی تولید روی و با توجه به مزایای استفاده از انرژی مایکروویو می توان دریافت که با حل شدن مسائل ایمنی مربوط به مایکروویو و ساخت دستگاه های نیمه صنعتی و صنعتی، استفاده از مایکروویو برای تولید روی بسیار مفید خواهد بود. هدف از این پژوهش بررسی امکان احیای کربوترمی کنسانتره اکسید روی بوسیله مایکروویو، تعیین اثر پارامترهای مختلف بر سرعت احیا و بررسی اثر مایکروویو بر فرآیند احیا به روش معمولی می باشد.

فصل دوم

آشنایی با امواج مایکروویو

۲-۱- مقدمه

استفاده از امواج مایکروویو در سال ۱۹۴۵ آغاز شد و در خلال جنگ جهانی دوم در رادارها و دیگر ابزارهای ارتباطی از آن استفاده می کردند. اولین کاربران مایکروویو دریافتند که این امواج برای گرم کردن آب بسیار مؤثر هستند. پس از آن برای خشک کردن و پختن مواد غذایی از آن استفاده می شد. در سال ۱۹۴۷ دریافتند هنگامی که از مایکروویو برای گرم کردن مواد غذایی استفاده می شود، گرما در داخل ماده ایجاد می گردد. این موضوع باعث شد که در دهه ۱۹۵۰ از مایکروویو در کارهای صنعتی استفاده شود. در دهه ۱۹۸۰، مایکروویو کاربرد گسترده ای در فرآیندهای صنعتی و آزمایشگاهی پیدا کرد. در این سالها استفاده از این امواج به منظور گرم کردن و خشک کردن مواد غذایی، کاغذ، پلاستیک، مواد شیمیایی، سوختها و غیره آغاز شد. از اواسط دهه ۱۹۸۰ کاربرد مایکروویو در زمینه سرامیکها و فرآیندهای مواد و متالورژی آغاز شد و به سرعت در حال گسترش می باشد [۲۱].

۲-۲- معرفی امواج مایکروویو

امواج مایکروویو نوعی از امواج الکترومغناطیس با طول موج 1mm تا 1m می باشند [۴ و ۳]. ولی معمولاً کلمه مایکروویو به طول موجهای 1mm تا 30cm اطلاق می شود [۶ و ۵]. در طیف امواج

الکترومغناطیس، مایکروویو در حاشیه ناحیه مادون قرمز قرار دارد. این امواج رفتاری شبیه امواج نوری دارند و سرعت آنها در فضا همان سرعت نور است. اما طول موج آنها یکصد هزار برابر طول موج نور مرئی است. برای تولید این امواج از لوله های نوسان کننده خاصی به نام مگنترون یا کلیسترون استفاده می کنند [۶۴]. بطور کلی امواج مایکروویو به دو منظور گرم کردن و ارتباطات به کار برده می شوند. در هر یک از این دو کاربرد از دامنه فرکانس متفاوتی استفاده می شود. در اغلب کشورها از فرکانس های ۹۱۵ مگاهرتز و ۲۴۵۰ مگاهرتز برای کاربردهای خانگی، تجاری و گرم کردن استفاده می کنند [۲] .

۲-۳- چگونگی جذب امواج مایکروویو و عوامل موثر بر آن

بطور کلی سه نوع گرم کردن الکترونیکی رایج وجود دارد که عبارتند از: گرم کردن القایی، گرم کردن دی الکتریک و گرم کردن با مایکروویو. مکانیزم گرم کردن با مایکروویو بطور عمده شامل پلاریزاسیون جذبی^۱ و تلفات اهمی است. علاوه بر این برهم کنش میدان مغناطیسی با ماده و جرقه هایی که ایجاد می شوند نیز باعث گرم شدن ماده می گردند [۶۲].

۲-۳-۱- پلاریزاسیون جذبی

مایکروویو یک پدیده تشعشی است. امواج مایکروویو می توانند از یک منبع خارج شده و در فضا منتشر شوند. این فضا می تواند درون یک اجاق یا یک محفظه باشد. هنگامی که مواد دی الکتریک در مسیر این امواج قرار می گیرند نظیر حالتی است که مواد دی الکتریک بین دو صفحه باردار قرار گرفته و گرم می شوند. در این حالت نیز متناسب با ثابت دی الکتریک، مقداری از انرژی امواج الکترومغناطیس توسط ماده دی الکتریک جذب شده و تبدیل به گرما می شود که به آن تلفات دی الکتریک^۲ می گویند. اگر توان کافی وجود داشته باشد، حجم ماده سریعاً گرم می شود [۶]. جذب انرژی امواج طبق مکانیزم زیر صورت می گیرد:

هنگامی که میدان الکترومغناطیس به ماده ای اعمال می شود، مؤلفه الکتریکی این میدان بر ذرات باردار و دوقطبی های موجود در ماده نیرو وارد می کند. این ذرات به دو دسته تقسیم می شوند. ذرات آزاد^۳ یا نوع A که شامل ناخالصی ها و آخال ها می باشند. در حقیقت زمان عکس العمل این ذرات با پیروی امواج

1- Absorptive Polarization
2- Dielectric Loss
3- Free Charges

مایکروویو مطابقت دارد و این ذرات، مایکروویو را با مکانیزم دبای^۱ جذب می کنند. این ذرات آزاد بوده و در اثر اعمال نیرو، شتاب می گیرند. در مقابل حرکت ذره، اصطکاک وجود دارد که با افزایش سرعت ذره، اصطکاک نیز افزایش می یابد تا جایی که نیروی اصطکاک با نیروی میدان الکتریکی برابر گردد. به این ترتیب یک جریان القایی درون ماده ایجاد می شود [۷و۳].

دسته دوم شامل ذرات به دام افتاده^۲ یا نوع M می باشد. اتمهای بین نشین و جاهای خالی در این دسته قرار می گیرند. هنگامی که میدان الکترومغناطیس اعمال می شود این ذرات نیز تمایل به حرکت دارند. ولی علاوه بر نیروی اصطکاک، نیروی پیوندی^۳ نیز وجود دارد و از حرکت آنها جلوگیری می کند. به عبارت دیگر این ذرات در چاه پتانسیل به دام افتاده اند. این ذرات تنها می توانند چرخش کرده و هم جهت (هم فاز) با میدان قرار گیرند. با تغییر جهت میدان، این ذرات باردار نیز تغییر آرایش می دهند. در اثر اصطکاک، انرژی ذخیره شده داخلی آزاد شده و تبدیل به گرما می شود. به این حالت پلاریزاسیون دی الکتریک می گویند.

زمان لازم برای عکس العمل ذرات نسبت به میدان را Relaxation Time (τ) می نامند. این زمان به ویسکوزیته محیط و به عبارتی به دما بستگی دارد. در عمل پلاریزاسیون کامل صورت نمی گیرد و میزان آن با دما رابطه عکس دارد. در دمای پایین پلاریزاسیون کامل وجود دارد. علاوه بر این پلاریزاسیون به اندازه مولکول های قطبی، فرکانس و ویسکوزیته دی الکتریک بستگی دارد.

پلاریزاسیون دی الکتریک بر حسب نوع ذره باردار شامل چهار جزء است که عبارتند از: الکترونها، هسته ها، دو قطبی های دائمی و بارهای فصل مشترک.

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i \quad (1-2)$$

پلاریزاسیون و پلاریزاسیون هسته سریع تر از معکوس شدن میدان الکتریکی رخ می دهد و کمکی به گرم شدن دی الکتریک نمی کند. زمان تغییر آرایش (τ) دو قطبی های دائمی شبیه به زمان معکوس شدن میدان الکتریکی است و پلاریزاسیون حاصل باعث گرم شدن دی الکتریک می گردد. مقدار این پلاریزاسیون به توان میدان و تحرک دو قطبی بستگی دارد. پلاریزاسیون بارهای فصل مشترک نیز به گرم شدن دی الکتریک کمک می نماید.

-
- 1- Debye
 - 2- Trapped Charges
 - 3- Binding Force
 - 4- Dielectric Heating