

Study on Temperature Rise Characteristics of Bastnaesite and Monazite Mixed Concentrate in Microwave Fields

Yanhui Xu^{1,2}, Shenfeng Ma^{1,2}, Wenliang Guo², Lingsheng Liu^{1,2}, Weihua Guan^{1,2}

¹Baotou Research Institute of Rare Earth, Baotou Inner Mongolia

²State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Inner Mongolia

Email: 12134449@qq.com

Received: May 23rd, 2019; accepted: Jun. 5th, 2019; published: Jun. 12th, 2019

Abstract

The temperature rise characteristics of bastnaesite and monazite mixed concentrate in microwave fields were investigated. The results showed that the heating process of rare earth concentrate in microwave field was divided into two stages: early slow warming and late rapid warming. There was a temperature mutation point at the heating rate and the temperature of mutation point related to microwave power and water content of minerals. The heating rate of temperature rise period of minerals was related to microwave power and heating times and the heating rate equation was in line with $T = at + b$.

Keywords

Bastnaesite, Monazite, Mixed Concentrate, Microwave, Temperature Rise Characteristics

微波场中氟碳铈矿和独居石混合稀土精矿的升温特性研究

许延辉^{1,2}, 马升峰^{1,2}, 郭文亮², 刘铃声^{1,2}, 关卫华^{1,2}

¹包头稀土研究院, 内蒙古 包头

²白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头

Email: 12134449@qq.com

收稿日期: 2019年5月23日; 录用日期: 2019年6月5日; 发布日期: 2019年6月12日

摘要

研究了微波场中氟碳铈矿和独居石混合稀土精矿的升温特性, 结果表明, 稀土精矿在微波场中的升温过程分为初期慢速升温 and 后期快速升温两个阶段, 升温速率有一个温度突变点, 突变点温度与微波功率、矿物含水量有关。升温过程的升温速率与微波功率和加热时间有关, 其升温速率方程符合 $T = at + b$ 线性关系。

关键词

氟碳铈矿, 独居石, 混合精矿, 微波, 升温特性

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前, 常见的处理混合稀土精矿的方法有浓硫酸法、碱分解法、氧化焙烧法等, 浓硫酸分解法中产生的废气、放射性废渣、转型废水等问题目前尚无好的处理方法; 碱分解工艺中, 碱量大、间歇式操作、腐蚀性强、复杂废水处理难度大等问题均未解决; 氧化焙烧法采用传统加热方式, 温度高、设备要求高、成本高等问题限制了该方法的使用[1] [2] [3]。本文采用微波加热方式, 研究 65%品位氟碳铈矿和独居石混合稀土精矿在微波场中的升温特性, 为混合型稀土矿的绿色分解工艺提供理论依据。

微波加热作为一种绿色高效的加热方法, 在冶金领域得到应用并成为一种新型的绿色冶金方法[4] [5] [6]。矿物的微波加热性能与矿物的复介电常数有关[7], 各类矿物之间的复介电特性差异很大, 一般硫化物矿物都具有较高的复介电常数, 其次为氧化物类矿物, 而绝大多数含氧盐类矿物的介电常数都比较小。矿物在微波场中的升温特性研究已有报道[8] [9] [10], 微波在稀土冶金领域的应用研究较少[11] [12], 在稀土功能材料的合成应用中逐渐增多[13]。

2. 实验原料及设备

2.1. 实验原料

实验所用原料为 65%品位的氟碳铈矿和独居石混合稀土精矿, 稀土精矿的化学分析结果见表 1。稀土精矿的矿物成分分析结果见表 2。从表 2 看出, 稀土精矿含氟碳铈矿 75.26%和独居石矿 17.29%, 稀土矿物含量达到 92.55%。以上述稀土矿物含量计算出稀土精矿中的稀土含量为 66.06%, 与分析数据基本一致。精矿中杂质矿物主要是磷灰石、萤石和白云岩、方解石等含钙矿物, 因此精矿中钙的含量较高。

Table 1. Chemical components of mixed rare earth concentrate (% mass fraction)

表 1. 混合稀土精矿的化学分析(%质量分数)

成分	REO	CaO	Fe ₂ O ₃	PbO	P	BaO	F	MgO	ThO ₂
含量	66.11	5.62	0.89	0.25	3.05	0.39	8.14	0.29	0.20

Table 2. Mineral components of mixed rare earth concentrate (% , mass fraction)
表 2. 混合稀土精矿的矿物成分分析(% , 质量分数)

矿物	氟碳铈矿	独居石	褐钨铋矿	磁铁矿	萤石	磷灰石	重晶石
含量	75.26	17.29	0.02	1.27	1.65	2.07	0.25
矿物	白云石	方解石	闪石	长石	金云母	石英	其他
含量	0.32	0.30	0.10	0.05	0.12	0.19	1.12

稀土精矿的 XRD 分析结果见图 1。从图中可以看出稀土矿物主要是氟碳铈矿和独居石，杂质矿物主要是萤石和磷灰石。与矿物成分分析结果一致。

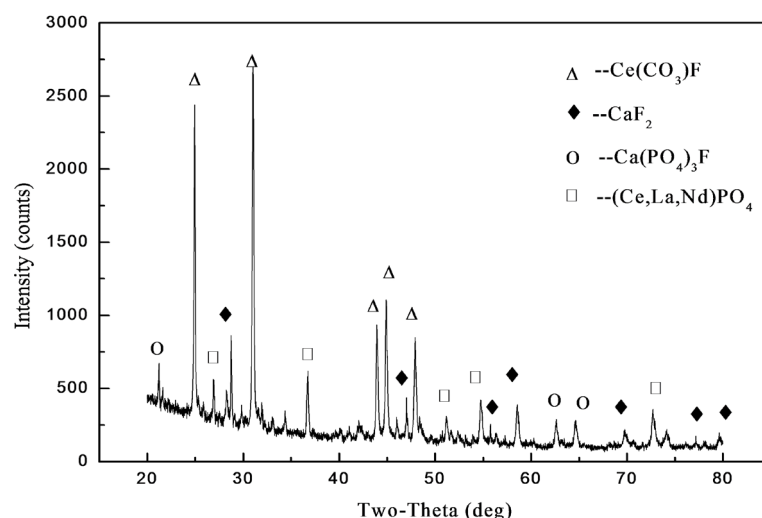


Figure 1. X-ray diffractogram of mixed rare earth concentrate
图 1. 混合稀土精矿 XRD 图谱

2.2. 实验设备与方法

实验中稀土矿物结构分析采用 PW-1700 型 X 射线衍射仪(荷兰菲利浦公司)测定, 测试条件: 铜靶作为 X 射线源($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 管电流 40 mA, 管电压 40 kV, $20^\circ \sim 80^\circ$ 的扫描范围, $0.08^\circ/\text{s}$ 的扫描步长。稀土矿物焙烧过程中的热分析采用 STA-449C 型热分析仪(德国耐驰公司)测定, 测试条件: 空气气氛, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度, $20^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 的扫描范围。稀土矿物的成分分析采用 XFlash-6160 型能谱仪(布鲁克公司)测定。稀土矿物的成分采用 DRC-e 型质谱仪(珀金埃尔默公司)测定。实验中的微波设备采用昆明理工大学研制的微波高温材料处理系统(箱式微波反应器), 微波频率为 2.45 GHz, 功率为 0~6 kW 连续可调。盛料容器为刚玉-莫来石陶瓷坩埚, 测温采用带屏蔽套的热电偶。取定量的混合稀土精矿放入陶瓷坩埚中, 放入反应器中部, 加热, 记录温升曲线。

3. 结果与讨论

3.1. 混合稀土精矿的微波性能

测试了混合稀土精矿的复介电常数、介电损耗和损耗角正切等微波性能参数。稀土精矿的微波特性测试委托昆明理工大学进行, 采用圆柱腔微扰法, 测试仪器 Agilent-E5071C。样品直径 4.10 mm, 样品密度 $2.586 \text{ g}/\text{cm}^3$, 环境湿度 50.0%, 复介电常数测试结果见图 2。从变温曲线可以看出混合稀土精矿的复介电常数在室

温到 750℃之间基本在 3.95~4.24 之间保持不变, 温度到 800℃时, 跃升到 5.3 左右。因此可以看出混合稀土精矿是属于微波性能较差的矿物, 这是因为混合稀土精矿主要是由氟碳铈矿和独居石矿组成, 说明氟碳酸盐矿物和磷酸盐矿物介电常数都较小, 与文献[7]的结论一致。混合稀土矿物中主要的杂质矿物是磷灰石、萤石和磁铁矿, 只有磁铁矿具有较好的吸波性能[14], 但其含量过少, 对整体矿物的吸波性能影响较小。

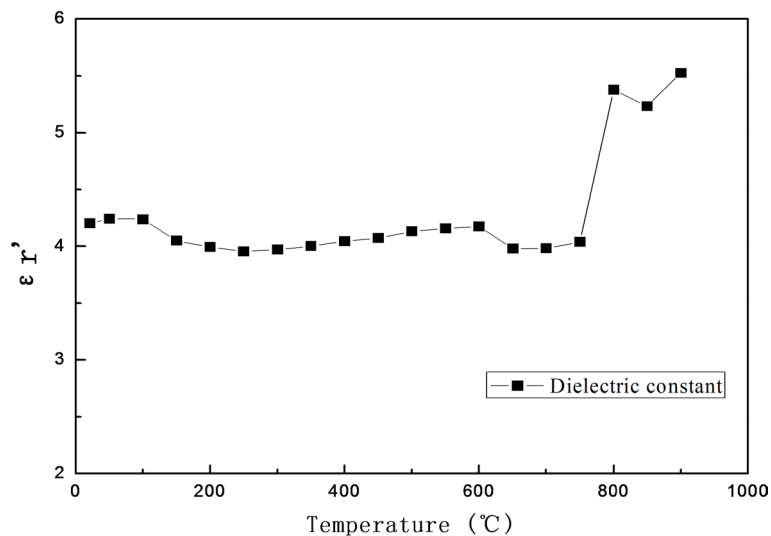


Figure 2. The dielectric constant-temperature curve of mixed rare earth concentrate

图 2. 混合稀土精矿的介电常数变温曲线

混合稀土精矿的介电损耗变温曲线如图 3 所示。其变化趋势与介电常数变温曲线基本一致, 室温到 150℃之间略高, 这是混合稀土精矿中所含少量水份所致, 由于水具有相对较高的介电常数[15], 根据混合物介电常数的混合法则, 使得混合稀土精矿的介电常数和介电损耗都有所增加。从 700℃开始介电损耗增加, 这是因为氟碳铈矿分解生成氟氧化物, 新的化合物具有较好的吸波性能, 但该温度比矿物的分解温度高很多, 可能是测试方法使得温度滞后引起的。损耗角正切随温度的变化与介电损耗呈现基本一致的变化过程, 见图 4。

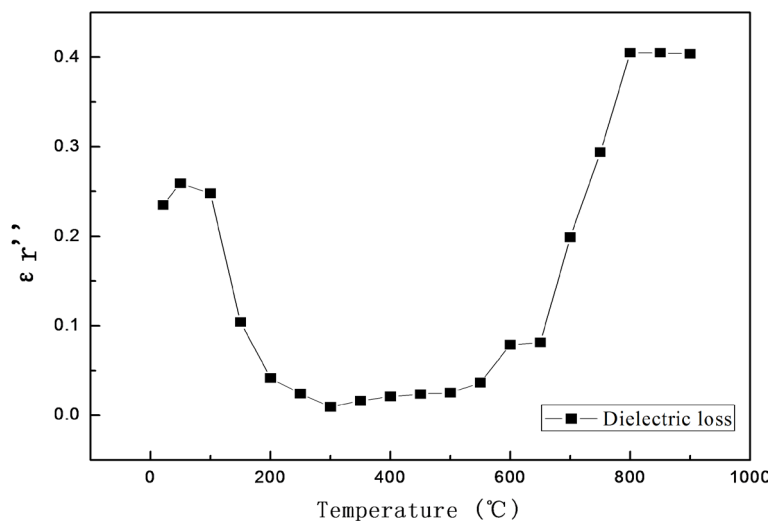


Figure 3. The dielectric loss-temperature curve of mixed rare earth concentrate

图 3. 混合稀土精矿的介电损耗变温曲线

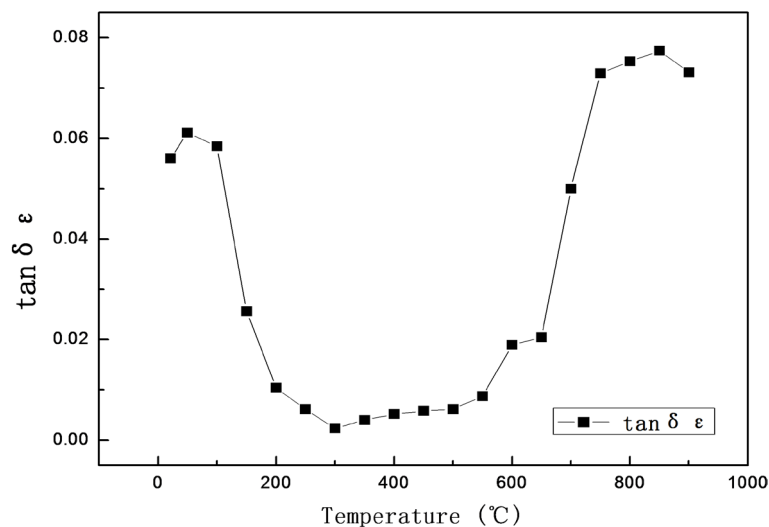


Figure 4. The dielectric loss tangent-temperature curve of mixed rare earth concentrate

图 4. 混合稀土精矿的损耗角正切变温曲线

3.2. 混合稀土精矿的升温特性

取 100 g 混合稀土精矿，放入箱式微波反应器中，设置加热微波功率 1 kw，加热，记录混合稀土精矿的升温曲线，结果见图 5。

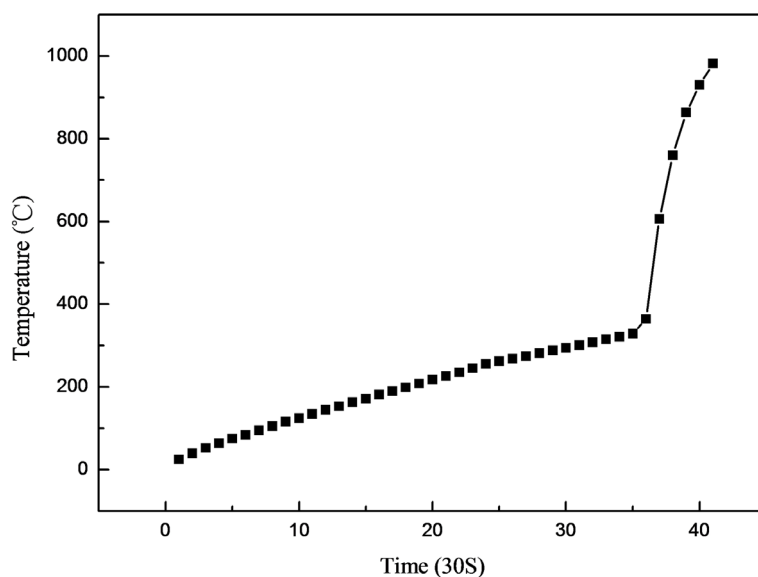


Figure 5. The time-temperature curve of mixed rare earth concentrate

图 5. 混合稀土精矿的升温曲线

试样的吸热升温过程分为两个阶段，初始阶段是一个慢速升温过程。当温度达到 380°C 后，试样温度迅速升高，差不多能在 150 s 内升高到 1000°C 以上，此过程为物质吸热升温的主要阶段，这种升温曲线与文献[8]报道的几种矿物升温曲线不同。升温速率在一个温度点有明显的突变，两段升温曲线都几乎是线性关系，其升温速率符合文献[8]推导出的升温速率方程： $T = at + b$ ，式中 a 和 b 为常数，即温度与时间维持线性关系。由于氟碳铈矿和独居石混合稀土精矿的复介电常数较小，吸波性能较差，固初始阶

段升温很慢。当达到一定温度后，氟碳铈矿会发生分解生成氟氧化物[16]，矿物的热重曲线见图 6。

从图上可以看出，在 487.9℃到 538.1℃之间有一个吸热峰，对应失重 12.81%，这是氟碳铈矿的分解过程，分解反应如(1)式：



生成的氟氧化物具有良好的吸波性能，因此，物料快速升温。但升温曲线上的温度转变点比热重曲线上氟碳铈矿的起始分解温度低 100 多摄氏度，文献[17]认为微波加热可以降低化学反应的温度，而文献[18]认为在微波场中矿物颗粒的内部温度、表面温度及内外温度差与微波功率密度有着线性关系，碳酸钙的内外温度差可达到近 320℃。热电偶的温度检测方法测试的是物料表面的温度，可能矿物颗粒内部的温度较高已经达到了矿物的分解温度，矿物已经发生分解生成了吸波性能好的物质。

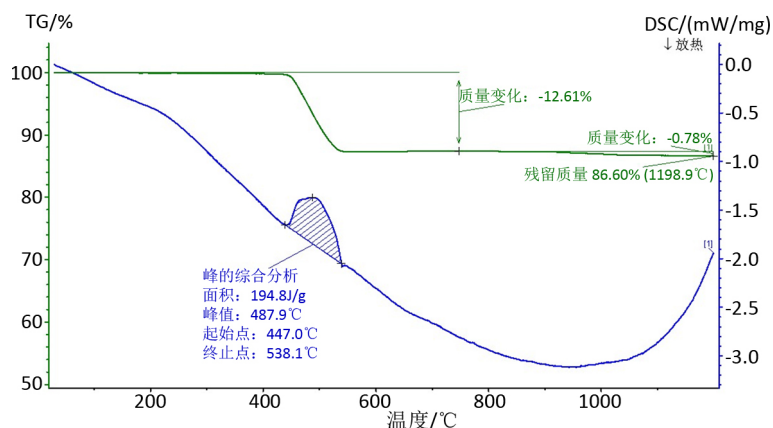


Figure 6. The TG-DSC curves of mixed rare earth concentrate
图 6. 混合稀土精矿的 TG-DSC 曲线

3.3. 微波功率对混合稀土精矿升温性能的影响

取 100 g 混合稀土精矿，放入箱式微波反应器中，设置不同加热微波功率，加热，记录混合稀土精矿的升温曲线，结果见图 7。不同微波功率时升温曲线类似，均分为两个阶段，初始阶段是慢速升温过程，到一个温度后急速升温。但微波功率越大，物料升温速率越快。其原因在于：在一定范围内，对于确定的物料，物料热容(C_p)和物料对微波的吸收系数(μ)为常数，根据能量守恒定律，在物料质量(m)、微波辐射时间(t)一定的条件下，物料吸收微波功率(P_{ab})越大，物料的升温越高[19]。

如果微波的输出功率为 P ，物料对微波的吸收系数为 μ ，则物料吸收的微波功率 P_{ab} 为：

$$P_{ab} = \mu P \quad (2)$$

设 C_p 为物料的热容， W 为物料的重量， T 为物料的温度， t 为微波辐射时间，则根据能量守恒定律有

$$C_p W dT = P_{ab} dt = \mu P dt \quad (3)$$

积分得

$$T = T_0 + \int_0^t \frac{\mu P}{C_p W} dt \quad (4)$$

式中 T_0 表示物料的初始温度，公式(4)表明，增加微波的输出功率 P 可以提高物料的温度。

矿物升温速率随微波功率的增大而提高，随着微波功率的减小，升温曲线上转折点的温度在升高，但都低于常规加热下的矿物初始分解温度。文献[15]认为，微波场中矿物中心温度最高，矿物颗粒的中心

温度、表面温度、内外温差及升温速率都与功率密度呈线性增长关系。方解石内外部温差较大，氟碳铈矿可认为是碳酸盐类矿物，内外部温差较大，当矿物颗粒内部达到矿物分解温度时，矿物颗粒表面的温度较低，所以温度测定结果显示在较低的温度下发生了矿物分解。

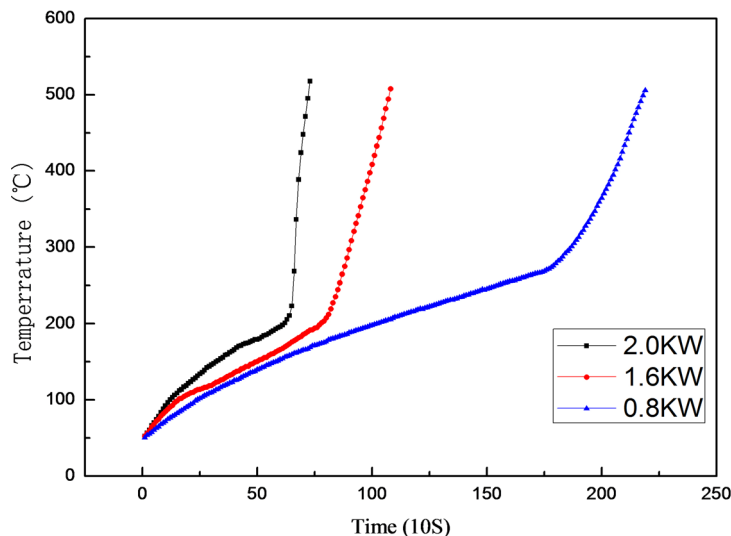


Figure 7. Effect of microwave power on temperature rising properties of mixed rare earth concentrate

图 7. 微波功率对混合稀土精矿的升温性能的影响

3.4. 混合稀土精矿中吸附水对升温性能的影响

混合稀土精矿是经过浮选得到的，一般精矿中含约 10%左右的吸附水，文献[7]认为矿物的晶格水对微波性能没有影响，但土壤中含水量对于土壤介电常数的影响较大已经应用于土壤中含水量的测定[20]，因此我们研究了矿物含水量对升温性能的影响。取 100 g 含不同水分的混合稀土精矿，放入箱式微波反应器中，设置加热微波功率 2 KW，加热。记录混合稀土精矿的升温曲线，结果见图 8。

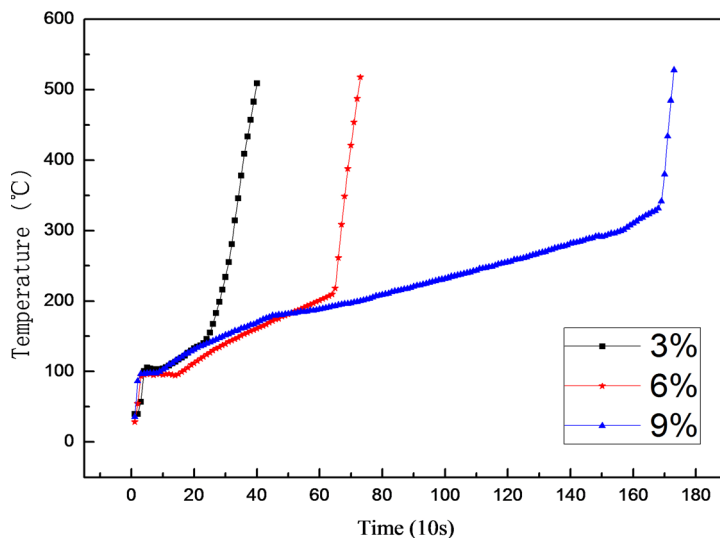


Figure 8. Effect of absorbed water on temperature rising properties of mixed rare earth concentrate

图 8. 吸附水对混合稀土精矿的升温性能的影响

不同含水量矿物的升温曲线类似,均分为四个阶段,初始阶段是快速升温过程,几乎在15秒左右从室温快速升到约100℃,然后是一个短暂的恒温过程,这主要是水的快速升温和水分蒸发的过程。后面的两个升温阶段与干精矿升温过程相同。但含水量高的矿物其升温速率慢且升温速率突变点温度高,含水量对升温过程的影响机理还有待于进一步研究。

4. 结论

- 1) 混合稀土精矿的复介电常数在4左右,属于吸波性能较差的矿物。
- 2) 混合稀土精矿在微波场中的升温过程分为初期的慢速升温和后期的快速升温两个阶段,其升温速率有一个温度突变点,两段升温速率均符合线性关系。
- 3) 混合稀土精矿在微波场中升温过程的突变温度低于矿物分解的初始温度,且与微波功率成反比,与矿物含水量成正比。

基金项目

内蒙古自然科学基金重大项目(2016ZD03),国家自然科学基金重点项目(51634005),内蒙古自然科学基金项目(2017MS0210)。

参考文献

- [1] 徐光宪. 稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- [2] 韩学印, 李良才, 常叔, 刘秀云, 徐宝民. 浓 NaOH 溶液分解稀土矿物的研究[J]. 稀土, 1985, 6(3): 39-43.
- [3] 许延辉, 刘海娇, 崔建国, 等. 包头混合稀土矿清洁冶炼资源综合提取技术研究[J]. 中国稀土学报, 2012, 30(5): 632-635.
- [4] 宋增凯, 陈菓, 彭金辉, 赵巍, 赵云飞, 王占奎. 微波加热技术在典型冶金工艺中的应用研究进展[J]. 矿冶, 2014, 23(3): 57-63.
- [5] 刘能生, 彭金辉, 张利波, 张泽彪. 微波技术在稀贵金属冶金中的研究应用进展[J]. 贵金属, 2009, 30(4): 48-51.
- [6] 李钊, 张梅, 王习东. 微波在冶金过程中应用的现状与前景[J]. 过程工程学报, 2007, 7(1): 186-192.
- [7] 肖金凯. 矿物的成分和结构对其介电常数的影响[J]. 矿物学报, 1985, 5(4): 331-337.
- [8] 彭金辉, 刘纯鹏. 微波场中矿物及其化合物的升温特性[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(3): 50-51.
- [9] 刘秉国, 彭金辉, 张利波, 黄铭, 张世敏, 郭胜惠, 周烈兴. 碱式碳酸钴在微波场中的吸波特性及升温行为研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42(3): 11-13.
- [10] 陈晓煜, 周俊文, 刘秉国, 彭金辉, 郭胜惠. 辉钼精矿在微波场中的升温行为研究[J]. 无机盐工业, 2015, 47(7): 12-15.
- [11] 李解, 王少炳, 李保卫, 张邦文, 韩继铖, 韩腾飞. 微波辅助硫酸低温焙烧稀土精矿试验研究[J]. 稀土, 2013, 34(6): 45-50.
- [12] 李雨, 徐欣欣, 徐林, 魏涛, 雷鹰. 微波辅助加热浸出废荧光粉中稀土氧化物实验研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(4): 67-69.
- [13] 陈炜伟, 杨展澜, 刘铭钊, 夏国尧, 毛煜春, 翁诗甫, 吴瑾光. 微波合成在稀土荧光材料制备中的应用[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(6): 606-608.
- [14] 罗立群, 闫昊天. 含铁矿物的微波热处理技术现状[J]. 中国矿业, 2012, 21(8): 104-109.
- [15] Topp, G.C., Davis, J.L. and Anna, A.P. (1980) Electromagnetic Determination of Soil Water Content: Measurements in Coaxial Transmission Lines. *Water Resources Research*, **16**, 574-582. <https://doi.org/10.1029/WR016i003p00574>
- [16] 吴文远, 孙树臣, 郁青春. 氟碳铈与独居石混合型稀土精矿热分解机理研究[J]. 稀有金属, 2002, 26(1): 76-79.
- [17] 杨晓庆, 黄卡玛. 微波与化学反应相互作用中的关键问题讨论[J]. 电波科学学报, 2006, 21(5): 802-809.
- [18] 秦立科, 戴俊. 微波照射下矿物颗粒温度分布及影响因素分析[J]. 矿冶工程, 2015, 35(3): 96-102.

-
- [19] 华一新, 谭春娥, 谢爱军, 吕宏. 微波加热低品位氧化镍矿石的 FeCl_3 氯化[J]. 有色金属, 2000, 52(1): 59-60.
- [20] 李明泽, 高元科, 邸雪颖, 范文义. 基于微波遥感技术探测森林地表土壤含水率[J]. 应用生态学报, 2016, 27(3): 785-793.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2373-1478, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: meng@hanspub.org