

微波加热含碳碳酸锰矿粉升温机理

潘小娟¹, 陈津¹, 张猛¹, 赵晶¹, 林原生²

- (1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原, 030024;
2. 太原市特兴冶金技术开发有限公司, 山西 太原, 030002)

摘要: 利用微波冶金炉对无烟煤和碳酸锰矿粉的混合物料进行加热, 研究含碳碳酸锰矿粉在微波场中的升温机理。研究表明: 含碳碳酸锰矿粉具有优良的微波加热特性和自还原性; 在微波加热频率为 2.450 GHz、碳氧原子摩尔比分别为 1.1, 1.2 和 1.3 时, 微波加热混合物料至 1 473 K 的升温速率平均最高达到 140.7 K/min; 不同的加热温度和配碳比下混合物料的介电常数较大, 都在 5.5 左右, 而磁导率为 1 左右, 属介电损耗型; 微波加热含碳碳酸锰矿粉的升温性能主要取决于含碳碳酸锰矿粉的电磁性能, 而电磁性能的改变主要是由物料加热过程中产生的化学反应、晶体结构变化及缺陷状态的改变引起的; 配碳比提高, 物料吸收微波的能力有所提高; 在相同的配碳比下, 加热温度升高, 吸收微波的能力有所减弱。

关键词: 微波加热; 碳酸锰矿粉; 升温特性; 电磁性能

中图分类号: TF642

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)06-1233-06

Temperature rising mechanisms of manganese carbonate fines containing coal by microwave heating

PAN Xiao-juan¹, CHEN Jin¹, ZHANG Meng¹, ZHAO Jing¹, LIN Yuan-sheng²

- (1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Taiyuan City Texting Metallurgical Technology Development Co. Ltd., Taiyuan 030002, China)

Abstract: Heating experiment with the mixed materials of anthracite fines and manganese carbonate fines was done in microwave metallurgical oven. The temperature rising mechanisms of manganese carbonate fines containing coal by microwave heating were discussed. The results show that, manganese carbonate fines containing coal have good characteristics of microwave heating and self-reduction. At the molar ratios of C atom to O atom as 1.1, 1.2 and 1.3 in the mixed materials, the averaged maximum temperature-rising rate of the mixed materials by microwave heating is 140.7 K/min at 1 473 K with the microwave frequency of 2.450 GHz. At the different containing coal ratios and heating temperatures, the value of the dielectric constant is big, 5.5, but that of the permeability is about 1, so the mixed materials belong to dielectric loss. The temperature rising performance depends chiefly upon the electromagnetic performance of materials, whose change is caused primarily by the chemical reaction, the changes of crystal structural, and the changes of defects state. The bigger the containing coal ratio, the better the absorptivity of microwave. At the same containing coal ratio, the higher the heating temperature, the weaker the absorptivity of microwave.

Key words: microwave heating; manganese carbonate fines containing coal; temperature rising characteristic; electromagnetic performance

收稿日期: 2007-12-11; 修回日期: 2008-02-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50674069)

通信作者: 陈津(1955-), 男, 天津人, 博士, 教授, 从事非焦煤冶金及微波冶金方面的研究; 电话: 13111009379; E-mail: chenjinty@sohu.com

我国碳酸锰矿储量丰富, 占全国锰矿储量的 55.8%, 主要用于冶金工业、电子和化学工业等。但矿石特点是贫、细、杂, 平均品位约为 22%, 矿物嵌布粒度细、难采、难选。按照国家对锰铁合金用锰矿石的要求, 绝大部分的此类矿石都不能直接入炉冶炼。

对于低品位碳酸锰矿的富集, 目前国内外主要有机械选矿法(强化浮选、强磁选-重选), 但效果并不理想, 锰品位仅提高 5% 左右^[1-3]; 国外研究者近年来在这方面也做了不少工作, 尚未形成回收率高、污染少的工业技术。如: 电浸法是在往碳酸锰矿石通电的同时加温至 973~1 373 K, 以提高锰矿石品位^[4]; Radiometric 法是把品位较低的酸锰矿提高到 31%~32%^[5]; 在实验槽底部充入 CO 气体, 并保持温度在 1 173~1 373 K, 对微细粒锰矿石开展回收实验^[6]。国内最新的处理方法有: 采用铵盐法从低品位碳酸锰矿石中富集回收锰, 锰的回收率达到 80%~90%, 得到锰品位大于 45% 的精矿^[7-9], 是一种值得推广的绿色新工艺; 微生物氧化富锰降磷技术借助于微生物对碳酸锰的催化氧化和促进难溶磷矿物的分解, 提高碳酸锰矿石的锰品位^[10]。在此, 本文作者采用微波加热还原贫碳酸锰矿, 该工艺简单易操作, 无污染, 是充分利用我国大量低品位碳酸锰矿的绿色新工艺。

1 实验

1.1 原材料

实验所用的碳酸锰矿取自湖南湘潭锰矿, 主要矿物成分为菱锰矿($MnCO_3$), 物相分析见表 1。碳酸锰矿粉和无烟煤粉的化学成分见表 2 和表 3。

表 1 湖南湘潭碳酸锰矿粉物相分析

Table 1 Phase analysis of Hunan Xiangtan manganese carbonate fines %

锰矿物相	金属锰所占比例
水褐锰矿 ⁺ (水锰矿 $Mn_2O_3 \cdot H_2O$) (褐锰矿 ⁺ $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$)	2.58
菱锰矿 ⁺ $MnCO_3$	15.48
软锰矿 ⁺ MnO_2	0.59
铁矿物相	金属铁所占比例
赤褐铁 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	4.57
硅酸铁 $FeSiO_4$	0.66
磁性铁 Fe_3O_4	0
碳酸铁 $FeCO_3$	0.96

注: 总锰量(TMn)约为 18.60%; 总铁量(TFe)约为 6.23%。

表 2 湖南湘潭碳酸锰矿粉主要化学成分

Table 2 Chemical composition of Hunan Xiangtan

manganese carbonate fines %					
TMn	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
18.60	6.23	25.32	4.93	12.59	0.60
S	P	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Pb
1.56	0.090	0.60	0.031	0.26	0.008 5
Cu	Zn	Ni	LOI	w(Mn)/w(Fe)	w(P)/w(Mn)
0.000 6	0.026	0.005 0	21.24	2.99	0.004 8

注: LOI 表示烧失量。

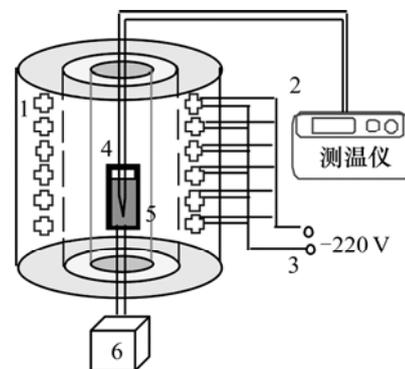
表 3 无烟煤粉主要化学成分

Table 3 Chemical composition of anthracite fines %

工业分析							
灰分	挥发分	水分	硫	固定碳	合计		
21.12	5.90	3.76	0.34	69.22	100.34		
其中灰分主要化学成分							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P	合计
49.50	18.37	1.20	11.46	11.89	2.40	0.49	95.31

1.2 实验方法

实验原料分别用制样机制成粒度为 0.074 mm 的物料, 根据配比称重, 制备成含碳酸锰矿粉混合物料。每次称取混合物料 1 kg, 自然装入坩埚内, 随后放入微波冶金炉中(见图 1), 升至预定温度。物料随炉冷却后取出。坩埚由轻质耐火砖制成, 内壁直径为 65 mm, 高度为 325 mm(见图 2)。微波加热频率为 2.450 GHz, 加热功率为 10 kW。



1—磁控管; 2—双铂铑热电偶与测温表; 3—交流电源;
4—炉腔; 5—物料与坩埚; 6—支撑架

图 1 微波冶金实验炉结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of microwave metallurgical oven

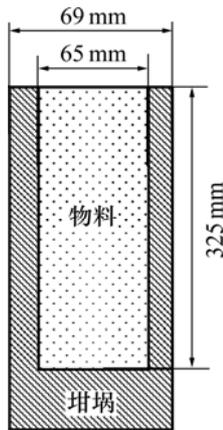


图 2 微波加热含碳碳酸锰矿粉的坩埚示意图

Fig.2 Schematic diagram of crucible for coal-containing manganese carbonate fines heated by microwave

1.3 实验原理

锰的电子构型是 $3d^54s^2$, 最外 2 个电子层都可为价电子, 由于变价态的存在, 在一定条件下可以造成不同价态的离子共存于同一晶体中, 形成非计量比的缺陷结构, 产生偶极子; 在受热情况下, 还会发生晶格氧的脱出, 加大缺陷浓度。在外电场作用下, 电子就能从一种价态的离子转移到另一价态的离子上, 从而产生松弛极化效应, 使物料在微波场中引起能量损耗, 实现升温。

微波场中物料加热是介质在电磁场的作用下介质内部的极化产生的极化强度矢量落后于电场矢量某个角度造成物料内部的功率耗散, 使电磁能转化为热能, 使物料在短时间内达到反应所需温度, 实现快速还原。

在单位时间内, 微波在单位体积的物料中损耗的能量可按式计算^[11]:

$$P = 2\pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon''_{\text{eff}} \cdot E^2 \quad (1)$$

式中: P 为物质吸收微波的功率密度, W/cm^3 ; f 为微波频率, $1/\text{s}$; ϵ_0 为真空中的介电常数, $8.854 \times 10^{-14} \text{ F}/\text{cm}$; ϵ''_{eff} 为复介电常数中的介电损耗因子; E 为电场强度, V/cm 。

若不考虑对周围环境的热损失, 则物质在微波场中的升温速率为:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{2\pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon''_{\text{eff}} \cdot E^2}{\rho \cdot c_p} \quad (2)$$

式中: ρ 表示物质的表观密度, g/cm^3 ; c_p 表示物质的比定压热容, $\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ 。

本实验所涉及的物料都有较大的介电损耗因子

ϵ''_{eff} , 因此, 都有很好的微波吸收性能, 能在较短的时间内达到反应所需的温度。

2 结果与讨论

2.1 原料混合前的升温机理

图 3 所示为微波加热单个原料的升温曲线。可见, 碳酸锰矿粉和无烟煤粉均对微波有很好的吸收性能, 能被迅速加热升温, 碳酸锰矿粉的升温效果更好。表 3 中煤的固定碳含量(69.22%)较高, 缩合芳环较大, 结构有序性强, 游离的载流子较大, 使其导电性增强。无烟煤的电导率较大($\sigma = 1.448 \text{ S}/\text{m}$), 磁导率 μ' 几乎等于 1^[12], 按微波衰减损耗机理, 无烟煤属于电阻型吸波材料, 其电磁能主要衰减在材料电阻上, 这类损耗与电导率有关, 电导率越大, 载流子引起的宏观电流越大, 有利于电磁能转变为热能^[13]。

图 4 所示是与图 3 相对应的原料升温速率($\Delta T/\Delta t$)曲线。由图 4 可知, 无烟煤在前 5 min 升温速率缓慢提高, 主要是水分和吸附气体脱出吸热所致。5 min 后(温度达到 311 K)升温速率迅速提高并在加热 9 min 时(温度达到 487 K)达到最高(72 K/min), 水分及挥发分已基本脱除, 成分相对稳定, 之后, 升温速率基本保持不变。第 10 min(温度达到 523 K)又急速下降为 36 K/min。

从表 1 所示的物相分析结果可以看出, 碳酸锰矿物中混有水褐锰矿、赤褐铁、软锰矿等其他杂质矿物成分, 少量的杂质掺入, 对碳酸锰矿物的介电损耗影响也很大。且杂质的含量越多, 介电损耗越大。由图 4 可知, 碳酸锰矿粉一开始加热其升温速率就迅速提

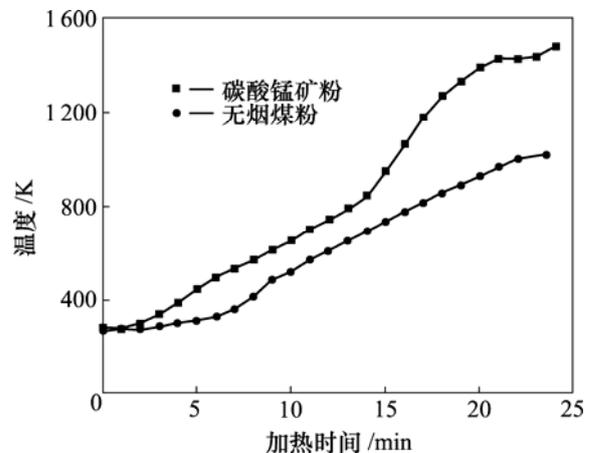


图 3 混合前微波加热单个原料的升温曲线

Fig.3 Curves of temperature rising of experimental materials heated by microwave

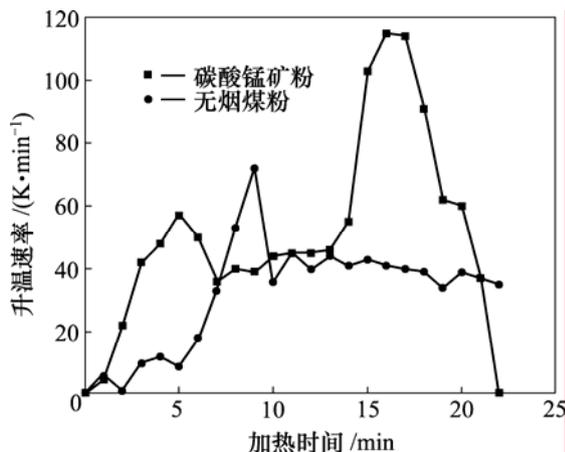


图 4 微波加热单个原料的升温速率曲线

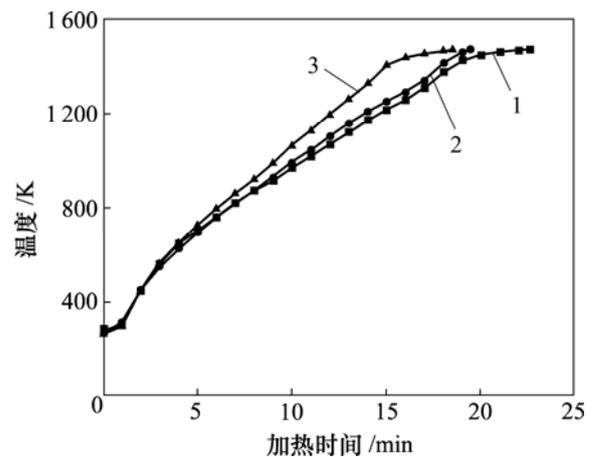
Fig.4 Curves of temperature rising rate of experimental materials heated by microwave

高并在 5 min 时(温度达到 447 K)达到 57 K/min, 这是由于锰矿中通常含有大量的高价氧化物和化合水, 且化合水含量为 0.5%~0.6%。水是一种具有较高介电常数的极性分子, 在 20 °C, $\lambda=3.23$ cm 时, $\epsilon'=61.5$, $\epsilon''=31.4$ ^[14], 而矿物的介电常数相对于水来说都比较小, 因而, 碳酸锰矿中的吸附水严重影响矿粉的介电性质, 使其介质损耗增大, 升温速率提高。5 min 后, 升温速率有所下降, 是由于碳酸锰矿粉在 383 K 左右, 吸附水基本上全部逸散而不破坏矿物晶格, 矿物的微波介质损耗低于吸附水; 在 13 min 后(温度达到 792 K)升温速率又迅速提高, 此过程中(743~923 K)发生碳酸锰的分解反应, 生成新的物质 MnO, 引起物料介电特性发生变化, 介质损耗因子(ϵ'')和磁损耗因子(μ'')增大, 吸收微波的能力增强, 表现为升温速率提高, 在 16 min(温度达到 1 065 K)时达到最大值 115 K/min, 此时, 碳酸锰基本完全分解; 之后升温速率又迅速下降并达到最小值 0, 此时, 温度升至 1 429 K, 该过程中可能发生 MnO 的氧化反应, 生成 Mn_3O_4 , 而 Mn_3O_4 对微波的吸收性能很弱^[11]。

2.2 原料混合后的升温机理

图 5 所示为微波加热不同配碳比的含碳碳酸锰矿粉混合物料至 1 473 K 时的升温曲线。图 6 所示是与图 5 相对应的混合物料的升温速率($\Delta T/\Delta t$)曲线。由图 6 可知, 混合物料在被加热 2 min 时(平均温度达到 449 K), 升温速率达到最高值 140.7 K/min, 配碳比对该过程升温速率影响不明显, 说明在此过程中还原反应还没有进行, 没有新的物质生成, 配碳比对物料的吸波性能影响不大; 随后, 升温速率以平均 28.7 K/min 显著下降, 这与物料中的吸附水及气体的脱出吸热有关,

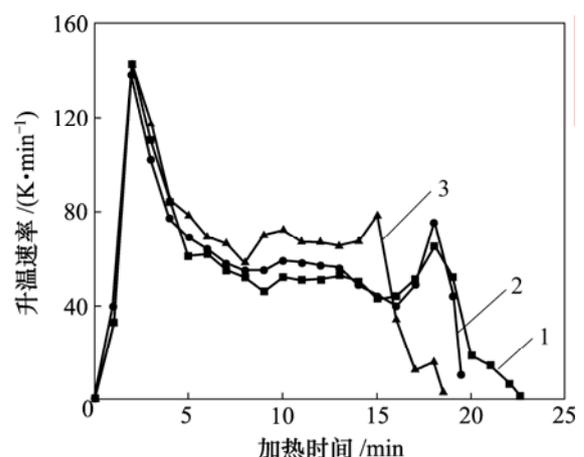
且与碳酸锰矿分解生成 MnO 有关; 碳氧比($n(C)/n(O)$)为 1.1 和 1.2 的物料都在 9 min(平均温度达到 924.5 K)至 18 min(平均温度达到 1 398 K)升温速率又有所上升, 碳氧比为 1.3 的物料在 8 min(温度达到 921 K)至 15 min(温度达到 1 407 K)上升, 平均升温速率升高到 72.7 K/min, 此过程中物料中的水分和气体基本脱除完毕; 之后, 升温速率又明显下降, 平均升温速率最低降为 5.3 K/min, 配碳比高的物料升温速率显著下降的时间早 3 min, 说明配碳比高的物料吸波性能好,



$n(C)/n(O)$: 1—1.1; 2—1.2; 3—1.3

图 5 微波加热不同配碳比的含碳碳酸锰矿粉至 1 473 K 时的升温曲线

Fig.5 Curves of temperature rising of manganese carbonate ore fines containing different coal contents heated by microwave to 1 473 K



$n(C)/n(O)$: 1—1.1; 2—1.2; 3—1.3

图 6 微波加热不同配碳比的含碳碳酸锰矿粉至 1 473 K 时的升温速率曲线

Fig.6 Curves of temperature rising rate of manganese carbonate ore fines containing different coal contents heated by microwave to 1 473 K

表4 含碳碳酸锰矿粉在不同温度、配碳比下的电磁参数(2.450 GHz 时)

Table 4 Values of electromagnetic parameters of manganese carbonate ore fines containing different coal contents at different temperatures (2.450 GHz)

加热温度/K	$n(C)/n(O)$	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta_E$	μ'	μ''	$\tan \delta_M$
1 273	1.1	5.505	0.150	0.027 248	1.000	-0.030	-0.030 00
	1.2	5.360	0.120	0.022 388	1.005	-0.035	-0.014 29
	1.3	5.615	0.160	0.028 495	1.005	-0.035	-0.034 83
1 373	1.1	5.385	0.115	0.021 356	1.040	-0.015	-0.014 42
	1.2	5.515	0.145	0.059 184	1.060	-0.010	-0.009 43
	1.3	5.605	0.150	0.026 762	1.075	-0.025	-0.023 26
1 473	1.1	5.295	0.085	0.016 053	1.000	-0.045	-0.045 00
	1.2	5.565	0.095	0.017 071	1.020	-0.055	-0.053 92
	1.3	5.760	0.145	0.025 174	0.990	-0.065	-0.065 66

还原反应开始的时间早, 出现新相的时间缩短 3 min。这是由于碳酸锰分解生成的 MnO 在 1 400 K 左右被无烟煤还原, 在还原反应的初始阶段, 还原剂将锰矿粉表面的 Mn^{2+} 还原成 Mn 的金属化物, 矿粉表面和内部 Mn^{2+} 的浓度差成为 Mn^{2+} 向外扩散的驱动力, Mn^{2+} 向外扩散, 在晶格内部留下了阳离子空穴, 并使晶格发生畸变。使物料介电性质发生显著变化, 表现为升温速率明显下降。从总的加热时间来看, 微波加热混合物料至 1 473 K 时, 碳氧比为 1.3 的还原反应开始时间与碳氧比为 1.1 和 1.2 时相比缩短了近 4 min, 但整体都为 20 min 左右, 而传统加热所需的时间在 200 min 左右, 微波加热所需时间是传统加热所需时间的 1/10。表 4 列出了含碳碳酸锰矿粉在不同温度和配碳比下的电磁参数。由表 4 可以看出, 介电常数(ϵ')、介质损耗因子(ϵ'')、介质损耗正切($\tan \delta_E$) 随着配碳比的提高有所提高; 磁损耗因子(μ'')、磁损耗正切($\tan \delta_M$) 随配碳比的提高也随之增大, 表明物料吸收微波的能力随无烟煤的增加而增加。在相同的配碳比下, 加热温度越高, 介质损耗因子(ϵ'') 越小, 吸收微波的能力越弱。

3 结 论

a. 含碳碳酸锰矿粉具有优良的微波加热特性和自还原性。在微波加热频率为 2.450 GHz, 碳氧摩尔比为 1.1, 1.2 和 1.3 时, 微波加热混合物料至 1 473 K 的升温速率平均最高达到 140.7 K/min。

b. 锰是变价元素, 在一定条件下可以造成不同价态的离子共存于同一晶体中, 形成非计量比的缺陷结构, 产生偶极子, 在受热情况下产生松弛极化效应,

使物料在微波场中引起能量损耗, 实现升温。

c. 在加热过程中, 含碳碳酸锰矿粉产生结构变化、化学反应及缺陷状态的改变, 介电性质发生显著变化, 从而引起升温性能发生显著变化。

d. 在不同加热温度、不同配碳比下混合物料的介电常数较大, 都在 5.5 左右, 而磁导率为 1 左右, 属介电损耗型。

e. 在相同的配碳比下, 微波加热至 1 473 K, 与 1 373 K 和 1 273 K 相比, 介电损耗有所降低, 吸收微波的能力减弱。

f. 从总的升温时间来看, 微波加热混合物料至 1 473 K 时, 碳氧比为 1.3 的还原反应开始时间与碳氧比为 1.1 和 1.2 时相比缩短近 4 min, 但整体都在 20 min 左右, 而传统加热所需的时间在 200 min 左右, 微波加热所需时间是传统加热所需时间的 1/10。

参考文献:

- [1] 温 英, 李建明, 胡邦成. 我国锰矿石选矿技术及发展[J]. 中国锰业, 1998, 16(1): 52-58.
WEN Ying, LI Jian-ming, HU Bang-cheng. Manganese ore processing technology and its development in China[J]. China's Manganese Industry, 1998, 16(1): 52-58.
- [2] 傅文章, 刘亚川. 广西下雷碳酸锰矿强磁选工艺技术研究[J]. 中国锰业, 2000, 18(3): 14-16.
FU Wen-zhang, LIU Ya-chuan. Technological research on high-intensity magnetic separation of Guangxi Xialei manganese carbonate ore[J]. China's Manganese Industry, 2000, 18(3): 14-16.
- [3] 张一敏. 碳酸锰细泥强化浮选研究[J]. 中国锰业, 1997, 15(4): 26-29.

- ZHANG Yi-min. A study on strengthening floatation of manganese carbonate slime[J]. *China's Manganese Industry*, 1997, 15(4): 26-29.
- [4] Berg K L. Kinetics of manganese ore reduction by carbon monoxide[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2000, 31(3): 477.
- [5] Sutyurin Y E. Carbonate ores-the raw materials base for manganese in Russia[J]. *Metallurgist*, 2002, 46(9/10): 297-300.
- [6] Ishak R J. Kinetics of gaseous reduction of manganese ores[C]//International Symposium: Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies. San Diego, 2003: 63.
- [7] 李赋屏, 朱国才, 田 君. 从低品位碳酸锰矿石中富集回收锰的绿色化学工艺研究[J]. *矿产与地矿*, 2005, 19(1): 93-96.
LI Fu-ping, ZHU Guo-cai, TIAN Jun. A green chemical process of enriching and recovering Mn from low grade ore of manganese carbonate[J]. *Mineral Resources and Geology*, 2005, 19(1): 93-96.
- [8] 朱国才, 李赋屏, 肖明贵. 采用硫酸铵焙烧方法从低品位碳酸锰矿中富集回收锰[J]. *桂林工学院学报*, 2005, 25(4): 534-537.
ZHU Guo-cai, LI Fu-ping, XIAO Ming-gui. Process of enriching and recovering Mn by roasting the low-grade manganese carbonate ore with ammonium sulfate[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2005, 25(4): 534-537.
- [9] 靳晓珠, 杨仲平, 陈祝炳, 等. 低品位碳酸锰矿铵盐焙烧富锰工艺研究[J]. *中国锰业*, 2006, 24(1): 28-29, 42.
JIN Xiao-zhu, YANG Zhong-ping, CHEN Zhu-bing, et al. A study on enriching manganese by roasting low-grade manganese carbonate ore with ammonium salt[J]. *China's Manganese Industry*, 2006, 24(1): 28-29, 42.
- [10] 魏德洲, 何良菊, 关晓辉, 等. 高磷贫碳酸锰矿石的微生物处理[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 1998, 19(5): 462-464.
WEI De-zhou, HE Liang-ju, GUAN Xiao-hui, et al. Biological treatment of high-phosphorus and poor rhodochrosite ore[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 1998, 19(5): 462-464.
- [11] 金钦汉, 戴树珊, 黄卡玛. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
JIN Qin-han, DAI Shu-shan, HUANG Ka-ma. *Microwave chemistry*[M]. Beijing: Science Press, 1999.
- [12] 冯秀梅, 陈 津, 李 宁, 等. 微波场中无烟煤和烟煤电磁性能研究[J]. *太原理工大学学报*, 2007, 38(5): 405-407.
FENG Xiu-mei, CHEN Jin, LI Ning, et al. Study on electromagnetic properties of anthracite and soft coal in microwave field[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2007, 38(5): 405-407.
- [13] 周克省, 黄可龙, 孔德明, 等. 吸波材料的物理机制及其设计[J]. *中南工业大学学报: 自然科学版*, 2001, 32(6): 617-621.
ZHOU Ke-sheng, HUANG Ke-long, KONG De-ming, et al. Physical mechanism and design of materials with electromagnetic wave absorption function[J]. *Journal of Central South University of Technology: Natural Science*, 2001, 32(6): 617-621.
- [14] 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.
XIAO Jin-kai. The effects of mineral composition and structure on dielectric constants[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1985, 5(4): 331-337.