

微波辅助浸钒工艺实验研究

马彦锋¹, 陈向阳², 陈永明³

(1. 长沙有色冶金设计研究院有限公司, 湖南 长沙 410011; 2. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055;
3. 中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要:摘要:微波是一种频率在 300 MHz~300 GHz 的电磁辐射,微波技术在冶金工业中的应用研究主要在矿物的加热、干燥、预处理等方面,包括脱硫、氧化物还原、浸出和冶金废弃物处理等方面.通过对石煤钒矿进行微波预处理,考察了石煤钒矿的升温特性、失重率等因素,然后对微波预处理后的石煤钒矿进行浸出实验,与没有进行微波预处理的钒矿进行对比发现,不同的微波预处理方式均能够提高浸出率,微波氧化预处理加热 5 min,石煤钒矿的浸出率与微波不氧化预处理的钒矿浸出率提高 4.58%.

关键词:微波;预处理;钒;浸出

中图分类号:TF 841.3

文献标志码:A

文章编号:1006-7930(2013)03-0452-05

微波是指频率为 300 MHz~300 GHz 的电磁波,是无线电波中一个有限频带的简称^[1-2],微波成为一门技术科学,开始于 20 世纪 30 年代.微波技术的形成以波导管的实际应用为其标志.在第二次世界大战中,微波技术得到飞跃发展,因战争需要,微波研究的焦点集中在雷达方面,由此而带动了微波元件和器件、高功率微波管、微波电路和微波测量等技术的研究和发展.近几十年,微波技术作为一种能量加热方式应用在工业中有了比较大的发展进步.20 世纪 80 年代左右微波开始应用在冶金工业中,英国、澳大利亚、日本、美国和加拿大以及中国都进行大量微波在矿物处理方面应用的实验研究,对微波技术的理论基础和应用等方面进行了比较广泛和深入的研究^[3-5],研究结果显示,微波技术在矿物的加热、干燥、预处理等方面,包括脱硫、氧化物还原、浸出和冶金废弃物处理等方面具有较大优势^[6].微波能与物质作用时,不仅产生热效应,还产生极化效应、磁效应、化学效应等效应.相对于传统的加热方式,微波技术加热均匀、速度快、选择性加热、控制及时、反应灵敏、强场高温、穿透能力强、清洁卫生无污染等优点在冶金工业中有比较广阔的应用前景.根据一些文献^[7-8]报道,微波技术对物质(特别是矿物)的作用机理逐渐被证实.

本实验主要利用微波加热的对矿物的选择性矿物的特点^[9],矿物通过微波加热,由于矿物组分的介电常数不同,吸收微波的能力有很大的差异,因此导致矿物固体颗粒出现破裂,从而是矿物表面暴露出一些新鲜的矿物表面,增大了矿物的比表面积,这样有利于矿物液-固反应的进行;在微波加热过程中,能量通过微波传递矿物中的金属,引起金属矿物内部晶格能发生变化,进而使晶格相互磨擦和运动,使包含在晶格内部的大量分子选择性的吸收了一部分微波能量^[10].实验中对钒矿浸出前进行两种不同的微波预处理方式:一种在隔绝空气条件下石煤钒矿的微波不氧化预处理,另一种是在空气中进行石煤钒矿的微波氧化加热预处理.经两种不同方式的预处理后矿样,分别进行浸出实验.记录微波预处理的实验过程的现象并进行分析.

1 实验部分

1.1 实验材料

石煤钒矿矿样来自自陕西商洛某钒矿,把石煤原矿用颚式破碎机破碎后,经粉碎、球磨机湿磨,用适

收稿日期:2012-07-06 修改稿日期:2013-05-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51104182)

作者简介:马彦锋(1978-),男,甘肃镇原人,工程师,主要研究方向为冶金工程设计、项目管理和冶金工程技术.

当的目筛进行筛分,烘干后取样进行物相分析,以确定石煤钒矿中的钒含量矿物成分,分析结果具体见表 1、表 2. 的主要矿物成分有:石英、高岭石、伊利石、蒙脱石、正长石、沸石和碳酸盐类矿物等,石煤钒矿中含有少量的氢氧化铁、褐铁矿和重晶石,还含有微细量的金属硫化物和磷灰石,矿样中未现钒的独立矿物,钒以吸附状态存在于主要矿物与其毛细管状矿物空隙中.

表 1 矿物中主要成分的分析结果
Tab. 1 Chemical compositions of material (mass fraction, %)

成份	V2O5	Cu	Zn	Ni	As	Ga	Mn	S
含量/%	1. 09	0. 013	0. 005	0. 02	0. 05	0. 0015	0. 006	2. 51

表 2 矿物中氧化物化学分析结果
Tab. 2 Oxide compositions of material (mass fraction, %)

成份	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	灼烧
含量/%	68. 48	0. 44	6. 66	0. 59	0. 08	0. 534	0. 22	3. 05	4. 35	12. 21

1. 2 试验方法

取 50 g 原矿,经微波预处理后,放入 250 mL 的三颈烧瓶中,将三颈烧瓶置于水浴锅中升至一定的温度后,用 11%的硫酸、3 : 1 的液固比、搅拌、95 ℃水浴浸出 8 h;浸出完成后真空抽滤,进行固-液分离,对滤液取样分析,确定滤液中钒的浓度,用硫酸亚铁铵滴定法测定滤液中的钒浓度,钒浸出率的计算公式为:

$$Y=\frac{CV}{M\Omega}\times 100\%$$

Y 表示总的钒浸出率,C 表示浸出液中的钒离子的浓度;V 表示浸出的含钒溶液的体积;M 表示矿石的质量;Ω 表示矿石中钒的含量.

2 结果与讨论

2. 1 矿样不氧化微波预处理升温曲线

分别取 5 份 50. 0 g 矿样,进行 1 min、2 min、3 min、4 min、5 min 不同时间的不氧化微波加热预处理,记录微波不氧化预处理后矿样的温度,矿样的升温曲线图^[5]如图 1 所示.

由图 1 可以看出,随着时间的增加,微波预处理过程中矿样升温速度与加热时间几乎成直线上升,加热 5 min 时矿样温度达到 588 ℃,该温度已非常接近钙化焙烧的常规温度 600 ℃;矿样升温速度快充分说明钒矿具有良好的吸波性,微波选择性的对矿物的金属组分进行加热,矿物宜进行微波预处理. 再进行 7 min、10 min 的微波不氧化预处理实验,发现在预处理后 7 min 后,开始出现矿样部分烧结现象,在预处理 10 min 时矿样已经明显结块.

2. 2 矿样不氧化微波预处理失重曲线

分别取 5 份 50. 0 g 矿样,进行 1 min、2 min、3 min、4 min、5 min 不同时间的不氧化微波加热预处理,在微波预处理后,微波处理的时间与矿样的失重情况(失重曲线)如图 2 所示.

由图 2 看出,随着微波预处理时间的增加,矿样的失重量增加,损失率与时间几乎呈直线关系,失重部分既有矿样所含水分,也有矿样因化学反应导致的失重. 随着预处理时间的增加,矿样的外表发生了明显的变化,预处理 1 min、2 min、3 min 后的矿样外观的颜色几乎没有变化,在预处理 4 min 以后,通过观察,矿样变成灰白色,在密闭的干锅盖上有因

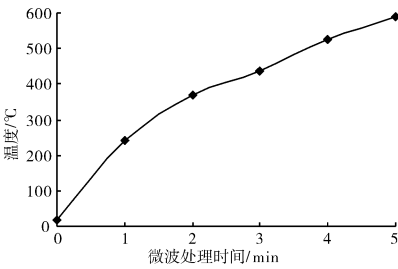


图 1 不氧化微波预处理的升温曲线
Fig. 1 Heating curve of non-oxidative microwave pretreatment

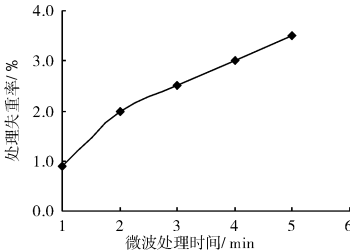


图 2 不氧化微波预处理的损失曲线
Fig. 2 Weight loss curves of non-oxidative microwave pretreatment

加热蒸发后冷凝的黄白色物质,根据矿物成分分析,是矿物所含的硫因加热被分离出来.因为金属硫化物有较大的介电常数,升温速率,矿物中硫化物在高温下发生了化学反应,硫化物被分解挥发而失重.

2.3 矿样不氧化微波预处理时间与浸出率的关系

把不氧化预微波处理后的5份矿样,在水浴温度95℃,浸出液固比3:1的条件下,用质量比为11%的 H_2SO_4 ,搅拌浸出8h,结果如图3所示.

图3可以看出,微波预处理1~5min的浸出率并没有随不氧化微波预处理时间的增加而提高,而是在2min时浸出率达到了一个小波峰,但在预处理3min、4min时的浸出率反而出现大幅下降,而预处理5min矿样的浸出率又有了较大的提高.通过对实验过程和实验的热力学分析,可能是在预处理过程中,随着时间的增加,温度升高,矿样的晶体结构在高温下发生了变化,由于微波的选择性加热,矿样内部组分受热不均,矿物内部发生应力断裂,矿物颗粒的表面产生了裂纹;在水浴酸浸时, H^+ 可以比较容易地将表面裸露的钒浸出.在3、4min时,浸出率的下降原因可能是在高温下矿物晶格中的钒原子因化学反应被不易浸出的新生物物质包裹所致,由于酸浸时间的延续,难浸的包裹物质被破坏,使晶格中的钒能够继续被浸出.虽然有波峰、波谷,但总的趋势是随着预处理时间的增加,钒浸出率不断提高.

同时,微波预处理时间长(5min、7min)的矿样在酸浸10min时开始,有明显的 H_2S 气味挥发出来,持续1h后消失,进一步验证在不氧化微波预处理过程中,矿物中的硫因微波作用而分离出来,与浸出液中的 H^+ 反应,生成 H_2S 挥发出来.

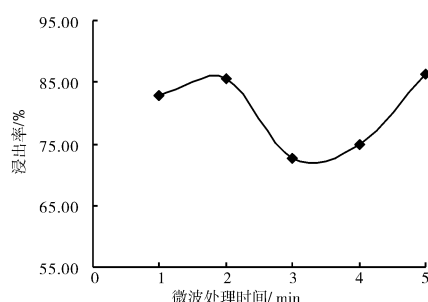


图3 不氧化微波预处理不同时间的浸出率曲线

Fig. 3 Effect of processing time on vanadium extraction

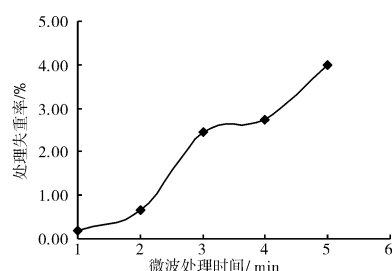


图4 氧化微波预处理的失重曲线

Fig. 4 Weight loss curve (TG curves) of oxidation pretreatment

2.4 矿样氧化微波预处理的失重曲线

分别取5份50.0g矿样,进行1min、2min、3min、4min、5min不同时间的氧化微波加热预处理,矿样氧化微波预处理后的失重曲线如图4所示.

图4可以看出,随着氧化微波预处理时间的不断增加,矿物的失重率也逐渐增加;由于是氧化微波加热,矿样在高温氧化的氛围中,矿物中的硫被氧化挥发、所含水分的挥发、矿物的一些组分被氧化挥发,故导致矿样重量损失.

2.5 矿样氧化微波预处理时间与浸出率的关系

分别把氧化微波预处理后的5份矿样,在水浴温度95℃,浸出液固比3:1的条件下,用质量比为11%的 H_2SO_4 ,搅拌浸出8h,得到氧化微波预处理不同时间的浸出率,如图5所示.

图5可以看出,氧化微波预处理后再浸出,矿样的钒浸出率明显提高.氧化微波预处理3min以下矿样的钒浸出率提高明显,预处理3min后的矿样,钒浸出率明显提高,可达90.74%;在的情况下,比相同浸出条件、没有预处理矿样的钒浸出率提高了将近8%.矿样氧化微波预处理后,矿样温度升高,在高温的作用下,矿样颗粒内部的各组分因介电常数不同而受热不均,进而发生了应力断裂,导致矿物表面产生裂纹;由于氧和高温的共同作用,钒元素与其它成分和 O_2 发

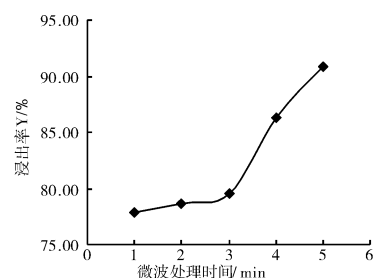


图5 不同氧化微波预处理时间的浸出率曲线

Fig. 5 Effect of processing time on vanadium extraction with oxidative pre-treatment

生化学和物理反应,钒元素转变成易酸浸的化合物,提高了钒的浸出率。

2.6 两种微波预处理方法的结果对比

两种不同微波辅助预处理条件下,微波处理时间与浸出率的关系如图6所示,可以看到微波氧化处理后的矿样,浸出率随微波处理时间的增加而提高;微波不氧化预处理的矿样的浸出率呈现不规律的特性,而且最终的浸出率也是微波氧化预处理后的较高,提高了进4.58%,符合文献[10]提到的富氧可提高钒的浸出率。

3 结 论

通过实验和结果的分析讨论,得出以下结论:(1)对矿样进行不同方式的微波预处理都能提高钒的浸出率;(2)不氧化微波预处理矿样后再浸出,有 H_2S 生成并挥发出来,钒浸出率能够提高到86.28%;(3)氧化微波预处理矿样后再浸出,钒浸出率可提高到90.74%,较不氧化微波预处理提高了4.58%;(4)氧化微波预处理的矿样遵循在一定的时间内,随微波预处理时间的增加,钒的浸出率也随之增加;(5)关于微波不氧化预处理后浸出率的不规律性有待进一步研究。

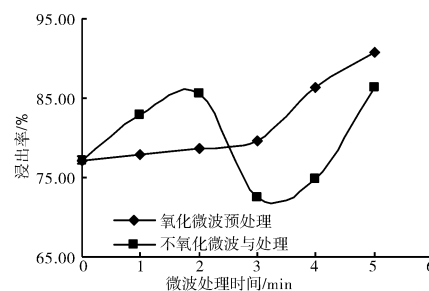


图6 氧化微波预处理和不氧化微波预处理矿样的浸出率对比

Fig. 6 The leaching rate comparison of Oxidation and no oxidation microwave pretreatment

参考文献 References

- [1] 赵雪芹. 微波能在提取冶金学中的应用[J]. 真空电子技术, 1991(2): 96-98.
ZHAO XUE-qin. The application of microwave energy in the extraction metallurgy[J]. Vacuum Electronics, 1991(2): 96-98.
- [2] 蔡卫权, 李会泉, 张 懿. 微波技术在冶金中的应用[J]. 过程工程学报, 2005, 5(2): 228-232.
CAI Wei-quan, LI Hui-quan, ZHANG Yi. Recent development of microwave radiation application in metallurgical processes[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2005, 5(2): 228-232.
- [3] CHEN Xiang-yang, LAN Xin-zhe, ZHANG Qiu-li, et al. Leaching vanadium with sulfuric acid of high concentrations from stone coal[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(s1): 123-127.
- [4] 刘 晔, 刘 薄, 高 润, 等. 微波条件下 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 低温选择氧化甲苯制苯甲酸[J]. 催化学报, 1998, 19(3): 224-228.
LIU Ye, LIU Pu, GAO Run, et al. Microwave catalytic process: low-temperature selective oxidation of toluene to benzoic acid over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ [J]. Chinese Journal of Catalysis, 1998, 19(3): 224-228.
- [5] 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.
PENG Jin-hui, LIU Chun-peng. Characteristics of temperature increase of minerals and compounds in microwave field[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(3): 50-51.
- [6] JOU Chin-Ju G. An efficient technology to treat heavy metal-lead-contaminated soil by microwave radiation[J]. Journal of Environmental Management, 2006, 78(1): 1-4.
- [7] CHEN Ching-lung, LO Shang-lien KUAN Wen-hui, et al. Stabilization of Cu in acid-extracted industrial sludge using a microwave process[J]. Journal of Hazardous Materials, B123, 2005: 256-261.
- [8] 欧阳国强, 张小云, 田学达. 微波焙烧对石煤提钒的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(4): 750-754.
OUYANG Guo-qiang, ZHANG Xiao-yun, TIAN Xue-da. Effect of microwave roasting on vanadium extraction from stone coal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 750-754.
- [9] 郑 英, 牛玉清, 牛学军, 等. 微波在矿物处理过程中的应用[J]. 铀矿冶, 2002, 21(3): 151-153.
ZHENG Ying, NIU Yu-qing, NIU Xue-jun, et al. The application of microwave for processing minerals[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2002, 21(3): 151-153.
- [10] 李存兄, 魏 昶, 李旻廷, 等. 石煤氧压酸浸提钒工艺优化[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(1): 84-87.
LI Cun-xiong, WEI Chang, LI Min-ting, et al. Process optimization of vanadium extraction from black shale by acidic oxidizing pressure leaching[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(1): 84-87.

[11] 陈向阳. 石煤提钒工艺实验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2008.

CHEN Xiang-yang. Experimental study on technology of extraction vanadium from stone coal[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2008.

Study on the leaching of vanadium from stone coal ore by microwave pretreatment

MA Yan-feng¹, CHEN Xiang-yang², CHEN Yong-ming²

(1. Changsha Engineering and Research Institute Ltd. of Nonferrous Metallurgy, Changsha 410011, China;

2. School of Metallurgical Engineering, Xi'an Univ. Arch. & Tech., Xi'an 710055, China;

3. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Microwave is an electromagnetic radiation with an frequency between 300 MHz~300 GHz. The microwave technology in metallurgy application research is mainly in heating, drying, oxide reduction, mineral processing such as the pretreatment of refractory gold and waste treatment, and metal recovery. The stone coal vanadium ore grinded was dealt with the microwave pretreatment in this article. In order to study the factors such as the heating-up characteristics and weightlessness rate of this ore, the ore by pretreatment was carried on the leaching experiments. Compared with the vanadium mine with different microwave pretreatment, the results showed that every different microwave pretreatment was able to improve the leaching rate. As the ore pretreated by microwave with oxidation heating for 5 minutes, the leaching rate was improved almost 4.58% compared with the leaching short of oxidation pretreatment.

Key words: microwave; pretreatment; vanadium; leaching

Biography: MA Yan-feng, Engineer, Changsha 410011, P. R. China, Tel: 0086-13975193757, E-mail: myf0919@163.com

(上接第 451 页)

Multi-step prediction methods for Lorenz series based on GP algorithm

WU Xiao-jun^{1,2}, YANG Lei¹, ZHANG Yu-mei^{1,2}, MA Yue²

(1. College of Automation, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. School of Computer Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: Lorenz sequence is a set of discrete time series generated by the Lorenz system. Proposed is in this paper, a Lorenz system prediction method based on the improved GP algorithm on the basis of Lorenz's chaotic characteristics. For solving Lorenz series prediction problems, multi-population and hill-climbing algorithms were introduced into GP algorithm and then the Lorenz series model was built by using this method. The particle swarm optimization is used to optimize the parameters of the model and then optimized model is used to predict the Lorenz series. Results of the model evaluation experiments showed that the prediction model obtained by the proposed method in this paper can effectively be used to predict the Lorenz series.

Key words: GP algorithm; Lorenz system; multi-step prediction

Biography: WU Xiao-jun, Professor, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-85310339, E-mail: Xjwu@snmu.edu.cn