微波能在矿冶工程中的应用及其前景

张兴仁
地矿部矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041

[摘要]简要论述了微波能的基本原理及其优点, 初步分析了微波与物料之间的相互作用, 讨论了微波能在矿冶工程领域(特别在提取冶金工艺中)的一些潜在应用及其发展前景。

关键词: 微波能 矿冶工程 应用
分类号: TD925.2 文献标识码: A 论文编号: 1000-6532(1998)05-0023-29

1 前 言

众所周知, 节约能源、综合利用矿产资源, 在实现社会和经济的可持续发展过程中起着极为重要的作用。在矿冶工程领域实现高效率、低能耗地充分合理利用有限的矿产资源, 已成为我国社会主义建设和发展面临的一个极其重要的问题, 也是解决环境污染的重要途径之一。本文简要论述了微波能的基本原理及其在矿冶工程中的应用, 并讨论

固定资产投资 530 万元, 流动资金 200 万元。建成投产后预计年产黄金 111.18kg, 年产值 978.3500 万元, 年利税可达 336.2000 万元, 企业利润为 225.2540 万元, 并能解决 140 个人就业, 由此可见企业经济效益和社会效益较好; 同时对促进青海西部地区的工业建设和经济发展, 迅速改变其落后的经济面貌具有重要的现实意义。

The Recovery of Gold from a Refratory Gold Ore in Qinghai

TANG Xianyu, HUANG Yunjie
(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, MGMR, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: A gold ore in Qinghai contains sulphur, carbon and arsenic, and belongs to refractory one. The experimental investigation on the recovery of gold from this ore based on its mineral composition has been performanced. The results have shown that satisfactory technical and economical indexes can be obtained by adopting flotation-gravity separation-concentrate roasting-cyanide leaching gold process described in this paper.

Key words: Flotation; Cyanidation; Roasting

收稿日期: 1998-02-15。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

了该工艺的发展前景。

2 微波加热的基本原理及优点

2.1 微波加热的基本原理

微波是一种高频电磁波，其频率为300—300000MH$_2$，波长1—0.01m，对应的电子能级范围为4.6×10^{-6}—1.2×10^{-6}eV。微波加热是利用直流电源使磁控管产生微波功率，通过波导输送到加热器中。处于加热器中的物料吸收微波功率后，本身分子的运动在高频电磁中受到干扰和阻碍，产生了类似摩擦的作用，温度随之升高。

因此，微波加热的原理就是微波被吸收后，引起物体内部分子的激烈振动摩擦生热而迅速升温。

2.2 微波加热的特点

由于微波能对物质具有选择性加热，对吸波物质化学反应具有催化作用，物质吸收的微波能几乎能100%转化为热效应等特点，故微波加热的热效率高、吸波物质温升极为迅速。在正常的含水范围内，原料含水对微波处理是有利的。

与常规的加热方法相比，微波加热的优点是：

1. 加热速度快。由于微波能够渗入物料内部，而不是依靠物体本身的热传导，因此加热速度比常规方法快得多。

2. 反应灵敏。常规方法(电热、蒸汽、热空气等)加热时，要达到一定温度都需要相当的时间，停止加热时使温度降下来又需要较长的时间。而微波加热时开机即可正常运转，调整微波输出功率，物料的加热情况立即无惰性地随之改变，因此便于自动控制。

3. 加热均匀。常规加热是物料表面先发热，然后通过热传导把热量传到物料内部，而微波加热是整个物体同时加热，因此加热比较均匀。

4. 热效率高，设备占地面积小。由于微波是直接对物料加热，除少量微波传输损失外，几乎没有其他的额外损耗，因此热效率高，节约能源，设备占地面积也比较小。

5. 微波加热具有较好的选择性，对不同物质起不同的作用。并且还具有清洁、无污染等特点，这对它们在矿冶工程中应用是很有意义的。

3 微波能在矿冶工程中的应用

微波能作为一种能源应用于加热、干燥和医疗等方面已有30多年历史，然而在化学、化工和矿冶方面的应用却是最近10—20年的事。但发展速度很快，微波能在矿冶领域中潜在的重大作用，已引起人们高度重视。我国从80年代初就开始进行微波能在矿冶工程中的应用研究，并已取得很大进展，有些项目已转入实用阶段。

3.1 微波能在磨矿工艺中的应用

众所周知，在矿物加工过程中一般都必须首先使有价组分从脉石中解离出来，然后才能有效提取有价组分。这些过程的能耗相当高，并且能效往往又很低。按照Walkiewicy等人的说法，矿物加工过程中使用的能量，大约59%—70%都是在碎磨过程中消耗掉的，而且磨矿过程中的能效又相当低，约为1%，其余的大部分能量都是以热的形式被浪费掉的。

用微波辐射加热处理矿石时能改善矿石的磨矿与浸出性能，这是因为不同矿物在辐射过程中吸收微波的能力不同，因而产生局部应力，导致矿石破裂、结构疏松、最终改善矿物的渗透性能。

Walkiewicy等人(1991)研究过铁矿石的微波助磨技术。在微波的作用下使矿石产生了热应力破裂。由于物料的吸收性能和膨胀系数不同，破裂是沿着铁矿物与脉石之间的颗粒界面发生的。因为产生了这些效应，所以就能大大降低磨矿所需的能量。试验结果表明，对于铁燧岩来说，在较低(197℃)的群体温度下，功指数降低了13.4%。在温度为

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

800℃时, 功指数仅下降 18. 2%。预计在功率较高时能进一步改善可磨性, 因为在较低的群体温度下加热速度还会更高一些。

虽然微波加热能导致热应力碎裂, 并因此而降低磨矿能耗, 但仅就这一点还不能算是一种经济有效的工艺。然而, 采用微波助磨技术时, 能减少磨机的磨损, 使含有价组分的矿物(有用矿物)达到更"干净"的解离, 并且还能降低后续的火法与湿法冶金过程的生产费用。

3. 2 难浸金矿的微波辐射预处理

难浸和复杂的金矿石通常很难进行处理, 一般情况下都需采用焙烧、加压氧化和细菌氧化等方法对它们进行预处理, 以便从黄铁矿和砷黄铁矿等载金矿物中解离出金, 随后再进行氰化浸出。但焙烧法存在着污染问题, 而加压氧化和细菌氧化法的设备和工艺都比较复杂, 国内目前还难于大规模推广。

微波加热能使矿石中的矿物发生化学或相的变化, 而且又不直接影响其他矿物。用常规方法难以处理的矿物, 经微波加热预处理后可能就变得易处理了。地矿部矿产综合利用研究所近年来开展了难选冶金矿微波处理技术研究, 获得了较好的结果, 金浸出率大于90%, 比传统的焙烧工艺的结果好得多, 且微波处理作用时间短, 具有明显的节能降耗效果。

Kyuesi(1996)和 Haugue(1987)都研究过, 在从难浸的砷黄铁矿型金矿石提金过程中应用微波能的问题。他们的研究结果表明, 应用微波能可使硫化铁矿物达到选择性焙烧, 并使矿石中的砷挥发出去, 因为这些矿物易吸收微波而被加热。例如, Hague(1987)利用微波能在空气中于 550℃的温度下选择性地焙烧矿石, 80%以上的砷和硫呈 As_2O_3 和 SO_2 形式被挥发, 铁被氧化成赤铁矿。再用氰化法处理时金浸出率达到 98%。在氮气气氛中加热时, 砷被转变成 As_2O_3, 铁被转变成磁黄铁矿($Fe_{1-x}S$)。氰化浸出时金浸出率达到89%。

另外, 利用微波能强化氰化浸出过程, 缩短浸出时间, 这方面的应用也是很有潜力的, 国内有关单位正在进行试验, 效果还比较明显。

Woodcock(1989)也研究过微波能在提金工艺中的应用。发现, 一种精矿经微波处理后, 用 NaOH 能使其中的 As 和 Fe 转变成可溶性的砷酸盐和铁酸盐, 且没有产生挥发物。再进行氰化时金浸出率达到 99%。另据报道, 澳大利亚已进行过大规模试验, 利用一种专门设计的微波处理设备处理金矿浆。但详细情况尚未公布。

特别应该指出的是, 微波辐射法能适于对难浸的碳质金矿进行预处理。我国近年来发现了大量含碳的微细粒金矿, 现已探明 500t 地质储量, 主要分布在滇、黔、桂、川、陕、甘等省区。由于含碳微细粒金矿石物质组成很复杂, 一方面, 金以显微粒状浸染在黄铁矿和砷黄铁矿中, 被包裹在硫化矿中, 阻碍了金与氰化物溶液的接触, 同时, 各种硫化矿物的分解产物又是耗氰和耗氧物质, 消耗了溶解金所需的氧和游离氰化物; 另一方面, 即使金已被溶解并生成氰络合物, 也会被矿浆中的碳质组分和粘土所吸附, 而不能成为所需的贵液。因此用常规方法很难达到有效回收。应用微波加热方法对含碳微细粒金矿进行预处理时, 由于它具有选择性加热、均匀辐射、热效率高等特点, 因而能很好地使硫化物分解或氧化以暴露出金, 并使碳质组分失去活性。刘全军等对贵州省戈塘金矿的矿石进行了试验。原料含有: 硫 7. 77%、碳 2. 98%、金 4. 7g/t。金呈微细粒嵌布在碳质围岩中。经微波预处理后可达到含碳 0. 4%、硫 1. 8%。最佳的碳脱除率为 80. 48%、硫脱除率 69. 10%。未经微波预处理的原矿, 金几乎不能氰化浸出, 而经预处理后, 金浸出率可达 86. 53%。原矿正常含水量对微波处理有利无害, 证实在原料常规含水范围内, 水对微波处

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

理是有利的。

3.3 微波在有色金属提取过程中的应用

Kruesi 和 Frahm 等人在 80 年代初都研究过用微波处理金属硫化矿和氧化矿。发现与脉石矿物相比，微波优先被 Ni、Co 和 Mn 的氧化矿吸收。经微波处理后的物料就可用浸出法回收金属。他们还发现，在有氧或氯存在的情况下，容易吸收微波的钼和钌的硫化矿，很易转变成相应的氧化物和硫化物。他们的研究证明，经微波辐射焙烧处理后，铜更易从它的硫化矿和氧化矿中被浸出。

在上述研究的基础上，又试验了使用氯化铵作溶剂，从微波焙烧后的红土矿中提取钴和镍。试验结果表明，Ni 和 Co 的化合物是微波辐射很好的吸收体。相比之下，赤铁矿不是很好的吸收体。磁铁矿的存在降低了加热 Ni 和 Co 化合物的选择性。最佳的提取率是在用 30%（重量）的 NH_4Cl、微波辐射（1200W）4—5min 时达到的。在这些条件下 Ni 和 Co 的提取率分别达到 66% 和 78%。而在常规工艺中，这样的回收率只有在 300℃ 的温度下处理 2h 后才能达到。

国内有人还研究了用微波加热处理含镍的磁黄铁矿，矿石中的硫通过使硫化矿转变成元素硫而得到回收。在控制氧压的条件下，磁黄铁矿中的硫 90% 以上都转变成元素硫，而铁和镍则转变成 Fe_3O_4、NiO、$NiFe_2O_4$ 和 $FeSiO_4$。最近还报道了一种联合方法从含有 5%—7%Ni 和 3%—8%S 的镍-铜硫化物精矿中直接生产高品位 Ni-Cu 冰铜。该过程包括等离子熔炼和在控制氧压下微波处理，以使硫化物转变成元素硫。据称微波处理比常规的熔炼和吹炼法具有很多优点，如投资费用较低，能耗较低，不排放 SO_2，并可减少操作过程中的磁黄铁矿问题。

另外还探讨过在微波辐射下使 PbS 与 PbO 反应熔炼铅的可能性。试验结果表明，PbS 比 PbO 加热更快，并且对于 PbS 来说，在加热 40s 后温度就能稳定在 1241°K，而对于 PbO 来说，在加热 60s 后稳定在 561°K。PbS 和 PbO 的反应速率随反应时间增加而提高。经微波辐射 13min 后，在 1070—1170°K 的温度范围内，大约 90% 的 PbS 和 PbO 起了反应，而采用常规加热方法时，在温度分别为 1073 和 1123°K 时只有 8%、20% 和 60% 起了反应。微波处理的另一个优点是，因为反应温度低于常规方法处理时的温度，因而可减少由于蒸发而损失的金属量。

Peng 等人在 $FeCl_3/HCl$ 浸出闪锌矿的体系中应用了微波能。他们研究了温度、粒度和 $FeCl_3$ 浓度对浸出速率的影响。试验结果证实，在微波加热与常规加热体系中，浸出率都随温度升高而提高。在 0.1molHCl、1.0molFeCl$_3$、60min 和 368°K 的浸出条件下，用微波加热时锌浸出率约为 90%，而采用常规加热方法时锌浸出率仅为 50%。

3.4 微波在一水硬铝石溶出过程中的应用

最近，郭先键等人研究了在微波作用下一水硬铝石型铝土矿的溶出。指出，一水硬铝石的溶出远比三水铝石困难，主要原因是：一水硬铝石矿物结构较粗大、完善、多呈粒状且颗粒之间排列致密，溶出时 OH^- 不易渗入矿粒内与之相互作用；一水硬铝石矿含铁量高，铁铝矿物嵌布掺合均匀，溶出达到一定程度后，矿粒外围的高铁赤泥层成为扩散阻力很大的边界层，严重阻碍了溶出反应的继续进行；矿石中的 TiO_2 在一水硬铝石表面生成一层很致密的钛酸钠保护膜，将一水硬铝石颗粒包裹起来，阻碍了溶出反应的进行。

在拜耳法工艺的基础上，把微波辐射加热技术引入铝土矿溶出过程，能改善传统拜耳法蒸汽直接或间接加热的溶出方式，达到强化溶出的目的，试验结果表明，经微波辐射加热后，一水硬铝石型铝土矿的溶出温度降低，溶出率提高，且能消除结疤等危害。目前我国氧化铝生产的能耗大大高于国外同行业水平，其中一个重要原因就是我国处理的铝土矿大多数为一水硬铝石。微波加热技术应

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

用于铝土矿拜耳法溶出工艺,是解决一水硬铝石型铝土矿难溶并降低氧化铝生产能耗的一条新途径。

3.5 铁矿石还原前的微波预处理

已经知道,当矿石制成球团矿或烧结矿形式时,就能大大提高铁矿石的还原率,这是因为球团矿或烧结矿能保持它们的孔隙性。这种结构能使气-固相有效接触。1991 年,Standish 和 Pramnusanto 报道了铁矿石还原前微波预处理的试验结果。

他们使用 Sharp R-9360 型和 R-2370 型微波炉(2450MHz),在 700W 和 1300W 两种功率下进行微波加热。还原试验是用 CO 进行的,并用一套标准热重设备测定还原速率。

测出的块状矿石平均密度和孔隙率分别为 3.94g/cm^3 和 16.2%。显微镜检查表明,在功率为 700W 时,加热 2min 和 4min 后,以及在功率为 1300W 时加热 3.6min 和 10min 后,都形成了裂隙。矿石中的针铁矿已被转变成赤铁矿。

一般地说,在同样的还原条件下,经微波处理后的样品,其还原程度高于未经处理的样品。试验结果表明,在功率为 700W 时,微波处理 2min 后还原率最大提高 5%,在功率为 1300W 时,经微波处理 6min 后还原率最大提高 12%。

最近,Standish 等人(1991)还试验过应用微波实现铁矿石还原。发现微波处理优于常规的处理工艺,并且预计微波处理法的成本比常规还原法低出 15%—50%。微波还原法的另一些优点是:1. 具有容积加热处理能力,也就是说没有"冷中心";2. Fe_2O_3 被转化成 Fe_3O_4,因而就能有助于加热过程的进行;3. 达到更快的加热速率;4. 反应活化能有可能降低;5. 在所有情况下还原率都有明显提高。

但这里也应指出,微波预还原时,有时会导致降低还原率。Gomey 和 Aguilar(1995)试验过使用炭的微波还原铁矿石球团矿。处理的是一种墨西哥矿石。发现在微波还原过程中,当还原率大约达到 40% 时还原过程基本上已经停止。扫描电镜的显微照片表明,在微波处理后的试样中存在有熔融的铁和熔融的硅酸铁。他们将微波处理试样还原率的降低归因于这种熔融现象。

3.6 电弧炉烟尘的微波处理

电弧炉烟尘中由于存在水溶性 Pb、Cd 和六价 Cr,因此被认为是一种危险的废弃物。虽已提出过很多种处理方法,但它们都不太令人满意,尤其对一些小型企业。目前唯一在工业上得到应用的方法是烟化回转窑法,是由 Horsehead 资源开发公司最近研制出的,也是目前唯一能在较大规模(通常在 4000t/a 以上)得到经济利用的一种方法。

另外,电弧炉烟尘的运输也很麻烦,所以很多小型企业大多对那些规模小,能就地经济地进行处理的方法很感兴趣。解决这一问题的一种可能方法就是利用微波处理电弧炉烟尘。

这一方案最近已由 Ghoreshy 和 Pickles (1994)进行过考查。在一台 Samsung 型微波炉(900W、2450MHz 内处理电弧炉烟尘,每次用 20g 试样,用- 200 目炭作为还原剂。烟尘先与炭混匀。在开始的几组试验中,先将这种混合物制团,但后来发现这样做没必要,因此在以后的试验中只将混合物简单地在坩埚底部压实。处理时间在 10—30min 之间变化。试验结束时从微波炉中取出坩埚并在空气中冷却。小心收集冷凝在坩埚顶部表面的氧化锌并秤重。试验结果表明:

1. 在烟尘与微波之间有着很好的互联关系,这可归因于烟尘中有着很高含量的铁氧化物和铁酸锌,这些氧化物都很易与微波辐射起反应。

2. 锌的提取速率很快并可产出一种含铁量较低的锌氧化物(低铁氧化物)和富铁的残渣。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

富铁残渣可返回到炼铁和炼钢过程中。可以预计，如果烟尘在微波处理前先用水浸除去碱金属氯化物的话，甚至还可获得更纯的氧化锌产品。

3.7 炼钢炉渣的微波处理

Hatton 和 Pickles 1994 年提出了应用微波能加热炼钢炉渣，以改善炉渣的性能并回收铁。使用了一台 Amana 工业型微波炉（1000W、2450MHz），并通过金相、化学和 X 射线衍射分析等技术检查微波处理后的炉渣。首先调查了在加与不加炭和磁铁矿的条件下进行微波辐射时炉渣的性能。结果表明，加入炭和磁铁矿都能提高加热速率，尤以加入炭的效果更为明显。例如，微波处理 8min 后，加入磁铁矿的试样温度约为 800℃，而在加入炭时试样温度约为 1000℃，什么都不加时为 650℃。因此，加入炭和磁铁矿都能有助于炉渣的加热。其次调查了这一技术对于从炼钢炉渣中回收铁的潜在应用。炼钢废弃渣中含铁量可高达占炉渣重量的 20%。结果表明，微波处理大约 20min 后，炉渣被熔融，并可回收大约 30%（重量）的铁。回收的铁数量随处理时间增加而提高，并且在处理 40min 后几乎可达到 90%（重量）。经处理后的铁颗粒的显微照片表明，颗粒主要由奥氏体与特殊的碳化物所构成。

最后研究了应用微波能使炉渣改性，以作为产生一种可销售的副产品。方法是，应用微波能加热炉渣并加入一些添加剂，以改变炉渣的物理和化学性能。发现硬化后的炉渣的粒度随着硼砂用量增加而减小，而炉渣的孔隙率随着炭和硫化铁的加入量增加而提高。由此看来，通过加入某些添加剂，并经微波法辐射输入部分能量后，就有可能改善炉渣的性能。

3.8 硫化矿微波脱硫新工艺

利用微波能对硫化矿的选择性加热、催化作用与温升迅速等特点，将硫化矿的脱硫与制硫联合进行，以便从根本上解决传统的脱硫、制硫过程中的 SO_2 污染问题。国内有关单位对这一新工艺已进行过大量的试验研究，并已取得良好结果，前几年就准备作工业试验。

4 发展前景

目前微波能已广泛用于化工、医药、食品加工等各种行业，目前，在矿冶工程领域对使用微波能作为另一种能源也越来越感兴趣，反映了这一领域中迫切需要探索一些“干净”、有效和能效高的工艺方法。微波能在矿物加工工程中的应用是很有潜力的，并已取得了一些很好的试验结果，特别是对含砷、含碳微细粒难浸金矿进行预处理，以及在提取冶金中的应用，已显示出良好的发展前景。

然而，微波能在矿冶工程领域的应用目前仍还处于开发初期，基本上都还停留在实验室和半工业试验阶段。另外，微波能对矿物的作用机理也还研究得很不够，加之微波设备的一次性投资费用很高，所以工业上目前还难于普遍推广。今后除应继续开展实验研究以外，还需在微波设备的改进、发展方面多做些工作，以尽快推广这一节能降耗的新技术，解决矿物加工工程中的一些难题和提高选冶过程的生产效率。

主要参考文献

[1] D. K. Xia, C. A. Pickles, Applications of microwave energy in extractive metallurgy, a review. CIM. Bull vol90, No1011, 96—105, 1997

[2] 刘令军、唐荣 微波预处理含碳微细粒金矿石的试验研究[Z]. 第四届全国青年选矿学术会议论文集，昆明：云南科技出版社，1996.7

[3] 谷晋川、敖宇. 二十一世纪的节能降耗技术——微波能的应用[Z]. 第五届全国矿产资源综合利用学术会议论文集，北京：冶金工业出版社，1996

[4] 郭先健、王淀佐、丁伟安 微波作用下一水硬铝石型铝土矿溶出[J]. 有色金属，1995(4)：55—57

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

钛铁矿富集方法评述

邱冠周　郭宇峰
中南工业大学, 湖南　长沙　410083

[摘要]系统介绍了钛铁矿的各种富集方法, 阐明了各种富集方法的相对优缺点及应用前景, 并对我国钛铁矿富集技术的发展提出了建议。

关键词: 钛铁矿　富集方法　评述
分类号: TD951　文献标识码: A　论文编号: 1000-6532(1998)05-0029-33

钛铁矿至少占世界钛原料来源的 85%, 是一种重要的矿藏资源[1]。随着天然金红石的短缺和价格上涨, 供应稳定、价格低廉的钛铁矿正在成为钛的一种重要的生产原料。由于钛铁矿含 TiO_2 的理论量为 52.63%, TiO_2 品位低, 一般还含有其他杂质。因而钛铁矿的富集在矿物加工和提取冶金领域方面受到了极大的重视, 澳大利亚、美国、加拿大和日本等国从 50 年代都开始了富集钛铁矿的研究, 60 年代以来, 多种方法应运而生, 并竞相发展, 这些方法从冶金角度大致可以分为火法和湿法两大类, 每种方法都各有其特点。正确和全面掌握国际动态, 从各种方法中取长补短, 紧密结合我国实际情况, 因地制宜地、创

[5] Beeby Julie P. Recovery of gold from gold-bearing ores by exposing to microwave energy followed by lcaching C. A. 118, 25417
[6] S. Kocakusak at al. Microwave prccessing of boric acid to produce granular boron oxide, Progress in Mineral Processing Technology. 1994, 487—490

Application and Prospects of Microwave Energy in Mining and Metallurgical Engineering

ZHANG Xingren
(Institute of Multipupose Utilization of Mineral Resources, MGMR, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Fundament of mierowave energy and its major advantages were described briefly. The interaction between microwave and minerals was analyzed. Some potential applications and prospects of microwave energy in mining and metallurgical engineering (especially in extractive metallurgy) have been discussed.

Key words: Microwave energy; Mining and metallurgical engineering; Application

收稿日期: 1998-04-13。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net