

微波场中不同配碳量钛精矿的吸波特性

黄孟阳¹, 彭金辉¹, 黄铭², 张世敏¹, 李雨¹, 雷鹰¹

(1. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093;

2. 云南大学 信息学院, 昆明 650093)

摘要: 采用微波谐振腔微扰法测定了碳质还原剂和钛精矿混合物料的吸波特性, 研究了碳质还原剂配入钛精矿不同比例时混合物的吸波特性与材料的复介电常数(ϵ'')、微波场内热源强度 p 的关系。分析结果表明: 当粒度为 147~175 μm 时, 钛精矿的吸波特性优于椰壳碳、焦碳和无烟煤的; 且通过比较复介电常数的大小确定了椰壳碳和钛精矿最佳配比为 20%, 焦碳和钛精矿最佳配比为 14%, 无烟煤和钛精矿最佳配比为 5%; 并在此配比条件下得到了 ϵ'' 和 p 的最大值。

关键词: 钛精矿; 配碳量; 碳质还原剂; 吸波特性

中图分类号: TF 19; TF 823

文献标识码: A

Microwave-absorbing characteristics of mixtures about different proportions of carbonaceous reducer and ilmenite in microwave field

HUANG Meng-yang¹, PENG Jin-hui¹, HUANG Ming², ZHANG Shi-min¹, LI Yu¹, LEI Ying¹

(1. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. School of Information Science and Engineering, Yunan University, Kunming 650091, China)

Abstract: The microwave-absorbing characteristics of the mixtures about carbonaceous reducer and ilmenite were measured by the technique of microwave cavity perturbation and the relationships between p and the microwave-absorbing characteristic of the mixtures were studied. The results indicate when the particles sizes of the mixtures are 147~175 μm , the microwave-absorbing characteristic of ilmenite is better than those of coconut carbon, coke and anthracite. And the optimal proportions of coconut carbon and ilmenite coke, ilmenite anthracite and ilmenite are defined as 20%, 14% and 5%, respectively. ϵ'' and p reach up to the maximums under the above conditions.

Keywords: ilmenite; proportions of carbon; carbonaceous reducer; microwave-absorbing characteristic

传统加热电炉熔炼钛精矿采用的是碳质还原剂, 其加入比例的理论值是配碳量与过碳量的总和, 但其具体比例的确定依靠实际生产的加入量而定, 种类一般选择无烟煤^[1]。国内外采用微波加热碳热还原铁矿石的研究较多^[2-5], 是通过产物的指标确定配碳量。文献[6-8]研究碳质还原剂在微波场中的还原性能, 认为微波能提高碳质还原剂反应速率, 达到降能

提效的作用。

冶金行业属于能耗大户, 能耗的大小往往决定着冶金领域一些新工艺能否成功。微波是一种高效的清洁能源, 微波在冶金中应用越来越广泛^[9]。有研究者^[10]对金属氧化物的微波加热碳热工业应用的经济价值进行了分析, 认为微波法可比传统法的成本降低 15%~50%。曲世鸣等^[11]烧结了 ZrO_2 、 Si_3O_4 和 Si_3N_4

基金项目: 2003 年攀枝花重点资助项目(2003GX-2)

收稿日期: 2006-07-04; 修订日期: 2007-01-10

通讯作者: 彭金辉, 男, 教授, 博士; 电话: 0871-5191046; E-mail: hmy228@126.com

样品, 并得出结论: 微波混合加热技术具有大幅度缩短烧结时间和节约电能的优点, 为了发展微波加热技术, 应该配合开展材料介电性能的基础研究。黄铭等^[12]开展了材料介电性能的基础研究, 并导出微波场中辐射材料吸波新公式。Cutmore 等^[13]也研究了相关矿物的介电性能。物料介电性能随着其成分变化而变化, 在钛精矿含碳球团中, 主要物质为钛精矿和碳质还原剂, 两者不同比例混合后, 引起混合料成分比例发生变化, 进一步影响其微波场内热源强度的变化。钛精矿和碳质还原剂可能存在最佳的比例, 使得钛精矿含碳球团在微波场内热源强度达到最大值。这种比例的确定可以提高物料在微波场中的能量利用率, 为微波在冶金领域应用的新工艺节约能耗, 降低生产成本。因此, 本文作者研究了 3 种碳质还原剂椰壳碳、焦碳和无烟煤配入钛精矿的不同比例时与微波场内热源强度的关系。

1 实验

1.1 实验原料

实验采用的原料钛精矿来自攀西地区岩矿类, 其主要化学成分如表 1 所列。

表 1 钛精矿的主要化学成分

Table 1 Major chemical ingredients of ilmenite (mass fraction, %)

TFe	TiO ₂	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
32.18	47.85	1.56	6.56	5.6	3.16

由表 1 可看出, 钛精矿中钙镁含量偏高, 在还原时, 钙镁容易形成一层“屏障”, 阻碍反应的进一步进行, 属难处理矿物。

1.2 吸波特性的测试原理

测试原理^[14]是将微波馈入微波谐振型传感器, 在传感器内微波与物质相互作用。若引入谐振腔的样品很小, 微扰^[15]理论成立, 则

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = -\omega_0(\epsilon_r' - 1) \int_{V_e} E_0^* \cdot E dv / 4W \quad (1)$$

$$\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0} = 2\epsilon_0\epsilon_r'' \int_{V_e} E_0^* \cdot E dv / 4W \quad (2)$$

$$W = \int_V [(E_0^* D_0 + H_0^* B_0) + (E_0^* D_1 + H_0^* B_1)] dv \quad (3)$$

式中 $\Delta\omega$ 为角频率偏移; ω_0 为未加样品时谐振传感器的谐振角频率; ϵ_r' 为样品相对复介电常数的实部; ϵ_r'' 为样品相对复介电常数的虚部; ϵ_0 为真空中的复介电常数; E_0^* 和 H_0^* 分别为微扰前谐振传感器内电场强度和磁场强度的复共轭; E 为谐振传感器内样品的场强; D_0 和 B_0 分别为微扰前电位移和磁感应强度的复共轭; Q_0 和 Q 分别为谐振传感器的无载和有载的品质因素值; W 为谐振传感器存储的能量; D_1 和 B_1 分别为微扰后样品中电位移和磁感应强度的增加值; V_e 为谐振传感器内样品的体积; V 为谐振传感器的体积。谐振腔体具体尺寸为: TM_{010} 腔(内直径为 80 mm, 高 12 mm); 样品内直径大小为 5 mm, 高为 9 mm, 样品位于腔体中心, 且在腔体内均匀分布。

由此可见, 仅需研究测量传感器放入样品前后的微波输出幅度和谐振频率的变化, 即可反演出被测物质的吸波特性, 其测量示意图如图 1 所示。

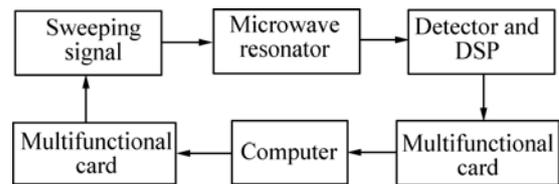


图 1 微波测量钛精矿吸波特性示意图

Fig.1 Sketch diagram of absorbing characteristics of ilmenite by microwave

1.3 样品测试

原料钛精矿经筛分后, 取粒径为 147~175 μm 的样品 5 g 进行测试; 椰壳碳、焦碳、无烟煤磨碎后, 也取粒径为 147~175 μm 作为测试样品, 按比例配入 5 g 钛精矿中, 然后用研钵初步混匀, 再经干式磨样机混匀 2 min, 混合后样品于烘箱 150 $^\circ\text{C}$ 干燥 2 h, 取 2 g 的样品进入微波传感器腔体进行吸波特性的测试。

2 结果与讨论

2.1 椰壳碳和钛精矿配碳量的确定

实验测得不同椰壳碳含量钛精矿的微波波谱图如图 2 所示。通过分析此波谱变化趋势并由程序计算出波谱线第一高峰处衰减值和频率, 然后由衰减值和相对频移可以比较出钛精矿和椰壳碳的最佳配比, 分析结果如图 3 和 4 所示。

由微波技术可知, 混合物的 ϵ'' 反比于微波传感器

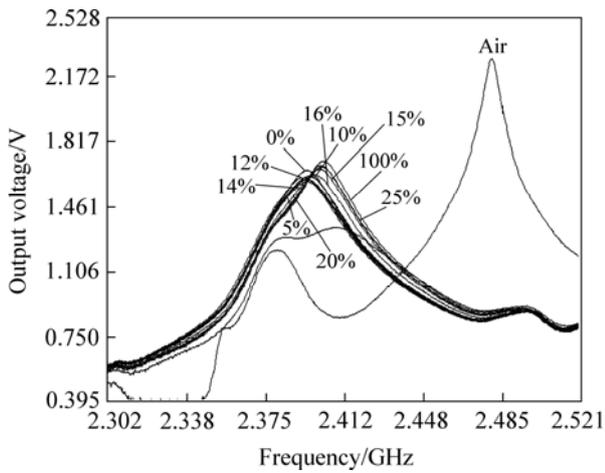


图2 不同椰壳碳含量钛精矿的微波波谱图
 Fig.2 Microwave spectra of titanium concentrate with different proportions of coconut carbon

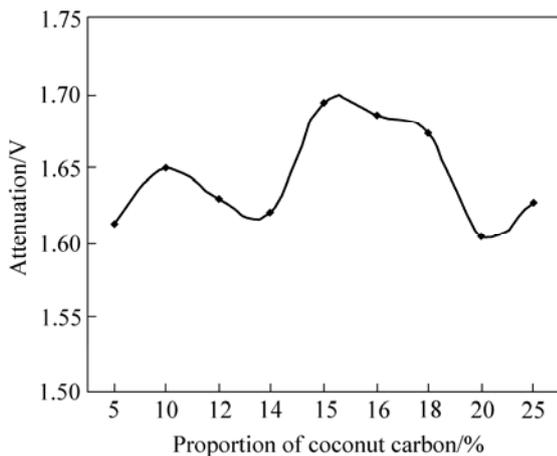


图3 衰减与椰壳碳配入比例的关系
 Fig.3 Relationship between attenuations and proportions of coconut carbon

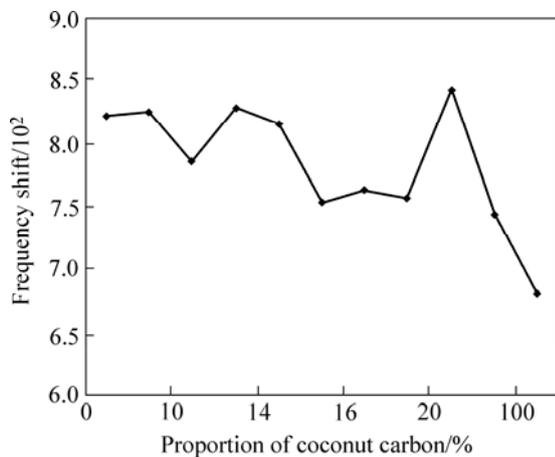


图4 相对频移与椰壳碳配入比例的关系
 Fig.4 Relationship between frequency shift and proportions of coconut carbon

衰减变化,混合物的 $\epsilon''-1$ 正比于微波传感器相对频移。同时,混合物的吸波能力正比于其介电常数的虚部 ϵ'' 。由图3可看出,第一高峰值处的衰减值 $U_{20} < U_5 < U_{14} < U_{25} < U_{12} < U_{10} < U_{18} < U_{16} < U_{15}$ (纵坐标); 相对频移 $\Delta\omega_{20} > \Delta\omega_{12} > \Delta\omega_5 > \Delta\omega_0 > \Delta\omega_{14} > \Delta\omega_{10} > \Delta\omega_{16} > \Delta\omega_{18} > \Delta\omega_{15} > \Delta\omega_{25} > \Delta\omega_{100}$ (横坐标); 因此,物料的复介电常数虚部 $\epsilon''_{20} > \epsilon''_5 > \epsilon''_{14} > \epsilon''_{25} > \epsilon''_{12} > \epsilon''_{10} > \epsilon''_{18} > \epsilon''_{16} > \epsilon''_{15}$ 和 $\epsilon''_0 > \epsilon''_{10}$ 。从图3可以比较明显看出,衰减最低点值配入比为椰壳碳占矿含量20%;从图4分析也可明显看出,相对频移最大值为20%。因此,椰壳碳与钛精矿最佳配比为20%。此时, ϵ_{20} 为所被测值中最大数,进一步由微波场内热源强度公式 $p = \omega \epsilon'' E^2 V$ (式中 E 为微波场电场强度; V 为物料吸收微波的有效体积;下标数字为各碳质还原剂的配入质量分数),当 ω 、 E^2 和 V 相同时,可以得出 p_{20} 为所测值中的最大值,此外,还可以从 $\epsilon''_0 > \epsilon''_{100}$ 得出:钛精矿的吸波特性优于椰壳碳的。华一新等^[16]研究了钛精矿的微波碳热还原,发现钛精矿的微波碳热还原速率与样品的含碳量关系十分密切,含碳量(质量分数)小于20%时,还原速率随含碳量的增加而明显增加;大于20%时,则效果不明显。这项研究结果与测试结果相吻合,分析其原因:在含碳量为20%时,其 p_{20} 值最高,其表征为物料温度最高,从而还原速率为最大。

2.2 焦炭和钛精矿配碳量的确定

实验测得不同焦炭含量钛精矿的微波波谱图如图5所示。由图5可看出,通过分析此波谱变化趋势并由程序计算出波谱线第一高峰处衰减值和频率,然后由衰减值和相对频移可以比较出钛精矿和焦炭的最佳配比,分析结果如图6和7所示。

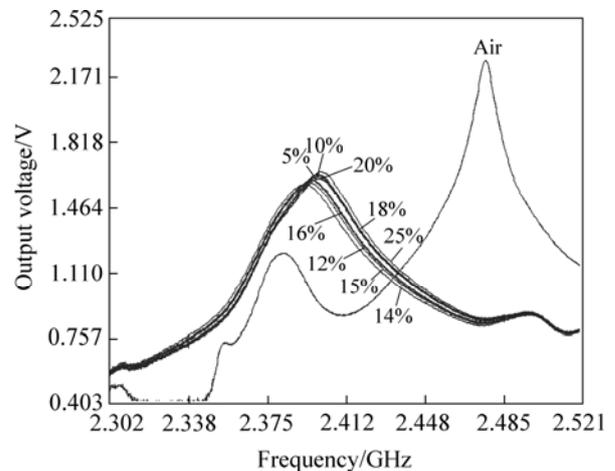


图5 不同焦炭含量钛精矿的微波波谱图
 Fig.5 Microwave spectra of titanium concentrate with different proportions of coke

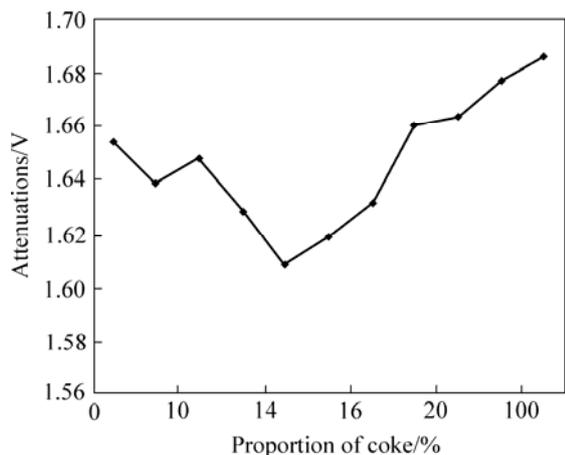


图 6 衰减与焦碳含量的关系图
Fig.6 Relationship between attenuations and proportions of coke

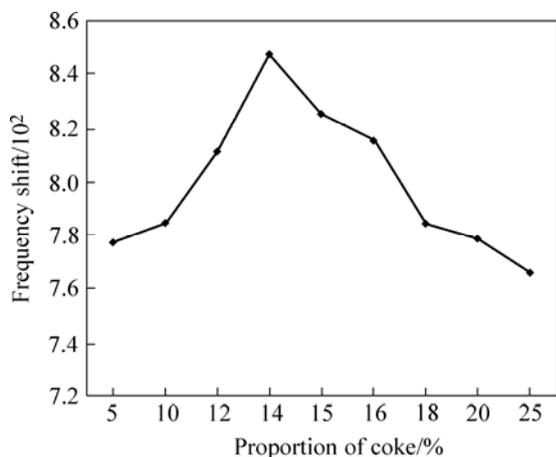


图 7 相对频移与焦碳含量的关系
Fig.7 Relationship between frequency shift and proportions of coke

由图 6 可看出, 第一峰值处的衰减值 $U_{14} < U_{15} < U_{12} < U_{16} < U_5 < U_{10} < U_{20} < U_0 < U_{18} < U_{25} < U_{100}$ (纵坐标); 相对频移 $\Delta\omega_{14} > \Delta\omega_{15} > \Delta\omega_{12} > \Delta\omega_{16} > \Delta\omega_5 > \Delta\omega_{10} > \Delta\omega_{20} > \Delta\omega_{18} > \Delta\omega_{25}$ (横坐标); 因此有 $\varepsilon''_{14} > \varepsilon''_{15} > \varepsilon''_{12} > \varepsilon''_{16} > \varepsilon''_5 > \varepsilon''_{10} > \varepsilon''_{20} > \varepsilon''_0 > \varepsilon''_{18} > \varepsilon''_{25} > \varepsilon''_{100}$ 。由图 6 可以看出, 衰减最低值为焦碳占矿比例为 14%。从图 7 分析也可看出, 相对频移最大值点配入比为 14%, 因此, 焦碳和钛精矿最佳配比为 14%。此外, 还可以从图 6 分析得到: $U_0 > U_{100}$; 从而 $\varepsilon''_0 > \varepsilon''_{100}$, 钛精矿的吸波特性好于焦碳, 焦碳的大量加入会降低钛精矿吸波特性, 从而降低两者混合料在微波场中的能量利用率, 在 14% 用量时, 物料的 p 值为最大, 适合用作钛精矿产业化生产试验的还原剂。

2.3 无烟煤和钛精矿配碳量的确定

实验测得不同无烟煤含量钛精矿的微波波谱图如

图 8 所示。图 8 中的波谱图从左到右, 钛精矿的含碳量呈现由低到高的微波波谱变化趋势。通过分析此波谱变化规律并由程序计算出波谱线第一高峰处衰减值和频率, 然后由衰减值和相对频移可以比较出钛精矿和无烟煤的最佳配比, 分析结果如图 9 和 10 所示。

由图 9 可看出, 衰减值的趋势是从 0% 到 100% 依次增加; 曲线不出现波峰值。从图 10 分析可以得到, 相对频移趋势是从 5% 到 25% 依次减少。因此, 从微波场的角度来衡量, 无烟煤和钛精矿最佳配比从 5%~25% 范围内是越小越好。若仅从微波场内热源强度 p 考虑, 5% 为无烟煤和钛精矿最佳配比。此外, 从图 10 还可看出, 0% 的配入量为钛精矿, 100% 的配入量为无烟煤, 0% 的相对频移大于 100% 的相对频移, 因此, 无烟煤吸波特性弱于钛精矿, 比较两者的 p 值: 无烟煤的 p 值小于钛精矿的 p 值, 无烟煤大量的加入会减弱钛精矿混合料的吸波特性, 并可减低两者混合

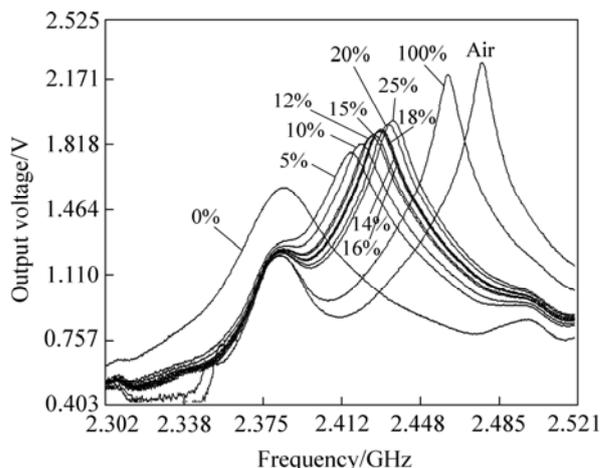


图 8 不同无烟煤含量钛精矿的微波波谱图
Fig.8 Microwave spectra of titanium concentrate with different proportions of anthracite

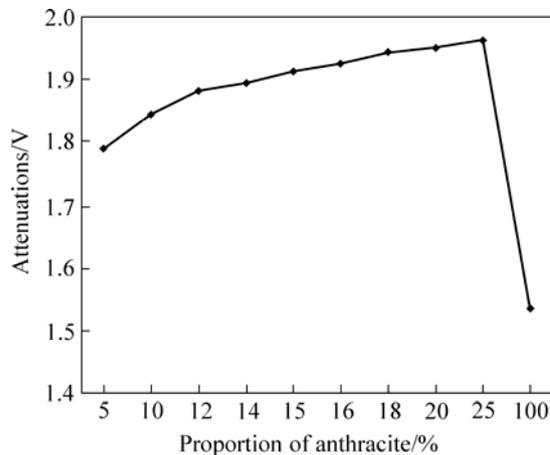


图 9 衰减与无烟煤不同含量的关系
Fig.9 Relationship between attenuations and proportions of anthracite

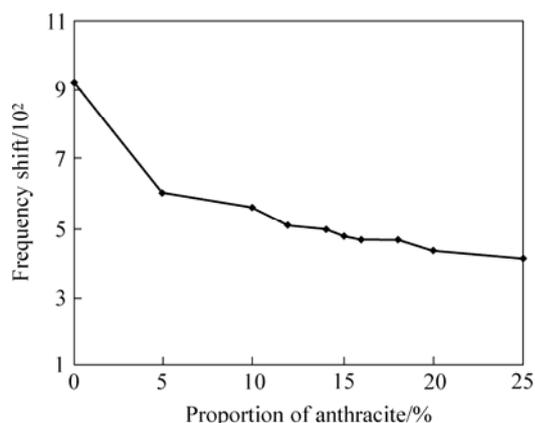


图10 相对频移与无烟煤配入比例的关系

Fig.10 Relationship between frequency shift and proportions of anthracite

料在微波场中的能量利用率; 为5%用量时, 物料的 p 值为最大, 适合用作钛精矿产业化生产试验的还原剂, 为钛精矿产业化生产试验提供理论依据。

3 结论

1) 从微波场内热源强度角度来衡量, 椰壳碳和钛精矿最佳配比为20%, 且钛精矿的吸波特性好于椰壳碳的, 测试结果和以往研究者的结果相吻合。当用量为20%时, 适合用作钛精矿产业化生产试验的还原剂。

2) 从微波场内热源强度角度来衡量, 焦碳和钛精矿最佳配比为14%, 且钛精矿的吸波特性好于焦碳的。当用量为14%时, 适合用作钛精矿产业化生产试验的还原剂。

3) 从微波场内热源强度角度来衡量, 无烟煤和钛精矿最佳配比在5%~25%范围内是越小越好, 5%为无烟煤和钛精矿最佳配比, 且无烟煤吸波特性弱于钛精矿。当用量为5%时, 适合用作钛精矿产业化生产试验的还原剂。

4) 在上述各种还原剂和钛精矿的配比条件下, 混合物的复介电常数达到最大值, 其相应微波场内热源强度 p 也为最高, 从而为微波在冶金领域应用节约能耗提供了理论依据。

REFERENCES

[1] 莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 161.
MO Wei, DENG Guo-zhu, LUO Fang-cheng. Ti Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 161.

[2] 陈津, 刘浏, 曾加庆, 任瑞刚, 刘金营. 微波加热还原

含碳铁矿粉试验研究[J]. 钢铁, 2004, 39(6): 1-5.

CHEN Jin, LIU-liu, ZENG Jia-qing, REN Rui-gang, LIU Jin-ying. Experimental research of microwave heating on iron ore concentrates containing coal and lime [J]. Iron and Steel, 2004, 39(6): 1-5.

- [3] Standish N, Womer H. Microwave application in the reduction of metal oxides with carbon[J]. Microwave Power and Electromagnetic Energy, 1990, 25(3): 177-180.
- [4] Standish N, Huang W. Microwave application in carbothermic reduction of iron ores[J]. ISIJ International, 1991, 31(4): 241-245.
- [5] Zhong S, Janzhiman H E. Reduction of iron ore with coal by microwave heating [J]. Fuel and Energy Abstracts, 1997, 38(3): 174-180.
- [6] Lester E D, Sam K M, Chris D, John P. The potential for rapid coke making using microwave energy [J]. Fuel, 2006, 4(4): 1-7.
- [7] Parisa M M, Mythili R, William R M W, Mcwhinnie W R. Rapid microwave pyrolysis of coal methodology and examination of the residual and volatile phases[J]. Fuel, 1995, 74(1): 20-30.
- [8] Chang Y C, Dong S K. Microwave induced reactions of sulfur dioxide and nitrogen oxides in char and anthracite bed[J]. Carbon, 2001, 39: 1159-1166.
- [9] 彭金辉, 杨显万. 微波能技术新应用[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1997: 77-83.
PENG Jin-hui, YANG Xian-wan. The New Applications of Microwave Power[M]. Kunming: Yunnan Scientific and Technological Press, 1997: 77-83.
- [10] 佟志芳, 毕诗文, 杨毅宏. 微波加热在冶金领域中应用研究现状[J]. 材料与冶金学报, 2004, 2(3): 117-120.
TONG Zhi-fang, BI Shi-wen, YANG Yi-hong. Present situation of study on microwave heating application in metallurgy[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2004, 2(3): 117-120.
- [11] 曲世鸣, 张明. 微波混合加热技术及应用前景[J]. 物理, 1999, 28(2): 117.
QU Shi-ming, ZHANG Ming. Applied prospect and technology of microwave uniting heating[J]. Physics, 1999, 28(2): 117.
- [12] HUANG Ming, PENG Jin-hui, YANG Jing-jing, WANG Jia-qiang. A new equation for the description of the dielectric losses under microwave irradiation[J]. J Phys D: Appl Phys, 2006, 39: 2255-2258.
- [13] Cutmore N, evans T D, crnokrak A, Stoddard S. Microwave technique for analysis of mineral sands [J]. Minerals Engineering, 2000, 13(2): 729-736.
- [14] HUANG Ming, PENG Jin-hui, YANG Jing-jing, WANG Jia-qiang. Microwave cavity perturbation technique for measuring the moisture content of sulphide minerals concentrates[J]. Minerals Engineering, 2007, 1(1): 92-94.
- [15] Carter R G. Accuracy of microwave cavity perturbation measurements[J]. Microwave theory and techniques, IEEE Trans, 2001, 49(5): 918-923.
- [16] HUA Yi-xin, LIU Chun-peng. Microwave-assisted carbothermic reduction of ilmenite[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letter), 1996, 9(3): 164-170.

(编辑 李艳红)