

微波加热在稀土冶金与新材料合成的研究进展

冉剑锋, 吕鹏, 姚家舒, 李亚丽, 张良静, 尹少华*, 张利波**

昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093

中图分类号: TF845 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)05-0037-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.05.006

摘要 综述了微波加热技术在稀土冶金和稀土新材料合成领域的国内外研究与应用现状,发现微波加热通过物料能量耗散,对介质直接加热,具有加热效率高、能量利用率高、明显改善产品性能等优势。微波加热作为一种新型的冶金技术越来越受到关注,随着研究的深入,其在稀土冶金与稀土新材料合成领域必将发挥重要的作用,具有广阔的发展前景。

关键词 稀土冶金;材料合成;微波加热

引言

稀土作为一种重要的战略资源,是高新产业、基础产业以及国防产业等行业领域在全球市场竞争中的关键因素,也是传统制造业和新兴产业转型发展的重要因素^[1-3]。我国稀土的应用行业主要分为两大类:一是将其应用于玻璃陶瓷、石化设备和冶金机械等传统行业;二是将其应用于稀土永磁材料、稀土催化材料、稀土超导材料、稀土贮氢材料和稀土发光材料等高新技术行业^[4-6]。传统加热过程需要长时间高温煅烧将会导致材料烧结,进而使得产品纯度和粒度分布难以满足高端行业的需求。微波加热不需要从外到内进行高温热传导过程,而是通过瞬时能量传递,微波能被原子和分子吸收,同时物料因不同的吸波性能而实现了选择性加热,这使得微波在物料加热上表现出降低反应活化能、加快升温速率以及提升加热效率等优点^[7,8]。可见,利用微波能的这些优点,有可能开发出在常规条件下无法实现的新技术和新工艺,制备出纯度高、颗粒小和分布均匀的产品,实现高效、节能和环境友好的目标。本文针对微波加热技术在稀土冶金和新材料合成领域的发展及特点进行系统的介绍。

1 微波加热的原理与特点

1.1 微波加热的原理

微波是指一类电磁波,其波长在0.01~1 m区间内,其频率在300~300 MHz区间内^[9-11]。微波作用于物质之时,将出现穿透、吸收和反射等现象,微波场作用于极性电介质和非极性电介质时,将使得现有偶极子重新排列或形成新的偶极子,偶极子 in 高频电磁场中的高速摆动使分子重新排列,此过程需要摆脱分子间作用力和分子原有热运动的羁绊,进而实现分子水平“搅拌”,微波能被介质物料所吸收并最终转变为热能形式^[9]。总体来说,微波加热机制来源于各种各样的耗能运动,其主要形式可以分为以下三类^[12-14]:

(1)磁介质型损耗:磁性材料存在的磁各向异性是此类损耗产生的根源,损耗类型具体可划分为阻尼损耗、旋磁涡流和磁滞损耗等,在此类材料中,羰基铁粉、多晶铁纤维、铁氧体为典型代表。

(2)电介质型损耗:此类损耗与电极矩有关,介质物料的反复极化作用使电磁能转变成热能而散去,这种极化的主要类型有细微粒子产生的位移极化、转向

收稿日期:2020-08-09

基金项目:云南省“万人计划-青年拔尖人才”(YNWR-QNBJ-2018-323)

作者简介:冉剑锋(1996-),男,甘肃白银人,硕士研究生,研究方向为稀土冶金,E-mail:1952297953@qq.com。

通信作者:尹少华(1983-),女,河南漯河人,博士,教授,研究方向为稀土冶金、湿法冶金,E-mail:yinsh@kust.edu.cn。

张利波(1977-),男,河南济源人,博士,教授,研究方向为非常规冶金,E-mail:zhanglibopaper@126.com。

极化以及空间电荷发生的极化等,例如钛酸钡。

(3)电阻型损耗:材料电导率是此类损耗的主导因子,从微波能到热能的转化效率与材料电导率呈现正相关趋势,例如石墨、碳化硅。

1.2 微波加热的特点

作为一种全新的加热工艺,微波加热与传统加热作用途径以及作用效果截然不同,他们的加热原理如图1所示^[15-17]。传统加热方式是指由外加热源通过由外到内的热传递,对产品进行加热。这种加热方式缺点不少,其中热传递过程中能量利用率较低、加热缓慢、加热过程的不均匀性等问题尤为突出。与之相对比而言,微波加热就在这些方面表现相当优秀,主要优点可简要概括为:

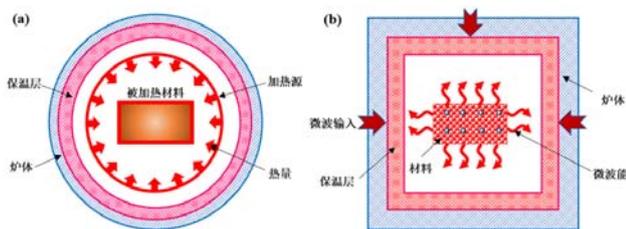


图1 (a) 传统加热方式;(b) 微波加热方式

Fig. 1 (a) Traditional heating method; (b) microwave heating method

1.2.1 即时性

物料被微波加热时,一旦出现微波辐射,物料即刻开始迅速升温,微波能停止发射,物料升温过程即刻停止。物料瞬间获得或丢失能量源将大大节省常规加热中热传导过程所消磨的时间,因而微波加热显示出“即时性”的特点。

1.2.2 整体性

微波加热的整体性表现为物料在受热过程中,物体内同时被加热,整个加热过程不但温度梯度小,而且升温迅速。因而,极大地避免了传统加热方式所导致中心区域温度偏低的现象,使得微波加热更适合应用于大规模产业化过程中。

1.2.3 节能性

常规加热中存在较大比例的热损失,主要分为热传导过程中的热损失、辐射热损失和排焓热损失等类型。相反的,微波加热过程完全可以避免此类损耗,此加热过程不需要进行高温热传导,同时设备壳体可以反射微波,因而微波加热表现出能量利用率高的特性。传统电炉加热与微波加热相比,能量浪费率高达

30%~50%。

2 微波加热技术在稀土冶金的应用

目前,微波加热在稀土冶金领域中涉及多个研究方向,主流有微波辅助磨选矿、微波辅助浸出、微波辅助沉淀、微波辅助干燥和微波辅助焙烧等。

2.1 微波辅助磨选矿技术

当前,传统磨矿工作主要面临待处理矿物成分及结构复杂化、对稀土矿物的粒度分布及存在状态等难以进行定量分析的巨大挑战。寻找一种全新的磨矿工艺,提高磨矿产品质量,降低磨矿过程耗能是目前该领域研究的焦点。穿透能力强、对介质物料的选择性加热以及快速加热是微波加热区别于其他加热方式的显著特征,当微波作用于矿石时,矿石中各类组分吸波能力存在差异将导致温度差的出现,矿石中开始出现细微裂缝,这使得有用矿物的反应界面扩大化。上述过程加速了矿石的单体解离,明显提高粉碎速率并降低粉碎能耗,因而是一种优良的替代工艺。

Zhong等^[18]采用微波加热技术对稀土矿石进行处理,主要研究了两种作用机理:一是稀土矿石中有用矿物的解离度与微波作用之间的关系,二是微波对于矿石预处理的磨矿能耗的影响,重点讨论了微波对于磨矿过程的作用机理,微波作用效果受到哪些因素的干扰,发现对稀土矿石样品运用微波加热技术进行预处理,稀土矿磨矿效率和耗能均得到大幅度优化。Huang等^[19]研究了利用微波辅助手段促使混合稀土精矿分解,发现原本颗粒表面无孔的混合稀土精矿,在微波辐射加热后精矿颗粒呈现多孔结构,比表面积从 $6.94 \text{ m}^2/\text{g}$ 增长到 $11.04 \text{ m}^2/\text{g}$,进而提高了回收率。许延辉等^[20]研究了微波场中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两个阶段:初期慢速升温(室温~ $380 \text{ }^\circ\text{C}$)和后期快速升温($380 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$),升温速率有一个温度突变点,说明微波加热分解混合稀土精矿伴随着物质的转变过程,进而影响其吸波性能。

可见,微波加热技术在矿石预处理领域发展潜力巨大,值得我们进一步深入挖掘。

2.2 微波辅助浸出技术

矿石浸出过程中运用常规方法处理时,浸出残渣可能会包裹在未反应矿物的表面,干扰矿物浸出过程,造成处理时间延长,进而导致处理过程能耗增加。所以,优化浸出工艺是降低矿石浸出能耗的有效方式。多人研究表明,微波加热强化浸出过程使反应速率大大提高。

李解等^[21]针对两大问题:一是稀土精矿高温酸浸焙烧过程中钽元素的回收成本过高,二是低温酸浸焙烧过程处理效率明显偏低,设计出一种微波辅助低温酸浸的新技术,进而深入研究了这种新型工艺的浸出机理,结果表明:矿石焙烧效果与微波功率和酸矿比息息相关,这两者也是制约微波辅助低温酸浸效率的主体因素。微波辅助焙烧不但确保了较高的浸出效率,优化了钽元素的回收过程,而且将焙烧时间缩短了14/15,从而显著提高了矿石浸出率。Shukla等^[22]研究了从大量废弃管状灯提取稀土元素,发现采用微波辅助NaOH浸出稀土渣后能明显提高稀土回收率。Huang等^[23]研究了微波加热对混合稀土精矿中氟和稀土元素浸出行为的影响,发现在微波场作用下氟和稀土元素回收率明显高于常规处理结果。Lie等^[24]对比分析了常规方法和微波功率对废弃阴极射线管荧光粉回收稀土(Y和Eu)的影响,发现微波辅助浸出能明显缩短反应时间,是一种可发展的浸出技术。

可见,微波加热在矿物浸出中具有许多优势,比如能明显提高浸出率和缩短反应时间,但目前大部分研究还处于实验室研究阶段,后期应深入探索微波作用机理,加速微波设备扩大化的进程,促进其工业化应用。

2.3 微波辅助干燥技术

微波辅助干燥不但吸收了传统干燥技术的优点,而且还具有独特优势。其原理是基于水是强吸波物质,它的介电常数室温下可达 78.36 F/m ,对于微波的吸收效率相对其它物质更加优越^[25]。本团队目前主要围绕碳酸稀土或草酸稀土前驱体的干燥过程开展研究,每次试验均取100 g混合碳酸稀土样品,以物料脱水率为响应值,试验变量主要有物料平铺厚度、微波功率与作用时间等,在微波干燥碳酸稀土工艺中采用响应曲面法探索最佳试验条件,结果显示,当理论脱水率设定为98.88%时,试验因素的最优组合是微波功率0.8 kW,干燥时间0.2 h,物料平铺厚度0.02 m,与常规干燥碳酸稀土相比较,微波干燥制得产品粒度更细,且粒度分布更加均匀^[26]。梨峰等^[27]研究了微波干燥对YAG纳米粉体疏散性和晶粒尺度的影响,通过共沉淀法合成了前驱体,然后焙烧制得YAG超细纳米粉,发现前驱体经微波干燥后,纳米粉粒子团聚现象明显得到改善。

可见,微波干燥技术将在完善自身工艺和改进设备的同时,也要着重研究干燥机理等方面。

2.4 微波辅助焙烧技术

传统电加热升温速率慢导致焙烧后有用矿物残留

率增高,微波辅助焙烧工艺是一种优良的替代工艺。微波作用于矿物分子和原子,使其产生高频振动,这就优化了反应的热力学与动力学条件,在较低反应温度下顺利实现较高的反应速率。

李解等^[28]针对稀土精矿低温酸浸浸出效率不高的问题,提出将微波作用于稀土矿酸浸的过程之中,研究了矿石酸矿比、微波功率和作用时间与稀土矿中钽元素的浸出率之间的关系,新型工艺不但使稀土和钽元素的残留率降到5%以下,而且将反应时间较常规工艺压缩了7/8,探索出了一条适合稀土和钽元素高效回收再利用的新路子。王少炳^[29]采用微波辅助浓硫酸低温焙烧稀土精矿的新工艺,利用微波加热改善酸浸过程中的液-固传质速率,提升稀土矿中钽元素的浸取效率,研究结果对提升包头稀土资源的回收再利用提供了一种行之有效的方法。

可见,微波辅助焙烧方法是一种效率高、环保节能的创新型冶金技术,经济价值和社会效益显著。

2.5 微波加热制备稀土氧化物

稀土氧化物制备过程是将草酸稀土或碳酸稀土装入高温设备中,在一定温度下灼烧一段时间后转变为稀土氧化物,灼烧过程排出大量废气,其主要成分 CO_2 和水蒸气,待物料冷却至室温后,经筛选和混料操作,得到粒度等性能均符合要求的产品。但普通灼烧方式存在以下不足之处:(1)灼烧时间较长,成本高。按照灼烧工艺,草酸稀土或碳酸稀土从常温开始灼烧,到高温灼烧4 h结束,持续24 h,生产成本尤其电耗成本高;(2)产品粒度不均匀,且有过烧现象。由于草酸稀土或碳酸稀土每次灼烧过程受热不均,水汽散热不充分,容易导致粉体结块,灼烧不均,甚至有过烧现象发生。因此,开发新型的稀土氧化物加工方式,有助于解决能耗成本高和产品质量参差不齐的问题。

本团队^[30]探索了草酸钪前驱体在微波场中的升温行为,并分析了制备氧化钪的可行性,结果表明草酸钪具有良好的吸波特性。微波加热60 min内物料温度达到 $950 \text{ }^\circ\text{C}$,实现了常规炉窑难以达到的效果,具有潜在节能优势。特别是温度高于 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,升温速率甚至高于 $60 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,快速的升温速率对高比表面积粉体制备具有强化作用,表明微波煅烧草酸钪制备氧化钪具有可行性。另外,本团队^[31]还研究分析了碳酸镧前驱体在微波场中的升温行为,表明碳酸镧具有良好的吸波特性。在微波功率1 kW、微波加热35 min后物料温度达到 $950 \text{ }^\circ\text{C}$,具有降低能耗的优势。尤其是温度高于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,升温速率高达 $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,且制备的氧化镧并未存在烧结等现象,表明微波煅烧碳酸镧制备氧化镧具有可行性。

可见,微波加热煅烧能够得到颗粒度均匀、粒径小的稀土氧化物粉体,开发了新型的稀土氧化物加工方式,有助于解决传统烧结法能耗成本高和产品质量参差不齐的问题。

2.6 微波集成外场强化技术

2.6.1 微波集成超声波技术

二十世纪八十年代末,国外技术蓬勃发展,微波集成超声波理论首先被法国和意大利科学家提出,他们发现超声波和微波两种技术在作用机理上可以互补,前者的空化作用可以在短时间内快速释放大量能量,后者则具有对固体颗粒选择性和非直接性加热的特点。

欧阳成等^[32]研究了微波-超声波协同作用制备亚微米级氧化铈纳米粉,结果表明,微波加热模式、微波与超声波共同作用模式均会得到形貌、粒径和粒度分布更好的超细氧化铈,产品 D_{50} 约为 0.2 μm 左右。曾青云等^[33]通过液相沉淀法,运用微波联合超声波外场,选择碳酸氢铵为沉淀剂,氯化镧溶液为料液,反应过程中料液浓度设定为 0.1 mol/L,料液与沉淀剂的摩尔比设定为 1:3.5,反应温度设定为 50 $^{\circ}\text{C}$,加料方式设定为并流加料,超声波功率和模式分别设定为 0.5 kW 和 1:1,最终制备出表面光滑、综合性能优良的氧化镧棒状前驱体,测得其中仅含 0.005 2% 的氯根。

微波与超声波的协同使用可以优化产品性能、节约加工能耗和减小环保压力,但是当前此技术还存在大量问题尚待解决,例如两者联合效果最大化问题、所需设备的研发问题、自动化控制软件的开发问题等等,因而目前该项技术尚处于实验室阶段。但是,值得肯定的是这种节能高效的绿色工业技术正处于蓬勃发展之中。

2.6.2 微波集成超重力技术

超重力技术具有强化微观混合和传递过程的特点,能够有效提高宏观反应速率,制备粒径均匀、细小的纳米材料。本团队^[34]提出了微波集成超重力技术强化脱除稀土废水中的氨的新思路,微波快速加热废水,超重力方法可以使溶液达到分子程度的混合,解决常规吹脱过程效率低等问题,两者集成技术能有效增强氨的脱除。这项研究不但深入探索了微波的溶液加热机理,而且使得湿法冶金领域的科研工作者对超重力技术有了新的认知,对于推动科研创新、促进稀土常规产业转型升级影响深远。在当前稀土冶金的研究中,对于两者单独作用的探索较多,但是微波集成超重力技术的研究目前仍不全面,还有待于广大科研工作

者深入挖掘。

3 微波辅助合成稀土新材料

稀土新材料的现有种类不胜枚举,其主要类型是稀土磁致冷材料、稀土发光材料、稀土磁致伸缩材料、巨磁阻材料、稀土催化材料、稀土陶瓷材料、稀土超导材料、稀土贮氢材料和稀土永磁材料等^[35-37]。目前稀土新材料制备工艺已经逐渐成熟,但是合成时间过长、合成效率较低等问题仍然存在,如何解决此类问题将是我們下一步研究的重点。经多年研究发现,微波的独特性质将在改善常规合成缺陷方面发挥重要作用,因而微波合成稀土新材料技术被广泛应用。

3.1 微波合成稀土发光材料

对于稀土发光材料的合成,目前主流方法是溶胶-凝胶法、燃烧法、高温固相反应法、水热合成法、共沉淀法、微波辐射法以及微乳液法等。其中,当前工业领域应用最广泛的就是高温固相法,但是鉴于该方法存在的问题,研发一种反应温度低、反应时间短、节约能耗的新型工艺已然迫在眉睫^[38]。

Bi^[39]等采用超声-微波辅助合成了发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米磷光体,对比其他合成方法,该方法制备的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 具有更长的光致发光寿命 (1.476 ~ 1.570 ms) 和更高的量子效率 QE 值 (64.83% ~ 80.88%),可见,超声-微波辅助合成法是制备具有优异光学性能 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的理想方法。Chandekar^[40]等利用微波加热合成了 Dy 掺杂 PbI_2 ($\text{Dy}@\text{PbI}_2$) NSs 纳米型稀土发光材料,发现该产品具有均匀的六角形纳米片形态,微晶尺寸为 46 ~ 53 nm,能隙为 3.14 ~ 3.19 eV,是一种优秀的光电设备材料。李娴等^[41]通过微波固相法,在 0.7 kW 微波烧结 35 min 后制备了 $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 AEuW_2O_8 ($A = \text{Li}^+, \text{Na}^+$) 红色荧光粉体,发现微波辅助合成稀土掺杂荧光粉发光强度明显增强。韩英^[42]通过微波辐射法 1 h 内合成了纯相 $\text{CaMoO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 橙红色荧光粉,发现微波作用时间对样品的荧光强度有显著的影响,在 0.5 h $\leq t \leq$ 1 h 时,微波作用提高了荧光物质发光强度,随微波作用时间的延长而迅速提高,但是进一步延长时间,这种促进效应却反而被抑制,这可能是过高的反应温度抑制了能量的转移速率。

可见,微波技术作为一门新兴的材料合成辅助技术,在稀土发光材料合成领域应用潜力巨大,但目前同样还需要对微波作用深入研究。相信在不久的将来,微波技术会迎来蓬勃发展的新时代,在生产和科研领域应用广泛,获得更大的经济利润和社会效益。

3.2 微波合成稀土催化材料

对于稀土催化剂超细粉的制备,目前主流方法是溶胶-凝胶法、机械混合法、微乳液法和共沉淀法等,这些制备方法各有千秋,优势和劣势均较为突出。多项研究表明,制备方法对金属复合材料的综合性能有着巨大影响。微波技术独有的加热特性,使得材料合成时间明显缩短,产品一致性显著提高,在该领域具有广阔的发展前景。

周先波等^[43]通过微波加热合成了 ZnO/Ce 复合型纳米光催化剂,研究表明,采用无水乙醇作为溶剂,经过功率为 0.65 kW 的微波辐射 0.2 h 后,在马弗炉中以 550 °C 煅烧 5 h,制备出的复合型纳米光催化剂具有优秀的纳米性能以及光降解效果。陈洪亮^[44]采用微波液相法合成出铈锆固溶体纳米材料,并研究了其负载铜催化剂的氧化还原性质和催化性能,同时制备了钙钛矿复合氧化物 LaFeO₃,并分析了制备方法对其结构以及性能的影响,以期获得性能优越的污染气体净化新材料。AlKetbi 等^[45]采用常规微波场和强微波场制备出 (Ce-La-xCu)O₂ 催化材料,并研究不同 Cu 含量下其材料对 CO 氧化作用的影响,发现其催化性能相对常规方法分别提高 16% 和 32%,这主要是因为不同强度微波场影响 Cu 在 (Ce-La)O₂ 的掺杂程度。Cheng 等^[46]采用氧化铈和二氧化钛为原料,通过微波辅助共沉淀法制备出一种复合氧化物型催化剂,该材料的表征结果表明,微波使其低温下的反应活性增强,操作温度窗口拓宽,主要是因为微波能够提高其催化剂的结晶速率和加大其表面积。杨建利等^[47]研究了一种超微分子筛合成新工艺,该工艺将微波作用于柠檬酸,明显改善了常规水热合成法的诸多缺陷,例如晶化时间太长,制备的分子筛粒径偏大与分布不均匀等问题。

目前应用传统方法制备稀土催化材料已经被市场广泛接受,大量应用于工业化生产之中,但是应用微波合成稀土催化材料新技术则因种种因素而受困于实验室或半工业阶段,如何将该技术书写在祖国大地上,今后应继续加强工作。

3.3 微波烧结制备稀土陶瓷材料

微波烧结是提高陶瓷材料密度的有效方法,其加热方式与常规加热方式存在明显差异,它将使材料整体升温,在分子或原子水平上实现烧结过程,因而对于材料致密化效果明显^[48]。

丁明桐^[49]等研究出一种新型 Y-ZrO₂ 增韧陶瓷制备工艺,该工艺采用在高纯度氧化锆纳米级粉体中添加少量氧化钇作为添加剂的方式,对于材料韧性等

力学性能提升非常明显,发现添加剂的最佳摩尔量为 2%~3%。Tang^[50]等首次采用微波退火技术合成透明度高的 U:Y₂Zr₂O₇ 陶瓷,产品呈现较好的粒度分布和组织,且在 2 500 nm 处透明度高达 80%。Ahmad^[51]等对比分析了 Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 和 Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃陶瓷的结晶度,发现 Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 陶瓷经过 30 GHz 高频微波加热后,能在较短时间内 (15 min 或 30 min) 达到完全结晶 (不需要经过保温时间, 1 200 °C),成核过程和晶体生长更是有秩序的,而常规处理 (1 200 °C) 则需要 50 h; 尽管 Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃陶瓷经过微波处理后的结晶度相对较低,但其半结晶的时间则短于常规处理,研究表明微波加热能够增强结晶动力学过程。

陶瓷制备领域当前现状为只有在传统工艺难以使用时才会考虑微波烧结技术,其大规模替代传统烧结技术的进程仍然非常缓慢,主要还是因为此技术目前尚存在诸多困难,这将是下一轮的技术攻关重点。

3.4 微波合成稀土永磁材料

稀土永磁材料在当前人们的生活中应用广泛,它从民用领域到军用领域等均扮演着不可或缺的重要角色^[52]。NdFeB 磁性材料在当今工业生产和高科技发展中具有举足轻重的地位,微波具有的独特性质,使得它在烧结 NdFeB 制备过程中越来越受到重视,市场对于该项技术的工业化需求极为迫切。

葛海^[53]采用粉末冶金方法,引入 N₂ 作为保护气,在微波烧结腔中利用频率为 2.45 GHz 的微波对经过预处理的 NdFeB 粉末坯体进行微波磁场烧结,研究各因素对升温速率和烧结温度的影响,发现微波磁场烧结较常规烧结工艺制备的产品致密性更好,微波磁场烧结的主要优势为烧结时间明显缩短、烧结温度显著降低、磁体内外同时受热等,因而使得磁体晶粒形貌发育更为完整,优化晶粒平均粒径与粒度分布区域。李丽娅^[54]等发明了一种利用微波对钕钴基稀土永磁材料进行时效的新工艺,一方面利用微波的高频电磁场得到高的饱和磁化强化和力学性能;另一方面微波能转变成原子扩散的能量,作用区域的精细化使材料的微观结构更为合理。

总之,微波磁场烧结相比常规烧结具有明显优势,这必将在不久的将来引发新一轮的产业变革。

3.5 微波合成传统磁致伸缩材料

磁致伸缩现象就是某些材料经磁化之后,其长宽等物理性质会发生一定程度的改变,相应的这类材料就被称之为磁致伸缩材料,目前对于微波辅助合成稀土掺杂铁氧体类材料的研究较多^[55]。Bhongale 等^[56]

在草酸共沉淀过程中引入微波烧结技术,研究了 Nd^{3+} 掺杂改性对 $\text{Mg}-\text{Cd}$ 铁氧体的结构和磁性的影响,发现 $\text{Mg}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{Nd}_{0.03}\text{Fe}_{1.97}\text{O}_4$ 具有较好的磁性,并采用微波烧结技术快速合成出了尖晶石铁氧体。

目前,国内外有关利用微波合成稀土新材料的研究较少,特别在稀土储氢材料、超导材料等方面的研究基本没有。

4 总结与展望

微波加热作为新兴加热方式,在稀土冶金和新材料合成方面,是一种替代传统加热的潜在的有效方法,但是目前仍存在许多技术难题,其中突出的就是高成本和不完善的数控技术。目前微波加热技术在稀土冶金和新材料合成方面仅处于实验室或半工业阶段,尚未实现大规模工业化应用,主要归结为两点:(1)微波与稀土物料作用的基础理论研究尚浅,缺乏大量的检测数据来深入解析微波与稀土物料的作用机理,机理研究是实践的首要前提;(2)材料介电常数等系数随温度而不断变化,使得测量十分困难,自动化控制的数据库难以建立,导致大规模工业化生产设备的设计制造仍存在不小的挑战。随着科研的不断深入,在稀土冶金与新材料合成领域应用这项新型技术的门槛将会明显降低。

参考文献:

[1] SADDRI F, NAZARI AM, GHAHREMAN A. A review on the cracking, baking and leaching processes of rare earth element concentrates [J]. *Rare Earth*, 2017, 35(8): 739-752.

[2] 陶春. 中国稀土资源战略研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2011.

[3] LI M, LI JF, ZHANG DL, et al. Decomposition of Mixed Rare Earth Concentrate by NaOH Roasting and Kinetics of Hydrochloric Acid Leaching Process [J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 38(9): 1019-1029.

[4] WYSOCKA I. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters - a review of ICP-MS measurement approaches [J]. *Talanta*, 2020, 221: 121636.

[5] LI DQ. Development course of separating rare earths with acid phosphorus extractants: A critical review [J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(5): 468-486.

[6] WANG XB, YAO MT, LI JS, et al. Global Embodied Rare Earths Flows and the Outflow Paths of China's Embodied Rare Earths: Combining Multi-Regional Input-Output Analysis with the Complex Network Approach [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 216: 435-445.

[7] 刘海力, 马晓茜, 郭平生, 等. 餐厨垃圾的微波干燥特性及动力学模型 [J]. *科学通报*, 2014, 59(10): 936-942.

[8] 丁泽智, 杨晚生. 微波加热技术的现状与发展分析 [J]. *南方农机*, 2019, 50(5): 152.

[9] 王永洪, 陈旭国, 赵海波, 等. 微波技术在橡胶加工中的应用研究进展 [J]. *热带农业科学*, 2007, 27(6): 59-63.

[10] 刘书祯, 白燕, 程艳明, 等. 微波技术在冶金中的应用 [J]. *湿法冶金*, 2011, 30(2): 91-94.

[11] LI SC, YUE XH. Application of Microwave in Mineral processing [J]. *Metal Mine*, 2006, 156(4): 155-162.

[12] 金钦汉, 戴树珊, 黄卡玛. 微波化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1999. P14m

[13] 王彪. 微波加热过程中热点效应的试验与模拟研究 [D]. 山东: 山东大学, 2017.

[14] JONES DA, LELYVELD TP, MAVROFLDIS SD, et al. Microwave heating applications in environmental engineering - a review [J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2002, 32(4): 75-90.

[15] 邓秀文. 吸波材料研究进展 [J]. *化工时刊*, 2007, 21(8): 58-65.

[16] 杨瑾. 微波加热与传统加热方式的异同 [J]. *工程机械与维修*, 2006(4): 89-90.

[17] 刘晨辉. 基于冶金物料介电特性的微波加热应用新工艺研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.

[18] ZHONG CB, XU CL, LYU RL, et al. Enhancing mineral liberation of a Canadian rare earth ore with microwave pretreatment [J]. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36(2): 215-224.

[19] HUANG YK, ZHANG TA, LIU J, et al. Decomposition of the mixed rare earth concentrate by microwave-assisted method [J]. *Journal of Rare Earths*, 2016, 34(5): 529-535.

[20] 许延辉, 马升峰, 郭文亮, 等. 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 [J]. *冶金工程*, 2019, 6(2): 89-97.

[21] 李解, 李成元, 李保卫, 等. 微波加热低品位稀土精矿酸浸实验研究 [J]. *稀有金属*, 2014, 38(5): 839-845.

[22] SHUKLA N, DHAWAN N. Rapid microwave processing of discarded tubular lights for extraction of rare earth values [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 142: 238-249.

[23] HUANG YK, ZHANG TA, DOU ZH, et al. Influence of microwave heating on the extractions of fluorine and Rare Earth elements from mixed rare earth concentrate [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 162: 104-110.

[24] LIE J, ISMADJI S, LIU JC. Microwave-assisted leaching of rare earth elements (Y and Eu) from waste cathode ray tube phosphor [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2019, 94(12): 3859-3865.

[25] 彭金辉, 夏洪应. 微波冶金 [M]. 北京: 科学出版社, 2016: 102-108.

[26] 尹少华, 林国, 彭金辉, 等. 响应曲面法优化微波干燥碳酸稀土的实验研究 [J]. *稀有金属*, 2016, 40(4): 350-355.

[27] 黎峰, 卢铁城, 马奔原, 等. 微波干燥对 YAG 纳米粉体分散性和粒径的影响 [J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2012, 49(2): 413.

[28] 李解, 王少炳, 李保卫, 等. 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.

[29] 王少炳. 微波辅助浓硫酸低温焙烧稀土精矿的实验研究 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2013.

[30] CHEN KH, PENG JH, SRINIVASAKANNAN C, et al. Effect of Temperature on the Preparation of Yttrium Oxide in Microwave Field [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 742: 13-19.

[31] CHEN KH, GUO SH, ZENG YQ, et al. Facile preparation and characterization of lanthanum oxide powders by the calcination of lanthanum carbonate hydrate in microwave field [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 165-170.

[32] 欧阳成, 周蓉, 荆旭冬. 微波-超声波协同作用下氧化铈的制备与表征 [J]. *湿法冶金*, 2014, 33(4): 305-308.

[33] 曾青云, 郭守金, 薛丽燕, 等. 外场辅助制备低氯氧化镧驱体 [J]. *有色金属科学与工程*, 2018, 9(5): 7-13.

- [34] YIN SH, CHEN KH, SRINIVASAKANNAN C, et al. Enhancing recovery of ammonia from rare earth wastewater by air stripping combination of microwave heating and high gravity technology [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 337: 515–521.
- [35] LAN X, GAO JT, DU Y, et al. Effect of super gravity on successive precipitation and separation behaviors of rare earths in multi-components rare-earth system [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 228.
- [36] 江静华,方峰,谈淑泳,等. 稀土元素及稀土新材料 [J]. 2000(3):45–48.
- [37] COEY JMD. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets [J]. Engineering, 2020, 6(2): 42–68.
- [38] 刘博林. 稀土发光材料的研究进展 [D]. 吉林:东北师范大学,2008.
- [39] BI JW, SUN LX, WEI QM, et al. Rapid ultrasonic-microwave assisted synthesis of Eu_3^+ doped Y_2O_3 nanophosphors with enhanced luminescence properties [J]. Nanotechnology Weekly, 2020, 9(5): 9523–9530.
- [40] CHANDEKAR KV, KHAN A, ALSHAHRANI T, et al. Novel rare earth Dy doping impact on physical properties of PbI_2 nanostructures synthesized by microwave route for optoelectronics [J]. Materials Characterization, 2020: 110688.
- [41] 李娟,叶旭,张洪强. 稀土掺杂钨酸盐发光材料的微波固相合成及发光性能研究 [J]. 广东化工,2015,42(17):18–19,35.
- [42] 韩英. 稀土离子掺杂的钨酸钙基发光材料的微波合成及其性能研究 [D]. 河北:河北大学,2017.
- [43] 周先波,崔晴,沈海峰,等. 氧化铈/铈纳米材料的微波合成及其光催化性能研究 [J]. 化工新型材料,2019,47(8):148–152,157.
- [44] 陈洪亮. 稀土氧化物纳米材料的超声(微波)合成及其催化性能研究 [D]. 南京:南京大学,2006.
- [45] ALKETBI M, POLYEHRONOPOULOU K, ZEDAN AF, et al. Tuning the activity of Cu-containing rare earth oxide catalysts for CO oxidation reaction: Cooling while heating paradigm in microwave-assisted synthesis [J]. Materials Research Bulletin, 2018, 108: 142–150.
- [46] CHENG J, SONG LY, WU R, et al. Promoting effect of microwave irradiation on $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$ catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. Journal of Rare Earths, 2020, 38(1): 59–69.
- [47] 杨建利,晏志军,张润兰,等. 加入柠檬酸微波合成超微分子筛 [J]. 应用化工,2010,39(12):1868–1870.
- [48] 彭森,盛安妮. 微波加热技术在烧结陶瓷材料中的应用分析 [J]. 环球市场,2019(27):386.
- [49] 丁明桐,杜先智,陈凡,等. Y-ZrO₂ 稀土增韧陶瓷的微波烧结 [J]. 安徽师范大学学报(自然科学版),2000(4):344–347.
- [50] TANG Z, HUANG ZY, HAN W, et al. Microwave-assisted synthesis of uranium doped $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics as potential near-infrared optical lens [J]. Scripta Materialia, 2020, 178: 90–93.
- [51] AHMAD S, MAHMOUD MM, SEIFERT HJ. Crystallization of two rare-earth aluminosilicate glass-ceramics using conventional and microwave heat-treatments [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 797: 45–57.
- [52] 杨玉梅. 稀土永磁材料的研究与应用 [J]. 中国粉体工业,2020(2): 27–30.
- [53] 葛海. 微波磁场烧结 NdFeB 磁体的工艺与性能研究 [D]. 武汉:武汉理工大学,2004.
- [54] 李丽娅,易健宏,彭元东. 钐钴基稀土永磁材料的微波时效处理方法:CN104233138A [P]. 2014–12–24.
- [55] 殷毅. 稀土超磁致伸缩材料及其应用研究现状 [J]. 磁性材料及器件,2018,49(3):57–60.
- [56] BHONGALE SR, INGAWALE HR, SHINDE TJ, et al. Effect of Nd_3^+ substitution on structural and magnetic properties of Mg-Cd ferrites synthesized by microwave sintering technique [J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(4): 390–397.

Research Progress of Microwave Heating in Rare Earth Metallurgy and New Material Synthesis

RAN Jianfeng, LV Peng, YAO Jiashu, LI Yali, ZHANG Liangjing, YIN Shaohua*, ZHANG Libo**

Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract: The development and current applications of microwave heating in the field of rare earth metallurgy and new material synthesis are reviewed. It is found that microwave heating directly heats the materials through material energy dissipation, and has the advantages of high heating efficiency, high energy utilization, significantly improving product performance, and so on. As a new heating mode, microwave heating is attracted more and more attention, with the development of research, it would play an important role in the fields of rare earth metallurgy and new material synthesis, and has wide application prospects.

Key words: rare earth metallurgy; material synthesis; microwave heating

引用格式:冉剑锋,吕鹏,姚家舒,李亚丽,张良静,尹少华,张利波. 微波加热在稀土冶金与新材料合成的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020,40(5):37–43.

Ran JF, Lv P, Yao JS, Li YL, Zhang LJ, Yin SH, and Zhang LB. Research progress of microwave heating in rare earth metallurgy and new material synthesis[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(5): 37–43.