

微波干燥软锰矿机理研究

黄秀兰¹, 普婧¹, 康娟雪¹, 张铭媛¹, 段丽平¹, 陈菓^{1,2}

(1. 云南省高校绿色化学材料重点实验室, 云南省跨境民族地区生物质资源清洁利用国际联合研究中心 云南民族大学, 云南 昆明 650500; 2. 中南大学锰资源高效清洁利用湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用微波加热法对软锰矿进行了深度干燥, 考察了微波功率、物料质量、物料原始含水率、物料粒径等对其干燥效果的影响。结果表明物料在微波干燥 180 s 时达到最大脱水速率, 且采用微波干燥在 800 s 时间内可将物料脱水至 3.83%; 原料质量一定时, 随着微波功率的增大, 有利于提高物料的脱水速率; 微波功率一定时, 在一定范围内增大物料质量和含水率, 脱水速率就越快, 干燥效果越好; 物料粒径并非越小越好, 反而大一些粒径的物料有助于物料加速脱水过程。

关键词: 软锰矿; 微波干燥; 脱水

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.01.039

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 01-0194-06

软锰矿是主要的锰矿物, 化学式为 MnO_2 ^[1-2]。随着自然界碳酸锰矿和其他高品位锰矿的开发, 低品位的软锰矿成为钢铁工业中锰的主要来源^[3-4]。软锰矿中的锰为高价锰, 不能用酸或碱直接浸出, 必须对其预先还原^[5-6]。在火法焙烧还原二氧化锰中, 首先要进行干燥, 然后混匀焙烧^[7-8]。有时还需要造球, 而在焙烧造球操作中, 对软锰矿物料的水分含量有一定的要求^[9-10]。从自然界中直接开采的软锰矿矿石所含水分往往较高, 因此, 在造球和还原之前都必须对其干燥, 以达到后续反应所应满足的水分含量要求。

传统的热风干燥法是将热量由物料表面传递到物料内部, 而水分是由物料内部扩散至表面, 因此干燥耗时长, 且容易造成干燥不均匀, 造成物料质量不高^[11-13]。近年来, 微波作为一种新型的快速清洁加热方式, 广泛应用于食品、医药、

材料和农林等行业^[14-17]。由于微波具有的加热速度快、透射能力强、选择性好、加热无惯性等特点, 一般只要控制好物料的大小和质量, 微波加热可以做到表里一致均匀加热^[18-19]。因此, 将其作为一种新能源应用于干燥方面。另外, 微波加热干燥还有控制及时、操作环境和劳动条件好等特点, 能有效地提高产品的优质率和合格率^[20-21]。近年来微波技术在矿产品干燥的应用研究报道逐渐增加^[22-23], 微波加热干燥软锰矿矿石目前尚未见报道。本文研究微波加热干燥软锰矿矿石。

1 试 验

本试验所用软锰矿矿石采集自广西省大新县。试验前将块状锰矿用球磨机研磨, 磨后其平均粒径为 3.41 μm , 中值粒径为 2.79 μm 。锰矿粉的化学成分分析见表 1, 物相分析见图 1。

收稿日期: 2018-11-01; 改回日期: 2018-11-30

基金项目: 国家科技支撑计划课题资助 (2015BAB17B00); 湖南省科学技术规划项目 (2016TP1007); 云南省高校科技创新团队支持计划资助

作者简介: 黄秀兰 (1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为从事微波强化冶金研究。

通讯作者: 陈菓 (1982-), 男, 教授, 博士, 硕士研究生导师, 研究方向为微波冶金。E-mail: guochen@kmust.edu.cn

表 1 锰矿石的化学成分 / %
Table 1 Chemical composition of the manganese ore

Mn	SiO ₂	TFe	Al ₂ O ₃	CaO	P	S
25.18	40.02	8.87	4.41	1.40	0.16	0.09

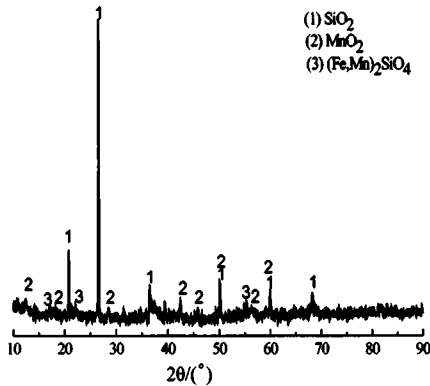


图 1 锰矿石的 XRD 图

Fig. 1 The XRD pattern of manganese ore

由表 1 可知，软锰矿矿石中二氧化硅的含量很高，达到 40%，同时铁的含量也达到 8.87%。由图 1 可知，软锰矿矿石样品的物相组成主要为 SiO₂、MnO₂ 和一些锰硅酸氧化物。

微波炉最大功率 800 W，工作电压 220 V，频率 2.45 GHz，其上部有电子天平（±0.01g），电子天平下连接有石英托盘，置于微波炉腔体内，当物料质量变化时，可在电子秤上读取质量变化信息。试验方法：准确称量试样放入容器中，并记录初始物料重量 M₀。使用改装过的家用微波炉进行干燥，同时调节好每一次的微波功率、样品质量、样品粒度和样品初始含水率等试验条件，每隔 20 s 读取样品质量变化数据，每次试验重复三次，将所得数据取平均值。干燥速率 D_R 用以下公式^[1] 计算：

$$D_R = \frac{d \left(\frac{M_t}{M_0} \right)}{dt} \quad (1)$$

式中：D_R- 干燥速率；M₀- 初始水分含量；M_t- 干燥一定时间 t 后，物料的含水量；t- 干燥时间，单位为 s。

2 结果与讨论

2.1 微波加热特性

在常规热风干燥条件下，物料的热量传导是由热空气经物料表面传导至物料里面，水分的挥发方向为由里及外，这导致水分迁移需要克服较

大的阻力，热传导需要一定的时间，通常物料表面的温度已经达到水分的蒸发所需温度，而物料里面还是较低温度。

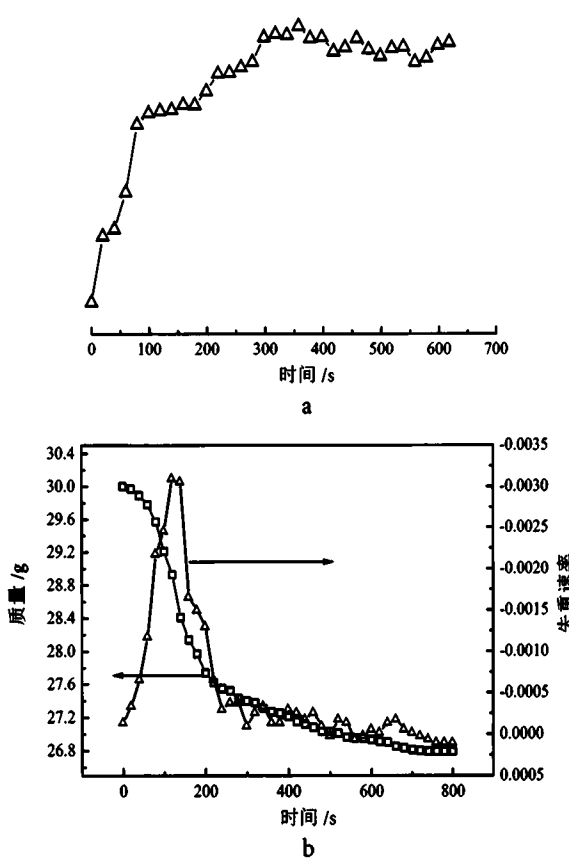


图 2 微波功率 320W 时锰矿的温度变化和失重速率
Fig. 2 The temperature change and weight loss rate chart in the microwave power 320 W

图 2a 为物料质量 30 g，微波功率 320 W 时，物料的升温曲线。在开始加热前，物料温度为室温 20.6℃，随着时间的延长，在微波加热 100 s 后，物料温度迅速上升到 82.1℃，平均升温速率为 49.26℃ /min。在干燥时间为 280 s 时，物料温度已接近 100℃，干燥时间再延长，温度一直维持在 100 ~ 110℃ 之间，此时温度不再大幅度升高，只用于维持水蒸气的蒸发，处于恒速干燥期。图 2b 为在微波功率 320W 条件下，30 g 物料的质量和速率随时间变化的曲线图。由图可知，最终物料质量稳定在 26.79 g 左右，脱水达到 10.7%，时间为 13.3 min。在 180 s 时，达到最大失重速率，数值约为 0.0032。结合图 2a 和 b 可知，微波干燥条件下速率一直呈上升趋势，一直达到最大速率，这也可以看出微波干燥时的孵化期非常短，当微

波干燥时间在 280 s 左右, 物料的失重率和温度均趋于稳定, 此时进入降速干燥期, 此后物料失重率变化不明显, 因为剩余的水分较少。总体可以看出, 微波干燥锰矿可以在较短时间内使物料升温, 过渡期较短, 水分能够快速脱除。

2.2 微波功率的影响

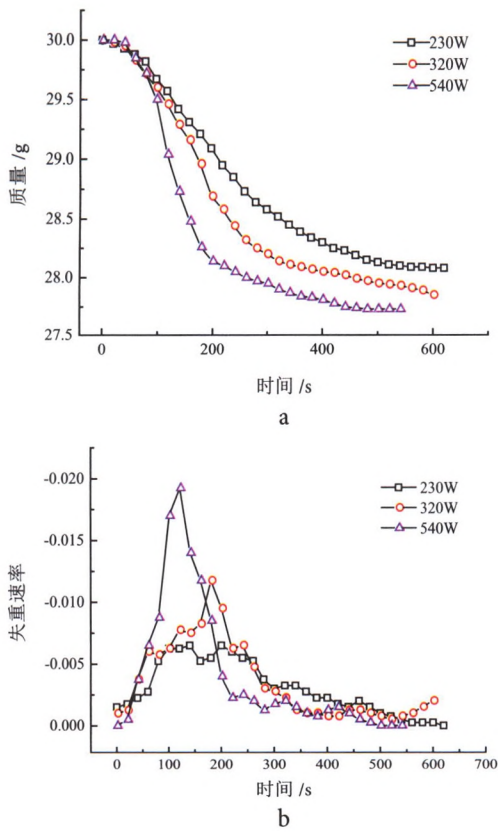


图 3 微波功率对 30g 锰矿质量变化和失重速率的影响
Fig. 3 The effect of microwave power on ore quality changes and weightlessness rate

图 3a 和 b 为 30.00 g 物料在微波功率 230、320 和 540 W 条件的质量变化图和干燥速率图。由图 3a 可知, 不同微波功率对同一含水率和质量的物料的干燥效果不同, 且随着微波功率的增大, 同样时间内, 物料水分减少的更多, 且达到干燥终点时, 物料的临界含水率不一样。在 230 W 微波功率下, 物料在质量为 28.08 g 时基本不再变化, 脱水率约为 6.40%, 在 320 W 微波功率下, 物料达到干燥平衡点时质量为 27.85 g, 脱水率约为 7.17%, 而在更高的微波功率 540 W 时, 在更短的时间里, 达到干燥终点, 质量为 27.73g, 脱水率约为 7.57%。由图 3b 可知, 微波功率越大, 其干燥的最大速率

的数值越大, 且干燥达到最大速率所需时间越短。在微波功率为 (230、320、540) W 条件下, 达到最大干燥速率 0.006、0.011 和 0.019 所需时间分别为 (160、200、120) s。在相同物料质量和含水率条件下, 微波功率越大, 单位质量物料所得到的微波能量越多, 作用于单位质量水分上的能量越多, 水分能够在更短的时间内, 吸收更多的能量, 从而加速脱水过程。

2.3 物料质量的影响

为了考察物料质量对微波干燥的影响, 试验选取微波功率为 320 W, 样品质量分别取 10.00、20.00 和 40.00 g。

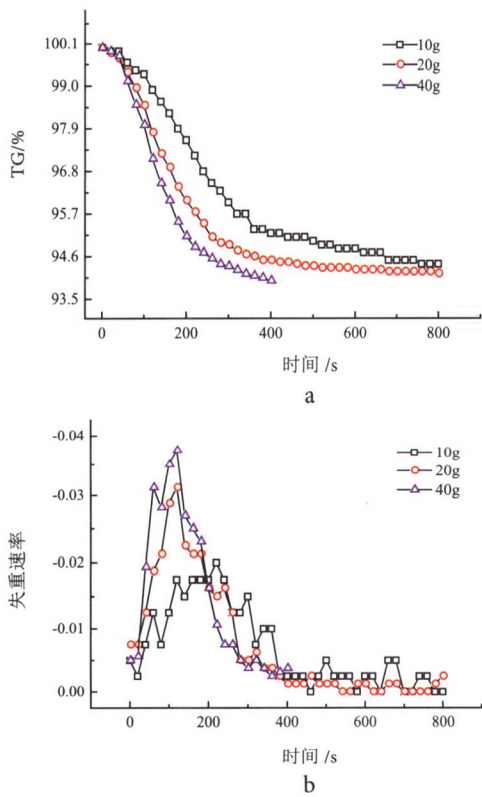


图 4 微波功率 320W 时物料质量对锰矿质量失重和失重速率影响
Fig. 4 The effect of material mass on weight loss and its rate in microwave power 320 W

由水分随时间变化图 4a 可以看出, 三组不同质量的物料在同一微波功率下的水分变化总体趋势相同, 但是物料质量较大 (40 g) 时, 在相同时间内, 其水分越小, 即脱水越多。从干燥速率图 4b 可知, 质量为 40 g 时, 其达到最大干燥速率的时间较短, 并且最大干燥速率的值更大。在 120 s 时,

其最大干燥速率数值约为 0.037。质量为 20 g 的物料在 120 s 时，其最大干燥速率数值为约为 0.031，质量为 10 g 时，在 220 s 出现最大干燥速率，数值约为 0.020，可以看出质量为 40 g 的物料最大干燥速率约为物料质量为 10 g 的两倍。这是因为在相同微波功率下，物料质量越大，相应地其含水量越多，微波加热在前期为优先加热水分，水分越多吸收的微波能量越多，从而快速升温，脱水速率较快，在相同微波加热时间内，含水量多的物料，升温速率也越快，表面水分脱除较快，内部水分在高温下也相应加快扩散速率，所以其临界含水量比质量少的物料要小。这说明微波加热是整体性加热的，并不会因为物料质量增加而造成中心冷的现象，相反，在微波功率 320 W 条件下，干燥 40 g 物料是可行的，并没有因为功率不足而造成脱水速率下降的现象。

2.4 物料原始含水率的影响

在物料原始含水率分别设定为 3%、6% 和 12%，考察了物料原始含水率对其干燥效果的影响。

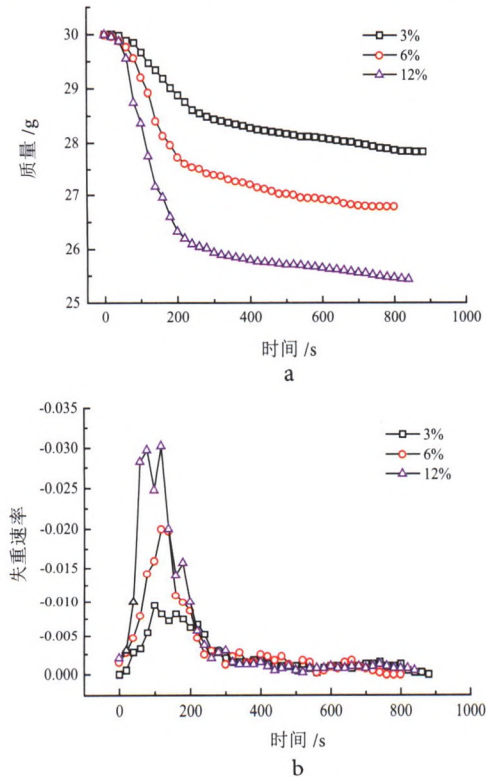


图 5 微波功率 320W 时物料原始含水率对锰矿质量变化和失重速率影响

Fig. 5 The effect of material moisture content on its weight loss and rate in microwave power 320 W

从图 5a 可以看出，相同质量物料，由于原始含水率不同，其脱除的水分也不一样。从干燥速率图 5b 可以看出，原始含水率越高，其前期干燥速率越快，但是三种物料达到最大干燥速率的时间接近，在开始干燥后 120 s 左右，其中最大干燥速率的数值分别为 0.0095、0.0197 和 0.0302。可以看出，在物料原始含水量成倍增加时，最大干燥速率也几乎是成倍增长。同时，当物料质量相同时，原始水分含量较大的物料的干燥速率更大，达到平衡含水率的时间越短。

2.5 物料粒径的影响

为了考察不同样品粒度对微波干燥效果的影响，分别采用未经研磨的块状锰矿 (<20 mm)、-0.25 mm 颗粒状锰矿和中值粒径 2.79 μm 的粉末状锰矿，在 320 W 微波功率下干燥。

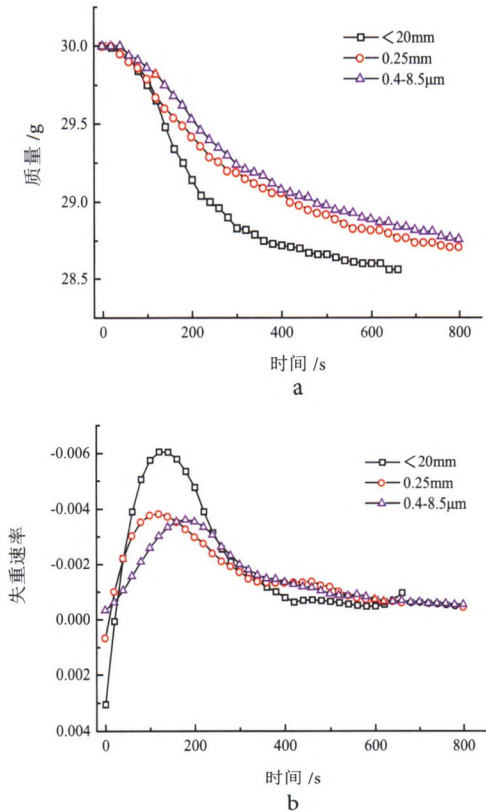


图 6 微波功率 320W 时物料粒径对锰矿质量变化和失重速率影响

Fig. 6 The effect of material size on its weight loss and rate in microwave power 320 W

从失重曲线图 6a 和速率曲线图 6b 可以看出，三种粒径软锰矿干燥趋势相同，总体都可划分为三个干燥阶段，干燥预热段、快速干燥段和慢速

干燥段。但是从图中能明显看出,块状和粒状锰矿干燥后的临界含水率较低,干燥效果较粉状要好。这一结论与采用传统干燥方法得出的结果有显著区别,传统干燥工艺中,物料粒径越小干燥效果越好。

3 结 论

微波干燥软锰矿的试验结果表明,微波干燥比常规干燥具有高效快速的优点。并且随着微波功率的增大,干燥速率提高,所需时间缩短;在物料原始含水率和微波功率相同时,物料质量越大,其脱水的最大速率越大,干燥效果越优;在微波功率为 320 W 条件下干燥,原始含水率较大的物料其干燥速率更大,达到平衡含水率所需时间越短;不同粒径物料的干燥情况为块状物料的干燥效果要优于颗粒状和粉末状物料。

参考文献:

- [1] 洪世琨. 我国锰矿资源开采现状与可持续发展的研究 [J]. 中国锰业, 2011, 29(3):13-16.
- [2] 张泾生, 周光华. 我国锰矿资源及选矿进展评述 [J]. 中国锰业, 2006, 24(1):1-5.
- [3] Tang Q, Zhong H, Wang S, et al. Reductive leaching of manganese oxide ores using waste tea as reductant in sulfuric acid solution [J]. 中国有色金属学报: 英文版, 2014, 24(3):861-867.
- [4] 包玺琳, 李国栋, 巩明辉. 某低品位菱锰矿硫酸浸出 -- 金属离子杂质脱除试验研究 [J]. 金属矿山, 2017(12):54-57.
- [5] Bafghi M S, Zakeri A, Ghasemi Z, et al. Reductive dissolution of manganese ore in sulfuric acid in the presence of iron metal [J]. Hydrometallurgy. 2008, 90(2-4): 207-212.
- [6] Johnson JE, Savalia P, Davis R, et al. Real-time manganese phase dynamics during biological and Abiotic manganese oxide reduction [J]. Environmental Science & Technology. 2016, 50(8): 4248-4258.
- [7] 武改琴. 生物质焦焙烧还原低品位软锰矿的研究 [J]. 矿业工程, 2016, 14(3):27-29.
- [8] 朱贤徐, 王志坚, 刘平, 等. 两矿焙烧法制备硫酸锰的工艺研究 [J]. 湖南有色金属, 2010, 26(5):22-23.
- [9] 朱德庆, 徐栋梁, 潘建, 等. 高结晶水锰矿粉制备高性能球团研究 [J]. 钢铁, 2009, 44(5):11-15.
- [10] 张振申, 王国伟, 高秋江, 等. 锰球团矿在电炉炼钢中的应用研究 [J]. 冶金标准化与质量, 2004, 42(5):29-31.
- [11] 黄柱成, 王林, 易凌云, 等. 低品位铁矿石内配煤球团的回转窑脱水工艺研究 [J]. 金属矿山, 2017(11):57-63.
- [12] 潘永康. 中国现代干燥技术发展概况 [J]. 通用机械, 2005(8):42-43.
- [13] 廖雪峰, 刘钱钱, 陈晋, 等. 微波加热在干燥过程中的研究现状 [J]. 矿产综合利用, 2016(4):1-5.
- [14] 王绍林. 微波加热技术在食品加工中应用 [J]. 食品科学, 2000, 21(2):6-8.
- [15] 范大明, 陈卫, 李春香, 等. 食品微波加热过程中的传热模型 [J]. 食品与生物技术学报, 2012, 31(4):43-48.
- [16] 朱艳丽, 彭金辉, 张世敏, 等. 微波加热干燥在冶金中的应用 [J]. 云南冶金, 2006, 35(1):34-37.
- [17] 熊卫江, 曾清全, 梁礼渭. 微波在冶金中的应用研究 [J]. 世界有色金属, 2010(2):51-53.
- [18] 张钰婷, 张昭, 袁熙志, 等. 低品位复杂红土镍矿微波干燥及矿相分析 [J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(9):1119-1123.
- [19] 畅永锋, 翟秀静, 符岩, 等. 微波加热还原含碳红土矿的研究 [J]. 矿冶工程, 2008, 28(5):76-79.
- [20] Duan ZH, Wang JL. Study on the application of microwave drying technology in food industry [J]. Food Research & Development, 2007, 28(4):223-227.
- [21] Haque KE. Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review [J]. International Journal of Mineral Processing, 1999, 57(1):1-24.
- [22] 刘建, 刘建华, 吴博威, 等. 微波场中锰矿粉碳热还原反应研究 [J]. 湖南大学学报: 自科版, 2017(12):89-96.
- [23] 刘书桢, 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.

(下转至 126 页)

除重金属酸性废水回用对浮选的不利影响。

(3) 选矿厂回水：重金属酸性废水 =6: 1 闭路试验表明：试验精矿铜品位为 15.19%，铜回收率为 89.90%，可见，将重金属酸性废水回用选矿厂，通过调整药剂制度可消除重金属酸性废水对浮选的不利影响。

参考文献

[1] 赵闯. 含重金属酸性废水处理及回用工艺设计 [J]. 有色

金属加工, 2015(4).

[2] 刘月, 林海, 董颖博, 等. 锡选矿过程重金属污染源分析 [J]. 有色金属工程, 2014(1).

[3] 宋强, 谢贤, 杨子轩, 等. 国内外选矿废水处理及回收利用研究进展 [J]. 价值工程, 2017(2).

[4] 刘亚龙, 缪建成, 范寻, 等. 西藏唐加选矿厂尾矿脱水干堆和选矿废水回用研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2013(6).

[5] 吴兆清, 应莉莉, 彭文胜. 铅锌选矿厂废水回用研究 [J]. 湖南有色金属, 2003(3).

Experimental Study on Heavy Metal Acidic Wastewater Recycling the Concentrator

Wan Xuanzhi, LiuMingshi, Liu Zilong, Zhang Jingang, WangLihu, FuYong, PangJunwu, DawaZhuoma, NieJianping

(China gold group Xizang Huatailong mining Co.,Ltd.,Lhasa, Tibet, China)

Abstract: The situation of the heavy metal acidic wastewater and the concentrator’s returned water was introduced. The heavy metal acidic wastewater recycling to concentrator was studied detailedly. In the concentrator returned water : heavy metal acidic wastewater as6:1, the results of closed-circuit tests were following: copper grade of copper concentrate was 15.19% and the recovery of copper was 89.90%,what for heavy metal acidic wastewater recycling to concentrator provides the technical basis.

Keywords: Concentrator; Heavy metal acidic wastewater; Wastewater recycling

////////////////////////////////////
(上接 202 页)

Mechanism of Microwave Drying Pyrolusite

Huang Xiulan¹, Pu Jing¹, Kang Juanxue¹, Zhang Mingyuan¹, Duan Liping¹, Chen Guo^{1,2}

(1. Key Laboratory of Green-Chemistry Materials in University of Yunnan Province, Yunnan Minzu University, Joint Research Centre for International Cross-border Ethnic Regions Biomass Clean Utilization in Yunnan, Yunnan Minzu University, Kunming , Yunnan, China;2. Hunan Provincial Key Laboratory of Efficient and Clean Utilization of Manganese Resources, Central South University, Changsha, Hunan, China.)

Abstract: Microwave heating was adopted to conduct drying of pyrolusite. The effects of microwave power, material quality, moisture content of materials and grain size on drying efficiency were investigated. The results showed that the maximum dehydration rate of materials was reached at 180s in microwave, and the materials could be dehydrated to 3.83% in the period of 800s by microwave drying. When the raw material mass is constant, the dehydration rate of the material can be improved with the increase of microwave power. When the microwave power is constant, the material quality and moisture content are increased within a certain range. The faster the dehydration rate, the better the drying effect. The particle size of materials is not as small as possible. On the contrary, materials with larger particle size can help to concentrate microwave energy, and the internal pressure increases rapidly, accelerating the dehydration process.

Keywords: Pyrolusite; Microwave drying; Dehydration