



包头稀土精矿中温焙烧工艺参数优化

肖早早¹, 衣守志¹, 方中心^{1,2}

(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457; 2. 甘肃稀土集团有限责任公司, 白银 730922)

摘要: 采用间壁加热浓硫酸中温焙烧的方法分解包头稀土精矿. 通过正交实验并综合直观分析、方差分析和因素贡献率确定优化工艺参数, 研究了矿酸质量比、焙烧温度、焙烧时间对精矿分解率、稀土收率、HF 吸收率的影响. 结果表明: 焙烧温度是最主要因素. 对精矿分解率而言, 焙烧温度达到了高度显著水平; 对稀土收率而言, 焙烧温度达到了显著水平; 对 HF 吸收率而言, 焙烧温度有一定影响, 但是没有达到显著水平.

关键词: 间壁加热; 中温焙烧; 稀土精矿; 正交实验

中图分类号: TQ110.6; O212.6

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2010)06-0026-04

Baotou Rare Earth Ore Concentrate Roasting Technological Parameters' Optimized in Medium Baking Temperature

XIAO Zao-zao¹, YI Shou-zhi¹, FANG Zhong-xin^{1,2}

(1. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Gansu Rare Earth Group Co., Ltd., Baiyin 730922, China)

Abstract: Baotou rare earth concentrate was decomposed by using acid technological method of partition heating and medium temperature. The tests were planed based on orthogonal experiment, optimizing process parameters were determined according to visual and variance analysis and factor contribution ratio, and it was researched the influence of mineral acid scale, calcination temperature and calcination time on concentrate decomposition rate, rare earth yield and rate of absorbing HF. The results show that calcination temperature is main factors. Calcination temperature reached extremely significant level to rare earth concentrate; Calcination temperature reached significant level to rare earth yield; Speaking of rate of absorbing HF, calcination temperature have certain effect but has not achieved significant level.

Keywords: partition heating; medium temperature roasting; rare earth concentrate; orthogonal experiment

目前国内利用包头稀土精矿进行稀土生产的厂家普遍采用的是第三代硫酸高温强化焙烧工艺^[1-3], 该工艺对稀土品位要求不高、处理成本低、稀土分解率高且技术成熟; 但由于传统的焙烧工艺采用燃料在回转窑内直接加热, 温度高, 同时产生大量的含氟化氢、二氧化硫、三氧化硫、二氧化碳、水蒸气的混合气体, 尾气量大、浓度低, 后续回收处理难度大, 较难达到排放标准^[4-5]. 本研究从稀土焙烧废气回收的角度出发, 探讨间壁加热中温焙烧酸法分解工艺, 研究矿酸质量比、焙烧温度和焙烧时间等对稀土精矿酸法工艺的影响. 采用正交实验法^[6-7], 选用 3 因素 3 水平

的 L₉(3⁴) 正交表对实验方案进行严格的设计, 并对多指标的正交实验数据进行优化分析^[8].

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

包头稀土精矿, 包钢稀土高科技股份有限公司提供, 其中稀土氧化物 (REO) 的质量分数为 53.58%, Fe₂O₃ 的质量分数为 4.8%, PO₄³⁻ 的质量分数为 10.1%; 硫酸, 分析纯, 武汉永发化工厂.

WH8401-50 型多功能电动搅拌器, 天津市威华

收稿日期: 2010-07-09; 修回日期: 2010-09-03

基金项目: 科技部科技人员服务企业行动项目 (2009GJG10015)

作者简介: 肖早早 (1983—), 女, 河南平顶山人, 硕士研究生; 通信作者: 衣守志, 教授, yshzh@tust.edu.cn.

仪器设备有限公司;SZ-2型真空泵,上海意海耐腐泵制造有限公司;小型模拟回转窑设备,实验室自制。

1.2 实验方法

将包头稀土精矿和浓硫酸按一定比例搅拌均匀,放入自制的回转窑设备(如图1所示)中,在不同的温度下焙烧,焙烧矿取样测稀土精矿的分解率,剩余的焙烧矿按一定固液质量比和时间进行水浸,分析水浸液的REO、磷、铁含量以及残渣中REO含量,计算稀土收率;焙烧尾气的处理采用98%硫酸吸收尾气中的 SO_3 和水蒸气生成稀硫酸回用于稀土精矿的焙烧工序;用纯水吸收HF生成低浓度的氢氟酸,并通过吸收液中 F^- 的质量分数与稀土精矿中 F^- 的质量分数之比,计算焙烧尾气中HF的吸收率。

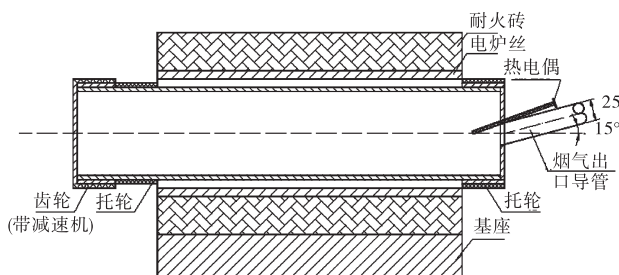


图1 设备结构图

Fig.1 Equipment structure chart

1.3 分析方法

REO的含量用EDTA容量法和定铈法进行分析; Fe_2O_3 的含量用邻菲罗啉比色法进行分析; PO_4^{3-} 的含量用磷钼兰比色法进行分析; F^- 的含量用氟离子选择电极法进行分析。

2 结果与分析

根据现有生产技术以及前期探索实验所得结果,在采用间壁加热中温焙烧酸法工艺时选取矿酸质量比、焙烧温度及焙烧时间为主要的影响因素;对于因素的水平采用单因素法进行了缩小水平边界的探索实验。矿酸质量比按照理论及经验取值(1:1.35)~(1:1.55),以0.05为间隔点,进行单因素实验。结果发现在矿酸质量比为1:1.50和1:1.55时,焙烧矿呈褐色湿块状,说明有大量硫酸未分解,硫酸加入过量,所以舍去这两个水平;焙烧温度取值为400~600℃,以50℃为间隔点,进行单因素实验,结果发现在焙烧温度为550℃和600℃时,精矿分解率偏低,说明焙烧矿出现烧结现象, Ce^{3+} 被氧化成 Ce^{4+} ,所以舍去这两个温度点;对于焙烧时间而言,因其取值范围较小,所以不再进行缩小水平边界的单因素实验。

在完成缩小水平边界的探索实验之后,对每个因素取3个水平设计正交实验,见表1。根据所确定的因素和水平,并且各个因素之间的交互作用很小,可忽略,所以选用 $L_9(3^4)$ 正交表,其实验结果见表2。

表1 因素水平表

Tab.1 Factors and their levels table

水平	(A) $m(\text{矿}):m(\text{硫酸})/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	(B) 焙烧温度/℃	(C) 焙烧时间/min
1	1:1.35	400	120
2	1:1.40	450	135
3	1:1.45	500	150

表2 正交实验结果

Tab.2 Results of orthogonal experiment

实验号	A	B	C	空白	精矿分解率/%	稀土收率/%	HF吸收率/%
1	1	1	1	1	86.52	79.00	95.00
2	1	2	2	2	91.00	85.00	94.20
3	1	3	3	3	95.10	89.00	97.10
4	2	1	2	3	83.62	76.00	93.10
5	2	2	3	1	90.30	84.60	88.10
6	2	3	1	2	95.81	89.70	95.20
7	3	1	3	2	85.00	84.00	83.00
8	3	2	1	3	93.15	90.91	92.25
9	3	3	2	1	97.40	92.50	97.20

2.1 直观分析

对正交实验数据的分析最基本的方法是直观分析^[9-10](极差分析),通过极差 R 的比较,可以得出3个因素对各个评价指标影响的主次顺序;通过水平均值的计算可以得出各因素的最优水平;正交表中的空白列可以用来计算实验误差,具体计算结果见表3。

表3 直观分析表

Tab.3 Direct analysis table

评价指标	因素	k_1	k_2	k_3	极差 R	最优水平
精矿分解率/%	A	90.87	89.91	91.85	1.94	3
	B	85.05	91.48	96.10	11.06	3
	C	91.83	90.67	90.13	1.69	1
	空白	91.41	90.60	90.62	0.80	
稀土收率/%	A	84.33	83.43	89.14	5.70	3
	B	79.67	86.84	90.40	10.73	3
	C	86.54	84.50	85.87	2.04	1
	空白	85.37	86.23	85.31	0.93	
HF吸收率/%	A	95.43	92.13	90.82	4.62	1
	B	90.37	91.52	96.50	6.13	3
	C	94.15	94.83	89.40	5.43	2
	空白	93.43	90.80	94.15	3.35	

由表3可知:3个因素对精矿分解率和稀土收率的影响主次顺序为焙烧温度(B)>矿酸质量比(A)>焙烧时间(C),最优组合为 $A_3B_3C_1$;对HF吸收率的

影响主次顺序为焙烧温度(B) > 焙烧时间(C) > 矿酸质量比(A), 最优组合为 $A_1B_3C_2$. 而且, 对于几乎所有评价指标, 只要因素的极差远大于相应误差(空白)列的极差, 则其最优水平都为第3水平.

2.2 方差分析

方差分析^[11-13]是对因素的效应进行显著性检验, 因为直观分析虽然能对因素的效应进行大小排序, 能找出各实验因素对评价指标影响的主次顺序, 但影响是否显著仍不得而知. 事实上, 在生产中只需严格控制对评价指标有显著影响的因素, 而对影响不够显著的因素则可以不加考虑. F 值是方差分析的一个指标, F 值的大小反映各因素对实验结果影响程度的大小. F 值愈大, 则该因素愈显著, 对实验结果影响愈大. 通常 $F > F_{0.01}$ 就称该因素高度显著, 即为非常重要影响因素, 记作**; $F_{0.01} > F > F_{0.05}$ 称为显著, 即为重要影响因素, 记作*; $F_{0.05} > F > F_{0.10}$ 说明该因素有一定影响; $F < F_{0.10}$ 则认为该因素无影响.

在方差分析的基础上, 计算各因素对实验指标变异的贡献率^[14]. 贡献率的大小可对因素的重要程度进行量化, 某一因素的平方和对总平方和的贡献率愈大, 则表示该项因素对该评价指标的影响能力愈强.

实验的方差分析结果见表4. 由表4可知, 焙烧温度可视为精矿分解率的非常重要影响因素, 即称该因素为高度显著, 贡献率达到96%, 矿酸质量比和焙烧时间基本上没有影响, 贡献率依次为2%和1.6%; 矿酸质量比、焙烧温度对稀土收率均可视为重要影响因素, 其中焙烧温度为显著因素, 贡献率为73%, 矿酸质量比不是显著因素, 但对稀土收率有一定影响, 贡献率为22%, 焙烧时间基本上没有影响; 焙烧时间对HF吸收率有一定影响, 但不是显著因素, 贡献率为62%, 矿酸质量比和焙烧温度基本上没有影响, 贡献率依次为10%和21%. 同时看出, 对于所有评价指标的重要影响因素的最优水平都为第3水平, 且与相应指标呈现正相关关系.

表4 方差分析表

Tab.4 Variance analysis table

评价指标	方差来源	偏差平方和	自由度	均方	F 值	显著性	贡献率
精矿分解率/%	A	0.000 4	2	0.000 2	4		0.02
	B	0.018 3	2	0.009 15	183	**	0.96
	C	0.000 3	2	0.000 15	3		0.016
	误差	0.000 1	2	0.000 05			0.004
	总和	0.019 1	8				
稀土收率/%	A	0.005 4	2	0.002 7	13.5		0.22
	B	0.018 2	2	0.009 1	45.5	*	0.73
	C	0.000 9	2	0.000 45	2.25		0.04
	误差	0.000 4	2	0.000 2			0.01
	总和	0.024 9	8				
HF 吸收率/%	A	0.003 2	2	0.001 6	1.9		0.1
	B	0.006 7	2	0.003 35	3.9		0.21
	C	0.019 6	2	0.009 8	11.53		0.62
	误差	0.001 7	2	0.000 85			0.07
	总和	0.031 2	8				

注: 表中 $F_{0.01}(2,2) = 99$, $F_{0.05}(2,2) = 19$, $F_{0.10}(2,2) = 9$.

2.3 多指标最优水平组合的确定

由于该研究是一个典型的多指标正交实验, 需采用综合平衡法^[15]确定最优因素水平组合, 即在直观分析、方差分析与显著性检验的基础上确定最优水平的组合.

由表3可知, 不同评价指标下各因素的最优水平存在一定的差异, 但表4的方差分析、因素贡献率和显著性检验则表明在确定最优水平时应优先考虑精矿分解率, 然后考虑稀土收率, 再考虑HF吸收率. 据此最优水平组合应为 $A_3B_3C_1$, 即矿酸质量比 1 :

1.45, 焙烧温度 500 °C, 焙烧时间 120 min.

2.4 验证实验

采用优化得到的参数进行多次稀土精矿的焙烧以验证实验, 对精矿分解率、稀土收率、HF吸收率进行测量, 得到各测量结果平均值都依次在96%、92%、95%左右, 优化结果令人满意.

3 结 论

采用正交实验法对影响精矿焙烧的主要因素进

行研究,从中获得各因素对各个实验指标影响的主次顺序和最优工艺方案.在各种影响因素中,焙烧温度的影响最大.焙烧温度对精矿分解率的影响达到高度显著水平,矿酸质量比、焙烧时间的影响较小;焙烧温度对稀土收率的影响达到显著水平.各重要影响因素与相应指标呈现正相关关系,但不能认为非重要影响因素也呈正相关关系.对于精矿分解率,焙烧温度的第3水平与第1水平达到高度显著差异;对于稀土收率,焙烧温度的第3水平与第1水平达到显著差异;其他同一因素不同水平均值间的差异都不显著.综合方差分析、因素贡献率和显著性检验,此工艺的最优水平组合为:矿酸质量比 1 : 1.45,焙烧温度 500 °C,焙烧时间 120 min.

参考文献:

- [1] Alex P,Hubli R C,Suri A K. Processing of rare earth concentrates[J]. *Rare Metals*,2005,24(3):210-215.
- [2] Huang Xiaowei,Long Zhiqi,Li Hongwei,et al. Development of rare earth hydrometallurgy technology in China [J]. *Journal of Rare Earths*,2005,23(1):1-4.
- [3] 陈立东. 三代酸法稀土分离工艺改进和发展过程[J]. *包钢科技*,2003,29(2):80-82.
- [4] 林河成. 稀土生产中的废气处理[J]. *上海有色金属*,2008,29(2):84-87.
- [5] 吴锦绣,李梅,胡艳宏,等. 稀土冶金中“三废”治理方案的探讨[J]. *稀土*,2008,29(6):106-107.
- [6] 苏宏华,姚正军. 多指标正交试验的模糊分析方法[J]. *南京航空航天大学学报*,2004,36(1):29-33.
- [7] 潘丽军,陈锦权,刘建学,等. 实验设计与数据处理[M]. 南京:东南大学出版社,2008:100-108.
- [8] 胡建军,周冀衡,柴家荣,等. 多指标正交试验数据的优化分析及应用[J]. *中国烟草学报*,2008,14(2):9-14.
- [9] Nair R S. A model specification for stability design by direct analysis [J]. *Engineering Journal*,2009,46(1):29-37.
- [10] 李谦,林勤,蒋利军,等. 氢化燃烧法合成 La_{1.5}Ni_{0.5}Mg₁₇的工艺优化[J]. *中国稀土学报*,2003,21(6):652-656.
- [11] 温俊杰,郭树东. 正交试验设计与方差分析在冶金试验中的应用[J]. *甘肃有色金属*,2001,16(4):38-45.
- [12] Neville J,Jensen D. Bias/variance analysis for relational domains[J]. *Lecture Notes in Computer Science*,2008,4894(17):27-28.
- [13] Liu Liping. A new foundation for the mean-variance analysis [J]. *European Journal of Operational Research*,2004,158(1):229-242.
- [14] 菲诗松,周纪芎,陈颖,等. 实验设计[M]. 北京:中国统计出版社,2004:135-136.
- [15] 陈魁. 实验设计与分析[M]. 北京:清华大学出版社,2005:78-81.
- [16] Bergey D,John G H. Bergey's Manual of Determinative Bacteriology[M]. Philadelphia:Lippincott Williams & Wilkins,1994:175.
- [17] Gürtler V,Stanisich V A. New approaches to typing and identification of bacteria using the 16S-23S rDNA spacer region[J]. *Microbiology*,1996,142:3-16.
- [18] 张朝华. Biolog 细菌自动鉴定系统的应用[J]. *中国进出境动植物检*,1994(3):30-32.
- [19] Gradisar H,Kern S,Freidrich J. Keratinase of *doratomyces microsporus*[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*,2000,53(2):196-200.
- [20] Mitsuiki S, Ichikawa M, Oka T, et al. Molecular characterization of a keratinolytic enzyme from an alkaliphilic *Nocardia* sp. TOA-1[J]. *Enzyme and Microbial Technology*,2004,34(5):482-489.
- [21] Zerdani I,Faid M,Malki A. Feather wastes digestion by new isolated strains *Bacillus* sp. in Morocco [J]. *African Journal of Biotechnology*,2004,3(1):67-70.

(上接第17页)