



机械活化对闪锌矿物化性质及焙烧动力学的影响

田 磊, 张延安, 吕国志, 刘 燕, 周 双, 张伟光, 张国权

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要: 研究机械活化对闪锌矿的物化性质以及焙烧宏观动力学的影响, 采用 X 射线衍射仪、扫描电镜、激光粒度分析仪、比表面积测试仪、热重分析, 分析活化前后闪锌矿的晶体结构、表观形貌、粒度和比表面积的变化规律。使用 MDTA 分析法研究未活化与机械活化闪锌矿在空气气氛下的氧化焙烧宏观动力学。结果表明: 机械活化使闪锌矿的物化性质发生明显改变。在焙烧过程中, 经过机械活化的闪锌矿氧化速率远大于未活化闪锌矿的。机械活化可显著提高闪锌矿的反应活性。经机械活化 30、120 min 后, 闪锌矿在焙烧过程中的表观活化能由未活化时的 239.78 kJ/mol 分别降至 171.25 和 57.17 kJ/mol。并计算出其相应的非等温氧化动力学方程。

关键词: 闪锌矿; 焙烧宏观动力学; 机械活化; 表观活化能; 非等温动力学方程

中图分类号: TF813

文献标志码: A

Effect of mechanical activation on physical and chemical properties and roasting kinetics of sphalerite

TIAN Lei, ZHANG Ting-an, LÜ Guo-zhi, LIU Yan, ZHOU Shuang, ZHANG Wei-guang, ZHANG Guo-quan

(Key Laboratory for Ecological Utilization of Multimetallic Mineral, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The sphalerite was mechanically activated by a high performance ball, and the physical and chemical properties and roasting kinetics were studied. The effects of the variation in crystalline structure, morphology, particle size and specific surface area of the non-activated and mechanically activated sphalerite concentrates were characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, thermal analysis, particle size analyzer and volumetric adsorption analyzer, respectively. The roasting macrokinetics of unactivated and mechanically activated were investigated using differential thermal analysis (DTA) in oxygen. The results show that the physicochemical properties of sphalerite are changed obviously by mechanically activation. In the roasting process, the oxidation rate of sphalerite activated sphalerite is much faster than that of non-activated sphalerite. Reaction activity of sphalerite is significantly improved by mechanical activation. When sphalerite is mechanically activated for 30 min and 120 min, the apparent activation energy decreases from 239.78 kJ/mol of non-activated sphalerite to 171.25 and 57.17 kJ/mol, respectively. The corresponding non-isothermal oxidation kinetics equations were calculated.

Key words: sphalerite; roasting macro kinetics; mechanical activation; physicochemical property; apparent activation energy; non-isothermal kinetics equation

作为一种重要的有色金属, 锌具有良好的物理化学性能, 并广泛地应用于合金、镀层、电池等行业^[1]。

世界上有 90%以上的锌是由硫化锌精矿冶炼得来的, 在目前传统炼锌过程中, 无论是用火法还是用湿法处

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2012AA062303); 国家自然科学基金资助项目(U1402271); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20120042110011)

收稿日期: 2015-04-19; **修订日期:** 2015-10-15

通信作者: 张延安, 教授, 博士; 电话: 024-83681563; E-mail: zta2000@163.net

理闪锌矿时, 第一阶段都要有焙烧工序^[2], 而闪锌矿是立方晶系, 其晶体结构与金刚石类似, 结构稳定, 故需要较高的焙烧温度和条件, 而且其中有害的元素砷和锑不易挥发脱除, 从而影响了后续的硫酸浸出或高温还原工序。为了解决以上问题, 人们通常选用降低硫化锌物理化学稳定性的预处理强化办法来增加闪锌矿的活度。其中机械活化就是典型的预处理强化方法^[3]。

机械活化预处理矿石目前已有许多研究^[4-6], 伍凌等^[7]研究了机械活化对钛铁矿的结构、形貌、粒度及盐酸常压浸出效果的影响, 他们发现机械活化可以细化钛铁矿的粒径, 增加颗粒表面的粗糙度, 从而增大其比表面积; 机械活化可以破坏钛铁矿晶粒的完整性, 并产生大量晶格缺陷, 使晶格膨胀, 且经过盐酸浸出后煅烧获得的富钛渣品位高于 90% 的人造金红石。GUZMÁN 等^[8]研究了机械活化对重晶石的碳热还原反应的作用, 发现经过机械活化后, 反应物之间的反应接触面积增加, 储能增加, 从而促进了重晶石还原动力学。结果发现, 机械活化后, 重晶石反应的活化能从 519 kJ/mol 降低到 276 kJ/mol; MOHSEN 等^[9]研究了机械活化对 CuPbZn 复合硫化精矿酸浸提金的影响, 发现经过机械活化后, 样品的非晶化程度可达到 78%, 比表面积从 1.3 m²/g 增大到 4.6 m²/g, 最终未活化样品中金的回收率为 17.4%, 机械活化后金的回收率提高至 73.26%; 张燕娟等^[10]采用搅拌球磨对高纯度钢铁酸锌进行机械活化, 研究不同活化试样在硫酸溶液中的浸出特性和溶解动力学, 他们发现机械活化使钢铁酸锌的物化性质发生明显改变, 并由此提高了钢铁酸锌的反应活性。活化后钢铁酸锌与硫酸反应的表现活化能和表现反应级数都大幅度降低, 未活化钢铁酸锌的酸溶过程受化学反应控制, 活化后则为混合控制。

对于机械活化强化处理硫化矿的研究也有文献报道, YANG 等^[11]通过机械活化实验来揭示硫化矿发生自燃的本质原因, 结果发现硫化矿石经历机械活化作用后, 比表面积增大, 出现团聚效应, 产生晶格畸变与晶格缺陷, 初始放热点及最大反应速率所对应的温度值均有所下降, 从而使硫化矿的化学反应活性得到相应提高, 在一定的环境条件下更加容易产生氧化自热, 最终引发自燃火灾; 肖忠良等^[12]发现闪锌矿随着活化时间的延长, 能量释放依次增加, 能量释放后颗粒变粗, 细粒子明显减少, 表面积减小, 初步认为该能量释放是由于温度升高导致细粒子团聚、表面积减少而引起的; 胡慧萍等^[13]用 Friedman 法研究了未活化

黄铁矿和机械活化不同时间的黄铁矿的热分解动力学, 他们发现黄铁矿的热分解活化能降低与活化后黄铁矿的晶格畸变率增大及晶块尺寸降低有关。

上述机械活化处理矿物的研究仅仅针对一般性的表征特点, 而针对闪锌矿活化处理后的高温氧化反应本质及动力学规律的研究较少且缺乏相应的基础数据, 所以为进一步揭示机械活化对闪锌矿物化性质及焙烧动力学的影响, 本文作者采用差热分析法(MDTA)^[13]进行未活化与机械活化硫化矿氧化宏观动力学行为差异的研究, 并对其氧化非等温动力学方程进行了计算分析。

1 实验

1.1 样品制备

本研究中所使用的闪锌矿产自于云南昆明某矿山, 粒度为 58~90 μm, 表 1 所列为在本研究中所用的闪锌矿的主要化学组成。

表 1 未活化闪锌矿的化学成分

Table 1 Chemical composition of natural sphalerite (mass fraction, %)

Zn	S	Fe	Pb	As	Cd	Sb
60.51	32.48	4.05	1.82	0.59	0.31	0.08

闪锌矿的机械活化实验是在 PULVERISETTE 5 型的行星式球磨机进行的。在每个球磨实验中, 闪锌矿(约 50 g)加入到一个球磨罐中, 里面含有直径为 6 mm 和 10 mm 不锈钢研磨球, 罐中的矿球质量比为 1:8, 然后将闪锌矿在干燥的气氛中进行球磨, 所有批次实验球磨的转速为 300 r/min。闪锌矿在行星式磨机内活化时间分别为 30、120 min。

1.2 样品性能表征方法

采用 Bruker D8 Advance 型(Bruker, 德国)衍射仪进行闪锌矿的 X 射线衍射分析, 采用铜靶以 20 min 的扫描速率, 0.02°的步长和 10°~90°范围进行扫描。通过 SU-8000 扫描电子显微镜(HITACHI 公司生产, 日本)进行形貌分析。使用 Mastersizer3000 激光衍射粒度分析仪(Malvern 公司生产, 英国)进行粒度分布的测定, 通过 ASAP2000 表面积分析仪(Micromeritics 公司生产, 美国)使用多点 BET 法测得比表面积。使用 Q600 TG/DTA 测定仪(TA 公司生产, 美国)进行差热分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 SEM 分析

未活化的闪锌矿和活化后闪锌矿的 XRD 谱见图 1。从图 1 可以看出, 未活化的闪锌矿的 XRD 的峰主要为硫化锌(JCPDS65-5476)。从活化后的闪锌矿的 XRD 看出, 所有的峰也表明硫化锌(JCPDS65-5476), 并没有观察到新的结晶相。机械活化使得衍射线的强度的减小, 衍射峰变宽, 尤其是活化 120 min 后, 有的硫化锌衍射峰消失, 机械活化通过球的冲击和碰撞造成了结晶相减少, 微晶尺寸变化和晶格畸变。

图 2 所示为未活化和活化不同时间后的闪锌矿的 SEM 像, 图 2(a)所示为未球磨的闪锌矿, 闪锌矿的聚集体最初包括尺寸范围为 20~50 μm 的颗粒。图 2(b)所示为活化 30 min 后的闪锌矿。机械活化 30 min 后,

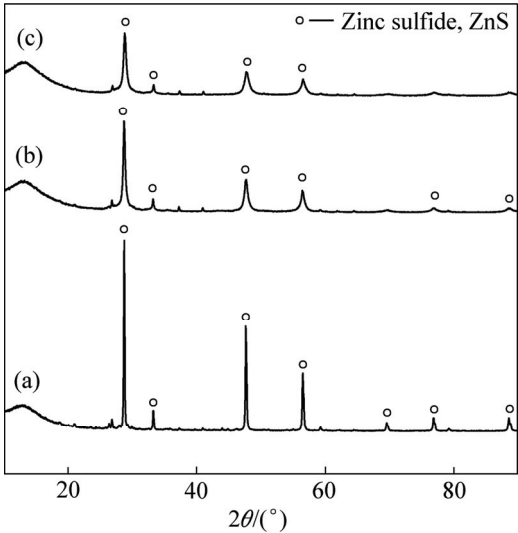


图 1 未活化和活化不同时间后闪锌矿的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of unmilled and activated sphalerite for different time: (a) Unmilled; (b) 30 min; (c) 120 min

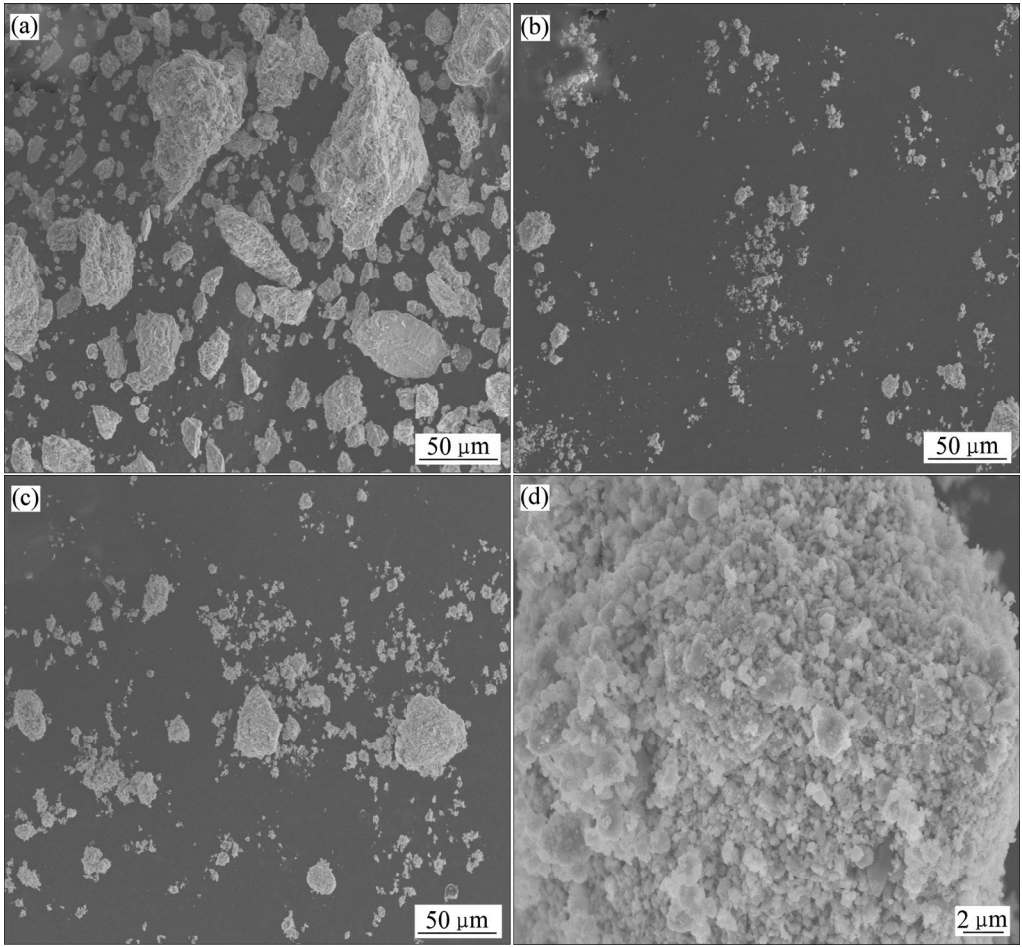


图 2 未活化和活化不同时间后闪锌矿的 SEM 像
Fig. 2 SEM images of unmilled and activated sphalerite for different time: (a) Unmilled; (b) 30 min; (c) 120 min; (d) 120 min (High magnification)

闪锌矿大的颗粒被破碎成尺寸为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右的小颗粒, 闪锌矿颗粒被分离且变的松散。图 2(c)所示为活化 120 min 后的闪锌矿。机械活化 120 min 后, 闪锌矿颗粒形貌呈现部分无规则形状, 且变化明显。同时由于无定形化的增加, 在形貌上看起来类似于由很多颗粒组成的团聚体。

为了充分考察活化 120 min 后闪锌矿的形貌及团聚状态, 将活化 120 min 后闪锌矿的团聚物进一步放大, 由图 2(d)可以看出, 由于具有锌、硫交互堆积层状排列的 ZnS 在机械活化 120 min 后, 层与层之间发生滑动, 导致层之间的相互作用力被破坏, 变成小的无规则颗粒, 且颗粒的团聚的现象十分明显。

综合上述, 闪锌矿经过机械活化后, 大颗粒的闪锌矿被破碎成小颗粒, 随着机械活化时间增加, 颗粒团聚现象越明显, 且具有一定程度的无定形化。

2.2 粒度与比表面积分析

图 3 所示为未活化和活化不同时间后闪锌矿的粒度分布。图 4 所示为原矿和活化矿的粒度及比表面积变化。从图 3 和 4 中可以看出, 机械活化显著地降低了闪锌矿的粒度和增大了闪锌矿的比表面积, 原矿的粒度主要分布在 $0.5\sim 100\text{ }\mu\text{m}$, d_{50} (中位粒径)为 $13.644\text{ }\mu\text{m}$, 比表面积为 $2.19\text{ m}^2/\text{g}$, 经过 30 min 球磨活化后闪锌矿的粒度主要分布在 $0.3\sim 60\text{ }\mu\text{m}$, d_{50} 为 $2.843\text{ }\mu\text{m}$, 比表面积为 $5.21\text{ m}^2/\text{g}$, 经过 120 min 球磨活化后闪锌矿的粒度主要分布在 $0.1\sim 30\text{ }\mu\text{m}$, d_{50} 为 $0.238\text{ }\mu\text{m}$, 比表面积为 $21.1\text{ m}^2/\text{g}$, 为原矿比表面积的 10 倍, 该结果与上述闪锌矿的粒度变化基本上一致。

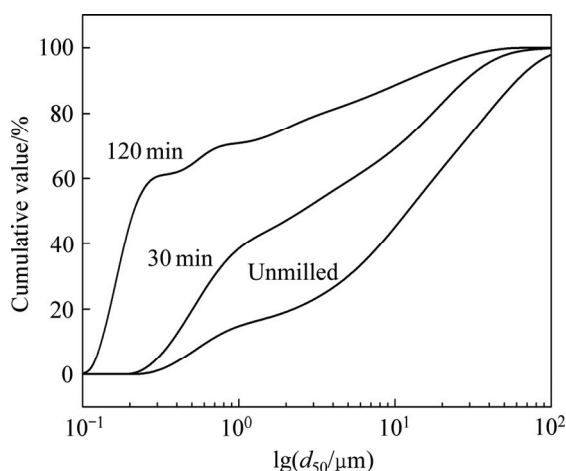


图 3 未活化和活化不同时间后闪锌矿的粒度分布

Fig. 3 Particle size distribution with different time of activation

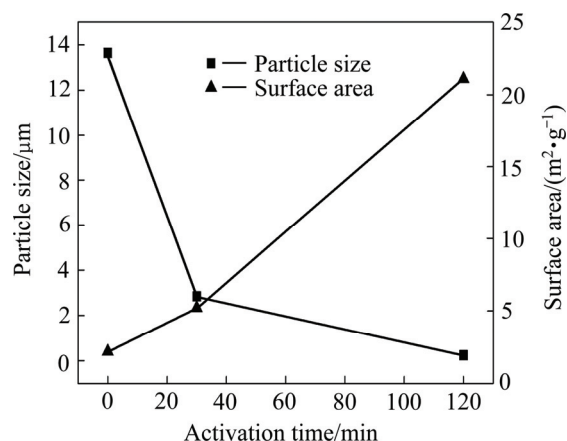


图 4 未活化和活化不同时间后闪锌矿的粒度和比表面积变化

Fig. 4 Variation of mean particle size and surface area with time of activation

2.3 热重分析

图 5 所示为在大气中的未活化和活化不同时间的闪锌矿的热重分析的结果。从图 5(a)中可以看出, 在 $853\sim 923\text{ K}$ 之间, 曲线 3 的斜率远远大于曲线 1 的, 说明活化 120 min 的闪锌矿的质量损失速率远远超过未球磨闪锌矿的, 闪锌矿的氧化动力学经过机械活化后明显增强, 活化时间的延长导致闪锌矿的氧化率的增加。在 973 K 左右, 活化 120 min 的闪锌矿中的 S^{2-} 就基本上氧化成 S^{4+} , 但是未活化的闪锌矿中 S^{2-} 被氧化不到 40%。这是因为闪锌矿的氧化反应是气固两相反应, 反应速率与闪锌矿的反应活性和比表面积有关, 而机械活化一方面使闪锌矿晶格畸变和表面活性增大, 提高了闪锌矿的分子平均能量, 从而使闪锌矿氧化所需的活化能降低; 另一方面, 机械活化后闪锌矿的比表面积增大了 10 倍左右。

从图 5(b)中可以看出, 未经过球磨的闪锌矿没有出现明显的吸热峰, 经过球磨 120 min 后的闪锌矿, 在 663 K 和 893 K 时逐渐出现了两个很明显的吸热峰, 这说明经过机械活化后, 闪锌矿表面的氧化反应加强, 表面活性增大。

为了进一步分析球磨后闪锌矿的氧化动力学变化, 将未球磨和球磨后的闪锌矿分别称取 2.0 g , 在 663 和 893 K 温度条件下保温 30 min , 然后进行 XRD 和实际质量损失率 β :

$$\beta = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (1)$$

式中: m_0 为闪锌矿初始的质量; m_t 为焙烧 t 时刻闪锌矿的质量。

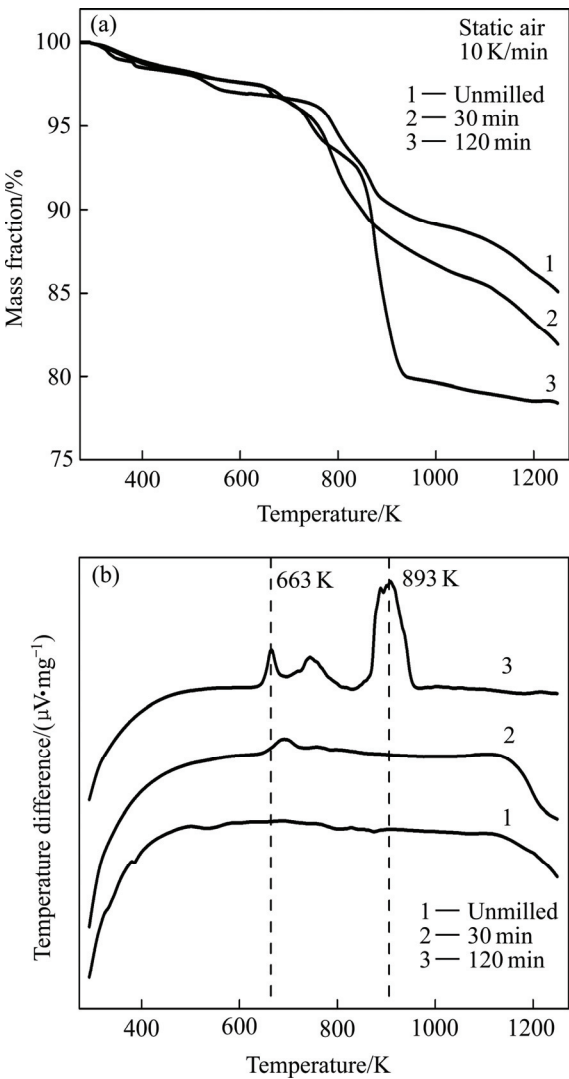


图 5 未活化和活化不同时间后闪锌矿的热重曲线
Fig. 5 Thermogravimetric plots for unground and activated sphalerite for different time: (a) TG curves; (b) DSC curves

保温 663 K 的未球磨和球磨后的闪锌矿的 XRD 谱见图 6。实际质量损失与机械活化时间的关系见表 2。从 XRD 谱可以看出, 所有的峰都显示为硫化锌 (JCPDS65-5476), 并没有观察到新的结晶相。而表 2 中的质量损失率 $\beta_{663\text{ K}}$ 基本上都一致, 由此可以得出在 663 K 条件下, 未球磨和球磨后的闪锌矿的结构水被脱离。

保温 893 K 的未球磨和球磨后的闪锌矿的 XRD 谱见图 7。从 XRD 谱可以看出, 既有硫化锌 (JCPDS65-5476) 的特征峰出现, 还有新的结晶相氧化锌 (JCPDS75-0576) 出现, 说明在 893 K 时, 闪锌矿开始发生了氧化反应。而表 2 中的质量损失率 $\beta_{893\text{ K}}$ 随着球磨时间的延长则不断增大, 这表明在 893 K 条件下, 经活化的样品迅速在大气中氧化, 而在非活性部分中

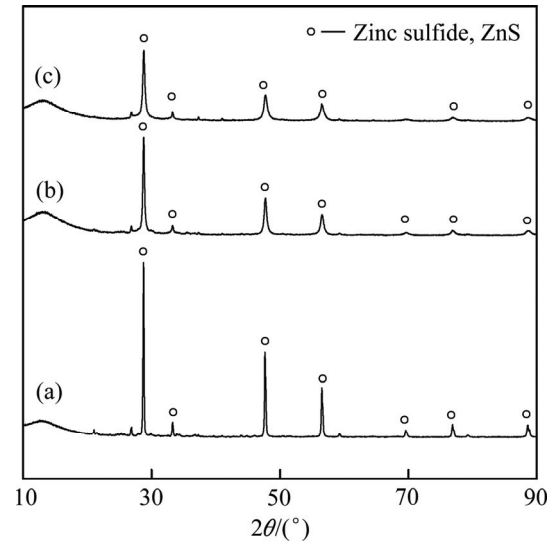


图 6 在 663 K 条件下未活化和活化 30 min、120 min 后闪锌矿的 XRD 谱
Fig. 6 XRD patterns of unground and activated sphalerites for different time under 663 K: (a) Unground; (b) 30 min; (c) 120 min

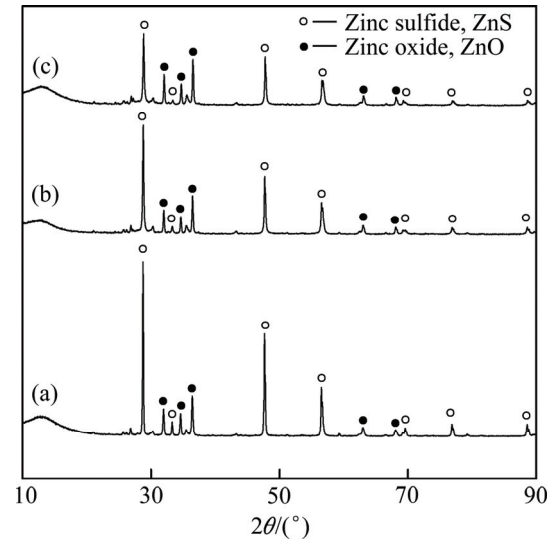


图 7 在 893 K 条件下未活化和活化 30 min、120 min 后闪锌矿的 XRD 谱
Fig. 7 XRD patterns of unground and activated sphalerites for different time under 893 K: (a) Unground; (b) 30 min; (c) 120 min

表 2 实际质量损失与活化时间的关系
Table 2 Relationship between quality loss and activation time

t/min	$\beta_{663\text{ K}}/\%$	$\beta_{893\text{ K}}/\%$
0	2.66	9.62
30	2.58	12.78
120	2.63	16.55

S^{2-} 则很难被氧化。

2.4 闪锌矿的非等温动力学分析

根据非等温动力学理论, 线性升温条件下的气、固相反应动力学方程为^[15]

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp[-E/(RT)] f(\alpha) \quad (2)$$

式中: α 为温度 T 时的反应转化率; $f(\alpha)$ 为反应的动力学机制函数; A 为表观频率因子, s^{-1} ; E 为表观活化能, kJ/mol ; T 为反应温度, K ; β 为线性升温速率, K/s 。

反应转化率 α 可根据下式求得:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m} \quad (3)$$

式中: m_0 为闪锌矿初始的质量; m_t 为焙烧 t 时刻闪锌矿的质量; m 为闪锌矿焙烧结束后的质量。

非等温动力学的数据处理方法通常采用微商法和积分法, 微商法有 Freeman-Carroll 法、Achar, Brindley 和 Sharp 法、Vachuska 和 Voboril 法等, 积分法有 Doyle 和 Zsako 法、Coats 和 Redfern 法、MacCallum 和 Tammer 法等^[16-18]。

本研究中采用 Doyle 近似计算^[19], 式(2)可表示为

$$\ln F(\alpha) = \ln \frac{AE}{R\beta} - 5.3305 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (4)$$

式中: $F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha$ 。

在 790~1200 K 温度范围内, 未活化和活化 30、120 min 的闪锌矿的氧化质量损失率随时间的变化关系如图 8~10 所示。根据实验结果, 可以推出在氧化

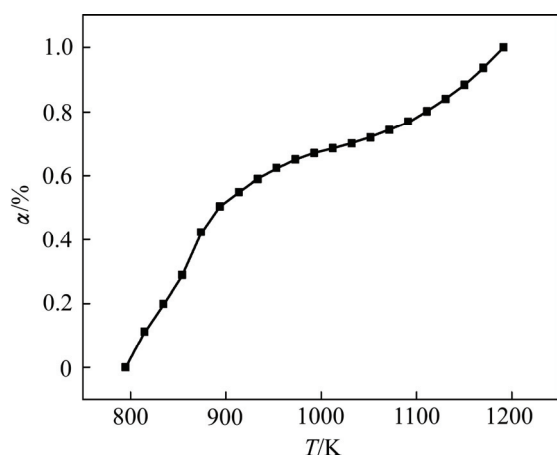


图 8 未活化的闪锌矿的质量损失过程 α - T 图

Fig. 8 Plots of α - T of unmilled sphalerite during mass loss process

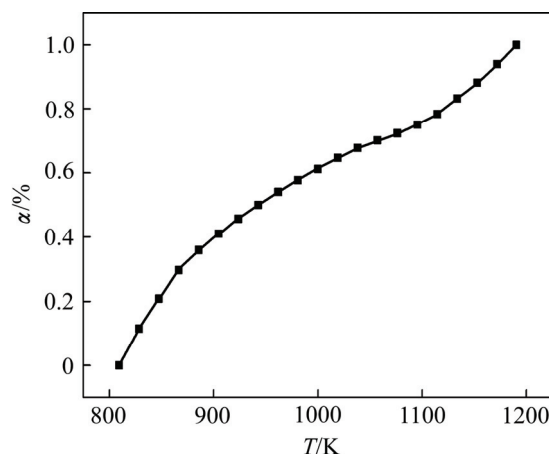


图 9 活化 30 min 闪锌矿的质量损失过程 α - T 图

Fig. 9 Plots of α - T of activated sphalerite for 30 min during mass loss process

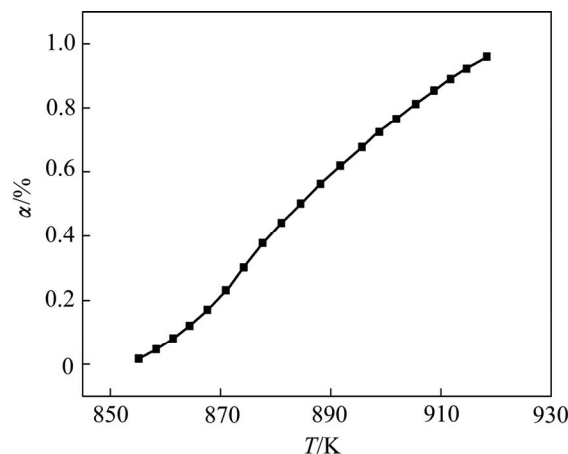


图 10 活化 120 min 闪锌矿的质量损失过程 α - T 图

Fig. 10 Plots of α - T of activated sphalerite for 120 min during mass loss process

锌的形成过程中, 分解的气体产物 SO_2 向外扩散, 由于生成产物的摩尔体积小于反应物的摩尔体积, 因而产物层相对于反应核是多孔的。故可以推测反应速率的限制步骤为界面化学反应。

当化学界面反应成为反应过程的控制性环节时,

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^2 \text{ 或 } F(\alpha) = \frac{1}{1-\alpha} - 1 \quad [20], \text{ 故:}$$

$$\ln F(\alpha) = \ln \left(\frac{1}{1-\alpha} - 1 \right) = \ln \frac{AE}{R\beta} - 5.3305 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (5)$$

将质量损失率数据代入式(5)中, 将 $\ln F(\alpha)$ 对 $1/T$ 作图, 线性拟合取斜率为 $(\frac{-1.052E}{R})$, 截距为

$$\left(\frac{\ln AE}{R\beta} - 5.3305 \right), \text{ 得到图 11~13。}$$

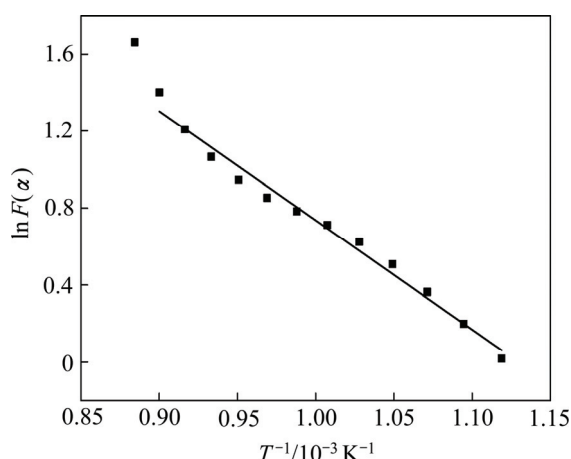
图 11 未活化的闪锌矿的 $\ln F(\alpha)$ 与 T^{-1} 拟合关系图

Fig. 11 Relationship between $\ln F(\alpha)$ and T^{-1} of unmilled sphalerite

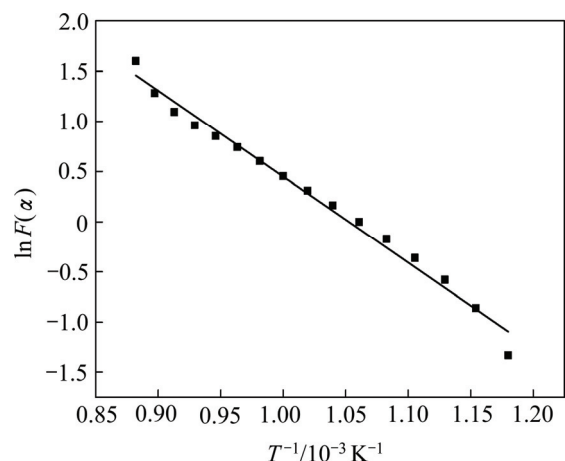
图 12 活化 30 min 闪锌矿的 $\ln F(\alpha)$ 与 T^{-1} 拟合关系图

Fig. 12 Relationship between $\ln F(\alpha)$ and T^{-1} of activated sphalerite for 30 min

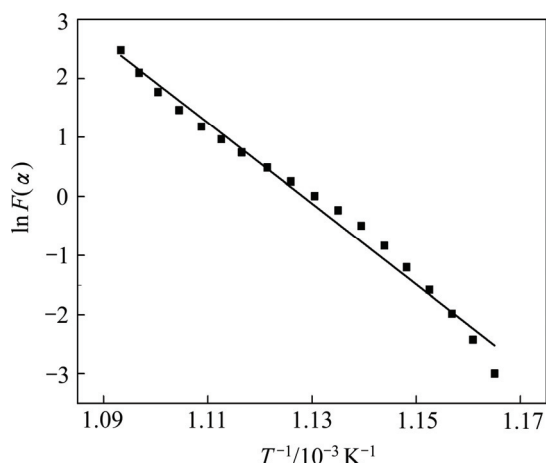
图 13 活化 120 min 闪锌矿的 $\ln F(\alpha)$ 与 T^{-1} 拟合关系图

Fig. 13 Relationship between $\ln F(\alpha)$ and T^{-1} of activated sphalerite for 120 min

根据图 11~13 算得未活化和活化 30、60 min 的闪锌矿焙烧质量损失过程中的活化能分别为 $E_{0\min}=239.78$ kJ/mol, $E_{30\min}=171.25$ kJ/mol, $E_{120\min}=57.17$ kJ/mol, 表观频率因子分别为 $A_{0\min}=1.504 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $A_{30\min}=1.074 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $A_{120\min}=3.586 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, 非等温动力学方程分别为

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{0\min} = 9.024 \times 10^{10} \exp\left[\frac{-239780}{RT}(1-\alpha)^2\right] \quad (6)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{30\min} = 6.444 \times 10^{10} \exp\left[\frac{-171250}{RT}(1-\alpha)^2\right] \quad (7)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{120\min} = 2.152 \times 10^{10} \exp\left[\frac{-57170}{RT}(1-\alpha)^2\right] \quad (8)$$

3 结论

1) 闪锌矿经过机械活化后,大颗粒的闪锌矿被破碎成小颗粒,随着机械活化时间延长,颗粒团聚现象越明显,且具有一定程度的无定形化。机械活化显著地降低了闪锌矿的粒度并增大了闪锌矿的比表面积。

2) 闪锌矿的氧化动力学经过机械活化后明显增强,活化时间的延长导致闪锌矿的氧化率增大。尤其是在 973 K 左右,活化 120 min 的闪锌矿中的 S^{2-} 就基本上氧化成 S^{4+} ,但是未活化的闪锌矿中 S^{2-} 被氧化量不到 40%。

3) 经机械活化 30 min 和 120 min 后,闪锌矿在焙烧过程中的表观活化能由未活化时的 239.78 kJ/mol 分别降至 171.25 kJ/mol 和 57.17 kJ/mol,且可得到相应的非等温动力学方程。

REFERENCES

- [1] 王吉坤, 周廷熙. 硫化锌精矿加压酸浸技术及产业化[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 2-3.
WANG Ji-kun, ZHOU Ting-xi. Zinc sulfide concentrate pressure acid leaching technology and industrialization[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 2-3.
- [2] 邱竹贤. 冶金学(有色金属冶金)[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 2001: 216-218.
QIU Zhu-xian. Metallurgy (Non-ferrous metallurgy)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 2001: 216-218.
- [3] HU Hui-ping, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min, WANG Guang-feng. Effect of grinding atmosphere on the leaching of mechanically activated pyrite and sphalerite[J]. Hydrometallurgy, 2004, 72(1/2): 79-86.

- [4] LI Xuan-hai, ZHANG Yan-juan, PAN Liu-ping, WEI Yan-song. Effect of mechanical activation on dissolution kinetics of neutral leach residue of zinc calcine in sulphuric acid[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1512–1519.
- [5] LJUBIŠA A, ANJA T, ZAGORKA A P, LJUBICA P, MILAN P. Comparative kinetic study of mechanical activation process of mica and talc for industrial application[J]. Composites Part B, 2014, 59: 181–190.
- [6] YANG Fu-qiang, WU Chao. Mechanism of mechanical activation for spontaneous combustion of sulfide minerals[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(1): 276–282.
- [7] 伍 凌, 陈嘉彬, 钟胜奎, 张晓萍, 刘洁群. 机械活化-盐酸常压浸出钛铁矿的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(1): 211–219.
- WU Ling, CHEN Jia-bin, ZHONG Sheng-kui, ZHANG Xiao-ping, LIU Jie-qun. Effect of mechanical activation on hydrochloric acid leaching ilmenite at atmospheric pressure[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(1): 211–219.
- [8] GUZMÁN D, FERNÁNDEZ J, ORDOÑEZ S, AGUILAR C, ROJAS P A, SERAFINI D. Effect of mechanical activation on the barite carbothermic reduction[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 102/103: 124–129.
- [9] MOHSEN H, JANA F, EMAD A, BEHROUZ K S. Effect of mechanical activation on thiosulfate leaching of gold from complex sulfide concentrate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(12): 2744–2751.
- [10] 张燕娟, 黎铨海, 潘柳萍, 韦岩松. 机械活化对钢铁酸锌溶解动力学及物化性质的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 315–323.
- ZHANG Yan-juan, LI Xuan-hai, PAN Liu-ping, WEI Yan-song. Influences of mechanical activation on dissolution kinetics and physicochemical properties of indium-bearing zinc ferrite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(1): 315–323.
- [11] YANG Fu-qiang, WU Chao. Mechanism of mechanical activation for spontaneous combustion of sulfide minerals[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(1): 276–282.
- [12] 肖忠良, 陈启元, 尹周澜, 张平民. 机械活化闪锌矿的量热研究[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1288–1291.
- XIAO Zhong-liang, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min. Calorimetric study of mechanically activated sphalerite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1288–1291.
- [13] 胡慧萍, 陈启元, 尹周澜, 张平民, 车洪生. 机械活化黄铁矿的热分解动力学[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 201–204.
- HU Hui-ping, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min, CHE Hong-sheng. Kinetics of thermal decomposition of mechanically activated pyrite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 201–204.
- [14] POPE M I. Differential thermal analysis[M]. London: Heyden & Son Ltd, 1977: 9–25.
- [15] 沈 兴. 差热差重分析与非等温固相反应动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- SHENG Xing. Differential thermal gravimetric analysis and nonisothermal solid state reaction kinetics[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.
- [16] CABALLERO J A, CONESA J A. New approach to thermal analysis kinetics by considering several first order reactions[J]. Thermochimica Acta, 2011, 525(1/2): 40–49.
- [17] BIGGER S W, CRAN M J, BOHN M A. Novel theoretical and computer-assisted modeling of isothermal and non-isothermal depolymerization kinetics[J]. Polymer Testing, 2015, 44: 1–7.
- [18] MISHRA G, BHASKAR T. Non isothermal model free kinetics for pyrolysis of rice straw[J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 614–621.
- [19] 宋 宁. 黄铜矿硫化焙烧相变反应动力学研究[J]. 昆明理工大学学报, 2002, 27(2): 5–8.
- SONG Ning. Kinetics of the phase transformation of chalcopyrite in roasting process at low temperature in presence of additives[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 2002, 27(2): 5–8.
- [20] 陈镜鸿, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- CHEN Jing-hong, LI Chuan-ru. Thermal analysis and its application[M]. Beijing: Science Press, 1985.

(编辑 王 超)