



机械力活化诱导硫化矿石自燃的热分析动力学

阳富强, 刘广宁, 刘晓霞, 黄贤煜

(福州大学 环境与资源学院, 福州 350116)

摘要: 为揭示硫化矿石在经历机械力活化后的氧化自燃特性, 运用热分析技术表征矿样在不同功率(100~450 r/min)、不同料球比(1:3~1:12)条件下活化后的热分解动力学参数; 采用 X 射线衍射技术对活化矿样进行线形分析, 比较矿样活化前后的晶格畸变率和晶块尺寸。结果表明: 硫化矿石在 530~640 °C 温度区间的氧化热解过程符合一维扩散反应动力学机制; 其表观活化能随着球磨功率、料球比的增加而降低, 呈现出较好的一致性; 矿样在未活化、200 r/min、350 r/min 活化条件下的表观活化能依次为 258.93、181.34、150.97 kJ/mol, 对应的指前因子分别为 2.35×10^{18} 、 1.45×10^{13} 和 1.60×10^{11} ; 矿样在料球比为 1:3、1:8 活化条件下的表观活化能依次为 240.57、150.97 kJ/mol, 指前因子分别为 1.58×10^{17} 、 1.60×10^{11} ; 硫化矿石的表观活化能的降低与活化矿样晶格畸变率的增大及晶块尺寸减小存在一定的相关性, 进而容易引发自燃。

关键词: 硫化矿石; 机械活化; 自燃; 热分析动力学

中图分类号: TD75

文献标志码: A

高硫矿床开采过程中, 地压、爆破冲击波, 以及凿岩机、破碎装置等机械设备产生多种形式的机械力共同作用在矿体上, 可以视为一个机械力活化过程。该作用可能破坏硫化矿物的晶体结构, 提高硫化矿石的化学反应活性, 最终诱导矿石氧化自燃^[1]。目前关于硫化矿石机械活化理论的研究主要集中在考察球磨时间对硫化矿物的金属浸出及热行为影响, 如 POURGHAHRAMANI 等^[2]利用现代测试技术揭示了不同活化时间下天然黄铁矿的放热情况对于黄铁矿本身的物理结构的影响, 发现黄铁矿在机械活化过程中其晶粒尺寸减少、微观应变增加; PENG 等^[3]分析了机械活化作用对黄铁矿活化电位的影响; 胡慧萍等^[4]用 Friedman 法研究了未活化黄铁矿和经历不同时间机械活化的黄铁矿在不同升温速率下的热分解动力学, 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; HU 等^[5]利用 SEM、XRD 和 XPS 技术系统分析了活化前后各类硫化矿样的微观结构、形貌变化规律。

上述研究仅仅考虑了活化时间对黄铁矿、闪锌矿等单一硫化矿物热分解特性的影响, 未深入分析硫化矿石在经历不同强度机械力作用下(如改变机械活化

的球磨功率、球料比)的热分解动力学演变规律。再者, 硫化矿石的自燃特性可以用其氧化分解反应过程的动力学参数进行表征^[6]。硫化矿石的反应活化能越大, 表明其自燃倾向性越小; 活化能越小, 硫化矿石的自燃倾向性就越大。此外, 硫化矿石氧化自燃反应过程中所表现出的动力学特性应该是矿石中所有矿物的综合性质, 而并非某单一矿物的动力学行为。因此, 本文作者采用球磨装置对典型硫化矿样进行不同强度地机械活化(改变球磨功率、料球比), 运用热反应动力学方程表征各种活化矿样的反应机制, 并计算出相应的表观活化能大小, 从而揭示机械力活化对于硫化矿石氧化自燃特性的影响规律。

1 活化矿样制取

本次实验所用硫化矿样采自江西某典型金属矿山, 该矿山在开采中已发生严重的自燃现象。矿样的元素分析结果如表 1 所列, 可见矿样 S 含量较高, 还含有 Fe、Cu、Ca、Al、K 等多种金属元素; 运用 X-射线衍射技术测得该矿样的主要矿物组成包含 FeS₂、

CuFeS_2 、 CuO 、 SiO_2 等。为避免机械研磨产生高温而导致矿样发生一定程度的氧化, 实验中采用手工法将硫化矿石破碎(事先将原矿外表被氧化的部分剥去), 过孔径为 1 mm 的筛网, 即得到未活化矿样。用厚塑料袋将矿样封装后放入带有硅胶干燥剂的密闭容器中存放, 以备使用。

表 1 矿样的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Main chemical compositions of sulfide ore sample (mass fraction, %)

Fe	S	Cu	Si	Al	K	O	Ca	C
30.23	27.08	6.26	14.77	6.88	0.94	7.54	5.76	0.53

采用 XQM-0.4L 型行星式球磨机对硫化矿样进行不同程度地机械活化。具体步骤: 在室温环境下对每批样品(约 20 g)进行球磨; 各个批次的活化时间均设置为 40 min, 料球比分别为 1:3、1:5、1:8、1:10、1:12(4 个直径为 18 mm 和 8 个直径为 12 mm 的不锈钢球); 球磨过程中的活化功率分别设为 100、200、300、350、400、450 r/min。

采用德国 NETZSCH(奈驰公司生产的)STA449C 型热分析仪对各类活化矿样的热解行为进行表征, 设定升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气吹扫 $30\text{ mL}/\text{min}$, 加热范围为 $25\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 矿样的热分析动力学

热分析动力学是应用热分析技术研究物质的物理性质和化学反应速率及机理, 从而获得反应动力学参数和机理函数的一种方法^[6-8]。根据化学反应动力学理论, 硫化矿物的氧化热解反应属于固体生成气体的反应, 可用 Arrhenius 方程式表示, 如式(1)所示^[9]:

$$\frac{da}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(a) \quad (1)$$

式中: a 为硫化矿氧化分解中的转化率; t 、 T 为反应时间、温度; A 为指前因子; E 为活化能; R 为普适气体常数; $f(a)$ 为反映硫化矿氧化反应机理的函数模型。

因升温速率 $\beta = dT/dt$, 故式(1)可变为

$$\frac{da}{f(a)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2)$$

根据 Coats^[10-11]模型, 硫化矿热反应动力学方程的积分形式可以表示为式(3):

$$\ln\left[\frac{g(a)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E} \exp\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{RT}\right] \quad (3)$$

式中: $g(a)$ 为拟合曲线的积分函数, 对于不同的反应机制, 其动力学模型函数 $f(a)$ 及相应的积分函数 $g(a)$ 有所区别, 常见的气固反应机理模型见表 2。表观活化能的求解可以转化为考察 $\ln\left[\frac{g(a)}{T^2}\right]$ 与 $1/T$ 的线性相关性;

并根据线性拟合的斜率, 利用式 $k = -\frac{E}{RT}$ 求解活化能。

将 3 种不同活化条件下的矿样在 $530\sim 640\text{ }^\circ\text{C}$ 区间的升温氧化数据代入 10 种常见反应机理模式中进行拟合(见图 1), 其中线性相关性最好的动力学模式可代

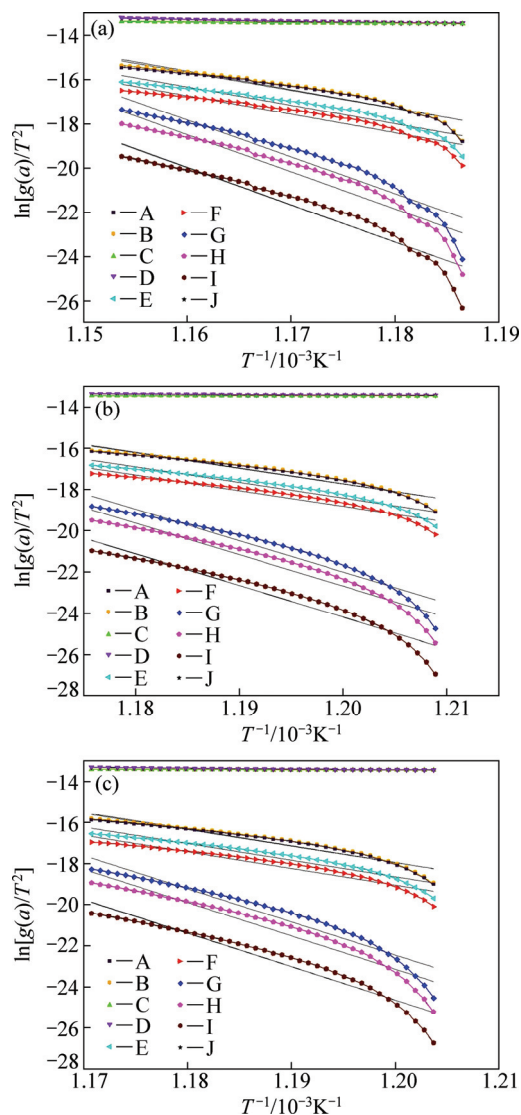


图 1 硫化矿石在不同活化条件下的拟合曲线

Fig. 1 Fitting curves of sulfide ores under different activation conditions: (a) Non-activated (R_1); (b) 20 min (R_2); (c) 40 min (R_3)

表 2 各反应函数的相关系数

Table 2 Correlation coefficients of reaction functions

Ore type	Function name									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
	Phase interface	One-level	Two-level	Three-level	Shrink cylinder	Shrink sphere	Power function	Valensi	Jander	G-B
R_1	0.90	0.93	0.52	0.55	0.92	0.92	0.90	0.91	0.92	0.92
R_2	0.94	0.96	0.50	0.54	0.95	0.96	0.94	0.95	0.96	0.95
R_3	0.94	0.96	0.48	0.51	0.96	0.96	0.94	0.95	0.96	0.96

表硫化矿石氧化的反应机制。根据相关系数大小，本次研究选择一级反应作为活化矿样的表观活化能求解积分函数。

3 结果与分析

3.1 不同活化矿样的 XRD 分析

为揭示不同机械强度对矿样活化前后晶相的影响规律，采用荷兰 X PertPro MPD X 射线衍射仪对各个矿样进行 XRD 线形分析。选取矿样的(312)晶面，利用 Gaussian 函数计算出相应的晶格畸变率和晶块尺寸^[12-13](见表 3 和 4)。由表 3 和 4 可以看出，随着球磨功率、料球比的增大，硫化矿样的晶格畸变率变大，晶块尺寸减小。当球磨功率为 400 r/min(料球比 1:8、球磨时间 40 min)时，矿样的晶块尺寸仅为 224 nm，晶格畸变达到了 0.06643%；当料球比增加时，硫化矿样的晶块尺寸由 1:3 条件下的 671 nm 降低至 1:12 时的 428 nm，对应的晶格畸变率由 0.02254%上升至 0.03543%。

由此推测，机械力活化使得硫化矿石晶格发生畸变，晶块尺寸变小，导致晶体内能增高，反应活性增强。从能量的角度分析，机械活化可能使硫化矿石处于亚稳状态，经历机械活化后的矿样更容易发生氧化

表 3 不同球磨功率下矿样的晶块尺寸(D)和晶格畸变率(ε)大小

Table 3 Ore crystal block size (D) and lattice distortion (ε) size under different activation powers

Mechanical power /(r·min ⁻¹)	D/nm	ε/%
Non-activated	>1000	<0.0148
100	691	0.02154
200	596	0.02497
300	321	0.04636
400	224	0.06643

表 4 不同料球比下矿样的晶块(D)和晶格畸变率(ε)大小

Table 4 Ore crystal block size (D) and lattice distortion (ε) size under different material-ball ratios

Material ball ratio	D/nm	ε/%
Non-activated	>1000	<0.0148
1:3	671	0.02254
1:5	649	0.02329
1:8	543	0.02834
1:10	478	0.03172
1:12	428	0.03543

分解反应^[4]。

3.2 表观活化能解算

各个活化矿样的 TG 曲线如图 2 所示，选取 530~640 ℃温度区间的热分析数据进行拟合^[14-16]。从图 2 可以看出，随着温度的升高，样品质量逐步下降；随后 TG 曲线经历一个较缓慢的下降过程，当矿样的温度达到 500 ℃时，样品质量开始迅速下降。初始阶段，样品质量的减少可能是由于矿样中水分的脱除而引起的，随后样品质量的增加应缘于矿石吸附氧反应的明显加快。从图 2(a)中可以看出，3 类矿样经过高温氧化后，未活化矿样的剩余质量最大，机械活化有利于矿样的进一步氧化分解。图 2(b)中，随着矿样料球比的增加，矿样剩余质量也随之减少，这进一步说明矿样的氧化分解能力增强。两组矿样活化后的 TG 曲线均往下偏移，表明矿样反应速率加快。这可能是由于硫化矿石在机械力活化过程中吸附了空气中的氧气，从而生成了部分中间产物，并加快了反应进程。

对矿样经历不同强度机械活化后的热分析数据进行拟合，如图 3、4 所示，该阶段硫化矿样的拟合情况较好。运用式(3)求解相应的表观活化能和指前因子(见表 5)，可以看出各拟合曲线相关系数 R 值均大于 0.95，满足较好的线性关系；随着球磨功率和料球比的增大，矿样的表观活化能逐渐降低，由未活化时的 258

kJ/mol 降至球磨功率为 350 r/min 条件下的 150.97 kJ/mol 。对应的指前因子也由 2.35×10^{18} 降至 1.60×10^{11} 。同理, 硫化矿样在料球比 1:3、1:8 活化条件下的表观活化能分别由未活化时的 258.93 kJ/mol 降至 240.57 、 150.97 kJ/mol , 对应的指前因子依次为 1.58×10^{17} 、 1.60×10^{11} 。

硫化矿石在经历机械力活化的过程中, 可能将部分机械能转化为内能, 导致矿样晶格缺陷而影响其反应活化能变化^[17]。随着球磨功率以及料球比的提高, 矿样承受的机械力活化效应增强, 矿样内部累积的能量将进一步提高, 更加容易发生氧化自燃反应。

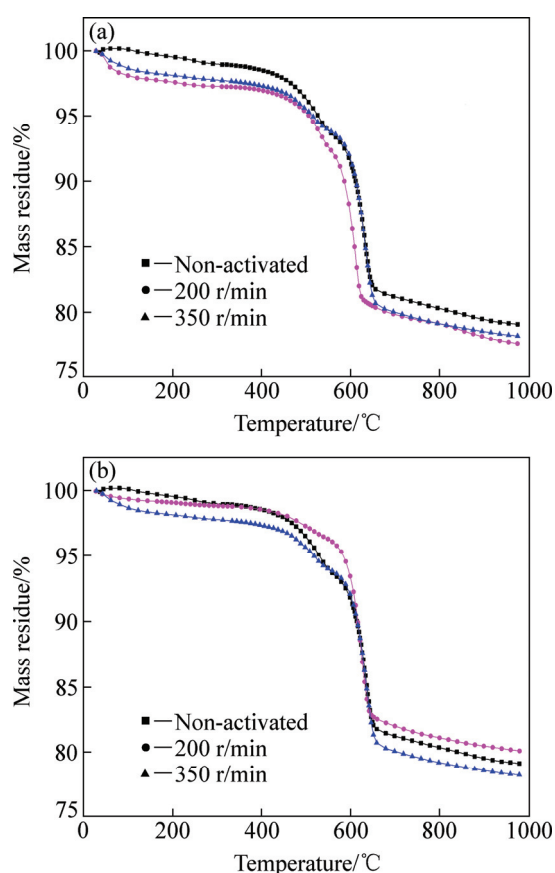


图 2 不同活化条件下的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves under different activation conditions: (a) Mechanical power; (b) Material-ball ratio

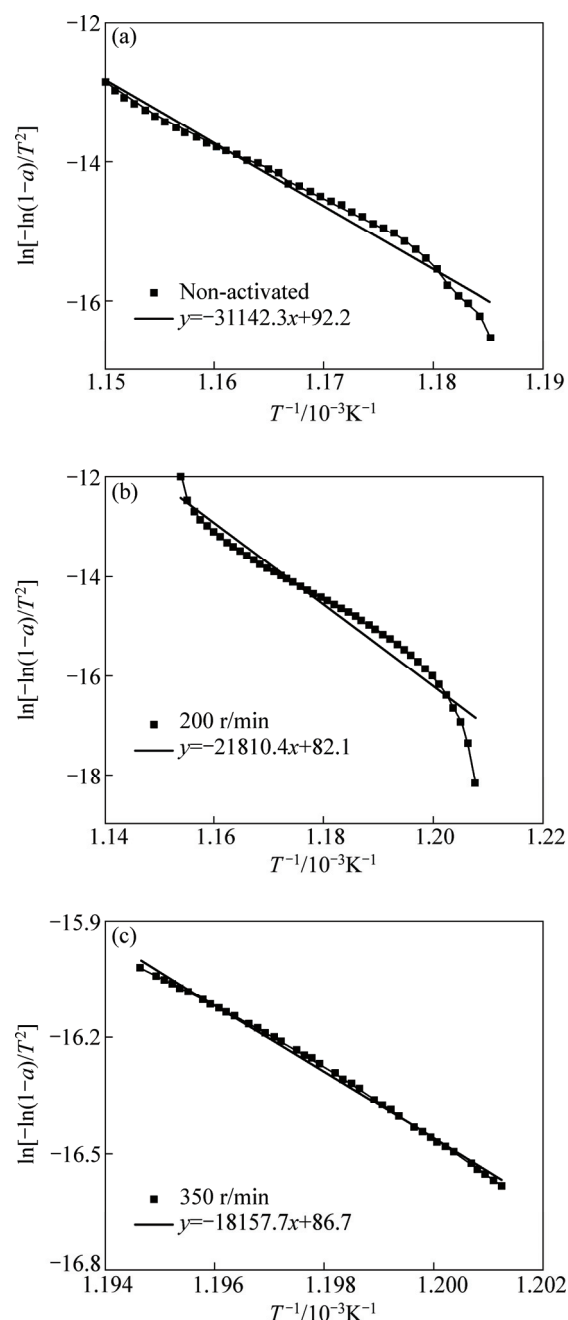


图 3 不同球磨功率下拟合曲线

Fig. 3 Fitting curves of different mechanical powers: (a) Non-activated; (b) 200 r/min; (c) 350 r/min

表 5 不同活化条件下矿样的表观活化能及相关系数 R

Table 5 Apparent activation energy and correlation coefficient R of sulfide ores under different activation conditions

Different mechanical force				Different material ball ratio			
Experimental conditions	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A	R	Experimental condition	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A	R
Non-activated	258.93	2.35×10^{18}	0.96	Non-activated	258.93	2.35×10^{18}	0.96
100 r/min	181.34	1.45×10^{13}	0.95	1:3	240.57	1.58×10^{17}	0.94
350 r/min	150.97	1.60×10^{11}	0.98	1:8	150.97	1.60×10^{11}	0.99

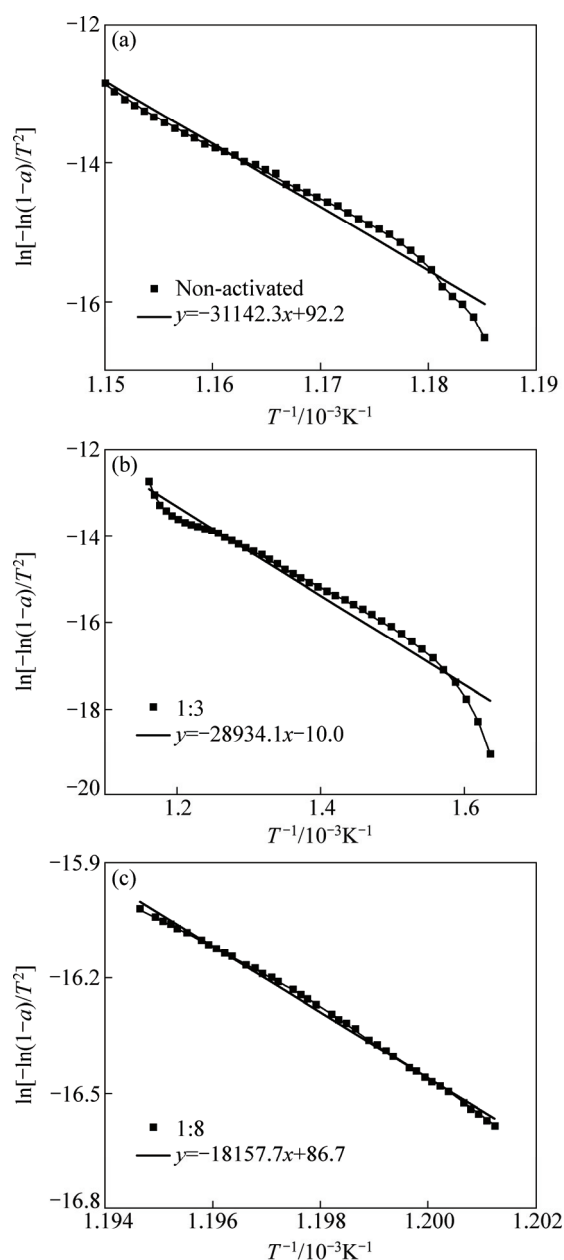


图4 不同料球比下拟合曲线

Fig. 4 Fitting curves of different material-ball ratios: (a) Non-activated; (b) 1:3; (c) 1:8

4 结论

1) 硫化矿样在经历不同条件下的机械力活化作用以后, 在 530~640 °C 温度区间内的氧化分解反应符合一级扩散模式; 随着球磨功率与料球比的增加, 矿样的表观活化能随之降低, 呈负相关。

2) 随着球磨功率及料球比的增加, 矿样表观活化能由未活化时的 258.93 kJ/mol 降低至 200、350 r/min 条件下的 181.34、150.97 kJ/mol, 相应的指前因子分

别为 2.35×10^{18} 、 1.45×10^{13} 和 1.60×10^{11} ; 料球比为 1:3、1:8 活化条件下的表观活化能依次为 240.57、150.97 kJ/mol, 指前因子分别为 1.58×10^{17} 、 1.60×10^{11} 。

3) 机械力活化使得硫化矿石的晶格发生畸变, 晶块尺寸变小, 导致晶体内能增高, 反应活性增强; 活化矿样的反应活化能降低, 与其在机械活化过程中发生晶格畸变和晶块尺寸变小存在关联。

REFERENCES

- [1] 阳富强, 吴超. 硫化矿自燃预测预报理论与技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 59-80.
YANG Fu-qiang, WU Chao. Prediction and forecast of spontaneous combustion of sulfide minerals-theory and technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 59-80.
- [2] POURGHAMRANI P, AKHGAR B N. Characterization of structural changes of mechanically activated natural pyrite using XRD line profile analysis[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 134: 23-28.
- [3] PENG Yong-jun, WANG Bo, GERSON Andrea. The effect of electrochemical potential on the activation of pyrite by copper and lead ions during grinding[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 102/103: 141-149.
- [4] 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(3): 611-614.
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(3): 611-614.
- [5] HU Hui-ping, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, HE Yue-hu, HUANG Bai-yun. Mechanism of mechanical activation for sulfide ores[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(1): 205-213.
- [6] 阳富强, 吴超. 硫化矿氧化自热性质测试的新方法[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(5): 976-982.
YANG Fu-qiang, WU Chao. New test method of oxidation and self-heating properties of sulfide ore samples[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(5): 976-982.
- [7] GUNAWAN R, ZHANG D K. Thermal stability and kinetics of decomposition of ammonium nitrate in the presence of pyrite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009(165): 751-758.
- [8] LI Zi-jun, SHI Dong-ping, WU Chao, WANG Xiao-lei. Infrared thermography for prediction of spontaneous combustion of sulfide ores[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(12): 3095-3102.
- [9] 陈鼎, 陈振华. 机械力化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.

- CHEN Ding, CHEN Zhen-hua. Mechanochemical process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [10] 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.
- [11] 阳富强, 吴超, 刘辉, 潘伟, 崔燕. 硫化矿石自燃的热分析动力学[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(8): 2469–2474.
- YANG Fu-qiang, WU Chao, LIU Hui, PAN Wei, CUI Yan. Thermal analysis kinetics of sulfide ores for spontaneous combustion[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(8): 2469–2474.
- [12] AKHGAR B N, POURGHAFHRAHMANI P. Impact of mechanical activation and mechanochemical activation on natural pyrite dissolution[J]. Hydrometallurgy, 2015, 153: 83–87.
- [13] JONES G C, CORIN K C, HILLE R P, HARRISON S T L. The generation of toxic reactive oxygen species (ROS) from mechanically activated sulphide concentrates and its effect on thermophilic bioleaching[J]. Minerals Engineering, 2011, 24: 1198–1208.
- [14] GAVIN C J, KIRSTEN C C, POBERT P V H, SUSAN T L H. The generation of toxic reactive oxygen species (ROS) from mechanically activated sulphide concentrates and its effect on thermophilic bioleaching[J]. Minerals Engineering, 2011, 24: 1198–1208.
- [15] YANG Fu-qiang, WU Chao, LI Zi-jun. Investigation of the propensity of sulfide concentrates to spontaneous combustion in storage[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2011, 24: 131–137.
- [16] 潘伟, 吴超, 李孜军, 杨月平. 硫化矿石自热过程的分维特性[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 492–499.
- PAN Wei, WU Chao, LI Zi-jun, YANG Yue-ping. Fractal dimension characteristics of self heating process of sulfide ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 492–499.
- [17] 危雪梅, 鲁雄刚, 肖玮. 攀枝花预氧化钛精矿的 H_2 还原行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 23(11): 3248–3253.
- WEI Xue-mei, LU Xiong-gang, XIAO Wei. Reduction behavior of Panzhihua pre-oxidized ilmenite by hydrogen[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 23(11): 3248–3253.

Thermal analysis kinetics of mechanically activated sulfide ores for spontaneous combustion

YANG Fu-qiang, LIU Guang-ning, LIU Xiao-xia, HUANG Xian-yu

(College of Environment and Resources, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: In order to uncover the intrinsic influence of mechanical activation on property of oxidation and spontaneous combustion of sulfide ores, the thermal analysis technique was used to characterize the kinetic parameters of samples under different mechanical powers (100–450 r/min) and different material-ball ratios (1:3–1:12) after mechanical activation. Meanwhile, the X-ray diffraction analysis was used to obtain the lattice distortion rate and block size after mechanical activation. The results show that the kinetics reaction process of the sample complies with the diffusion one-way transport mechanism under the temperature between 530 to 640 °C. By the increase of mechanical power and material-ball ratio, the apparent activation energy of samples reduces with good consistency. The corresponding activation energy values calculated under non-activated, 200 r/min, 350 r/min are 258.93, 181.34 and 150.97 kJ/mol. and the pre-exponential factors are 2.35×10^{18} , 1.45×10^{13} and 1.60×10^{11} , respectively. Meanwhile, the corresponding activation energy values calculated under 1:3, 1:8 are 240.57, 150.97 kJ/mol, respectively, and the pre-exponential factors are 1.58×10^{17} , 1.60×10^{11} , respectively. The reduction of apparent activation energy of mechanically activated sulfide ores is related to the increasement of lattice distortion rate and reduction of the block size, so, it can lead to spontaneous combustion under proper environmental conditions.

Key words: sulfide ore; mechanical activation; spontaneous combustion; thermal analysis kinetics

Foundation item: Project(51304051) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2016J01224) supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province, China; Project(2013-XQ-18) supported by the Science & Technology Development Foundation of Fuzhou University, China

Received date: 2015-05-29; **Accepted date:** 2015-09-27

Corresponding author: YANG Fu-qiang; Tel: +86-591-22866082; E-mail: ouyangfq@163.com

(编辑 王超)