

[文章编号] 1004-0609(2002)01-0201-04

机械活化黄铁矿的活性与失效性^①

邹俭鹏, 尹周澜, 陈启元, 张平民

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

[摘要] 通过比较由活化和未活化黄铁矿在相同种类、相同浓度的电解质溶液中构成原电池的最大电势差, 确定了活化矿的失效性和最佳活化时间。实验结果表明, 经机械活化 10 min 后的黄铁矿具有更高的能量和活性, 随着电解质浓度增加活化矿呈现更大的反应活性, 且机械活化后矿物活性随搁置时间增加迅速下降, 10 天后则完全丧失活性。

[关键词] 机械活化; 反应活性; 失效性; 最佳活化时间

[中图分类号] O 646.21; TF 01

[文献标识码] A

引入机械化学方法活化矿物原料是强化冶金过程的一条重要途径。Pavlyukin^[1]指出, 机械活化能改变铁酸锌和铁酸镍的物理化学性质, 使铁酸锌的磁性转化温度升高, 铁酸镍的磁性转化温度降低; Balaz^[2]报道, 对 ZnS 进行机械活化改变其表面及内部性质, 可使晶体的结晶程度降低; Balaz^[3]对辰砂(HgS)的研究表明, 机械活化能削弱 Hg—S 键, 在 589~658 K 的温度范围内, 其热分解活化能从 54 kJ·mol⁻¹变为 34 kJ·mol⁻¹; Kammel^[4]等指出在搅拌磨中活化闪锌矿不到 10 min, 就可使其在 H₂SO₄-Fe₂(SO₄)₃ 溶液中浸出效果大大改善; 李运娇^[5]等研究了白钨精矿碱分解与机械活化过程的有机结合, 为我国白钨矿的处理开辟了一条可供选择的新途径; 方全国^[6]研究了高岭土细磨过程机械化学, 研究结果表明机械力可导致高岭土物质结构的破坏、化学键的断裂; 马学鸣^[7]等研究了室温下氧化铜用金属镁作还原剂的机械还原, 由此提出了机械力驱动下纳米级界面激活的机械还原机制。

矿物机械活化存在最佳活化时间和活化矿物的失效性问题, 这是不容争辩的事实。李洪桂^[8]等从晶格畸变的角度分析了机械活化黄铜矿的最佳活化时间; Jelikman^[9]从动力学的角度分析了机械活化黑钨矿的失效性; 但有关黄铁矿的失效性和最佳活化时间尚未见报道。本文作者以电化学方法作为测试手段, 将活化矿和未活化黄铁矿矿构成原电池, 对机械活化黄铁矿的失效性和最佳活化时间进行了研究。

1 实验

实验用黄铁矿取自湖南省地质博物馆, 均为大块黄铁矿标本。用 5% 的稀盐酸清洗矿物表面, 清洗时间为 12 h。再分别用自来水、蒸馏水洗涤, 干燥, 然后用破碎机破碎。为避免破碎过程中的机械活化作用, 只将其粗碎至小于 1 mm 左右并在干燥器中放置 3 个月。用 38 目筛(约 450 μm)筛取矿物, 筛下物作未活化矿用, 筛上物用于机械活化。

X 射线衍射分析表明, 黄铁矿为立方晶体。化学定量分析结果是 Fe 45.63%, S 53.38%。发射光谱分析杂质含量如表 1 所示。

表 1 黄铁矿杂质含量

Table 1 Content of impurity in pyrite

Element	Si	Ca	Sn	Sb
w / %	0.1	0.01	0.01	0.01
Element	As	Zn	Co	Ni
w / %	0.03	0.05	0.005	0.001

机械活化在 QM-ISP 行星式离心球磨机中进行, 行星磨筒直径 8 cm, 高 7 cm, 调转速为 200 r/min, 相当于 5 个重力加速度。加大球 12 个(27 g/个), 小球 39 个(4.5 g/个), 总计 499.5 g(约 500 g), 加料量为 20 g/次。

采用 Westone 标准电池检验 HEWLETT PACKARD 34401A 型数字电压表的准确性。实验温度为 28.1 °C, 据计算此时 $E_s = 1.018 06 V$, 用数

① [基金项目] 国家自然科学基金重点项目(59934080)

[收稿日期] 2000-11-14; [修订日期] 2001-03-14

[作者简介] 邹俭鹏(1976-), 男, 硕士研究生。

字电压表测得标准电池电动势为 1.018 21 V，即测量误差 0.015%；再用 SDC- II 数字电位差综合测试仪测得电动势为 1.018 45 V，误差 0.039%。故所用 HEWLETT PACKARD 34401A 型数字电压表可靠。

设计一标准铜-锌原电池 $Zn | ZnSO_4(1 \text{ mol} \cdot L^{-1}) || CuSO_4(1 \text{ mol} \cdot L^{-1}) | Cu$ ，用来检测自制盐桥可靠性。先用砂布将 Cu 和 Zn 电极表面打磨光滑，再分别在原电池两极中配制 $ZnSO_4(1 \text{ mol} \cdot L^{-1})$ 和 $CuSO_4(1 \text{ mol} \cdot L^{-1})$ 电解质溶液各 200 mL，两边分别用 JBV- II 变频调速搅拌器搅拌，均控制转速为 1 000 r/min，铜-锌原电池装置如图 1 所示。

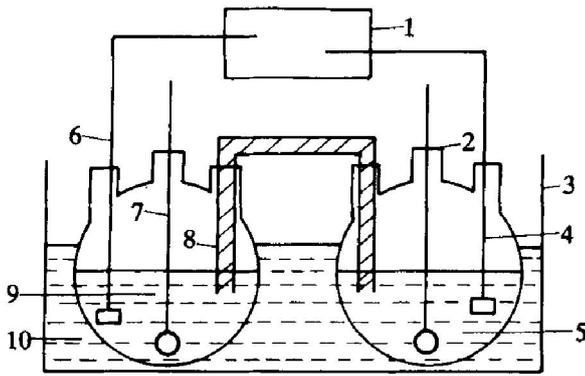


图 1 铜锌原电池装置图

Fig. 1 Cu-Zn galvanic cell device

- 1—Digital voltmeter; 2—Glass breaker;
- 3—Thermostat; 4—Zn electrode;
- 5— $ZnSO_4$ solution; 6—Cu electrode;
- 7—Agitator; 8—Salt bridge;
- 9— $CuSO_4$ solution; 10—Water

在 25 °C，101 kPa 下，平行做 3 次实验测量铜-锌原电池电动势，结果为 $(1.092 6 \pm 0.009) \text{ V}$ 。查表得 $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\ominus} = -0.762 8 \text{ V}$ ， $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\ominus} = 0.340 2 \text{ V}$ ，故计算该条件下电动势为 $E = 1.103 03 \text{ V}$ 。测量误差 0.94%，在允许误差范围之内，故所用盐桥为可靠。

2 结果和讨论

2.1 最佳活化时间的研究

在 $(28 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛条件下采用 200 mL 的 $1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HNO}_3 + 1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ KNO}_3$ 作电解质溶液，以活化矿作为负极，未活化矿作为正极构成原电池 (如图 2 所示)。矿样活化后立即称样进行测试，活化矿与未活化矿均取 2.000 g。在电磁搅拌的作用下，测得电势差随时间的变化如图 3 所示。

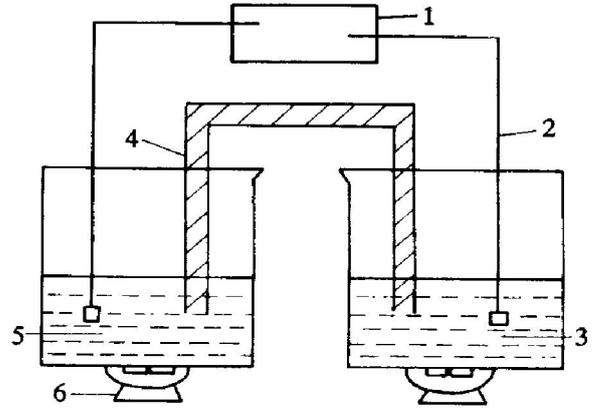


图 2 测试装置图

Fig. 2 Galvanic cell for measurement

- 1—Digital voltage instrument; 2—Pt electrode;
- 3—Unactivated pyrite + electrolyte; 4—Salt bridge;
- 5—Activated pyrite+ electrolyte; 6—Magnetic force stirrer

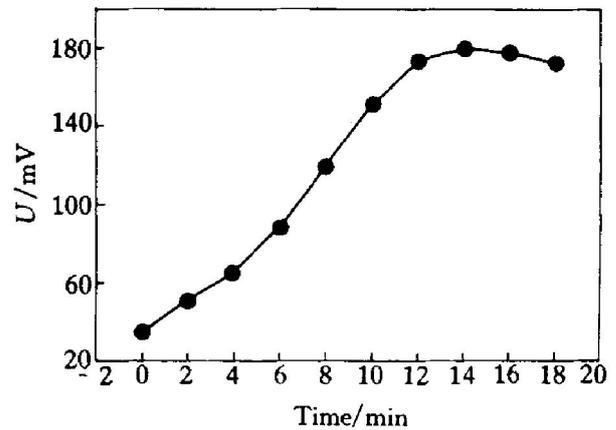


图 3 电势差随时间的变化

Fig. 3 Variation of potential difference with testing time

从以上结果可以看出，电池电势差随浸出时间的变化先不断上升然后下降。根据“摩擦等离子区”模型^[10]，机械活化时物质受到高速冲击，在极短的时间和极小的空间里对固体结构造成破坏，释放出电子、离子，形成等离子区。等离子区处于高能状态，粒子能量不服从 Boltzman 分布，且此状态仅维持 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ s}$ ，随后体系能量迅速下降并趋缓和，最后部分能量以塑性变形的形式在固体中储存起来。这种储能激活了矿物，使活化矿比未活化矿在电解质溶液中具有更高的活性与能量，这也便在两个电极之间形成电势差。图 3 中在测量初始阶段，原电池未能迅速达到平衡，故电势差会不断上升。又因为活化矿物机械储能仍在不断释放，故电势差在达到最大值后会进一步下降。取电势差最大值为活化矿物储能效果的标志。矿物经不同活化时间后所测相应最大电势差如表 2 所示。

表 2 最大电势差与活化时间的关系

Table 2 Relations of maximal potential difference and activated time

Activation time/min	5	10	20	30	40	50	60
Maximal potential difference/mV	59.7	143.1	148.2	179.1	179.3	181.7	180.6

由表 2 可知, 活化时间增加, 活化效果增强。作为本次实验, 活化 10 min 便已出现很显著的效果, 故以后试验选择活化时间为 10 min。

2.2 HNO₃ 体系和 H₂SO₄ 体系电解质及其浓度对活化效果的影响

分别配制 2 mol·L⁻¹NaNO₃+ 1 mol·L⁻¹HNO₃, 1 mol·L⁻¹NaNO₃+ 1 mol·L⁻¹HNO₃, 0.5 mol·L⁻¹NaNO₃+ 1 mol·L⁻¹HNO₃, 0.1 mol·L⁻¹NaNO₃+ 1 mol·L⁻¹HNO₃ 的电解质溶液各 400 mL, 测量活化 10 min 的活化矿与未活化矿构成原电池在上述电解质溶液中的电动势。实验平行做两次, 结果如表 3 所示。

分别配制浓度为 1 mol·L⁻¹Na₂SO₄+ 0.5 mol·L⁻¹H₂SO₄, 0.5 mol·L⁻¹Na₂SO₄+ 0.5 mol·L⁻¹H₂SO₄, 0.25 mol·L⁻¹Na₂SO₄+ 0.5 mol·L⁻¹H₂SO₄, 0.05 mol·L⁻¹Na₂SO₄+ 0.5 mol·L⁻¹H₂SO₄ 的电解质溶液各 400 mL, 活化矿物 10 min, 测量活化矿与未活化矿构成原电池在上述电解质溶液中的

电动势, 结果如表 4 所示。

由表 3 和表 4 可知, 无论是 HNO₃ 体系还是 H₂SO₄ 体系, 由电动势表现出来的矿物活性效果, 都随电解质浓度的增加而呈现更大活性, 且 H₂SO₄ 体系比 HNO₃ 体系更明显。

2.3 失效性研究

机械活化 10 min, 分别称取活化矿与未活化矿各 2.000 g, 将活化矿搁置不同时间, 测量其在 200 mL 1 mol·L⁻¹HNO₃+ 1 mol·L⁻¹NaNO₃ 的电解质溶液中构成原电池的电动势, 结果如表 5 所示。

所测最大电势差随搁置时间增加而迅速下降, 2 天后几乎没有活化效果, 10 天后便完全同未活化矿一样。这说明活化物质是一种高能但相当不稳定的过渡状态, 也验证了所谓的“室温退火”效应。

3 结论

- 1) 经机械活化后的黄铁矿矿物具有更高的能量与反应活性, 活化 10 min 时便已出现显著效果。
- 2) 无论 HNO₃ 还是 H₂SO₄ 电解质体系, 随电解质浓度增加活化矿呈现更大反应活性; H₂SO₄ 体系比 HNO₃ 体系更明显。
- 3) 随着活化时间增加, 活化矿物活性减弱。搁置两天后机械活化黄铁矿只有微弱活性, 搁置 10 天后则完全丧失活性。

表 3 最大电势差随 NaNO₃ 浓度的变化Table 3 Variation of maximal potential difference with NaNO₃ concentration

NaNO ₃ concentration/(mol·L ⁻¹)	2.0	1.0	0.5	0.1
Maximal potential difference/mV	179.1±1.4	172.5±0.7	132.3±0.5	89.4±1.0

表 4 最大电势差随 Na₂SO₄ 浓度的变化Table 4 Variation of maximal potential difference with Na₂SO₄ concentration

Na ₂ SO ₄ concentration/(mol·L ⁻¹)	1.0	0.5	0.25	0.05
Maximal potential difference/mV	386.3±2.5	208.4±1.1	142.6±1.2	125.4±1.3

表 5 最大电势差随搁置时间的变化

Table 5 Variation of maximal potential difference with time

Laying time/h	1/6	1/2	1	10/3	6	35/2	26	49	72	159	241
Maximal potential difference/mV	171.8	150.8	121.4	99.1	88.7	67.8	56.8	30.7	24.6	10.6	3.7

[REFERENCES]

- [1] Pavlyukin Y T, Medicov Y Y, Boldyrev V V. On the consequences of mechanical activation of zinc and nickel ferites [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1984, 53: 155– 160.
- [2] Balaz P, Bastl Z, Briancin J, et al. Surface and bulk properties of mechanically activated zinc sulphide [J]. *Journal of Materials Science*, 1992, 27: 653– 657.
- [3] Balaz P, Past E, Bastl Z. Thermoanalytical study of mechanically activated cinnabar [J]. *Thermochimica*, 1992, 200(8): 371– 377.
- [4] Kammel R, Pawlek F, Simon M, et al. Oxidizing leaching of sphalerite under atmospheric pressure [J]. *Metall*, 1987, 41(2): 158– 161.
- [5] 李运娇, 孙培梅, 刘茂盛, 等. 白钨精矿的机械活化碱分解 [J]. *中国有色金属学报*, 1995, 5(3): 27– 29.
LI Yunjiao, SUN Peimei, LIU Maosheng, et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1995, 5(3): 27– 29.
- [6] 方全国. 高岭土细磨过程机械力化学与助磨剂吸附特性的研究 [J]. *矿冶*, 1997, 6(3): 37– 41.
FANG Quanguo. Study on absorbing property of grinding aids and mechanochemistry in ultrafines of kaolin [J]. *Mining and Metallurgy*, 1997, 6(3): 37– 41.
- [7] 马学鸣, 岳兰平, 董远达. 氧化铜室温下机械还原的研究 [J]. *金属学报*, 1991, 27(6): A470– 472.
MA Xueming, YUE Lanping, DONG Yuanda. Study on mechanical reduction of copperoxide under room temperature [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1991, 27(6): A470– 472.
- [8] 李洪桂, 杨家红, 赵中伟, 等. 黄铜矿的机械活化浸出 [J]. *中南工业大学学报*, 1998, 29(1): 28– 30.
LI Honggui, YANG Jiahong, ZHAO Zhongwei, et al. Study on the leaching of mechanically activated chalcopyrite [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 1998, 29(1): 28– 30.
- [9] Jelikman A N. Study on physical chemistry properties of mechanically activated scheelite [J]. *Nonferrous Metals*, (in Russian), 1985, 4: 61– 64.
- [10] Henike G. *Tribochemistry* [M]. Wien: Hanser, 1984. 97– 102.

Activation and expiration of mechanically activated pyrite

ZOU Jianpeng, YIN Zhoulan, CHEN Qiyuan, ZHANG Pingmin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

[Abstract] The expiration properties and the optimal activation time of mechanically activated pyrite was deduced by measuring the maximal potential difference of the galvanic cell in the same electrolyte with the activated pyrite and the unactivated pyrite as the electrode material respectively. The results show that the mechanically activated pyrite possesses higher energy and activation after activating for 10 min, and this is more obvious with increasing concentration of electrolyte. Its activation rapidly drops with increasing laying time and loses completely for ten days.

[key words] mechanical activation; reactive activation; expiration properties; optimal activation time

(编辑 何学锋)