

[文章编号] 1004- 0609(2002)03- 0611- 04

机械活化黄铁矿的热分解动力学^①

胡慧萍, 陈启元, 尹周澜, 张平民, 车洪生

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

[摘要] 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(机械活化 20 min 和 40 min 的黄铁矿分别记为黄铁矿 1 和黄铁矿 2)在升温速率分别为 2.5, 5, 7.5 和 15 K/min 下的热分解动力学。结果表明, 未活化黄铁矿及机械活化黄铁矿 1 和黄铁矿 2 的表现活化能(E)、反应级数(n)和指前因子(A)分别为: 268.612 kJ/mol, 0.42, $1.094 \times 10^{15} \text{ min}^{-1}$; 243.725 kJ/mol, 0.62, $2.008 \times 10^{13} \text{ min}$ 和 177.288 kJ/mol, 0.65, $5.924 \times 10^{15} \text{ min}^{-1}$ 。对黄铁矿的 X 射线衍射谱进行线形分析, 求取机械活化黄铁矿 1 和黄铁矿 2 的晶格畸变率(ϵ)和晶块尺寸(D)。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。

[关键词] 黄铁矿; 机械活化; 热分解动力学; 晶格畸变

[中图分类号] TF 041

[文献标识码] A

常见的含金矿有黄铁矿、含砷黄铁矿、黄铜矿等, 均为难处理矿^[1]。人们通常采用机械活化的方法提高矿物的活性, 如: 机械活化后的黄铜矿可以在比较温和的浸出条件下回收铜^[2, 3]。这主要由于机械活化导致了矿物的比表面积增大、表面活性加强、晶体结构变化, 例如晶体的无定形化, 晶格畸变等^[4~8]。表征机械活化前后矿物的表面与体相结构变化、光谱学性能变化及其他性能变化的方法主要有 BET、扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、红外光谱(IR)、X 射线衍射、穆斯堡尔谱、顺磁共振(ESR)、DTA 和 DSC 等^[9~11]。但有关机械活化前后的黄铁矿, 其热稳定性用热分解动力学的方法来分析, 还少有报道。

本工作研究了未活化黄铁矿、经机械活化 20 min 和 40 min 后的黄铁矿(分别简记为机械活化黄铁矿 1 和机械活化黄铁矿 2)在不同升温速度下的 TG 曲线。用 Friedman 法计算了这 3 种黄铁矿的热分解反应的动力学参数: 表现活化能(E)、反应级数(n)和指前因子(A), 并与这 3 种黄铁矿的 X 射线衍射的线形分析结果进行了比较。

1 实验

黄铁矿为某博物馆市售标本样, 其化学成分见表 1。X 射线衍射分析结果表明, 该黄铁矿的 X 射线衍射谱与标准谱图基本一致。未活化黄铁矿为经

鄂式破碎机破碎, 粒度 < 1 mm, 放置 1 年后。试样于 120 °C 下干燥 5 h 以上, 备用。活化黄铁矿制备: 10 g 未活化黄铁矿, 6 个直径为 18 mm 和 12 个直径为 12 mm 的不锈钢球(球料质量比为 25: 1), 在 QM-ISP 型行星式球磨机中分别活化 20 min 和 40 min, 制得黄铁矿 1 和黄铁矿 2。

表 1 未活化黄铁矿的化学成分

Table 1 Chemical analyses of natural pyrite

Elements	Mass fraction/ %
Fe	45.63
S	52.38
Si	0.1
Ca	0.01
Sn	0.01
Sb	0.01
As	0.03
Zn	0.05
Co	0.005
Ni	0.001

X 射线衍射分析用日本理学 X 射线衍射分析仪, CuK_α 靶, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ 电压 40 kV, 电流 20 mA, 时间间隔 0.5 s, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。

TG 分析用 Mettler Toledo TGA/SDTA 851e 分析仪, 升温速率分别为 2.5, 5, 7.5 和 15 K/min, 温度范围 25~ 1 000 °C, 高纯氩保护。样品质量约 34 mg。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59934080)

[收稿日期] 2001- 05- 28; [修订日期] 2001- 08- 28

[作者简介] 胡慧萍(1969-), 女, 讲师, 博士研究生。

2 理论分析

2.1 热分解动力学

固体的热分解动力学可用下式表示:

$$-\frac{dm}{dt} = kf(m) \quad (1)$$

式中 m 为在热分解过程的某一时刻样品的剩余质量, 定义为 $m = m_t - m_\infty$, 其中 m_t , m_∞ 分别为 t 时刻和 $t = t_\infty$ 时样品的质量。令升温速率 $\beta_t =$

$\frac{dT}{dt} = \text{常数}$, 得

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{A}{\beta_t} e^{-E/RT} f(m) \quad (2)$$

式中 A , E , T 和 R 分别为指前因子, 表观活化能, 温度和气体常数。

本工作采用 Friedman 法^[12] 求算在多个升温速率条件下的热分解反应的 E , n 和 A 值:

$$\ln[\beta_t(-\frac{dm}{dt})] = \ln[Af(m)] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

在给定的 m 下, 从不同的升温速率 β_t 所获得的 TG 曲线, 可得到一系列 T 值。在不同的 m 下, 以 $\ln[\beta_t(-dm/dt)]$ 对 $1/T$ 作图, 可得到相应的一系列平行直线, 其斜率为 $(-E/R)$, 截距为 $(\ln[Af(m)])$ 。再基于下式

$$\ln[Af(m)] = \ln A + n \ln m \quad (4)$$

以 $\ln[Af(m)]$ 对 $\ln m$ 作图, n 和 A 即可求出。

2.2 X 射线衍射线形分析^[13]

由于晶块细化和晶格畸变均会引起晶体材料衍射谱线的增宽, 因此, 可以通过 X 射线衍射谱线的线形分析来测定晶块尺寸 D 和晶格畸变率 ϵ 。本工作以未活化黄铁矿为标样, 选取 (220) 面和 (440) 面为研究对象, 求得晶格畸变率和晶块尺寸 D 。

3 结果与讨论

3.1 不同黄铁矿的 TG 曲线

图 1~ 3 所示分别为未活化黄铁矿、机械活化黄铁矿 1 和机械活化黄铁矿 2 在升温速率分别为 2.5, 5, 7.5 和 15 K/min 时的 TG 曲线。

3.2 用 Friedman 法处理不同黄铁矿在多个升温速率时的热分解动力学反应

对未活化黄铁矿, 取 $m = 4.3, 3.5, 2.6$ 和 2.3 mg; 对机械活化黄铁矿 1 和机械活化黄铁矿 2, 分

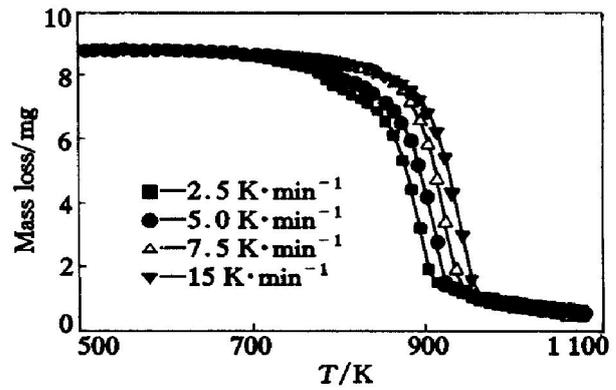


图 1 未活化黄铁矿的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves for non-activated pyrite at different heating rates

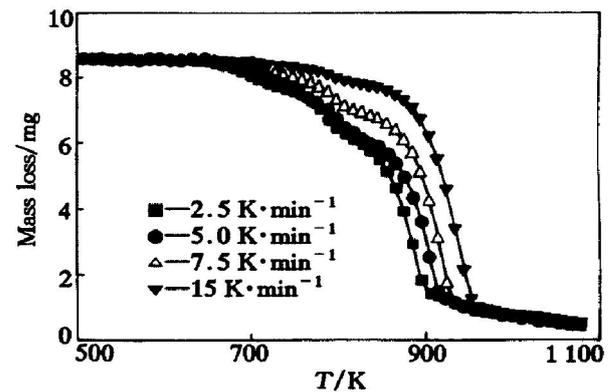


图 2 黄铁矿 1 于不同升温速度下的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves for activated pyrite 1 at different heating rates

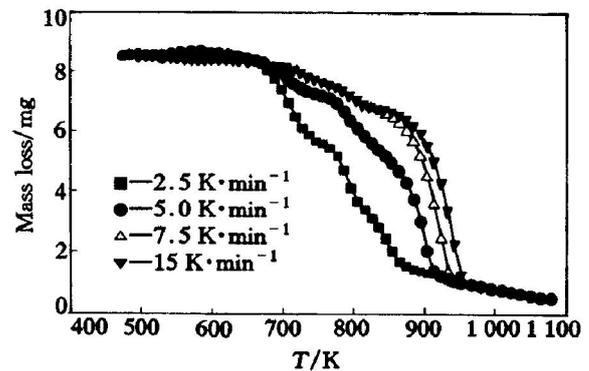


图 3 黄铁矿 2 于不同升温速度下的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves for activated pyrite 2 at different heating rates

别取 $m = 3.8, 3.3, 2.6$ 和 2.3 mg, $m = 4.3, 3.3, 2.6$ 和 2.1 mg, 在相应的 TG 曲线上找出一系列 T 值。以 $\ln[\beta_t(-\frac{dm}{dt})]$ 对 $1/T$ 作图我们可得到一系列平行直线(图 4~ 6)。

由直线的斜率可求得表观活化能 E 值。以直线的截距 $\ln[Af(m)]$ 对 $\ln m$ 作图, 求得 n 和 A 值。所有的结果列于表 2。

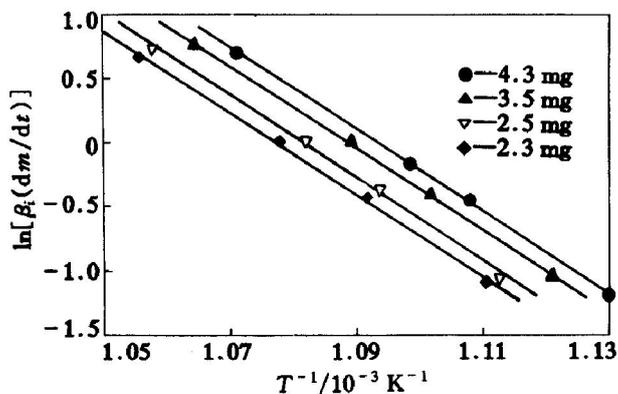


图 4 未活化黄铁矿的 $\ln[\beta_i(-\frac{dm}{dt})]$ 对 $1/T$ 图

Fig. 4 Plot of $\ln[\beta_i(-\frac{dm}{dt})]$ vs $1/T$

for non-activated pyrite at different m values

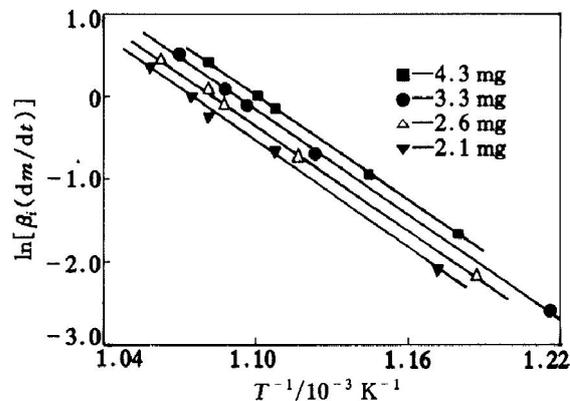


图 6 黄铁矿 2 的 $\ln[\beta_i(-\frac{dm}{dt})]$ 对 $1/T$ 图

Fig. 6 Plot of $\ln[\beta_i(-\frac{dm}{dt})]$ vs $1/T$

for activated pyrite 2 at different m values

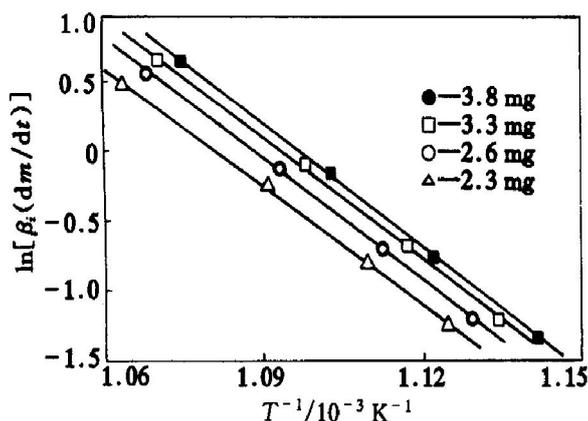


图 5 黄铁矿 1 的 $\ln[\beta_i(-\frac{dm}{dt})]$ 对 $1/T$ 图

Fig. 5 Plot of $\ln[\beta_i(-\frac{dm}{dt})]$ vs $1/T$

for activated pyrite 1 at different m values

由表 2 的结果可以看出: 随着活化时间的增加, 黄铁矿的表观热分解活化能降低。这是由于机械活化使黄铁矿晶格发生了畸变, 晶块尺寸变小, 而导致黄铁矿内储存了能量和残存了内应力。从能量的角度分析, 机械活化黄铁矿处于亚稳的状态^[14], 从而使机械活化了的黄铁矿表现出容易发生热分解, 这与 Bald^[11] 研究机械活化辰砂的热分析结果相一致。也就是说, 随着机械活化时间的增加, 黄铁矿的表观热分解活化能降低。这与随着机械活化时间的增加, 黄铁矿的晶格畸变率增大和晶块尺寸变小有关。

3.3 不同黄铁矿的 X 射线衍射线形分析结果

由机械活化黄铁矿的 X 射线衍射线形分析, 求出相应的 D 和 ϵ 值(表 3)。

表 2 未活化黄铁矿、黄铁矿 1 和黄铁矿 2 的热分解动力学参数

Table 2 Reaction parameters of non-activated pyrite, activated pyrite 1 and activated pyrite 2

Sample	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/min^{-1}	n
Non-activated pyrite	268.612	1.094×10^{15}	0.42
Activated pyrite 1	243.725	2.008×10^{13}	0.62
Activated pyrite 2	177.288	5.924×10^9	0.65

表 3 球磨时间与 D, ϵ 的关系

Table 3 Relationship between D, ϵ and grinding time t

t/min	$D/\text{\AA}$	$\epsilon/\%$
10	3932	0.02
20	2988	0.03
30	1166	0.05
40	675	0.06

表 3 的结果表明, 随着机械活化时间的增加, 黄铁矿的晶格畸变率(ϵ)增加, 晶块尺寸(D)降低, 这与李洪桂等^[15] 研究黄铜矿的机械活化所得的结论相类似。因此, 我们认为机械活化黄铁矿的表观热分解活化能的降低, 与其在机械活化过程中晶格发生了畸变和晶块尺寸变小有关。

4 结论

用 Friedman 法研究未活化黄铁矿、机械活化黄铁矿在多个升温速率条件下的热分解反应动力学, 求出相应黄铁矿的表观热分解活化能(E)、反应级数(n)和指前因子(A); 由不同黄铁矿的 X 射线衍射线形分析得出机械活化黄铁矿的晶格畸变率(ϵ)和晶块尺寸(D)。机械活化黄铁矿的表观热

分解活化能的降低,与其在机械活化过程中晶格发生了畸变和晶块尺寸变小有关。

[REFERENCES]

- [1] Lehmann M N, O' Leary S, Dunn J G. An evaluation of pretreatment to increase gold recovery from a refractory ore containing arsenopyrite and pyrrhotite [J]. Minerals Engineering, 2000, 13(1): 1- 18.
- [2] Corrans I J, Angove J E. Ultrafine milling for the recovery of refractory gold [J]. Minerals Engineering, 1991, 4(7- 11): 763- 776.
- [3] Warris C J, McCormick P G. Mechanochemical processing of refractory pyrite [J]. Minerals Engineering, 1997, 10(10): 1119- 1125.
- [4] Baló z P, Ebert I. Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite [J]. Hydrometallurgy, 1991, 27: 141 - 150.
- [5] Tkáčová K, Baló z P. Structural and temperature sensitivity of leaching of chalcopyrite with iron (III) sulfide [J]. Hydrometallurgy, 1988, 21: 103- 112.
- [6] Tkáčová K, Baló z P, Mišura B, et al. Selective leaching of zinc from mechanically activated complex Cu-Pb-Zn concentrate [J]. Hydrometallurgy, 1993, 33: 291 - 300.
- [7] Baló z P, Bruanin J, Špelák V, et al. Non-oxidative leaching of mechanically activated stibnite [J]. Hydrometallurgy, 1992, 31: 201- 212.
- [8] Murr L E, Hskey J B. Kinetic effects of particle size and crystal dislocation density on the dichromate leaching of chalcopyrite [J]. Met Trans B, 1981, 12B: 255- 267.
- [9] Tkáčová K, Baló z P. Reactivity of mechanically activated chalcopyrite [J]. International Journal of Mineral Processing, 1996, 44- 45: 197- 208.
- [10] Baló z P, Bastl Z, Bruanin J, et al. Surface and bulk properties of mechanically activated zinc sulfide [J]. Journal of Material Science, 1992, 27: 653- 657.
- [11] Baló z P, Post E, Bastl Z, et al. Thermoanalytical study of mechanically activated cinnabar [J]. Thermochimica Acta, 1992, 200(7- 8): 371- 377.
- [12] Reich L, Levi W. Macromolecular Review Vol. 1 [M]. New York: Wiley-Interscience, 1986. 173.
- [13] 盛世雄. X射线衍射技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986.
- SHENG Shixiong. Technology of X-ray Diffraction [M]. Beijing: Metallurgical Industrial Press, 1986.
- [14] Eymery J P, Ylli F. Study of a mechanochemical transformation in iron pyrite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 298: 306- 309.
- [15] 李洪桂, 杨家红, 赵中伟, 等. 机械活化黄铜矿的浸出研究 [J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(1): 28- 31.
- LI Hong-gui, YANG Jiahong, ZHAO Zhong-wei, et al. Study on the leaching of mechanically activated chalcopyrite [J]. Journal of Central South University of Technology, 1998, 29(1): 28- 31.

Kinetics of thermal decomposition of mechanically activated pyrite

HU Huiping, CHEN Qiyuan, YIN Zhoulan, ZHANG Pingmin, CHE Hongsheng

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

[Abstract] The kinetics of the thermal decompositions of mechanically activated pyrites and non-activated pyrite were studied by using Friedman method at different heating rates of 2.5, 5, 7.5 and 15 K/min in argon. Results show that the activation energies (E), reaction orders (n) and pre-exponential factors (A) for non-activated pyrite and activated pyrites are 268.612 kJ/mol, 0.42 and $1.094 \times 10^{15} \text{ min}^{-1}$ for non-activated pyrite, 243.725 kJ/mol, 0.62 and $2.008 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ for pyrite mechanically activated for 20 min (abbrev. Pyrite 1), 177.288 kJ/mol, 0.65 and $5.924 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ for pyrite mechanically activated for 40 min (abbrev. Pyrite 2), respectively. Comparing the integral width of X-ray diffraction peaks (220) and (440) of activated pyrites at different grinding time with that of non-activated pyrite, several values of lattice deformation (ϵ) and lattice size (D) of the crystallite were obtained. It is found that with the increase of grinding time the mechanical activation of the original material brings about a change in lattice parameters and deformation of the crystals of pyrite.

[Key words] pyrite; mechanical activation; kinetics of thermal decomposition; deformation of lattice structure

(编辑 朱忠国)