

文章编号: 1004-0609(2003)02-0517-05

未活化与机械活化闪锌矿的氧化行为^①

胡慧萍, 陈启元, 尹周澜, 张平民, 叶露升, 郭冠华
(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 用 TG 分析法研究了未活化与机械活化闪锌矿在氧气氛下的氧化行为, 结果表明, 在 400~873 K 之间, 机械活化闪锌矿的剩余质量随着球磨时间的增加而增加, 未活化闪锌矿则表现为热质量损失。用粒度分析、X 射线衍射分析和重量分析法分别对机械活化闪锌矿的结构进行了表征。发现随着球磨时间的增加, 机械活化闪锌矿球磨一定时间后, 其比表面积基本保持不变, 而晶格畸变率增大, 晶块尺寸降低, 且机械活化闪锌矿中的单质硫磺含量极低, 可忽略不计。机械活化和未活化闪锌矿在 TG 曲线上的表现主要与晶格畸变率增大和晶块尺寸降低有关。

关键词: TG 分析法; 氧化行为; 闪锌矿; 机械活化; 晶格畸变

中图分类号: TF 803.2

文献标识码: A

从硫化矿中提取贵金属尽管技术上难度大, 但经济效益可观。通常, 硫化矿的化学稳定性越强, 其贵金属的提取越困难。为此, 人们常通过选用激烈的反应条件或者选择降低硫化矿化学稳定性的预处理方法来提取硫化矿中的贵金属。机械活化就是典型的预处理方法^[1]。对矿物机械活化过程中机械化学变化的最好表征手段是采用已有的光谱学技术在线检测矿物的结构、性质变化, 因为一般的化学处理不能及时而清楚地表征被磨矿物的结构与性质。由于机械活化技术本身的特殊性, 到目前为止, 还没有快速、价廉的在线技术用于机械活化矿物的结构与性质表征。目前常用的是滞后表征技术, 如 IR, XRD, HREM, EXFAM, XPS 和 X 射线回旋加速谐振器等^[2-4]。例如, Baláz 等^[5]通过 XPS, BET, XRD 和 DSC 等分析技术研究了机械活化辰砂的结构和性质变化。热重分析(TG)作为一种方便、低成本与快速的表征手段, 已用于研究机械活化与未活化硫化矿氧化行为的差异^[6, 7]。本文作者用热重分析法(TG)对机械活化与未活化闪锌矿的氧化行为进行了研究, 并对这两种矿物的表面结构和氧化行为差异分别进行了讨论。

1 实验

1.1 样品制备

闪锌矿产自湖南某矿山, 其化学成分见表 1。X 射线衍射分析结果表明, 该闪锌矿的 X 射线衍射谱与标准谱图基本一致。

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	Cd	Sb	Bi	In
61.39	32.11	2.38	1.92	0.28	0.05	0.01	0.03

未活化闪锌矿的制备: 天然闪锌矿用铁锤破碎后, 过 1 mm 筛孔, 放置 6 个月后, 于 120 °C 下干燥 5 h 以上, 备用。

机械活化闪锌矿的制备: 10 g 未活化闪锌矿装入一盛有 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)的球磨罐中, 球磨罐抽真空两次(内部残压 ≤ 1 Pa), 随后通入高纯氮气约 0.5 h, 再用 QM-ISP 型行星式球磨机(转速为 200 r/min)分别球磨 20, 40, 120, 180 和 260 min, 得到相应的机械活化闪锌矿。

机械活化 2 h 和未活化闪锌矿分别置于 873 K 下于流速为 70 mL/min 的高纯氧气中处理 1 h, 分别制得氧化处理活化闪锌矿和氧化处理未活化闪锌矿。

1.2 仪器与测试

① 基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(59934080)和国家教育部博士点基金资助项目(20000053321)

收稿日期: 2002-04-05 修订日期: 2002-07-04

作者简介: 胡慧萍(1974-), 女, 副教授, 博士研究生。

通讯联系人: 胡慧萍, 副教授, 中南大学化学化工学院; 电话: +86-731-8877364; E-mail: hhuiping@mail.csu.edu.cn

用日本理学 X 射线衍射分析仪 (Cu K α 靶, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$, 电压 40 kV, 电流 20 mA, 每步 0.03° , 每步停留 3 s) 分别对机械活化与未活化闪锌矿进行线形分析^[8, 9]和相分析, 选取晶面 (111) 和 (331), 计算闪锌矿的晶块尺寸 (D) 和晶格畸变率 (ϵ)。

用 Mastersizer 2000 激光衍射粒度分析仪 (英国产), 以水作分散剂, 测得粒度分布。机械活化闪锌矿的比表面积 S_G 由相应闪锌矿的粒度分布计算而得。

用重量分析法测定机械活化闪锌矿中的单质硫磺含量。具体操作如下: 将 2.000 0 g 机械活化闪锌矿和 20 mL 四氯化碳加到 50 mL 容量瓶中, 加热回流 72 h, 过滤, 滤液置于室温下自然挥发溶剂, 得单质硫磺。称量, 计算单质硫磺含量。

TG 分析用 Mettler Toledo TGA/SDTA 851 分析仪, 升温速率为 10 K/min, 温度范围 25~1 000 $^\circ\text{C}$, 高纯氧气流速为 70 mL/min。样品量约为 13 mg。不同闪锌矿的 TG 曲线上于 400~873 K 间的最大增量率 $\alpha_{\max}$ 可按下式计算:

$$\alpha_{\max} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

式中 m_1 和 m_2 分别为 TG 曲线上对应于 400 K 和 873 K 的剩余质量。

2 结果与讨论

2.1 氧化处理未活化和活化闪锌矿的 XRD 表征

实验测定了未活化闪锌矿和机械活化不同时间闪锌矿的 TG 曲线, 结果见图 1。

由图 1 知, 未活化闪锌矿有质量损失, 而机械活化闪锌矿在 TG 曲线的 400~873 K 之间则表现

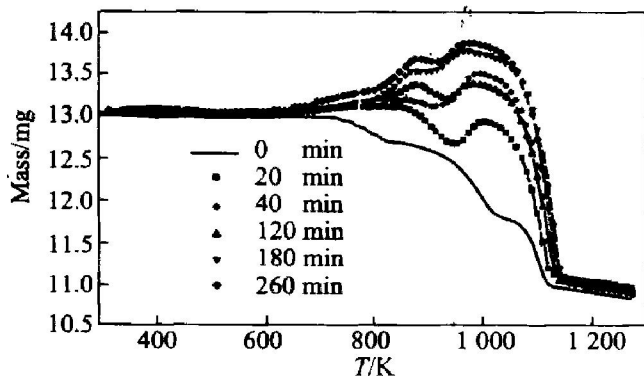


图 1 未活化闪锌矿和机械活化不同时间闪锌矿的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of sphalerite for different grinding periods

为质量增加, 且随着机械活化时间的增加, 其最大增量率 $\alpha_{\max}$ 依次增大。闪锌矿的最大增量率与球磨时间的关系列于表 2。

表 2 最大增量率与球磨时间的关系

Table 2 Relationship between maximum mass increase rate ($\alpha_{\max}$) and grinding time

t/min	0	20	40	120	180	260
$\alpha_{\max}$	-2.49	0.82	1.56	2.91	4.14	5.36

为了进一步考察未活化和机械活化闪锌矿在氧气气氛下于 400~873 K 之间生成的新物质的差异, 将机械活化 2 h 和未活化闪锌矿分别置于 873 K 下的高纯氧气中处理 1 h, 对所得产物进行 X 射线衍射相分析, 结果见图 2。

由图 2 知: 未活化闪锌矿经氧化处理后, 大部分闪锌矿未被氧化, 只形成少量的氧化锌; 而机械活化闪锌矿经氧化处理后, 除了形成氧化锌外, 还形成了硫酸氧锌 $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, 导致在相应闪锌矿 TG 曲线的 400~873 K 之间呈现质量增加。该反应可用反应式表示如下:

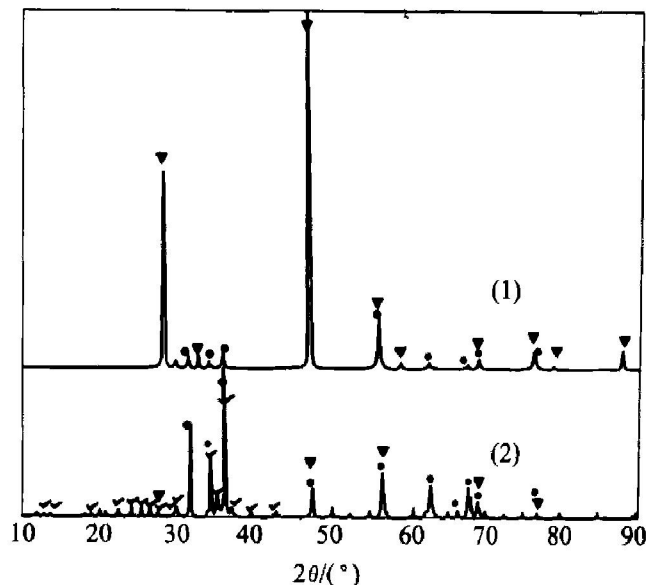
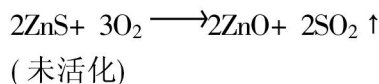


图 2 未活化和机械活化闪锌矿在氧气中处理 1 h 后所得产物的 XRD

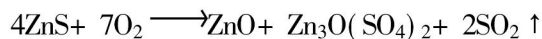
Fig. 2 XRD patterns for unactivated and mechanically activated sphalerite

treated in oxygen for 1 h

(1) —Unactivated sphalerite;

(2) —Activated sphalerite

▼ Sphalerite; ● ZnO; ✓ $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$



(机械活化闪锌矿)

对以上实验结果我们可解释为: 闪锌矿经机械活化后, 转变成亚稳态^[10]的矿物, 而亚稳的闪锌矿比未活化闪锌矿更容易与纯氧发生氧化反应, 生成硫酸氧锌($\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$), 导致机械活化闪锌矿在 TG 曲线的 400~ 873 K 之间表现为质量增加; 未活化闪锌矿表面可能形成了少量的硫酸氧锌, 但在内部的闪锌矿还未来得及氧化之前, 新形成的少量硫酸氧锌迅速分解成氧化锌, 导致 TG 曲线上相应的质量损失。

为了进一步从机械活化硫化矿结构变化的角度, 解释以上实验现象, 进行了以下的研究。

2.2 机械活化与未活化闪锌矿的结构变化

众所周知, 机械活化可以强化硫化矿的浸出过程, 这主要归因于化学反应、比表面积增大和晶体的结构畸变^[5, 11, 12]。

硫化矿在机械活化过程中发生的化学反应, 可归结为: 硫化矿可能发生热分解反应和与球磨时空气气氛的氧化反应。本实验中用重量分析法测定了机械活化闪锌矿中的单质硫磺含量, 发现其单质硫磺含量极低, 仅为 5×10^{-4} , 且不随机械活化时间的增加而增大。同时, 样品是在惰性气氛下进行机械活化的, 因此我们可以忽略闪锌矿在机械活化过程中的化学反应。

不同球磨时间的机械活化闪锌矿的比表面积 S_G 变化情况见图 3。由图 3 可以看出, 随着球磨时间的增加, 闪锌矿的比表面积增大, 当球磨时间 > 60 min 后, 比表面积不再增大。这与文献[5]报道

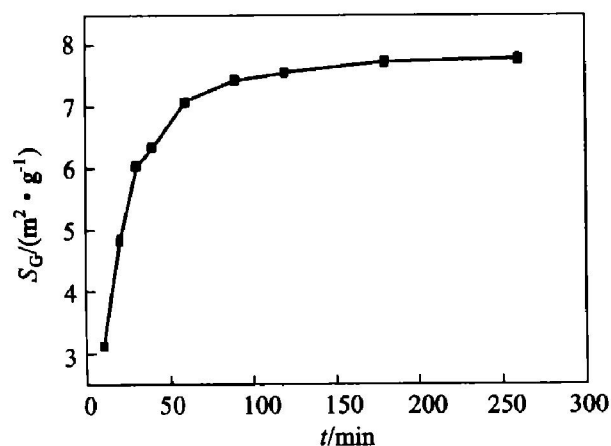


图 3 机械活化闪锌矿的比表面积 S_G 与球磨时间的关系

Fig. 3 Specific surface area (S_G) of mechanically activated sphalerites versus grinding time

的有关辰砂的比表面积与球磨时间的关系相一致。因此, 机械活化闪锌矿的比表面积不是影响相应闪锌矿于 400~ 873 K 间的 TG 曲线上呈现质量增加的主要原因。

图 4 和 5 所示为不同闪锌矿的 (111) 和 (331) 晶面的 XRD 谱图。由图 4 和图 5 可知, 随着球磨时间的增加, 衍射峰强度下降, 而峰宽明显增加。影响衍射峰宽化的原因为晶块尺寸的细化和晶格的畸变^[7, 8]。由图 4 和图 5, 经计算可得不同球磨时间闪锌矿的晶块尺寸 D 和晶格畸变率 ε 。结果见表 3。

表 3 不同闪锌矿的 D , ε 与球磨时间的关系

Table 3 Relationship between D , ε and grinding time

t_G/min	$D/\text{\AA}$	$\varepsilon/\%$
0	964	0
20	615	0.32
40	472	0.45
120	339	0.92
180	230	0.99
260	163	1.15

由表 3 知, 随着球磨时间的增加, 晶块尺寸依次降低, 晶格畸变依次增大, 这与文献[6, 13]报道的机械活化黄铜矿和方铅矿的结果相一致。

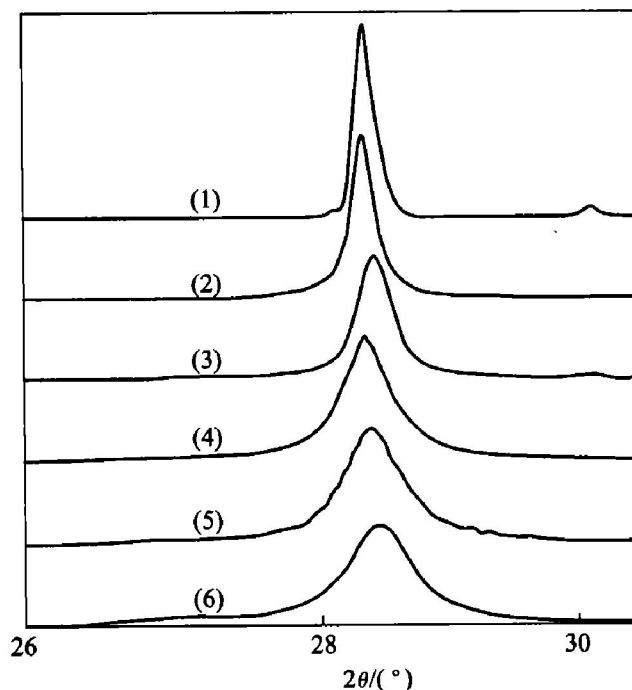


图 4 闪锌矿 (111) 晶面的 XRD 谱与球磨时间的关系

Fig. 4 Peaks (111) of X-ray diffraction patterns for sphalerite after different grinding times

(1) $-t_G = 0 \text{ min}$; (2) $-t_G = 20 \text{ min}$; (3) $-t_G = 40 \text{ min}$;
(4) $-t_G = 120 \text{ min}$; (5) $-t_G = 180 \text{ min}$; (6) $-t_G = 260 \text{ min}$

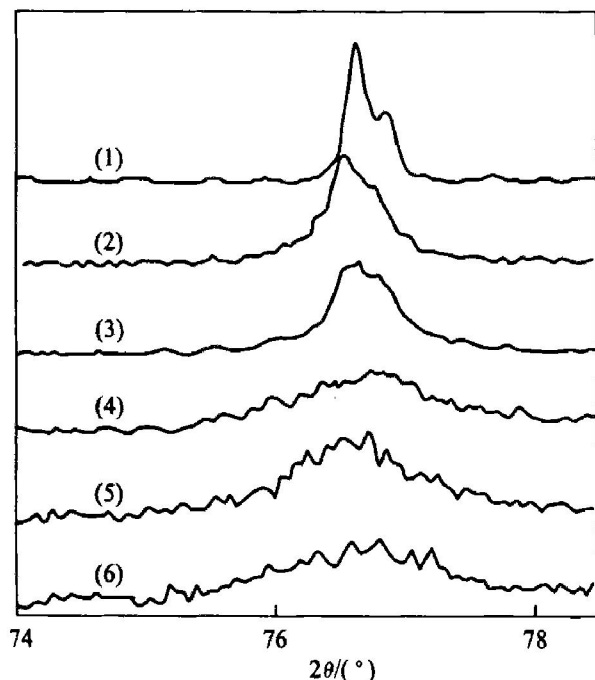


图 5 闪锌矿 (331) 晶面的 XRD 谱与球磨时间的关系

Fig. 5 Peaks (331) of X-ray diffraction patterns for sphalerites after different grinding time

(1) $-t_G = 0$ min; (2) $-t_G = 20$ min; (3) $-t_G = 40$ min;
(4) $-t_G = 120$ min; (5) $-t_G = 180$ min; (6) $-t_G = 260$ min

我们认为,在惰性气氛下的机械球磨使闪锌矿发生晶格畸变,导致了亚稳态的闪锌矿的形成,而亚稳的闪锌矿储存了能量。Balóž 等^[5]用 DSC 研究机械活化和未活化辰砂时发现了两者的相变能量有明显的差别;同时本实验室^[14]用量热技术确实发现了随着机械活化时间的增大,闪锌矿的储能释放量依次增大。因此亚稳的闪锌矿比未活化闪锌矿更易于与氧气反应。另外,闪锌矿氧化行为的结构敏感性与文献报道的黄铜矿、方铅矿和黄铁矿热分解行为的结构敏感性相一致^[6, 7, 13]。

3 结论

1) 机械活化闪锌矿的 TG 曲线在 400~ 873 K 之间呈现质量随着球磨时间的增加而增大,未活化闪锌矿则呈现质量损失。

2) 通过对经氧化处理未活化和机械活化闪锌矿的 X 射线衍射相分析,讨论了导致机械活化闪锌矿的 TG 曲线在 400~ 873 K 表现为氧化增量,而未活化闪锌矿的表现为质量损失的原因。

3) 研究了机械活化闪锌矿的结构变化规律,发现未活化和机械活化闪锌矿的氧化行为差异主要取决于在惰性气氛中机械活化闪锌矿的晶格畸变增

大和晶块尺寸降低。

4) TG 分析法是间接表征机械活化闪锌矿的一种有效手段。

REFERENCES

- [1] Tkáčová K, Balóž P. Reactivity of mechanically activated chalcopryrite[J]. *Int J Process*, 1996, 44-45: 197-208.
- [2] Sasaki K, Konno H, Inagaki M. Structural strain in pyrites evaluated by X-ray powder diffraction[J]. *J Mater Sci*, 1994, 29: 1666-1669.
- [3] Persson I, Persson P, Valli M, et al. Reactions on sulfide mineral surfaces in connection with xanthate flotation studied by diffuse reflectance FTIR spectroscopy, atomic absorption spectrophotometry and calorimetry[J]. *Int J Process*, 1991, 33: 67-81.
- [4] Fernández Bertran J F. Mechanochemistry: an overview[J]. *Pure Appl Chem*, 1999, 71(4): 581-586.
- [5] Balóž P, Post E, Bastl Z. Thermoanalytical study of mechanically activated cinnabar[J]. *Thermochimica Acta*, 1992, 200: 371-377.
- [6] HU Huiping, CHEN Qiyuan, YIN Zhoulan, et al. Study on the oxidation behavior of mechanically activated galena in thermogravimetry (TG)[J]. *Thermochim Acta*, accepted.
- [7] HU Huiping, CHEN Qiyuan, YIN Zhoulan, et al. Thermal behavior of mechanically activated pyrites by thermogravimetry (TG)[J]. *Thermochimica Acta*, accepted.
- [8] 盛世雄. X 射线衍射技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986. 185-190.
- [9] SHENG Shixiong. Technology of X-ray Diffraction[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1986. 185-190.
- [9] Klug H P, Alexander L. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 2nd ed[M]. New York: John Wiley & Sons, 1974. 618-708.
- [10] Sasaki K, Konno H, Inagaki M. Structural strain in pyrites evacuated by X-ray powder diffraction[J]. *J Mater Sci*, 1994, 29: 1666-1669.
- [11] Laajalehto K, Kartio I, Suoninen E. XPS and SR-XPS techniques applied to sulphide mineral surfaces[J]. *Int J Miner Process*, 1997, 51: 163-170.
- [12] Maurice D, Hawk J A. Ferric chloride leaching of mechanically activated chalcopryrite[J]. *Hydrometallurgy*, 1998, 49: 103-123.
- [13] 李洪桂, 杨家红, 赵中伟. 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 Jia-hong, ZHAO Zhong-wei. Study on the leaching of mechanically activated chalcopryrite[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 1998, 29(1): 28-31.

- [14] 肖忠良, 陈启元, 尹周澜, 等. 用量热技术研究机械活化闪锌矿的能量释放[A]. 第 14 届热分析学术会议论文集[C]. 兰州, 2002. 89.
- XIAO Zhong-liang, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, et al.

Study on the energy release of mechanically activated sphalerite by calorimetry[A]. On the 14th Thermoanalytical and Calorimetric Conference[C]. Lanzhou, 2002. 89.

Oxidation behaviors of unactivated and mechanically activated sphalerite

HU Hui-ping, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min, YE Lu-sheng, GUO Guan-hua
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The oxidation behaviors of unactivated and mechanically activated sphalerite were investigated using thermogravimetry (TG) in oxygen. It is found that the remaining mass at 400~ 873 K in TG curves rises with increasing the grinding time. The surface structures were characterized by laser particle size analysis, X-ray powder diffraction analysis (XRD) and gravimetric method, respectively. The specific surface area of mechanically activated sphalerites remains almost constant after a certain grinding period, and the content of elemental sulphur of mechanically activated sphalerite is determined as 5×10^{-4} , and the lattice distortion increases, but the crystallite size decreases with increasing the grinding time. All the results imply that the mass increase at 400~ 850 K in the TG curve of mechanically activated sphalerite depends mainly on the increase of lattice distortion and the decrease of crystallite size with increasing grinding time.

Key words: thermogravimetry; oxidation behavior; sphalerite; mechanical activation; lattice distortion

(编辑 吴家泉)