

机械活化闪锌矿的量热研究^①

肖忠良^{1, 2}, 陈启元¹, 尹周澜¹, 张平民¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083; 2. 长沙理工大学 化学系, 长沙 410077)

摘 要: 用 Calvet 型微量热计对不同条件下机械活化闪锌矿进行了量热实验, 并对量热前后的活化闪锌矿进行透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)及激光粒度测试。结果表明: 闪锌矿经机械活化后, 在量热过程中存在能量释放; 随着活化时间的增加, 能量释放依次增加; 在不同气氛下, 机械活化闪锌矿能量释放基本一致。量热前后其晶体结构不变, 但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。

关键词: 机械活化; 闪锌矿; 量热; 能量释放

中图分类号: O 647.1

文献标识码: A

固体物质受到静压力、冲击、研磨等机械作用后, 由于产生晶格畸变或表面悬空化学键, 使其物理、化学性质发生变化, 导致发生化学反应速度加快的现象称为机械活化作用^[1]。国内外学者^[2~11]利用不同的活化设备, 如行星式球磨、振动磨等, 对一系列矿物如 TiO₂, FeS₂ 等进行了机械活化, 并运用 XPS, FTIR, XRD 等现代化分析测试手段对其进行了研究^[2~4]发现机械活化后矿物 XRD 峰宽化, 反应活性增强。矿物经机械活化后储能的多少与其反应活性密切相关, 弄清机械储能的本质, 对于研究机械活化具有重要意义。但目前对于机械活化后储能的定量数据及陈放过程能量释放的规律尚未见报道。本实验的目的在于通过测定不同条件下机械活化闪锌矿量热过程中释放的能量, 以找出相关规律。

1 实验

1.1 试样预处理

天然闪锌矿取自湖南某矿山, 其化学成分见表 1, 按 Zn 量计算得 ZnS 含量为 91.49%。该闪锌矿的 X 射线衍射谱表明该矿为立方晶型。闪锌矿用鄂式破碎机破碎后, 过筛, 于 120 °C 下干燥 5 h 以上, 在干燥器中放置 1 a 后, 作为未活化矿。

机械活化闪锌矿的制备: 取 10 g 未活化闪锌

矿, 按球料质量比为 25: 1, 分别在空气或氮气气氛下, 于 QM-ISP 型行星式球磨机(含 6 个直径为 18 mm 和 12 个直径为 12 mm 的不锈钢球或玛瑙球)中活化 10, 20, 40, 60, 120 min, 球磨机转速为 200 r/min, 制备得到一系列试样。

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

1.2 仪器

量热实验采用 Calvet-tian HT-1000 双子型高温微量热计(法国, SETARAM 公司), 温度控制精度为 ±0.02 K, 量热计测试精度为 ±5 μW。Chen 等^[5]采用焦耳校正方法测定仪器的热量常数 K, 通过 α-Al₂O₃ 热容的测定验证其准确性。

XRD 测试采用日本理光 X 射线衍射仪, 粒度测试采用英国 MS2000 激光粒度仪, TEM 测试采用日本日立 H-800 透射电镜。

1.3 测量原理

首先将未活化的闪锌矿试样密封于温度为 293.5 K 铝坩埚内, 用下坠法投入温度为 324.35 K 的量热管中, 得到热谱曲线, 通过对热谱曲线积分

① 基金项目: 国家自然科学基金重点项目(59934080); 国家教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(2000053321)

收稿日期: 2002-09-12; 修订日期: 2002-12-02

作者简介: 肖忠良(1964-), 男, 博士生。

通讯联系人: 陈启元, 教授, 博士; 电话: 0731-8877364; E-mail: s- wls@csu.edu.cn

得到试样吸收的总热量, 换算成单位质量的矿物吸收的能量。对在不同条件下活化的闪锌矿, 用同样的方法测定试样的热谱曲线。由于机械活化后的硫化矿储存有能量, 温度升高伴随有能量释放, 故热谱曲线反映的是温度升高试样吸收热量和自身释放热量的综合结果, 以二者之差表征试样机械储能释放。即

$$E = E_1 - E_2 = \frac{\int_0^{t_1} h_1 dt}{m_1} - \frac{\int_0^{t_2} h_2 dt}{m_2}$$

式中 E 为单位质量活化闪锌矿的储能释放, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; E_1 , E_2 分别为单位质量未活化闪锌矿、活化闪锌矿由 293.85 K 升温至 324.35 K 时, 所吸收的热量, E_1 经 4 次测定平均结果为 $14.36 \times 10^{-1} \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; h , t 和 m 分别为未活化闪锌矿的热流、测定时间和质量。

2 结果及讨论

2.1 量热结果

球磨不同时间后单位质量的活化试样的能量释放如图 1 所示, 结果表明: 能量释放随球磨时间增加而增加, 但球磨时间超过 1 h 后, 能量释放基本不变。为了考察活化气氛对活化的影响, 实验中分别选择了氧化性气氛(空气)和惰性气氛(N_2)。图 2 所示的测试结果表明, 量热过程中能量释放与活化气氛基本无关。说明闪锌矿比较稳定, 在活化过程中较难被空气中的 O_2 氧化, 该结果与文献[10]中的结果一致。

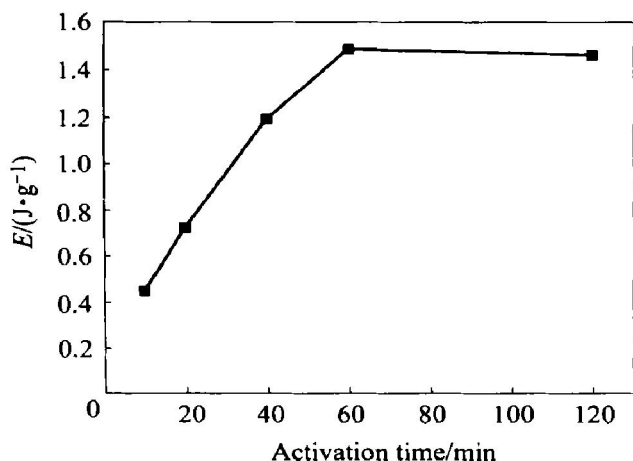


图 1 不同活化时间闪锌矿的储能释放曲线

Fig. 1 Energy releasing curves of sphalerites at different grinding times

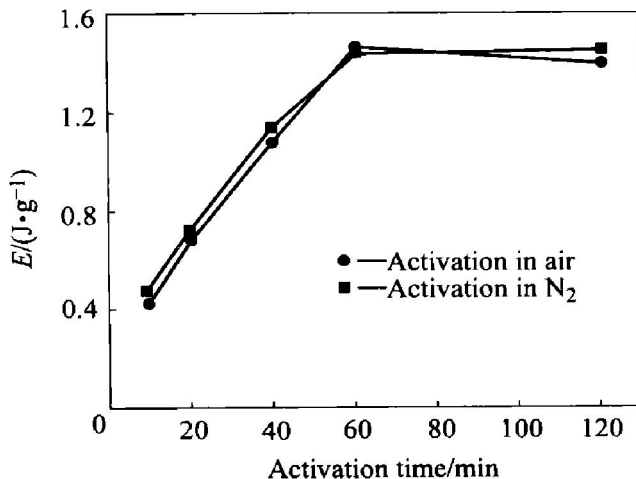


图 2 不同活化气氛下的闪锌矿的储能释放曲线

Fig. 2 Energy releasing curves of sphalerites under different grinding atmosphere

2.2 讨论

为了探求球磨过程中活化试样能量释放的本质, 对未活化闪锌矿, 以及在相同条件下活化后经量热处理及未经量热处理的活化闪锌矿分别做了 X 射线衍射分析, 如图 3、图 4 所示, 可见经球磨后闪锌矿 X 射线衍射峰变宽。对 XRD 谱进行数据处理, 结果表明活化闪锌矿晶粒尺寸变小, 晶格发生畸变。从能量角度考虑, 由于球磨使得一部分机械能以塑性变形能的形式, 而另一部分以表面能的形式储存在活化矿内。量热前后的 X 射线衍射谱完全重合, 表明能量释放前后, 晶体微观结构并未发生改变。激光粒度测试结果见图 5, 可见对于相同条件活化的闪锌矿, 在 324.35 K 经量热测试发生能量释放后, 细粒子明显减少。为了考察活化矿能量释放前后是否发生团聚, 对量热前后的试样作了 TEM 测试, 如图 6 和图 7 所示, 结果表明: 在该过

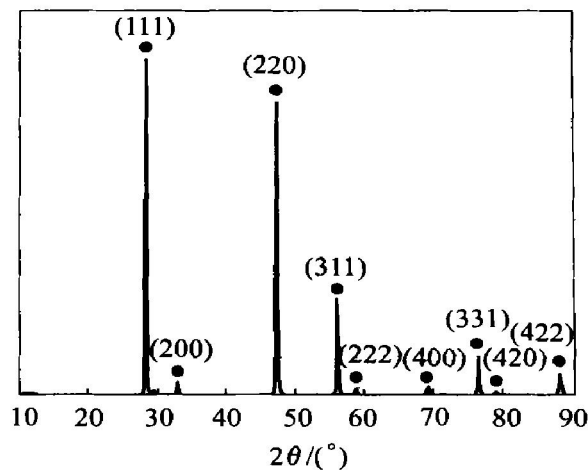


图 3 非活化闪锌矿的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of non-activated sphalerite

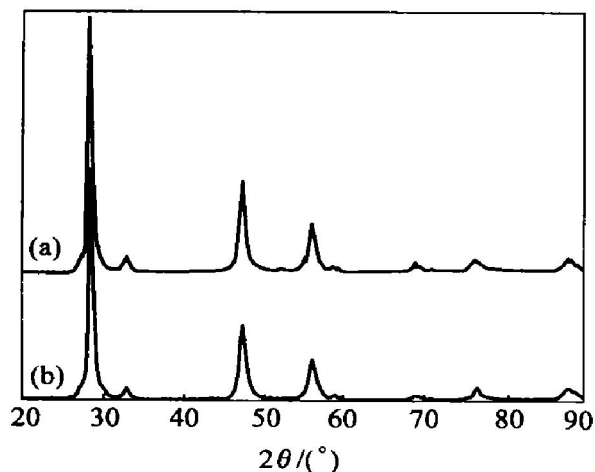


图 4 活化闪锌矿的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of activated sphalerite
(grinding time 2 h)

(a) —Before releasing energy; (b) —After releasing energy

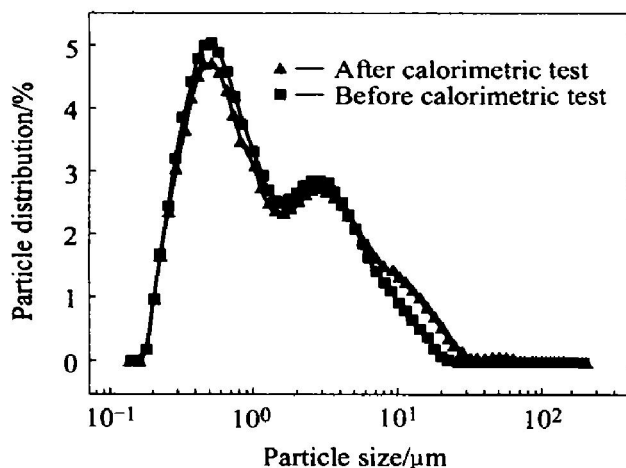


图 5 机械活化闪锌矿的激光粒度分析

Fig. 5 Particle size analysis of activated sphalerite
(grinding time 2 h)



图 6 活化闪锌矿能量释放前的 TEM 图像

Fig. 6 TEM image of activated sphalerite
before releasing energy

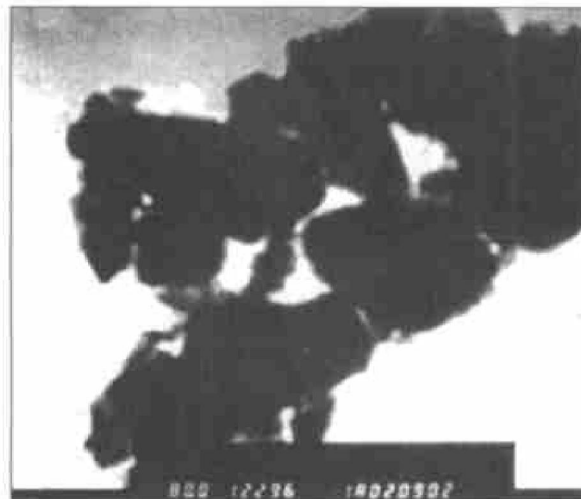


图 7 活化闪锌矿能量释放后的 TEM 图像

Fig. 7 TEM image of activated sphalerite
after releasing energy

程中细粒子团聚,从而使表面能以热的形式释放而下降。

上述分析也证实了机械活化过程中存在 3 种效应^[11]:一是由于机械力的作用,使被研磨物料粒度减小,比表面积增大;二是团聚作用,该效应随物料粒度减小而增加,使比表面积减少;三是非晶化作用,该作用不能用粒度及比表面积的变化来表征,但可用 XRD 来表征。机械活化在球磨时间为 0~60 min 时,能量释放随球磨时间增加而增加,这是由于这段时间内,球磨的主要效果是使粒度变小,因而在量热过程中由于细粒子团聚,使表面积减少,从而释放出能量。随着球磨时间的增加,细粒子数量越来越多,导致细粒子团聚越来越严重,使得活化闪锌矿粒度减小的速度变慢,所以量热时细粒子团聚接近于某一常数,能量释放达到一稳定值,量热实验结果表现为:活化 60 min 后,闪锌矿的储能释放基本不变。文献[2, 10]报道闪锌矿机械活化效果是粒度减少、比表面积增大、发生晶格畸变,而以晶格畸变为主,本实验结果与之相符。

3 结论

通过对机械活化闪锌矿量热过程中能量释放的量热测定发现:随着活化时间的增加,开始能量释放依次增加,活化时间超过 60 min,能量释放基本不变;机械活化闪锌矿能量释放与活化气氛无明显关系。初步认为能量释放是由团聚引起表面积减少,使表面能降低所致。对于因机械活化而储存在

闪锌矿中全部能量的测定有待于更进一步研究。

REFERENCES

- [1] José F. Fernández-Bertran. Mechanochemistry: an overview[J]. Pure Appl Chem, 1999, 71(4): 581 - 586.
- [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] Baláz P, Post E, Bastl Z. Thermoanalytical study of mechanically activated cinnabar[J]. Thermochimica Acta, 1992, 200: 371 - 377.
- [5] Chen Q, Zeng W, Chen X, et al. Investigation of the thermodynamic properties of γ - Al_2O_3 [J]. Thermochimica Acta, 1995, 253: 33 - 39.
- [6] Asomoza M, Dominguez M P, Solis S, et al. Calorimetric study of the sol-gel silica gelation stage: Effect of gelation pH[J]. Materials Letters, 1997, 33: 153 - 160.
- [7] Baláz P, Bastl Z, Briancin J, et al. Surface and bulk properties of mechanically activated zinc sulfide[J]. J Mater Sci, 1992, 27: 653 - 657.
- [8] de Lima J C, Grandi T A, de Biasi R S. Influence of aging on the thermal and structural properties of amorphous selenium prepared by ball milling[J]. J Non-Crystalline Solids, 2001, 286: 93 - 98.
- [9] Chen Y, Hwang T, Marsh M, et al. Study on mechanism of mechanical activation[J]. Materials Science and Engineering, 1997, A226 - 228: 95 - 98.
- [10] de Donato Ph, Kongolo M, Barres O, et al. Chemical surface modifications of sulphide minerals after comminution[J]. Powder Technology, 1999, 105: 141 - 148.
- [11] 陈世信. 机械活化及其在浸出过程中的应用[J]. 上海有色金属, 1998, 19(2): 91 - 96.
CHEN Shi-guan. Mechanical activation and its application to leaching process[J]. Shanghai Nonferrous Metals. 1998, 19(2): 91 - 96.

Calorimetric study of mechanically activated sphalerite

XIAO Zhong-liang^{1, 2}, CHEN Qi-yuan¹, YIN Zhou-lan¹, ZHANG Ping-min¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. Chemistry Department, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410077, China)

Abstract: The thermal behavior of mechanically activated sphalerite during ageing was investigated by calorimetry, TEM, XRD and particle size analysis. The calorimetric results indicate that mechanically activated sphalerite can release the storage energy during calorimetric process. The amount of releasing energy increases with the grinding time and almost remains constant after grinding for a certain time. The release of energy is independent of grinding atmosphere. XRD results show that there is a great difference of microstructure between activated and non-activated sphalerite but the microstructure remains the same after the activated sphalerite is heated in calorimeter for the measurement of the releasing energy. The TEM test shows that particle size of the activated sphalerite becomes larger at heated in calorimeter. Therefore it can be concluded that the releasing energy come from the decrease of the specific surface energy.

Key words: mechanically activated; sphalerite; calorimetry; the releasing energy

(编辑 龙怀中)