

硫化矿氧化自热性质测试的新方法

阳富强^{1,2}, 吴超^{1,2}

(1. 中南大学 资源与安全工程学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 国家金属矿安全科学技术研究中心, 长沙 410083)

摘要: 介绍一种新的测试硫化矿样氧化自热性质的方法。该套实验装置由程序控温箱、金属网篮、热电偶以及温度自动记录仪等构成。通过设置不同的恒温条件, 运用该套实验系统首次测试 3 种不同硫化矿样的氧化自热性质, 得出各矿样在不同恒温条件下的自热规律; 利用交叉点温度法解算出 3 种矿样(硫铁精矿、高硫精矿、原矿)的表观活化能分别为 13.736 6、21.381 7、36.235 0 kJ/mol, 比较 3 种矿样的自燃倾向性。结果表明: 随着恒温温度的升高, 矿样的自热幅度变大, 温度交叉的速度变快; 硫铁精矿的表观活化能最小, 原矿的表观活化能最大, 这与硫精矿更容易发生自燃的现象一致。与传统的研究硫化矿石氧化自热性质的实验方法相比, 该方法的测试成本低、操作简便、可重复性强, 用于判定硫化矿石的自燃倾向性有一定的适用性。

关键词: 硫化矿; 硫铁精矿; 高硫精矿; 交叉点温度法; 氧化自热; 表观活化能; 自燃倾向性

中图分类号: TD75

文献标志码: A

New test method of oxidation and self-heating properties of sulfide ore samples

YANG Fu-qiang^{1,2}, WU Chao^{1,2}

(1. School of Resources and Safety Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. National Research Center of Safety Science and Technology for Metal Mines,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A new experimental method to test the oxidation and self-heating properties of sulfide ore samples was introduced. This test system is composed of procedure temperature-controlled chest, wire-mesh basket, thermoelectric couples, and auto-recording thermometer. By changing the constant temperature conditions, three sulfide ore samples were tested for the first time by this new method. The self-heating law curves at different temperatures were gained, and the corresponding apparent activation energies of three samples (iron sulfide concentrate, high-sulfur concentrate and original ore) were calculated by crossing-point temperature method, which were 13.736 6, 21.381 7 and 36.235 0 kJ/mol, respectively; moreover, the spontaneous combustion tendencies of these samples were compared. The results show that with increasing constant temperature, the self-heating range of samples increases, and the temperature crosses more quickly; the apparent activation energy of the sulfur iron concentrate is the least, while that of original ore powders is the largest, which is consistent with the phenomenon that sulfide concentrate cause spontaneous combustion more easily. Compared with the traditional test device, this new experimental method has some advantages of low test cost, convenient operation and good operation repeatability, so it is suitable for evaluating spontaneous combustion tendency of sulfide ores.

Key words: sulfide ore; iron sulfide concentrate; high-sulfur concentrate; crossing-point temperature method; oxidation and self-heating; apparent activation energy; spontaneous combustion tendency

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划课题资助项目(2006BAK04B03-02); 中南大学研究生学位论文创新基金资助项目(1960-71131100023);

中南大学贵重仪器设备开放中心基金资助项目(ZKJ2009008)

收稿日期: 2009-08-25; 修订日期: 2009-12-30

通信作者: 吴超, 教授, 博士; 电话: 0731-88876524; E-mail: wuchao@mail.csu.edu.cn

硫化矿石被爆破下来与空气接触时, 会发生氧化反应而放出热量; 在一定的外界条件下, 局部热量积聚使得矿石不断被加热, 直到达到其着火点温度, 即引发自然火灾^[1-3]。火灾的发生, 不仅恶化井下作业环境, 污染地表空气, 造成矿物资源的巨大浪费, 而且还会破坏井下设备, 影响采矿作业的正常进行, 甚至造成重大的人员伤亡事故^[4-6]。因此, 准确判定硫化矿石的自燃倾向性, 可以为高硫矿井防灭火等级的划分及矿床开采设计提供重要依据, 以便正确选择采矿方法、通风系统、回采顺序以及防灭火技术与措施, 从而达到避免盲目设计、节省投资、保证安全的目的^[7]。

硫化矿石的氧化自热性质是衡量其自燃倾向性大小的重要指标之一。目前, 研究硫化矿石的自热性质普遍是采取人工加热的实验方法。如文献[8-10]所述, 在玻璃反应瓶底部垫上石棉网和铜丝网, 然后放入已配制好的矿样, 将2根带有温度合金探头的补偿导线, 一个置入矿样中, 另一个放在反应瓶外, 并保持于同一水平高度; 通过恒温箱对矿样加热, 并不断供给适量的氧气; 待矿样的温度上升到与环境温度相同时, 恒温等待1 h左右, 用电子温度自动记录仪记录矿样温度与环境温度; 若矿样温度不超过环境温度, 表明矿样不自热, 此时必须再次升高环境温度。按照上述步骤循环下去, 直到发现在某一恒温条件下矿样出现自热现象为止。由此可见, 该方法所采用的实验装置及操作步骤较为复杂, 加上使用的玻璃材料导热, 对矿样的加热效果不好, 从而影响矿样的氧化自热速率; 并且对所获数据不能进行更深入的分析。金属网篮交叉点温度法是CHEN等^[11-14]提出的一种新的测试方法, 已广泛运用到各种传热学的理论及实践当中, 包括对煤炭、木屑、奶粉等物质的热分析, 并取得了较好的效果。然而, 至今还未将该方法应用于硫化矿石自燃倾向性的判定当中。因此, 本文作者结合中南大学安全与环保研究所现有的仪器设备, 自行设计一套更为简便的实验装置, 首次采用该方法测定了3种不同硫化矿样的氧化自热性质。

1 实验

1.1 矿样

从2座矿山采集具有代表性的3种矿样(分别为硫铁精矿、高硫精矿、原矿), 包装好运回到实验室, 将原矿外表被氧化的部分剥去, 并采用人工法将矿样碎至粒径小于0.15 mm, 用厚塑料袋封装好, 然后放入到装有硅胶干燥剂的密封玻璃容器中备用。用激光粒

度分析仪对3种矿样的粒度分布进行测试, 结果见图1所示, 表明矿样的粒度分布较为均匀。

矿石中的化学成分及含量、结构构造、晶体颗粒尺寸等均影响硫化矿石的氧化自热性质。3种矿样的主要化学成分及电镜扫描结果见表1及图2所示。可以看出3种矿样的含硫量均较高, 原矿中二氧化硅等杂质的含量较大, 硫铁精矿出现稍微的结块现象。

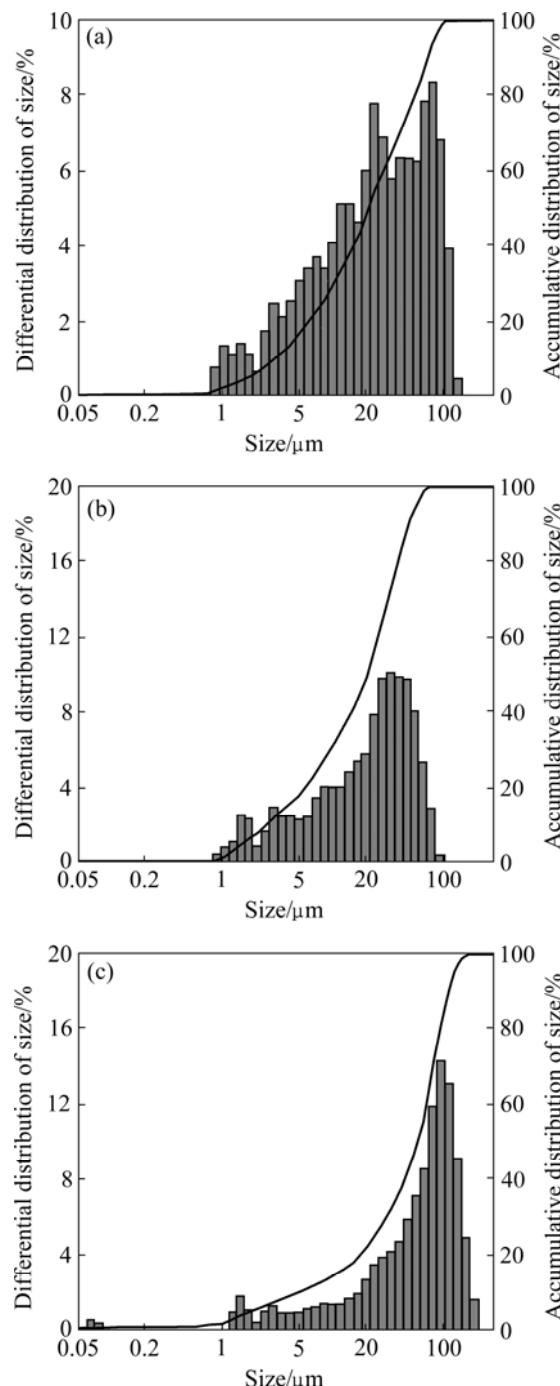


图1 3种矿样的粒度分布

Fig.1 Particle size distributions of three different sulfide samples: (a) High-sulfur concentrate; (b) Iron sulfide concentrate; (c) Original ore

表1 3种矿样的化学成分

Table 1 Chemical compositions of three sulfide ore samples

Mineral sample	Mass fraction/%							
	Fe	S	O	Si	Mg	Ca	Al	K
High-sulfur concentrate	34.82	23.50	26.16	06.80	04.26	03.28	0.82	00.36
Iron sulfide concentrate	51.38	13.11	28.07	02.82	02.80	01.48	0.35	—
Original ore	38.09	15.96	29.97	08.23	00.74	00.57	0.27	—

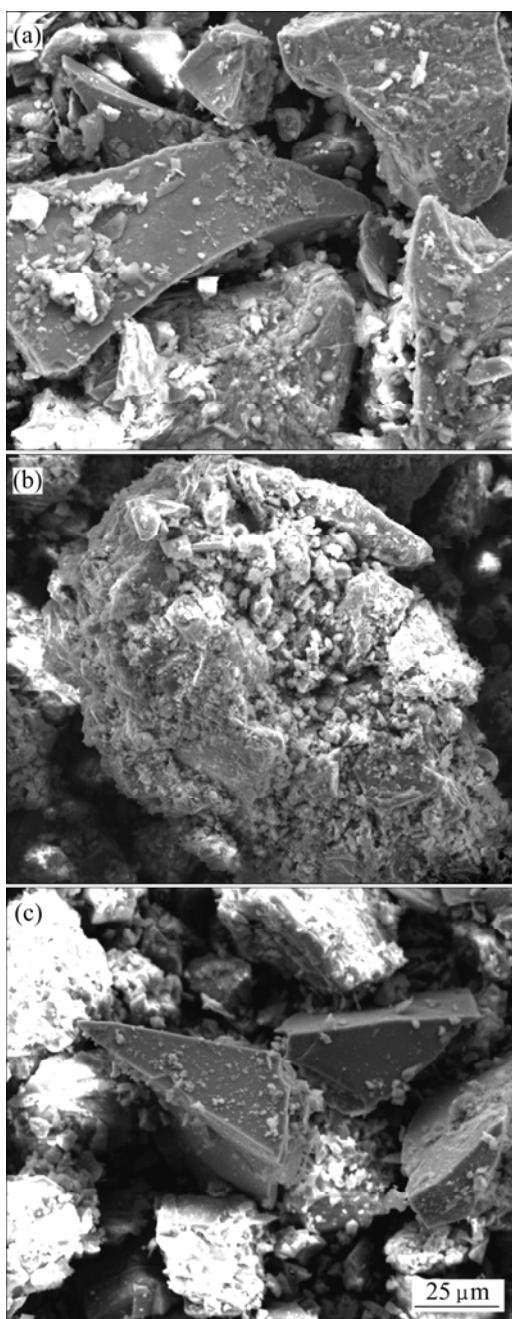


图2 3种矿样的SEM像

Fig.2 SEM images for three different sulfide ore samples:
 (a) High-sulfur concentrate; (b) Iron sulfide concentrate;
 (c) Original ore

1.2 测试系统

本次实验的测试系统由中南大学资源与安全工程学院安全与环保研究所现有的设备所构成，主要包括HT302E 可程式高温试验箱、金属网篮、K 型热电偶测温元件，CENTER304/309 温度自动记录仪等，其组合方式如图 3 所示。其中，HT302E 可程式高温试验箱为电热鼓风式，依靠鼓风电机使工作室内的空气强制流动来满足技术指标，进而保证箱体内温度场及风流场的均匀；控温仪、开关、指示灯等集于一板，方便操作；箱体大门采用高温抗老化的硅橡胶隔热密封，绝热性能好；箱体左侧及顶部各有一个测试孔，方便测试引线；试验箱内部设置为多层，用于放置实验矿样。金属网篮是用孔径为 0.088 mm 的金属网筛手工制作而成的一个圆柱体模型，用于装矿样，模型的尺寸可以根据具体实验的矿样量来确定(本次实验所用模型的半径为 2 cm，高为 6 cm)；金属网篮上的细微筛孔主要是为了利于空气渗入到矿样内部，保证矿样氧化所需氧气以及达到良好的传热效果，从而加快矿石的氧化放热；金属网篮及箱体内部的构造如图 4 所示。

CENTER304/309 温度自动记录仪是以 K 型热电偶为传感器的数位温度表，具有记忆体装置，可以不接电脑直接将矿石氧化自热过程中的温度记录在电表中，然后由电脑将数据读出并分析。

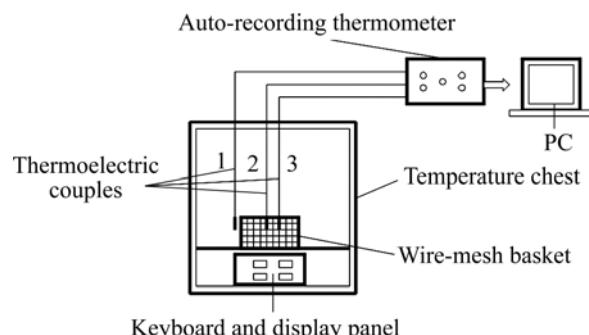


图3 金属网篮交叉点温度法的测试系统

Fig.3 Test system of crossing-point temperature method with wire-mesh basket

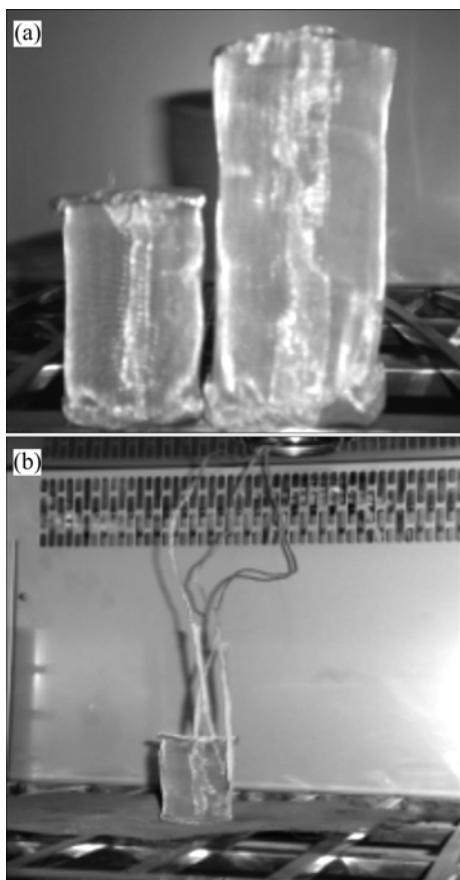


图4 不同尺寸的金属网篮及恒温箱内部构造

Fig.4 Metal baskets(a) with different sizes and internal structure(b) of temperature-controlled chest

1.3 实验步骤

在实验过程中, 将箱体顶部的圆形孔打开, 使其内部与大气相通, 这样有利于矿样氧化自热过程中产生的气体与外界空气发生交换, 以满足矿样氧化所需的氧气, 具体操作步骤如下。

- 1) 用天平称取约 120 g 矿样, 装入金属网篮内。
- 2) 如图3所示, 箱体内共有3个热电偶(分别用1、2、3表示)。将1号热电偶置于金属网篮的外侧, 用来测量试验箱内的温度(环境温度); 2号、3号热电偶分别放置在金属网篮的中心以及偏离中心点1 cm 处的位置, 用来测量矿样内部不同点的温度, 保证3个热电偶处于同一水平位置。
- 3) 将温度自动记录仪与热电偶数据线连接起来, 设置为每隔30 s 自动记录所测点的温度。
- 4) 通过操纵面板, 将箱体内的恒温温度分别设置为140、150、160、180、200 , 对矿样进行恒温加热约1.5 h(以硫铁精矿为例, 由于不同矿样的自热性质差异大, 必须设置不同的恒温温度及恒温时间才能出现自热现象)。

2 结果与分析

依照上述实验步骤, 分别测定3种硫化矿样在不同恒温条件下的氧化自热性质。结果表明: 不同矿样出现自热时的温度以及所需的恒温时间均不一样, 硫铁精矿最容易自热, 而原矿最难自热; 随着恒温温度的升高, 同一矿样的自热幅度也随之增大, 矿样的中心点以及偏离中心点1 cm 处两个位置温度交叉的速度就越快, 交叉点的温度也越高。鉴于篇幅, 在此仅列出硫铁精矿在不同恒温条件下的自热曲线, 如图5所示。其中: t_1 为矿样中心点的温度值; t_2 为偏离中心点1 cm 处位置的温度值; t_3 为试验箱内的恒温温度(环境温度)。在不同的恒温条件下, 硫铁精矿交叉点的温度分别为142.8、156.7、170.5、323.0、328.0 。

由图5可以看出, 在加热的初始阶段, 硫铁精矿并未发生氧化反应, 或者是由于氧化反应中放热的速率很小, 散热量大于产热量, 使得矿样内的热量无法聚集, 所以, 矿样中心点位置的温度比偏离中心1 cm 处的温度低; 当恒温一段时间后, 矿样氧化放出的热量逐渐增多, 且热量不断积聚, 使得矿样中心点的温度迅速上升, 最终超过边界点的温度; 最后, 由于矿样氧化反应结束, 其温度又逐渐下降, 直到与周围的环境温度达到平衡。

为了与传统的实验方法进行比较, 运用不同的实验方法对原矿样的氧化自热性质分别进行测试, 对应的温度—时间曲线见图6所示。其中: t_1 为环境温度, t_2 为矿样的温度。由图6可以看出: 使用传统实验方法, 当环境温度达到249 时, 矿样仍未出现明显的自热现象, 整个过程耗时23 h; 相反, 使用本实验的方法, 在恒温温度为210 , 恒温时间为1 h 的条件下, 矿样有明显的自热现象, 由此表明了该新方法的优越性。

3 氧化动力学参数的计算

由上述实验所获得的数据, 可以计算出不同恒温条件下各种矿样的交叉点温度的升温速率, 进而求得3种矿样的氧化动力学参数。目前, 研究硫化矿石的自然倾向性主要是从化学热力学方面展开的。如文献[15-16]所述, 从氧化动力学方面去研究硫化矿石自燃倾向性的文献不多, 而这又是其研究发展的必然趋势, 即通过求解硫化矿石的氧化动力学参数来判断其自燃危险性程度。活化能可以定义为硫化矿石氧化反应能

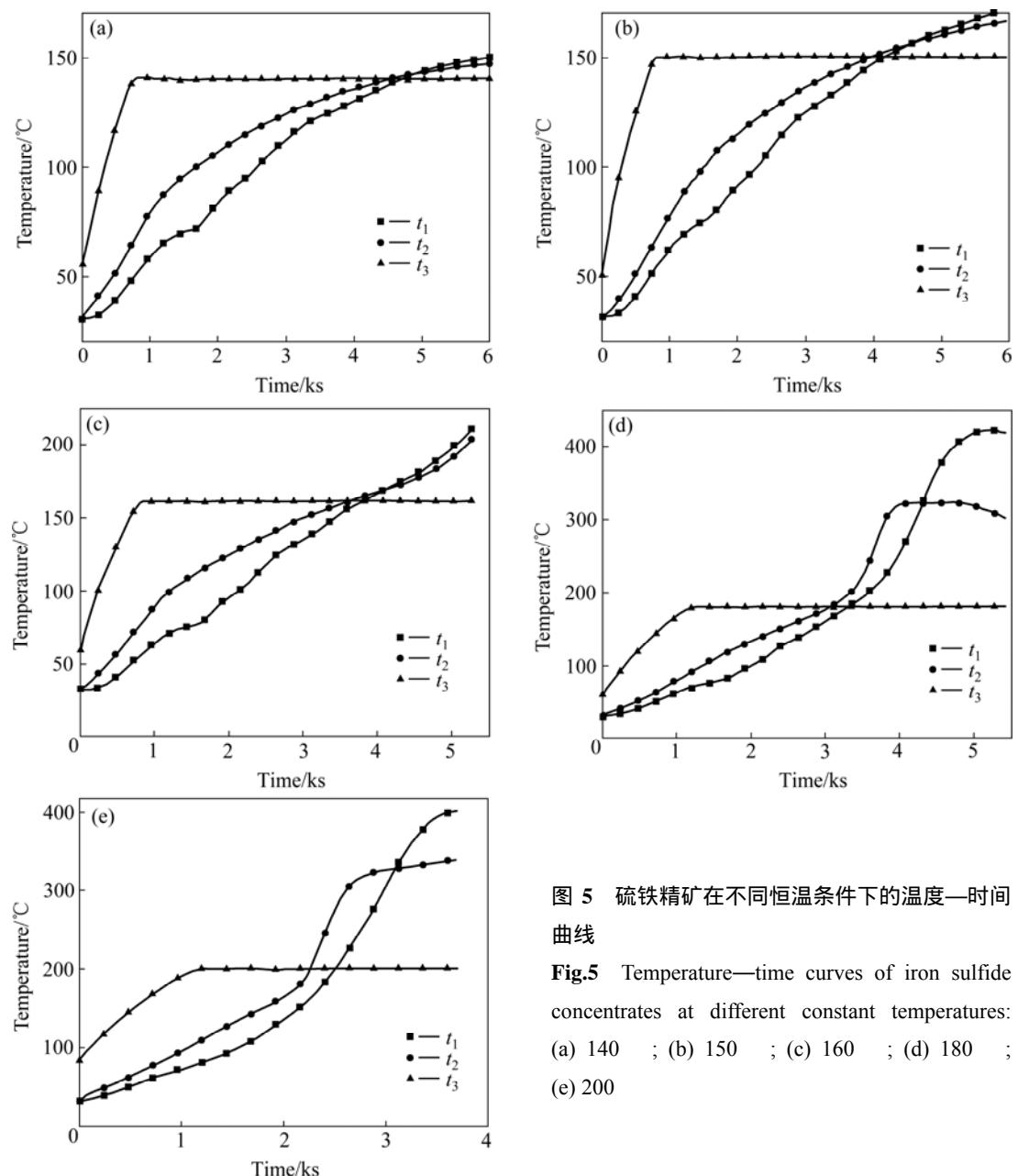


图 5 硫铁精矿在不同恒温条件下的温度—时间曲线

Fig.5 Temperature—time curves of iron sulfide concentrates at different constant temperatures:
 (a) 140 ; (b) 150 ; (c) 160 ; (d) 180 ;
 (e) 200

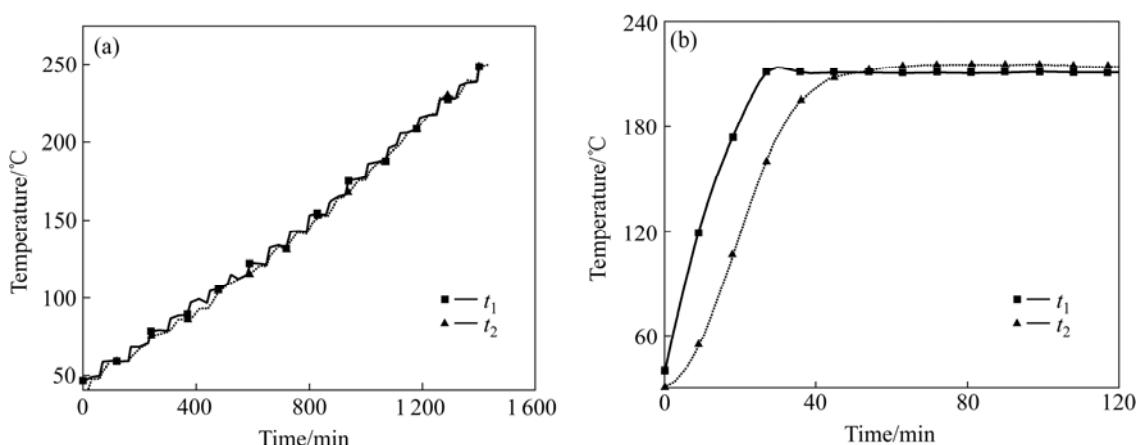


图 6 用不同实验方法测定的原矿样的温度—时间曲线

Fig.6 Temperature—time curves of original ore by different methods: (a) Traditional method; (b) New method

够进行所需要的最低能量^[17~18], 活化能大小反映氧化自然的难易程度。硫化矿石的反应活化能越大, 表明其自然倾向性越小; 活化能越小, 其自然倾向性就越大。

硫化矿石的自燃是其自身氧化放热和向环境散热共同作用的结果, 其氧化动力学方程可以用式(1)表示^[19~20]:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + Q \rho A \exp[-E/(RT)] \quad (1)$$

式中: c_p 为硫化矿石的定压比热容, J/(kg·K); ρ 为硫化矿石的密度, kg/m³; T 为硫化矿石的温度, K; t 为硫化矿石的反应时间, s; k 为硫化矿石的热传导系数, W/(m·K); Q 为在标准状态下单位质量硫化矿石的氧化放热量, J/kg; A 为指前因子, s⁻¹; E 为表观活化能, J/mol; R 为摩尔气体常数。

按照前面的实验方法, 在矿样的中心位置和偏离中心 1 cm 处的位置放置 2 个测温元件, 当 2 个测温元件所测温度值相等时, 式(1)右边的导热项则为零。此时, 对式(1)两边同时取对数便得到硫化矿石的表观活化能计算公式, 见式(2)。只要对同一个矿样在不同的恒温条件下测得其交叉点温度就可以求出其表观活化能。

$$\ln\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{T=T_p} = \ln\left(\frac{QA}{c_p}\right) - \frac{E}{RT_p} \quad (2)$$

式中: T_p 为交叉点温度, K。

将以上所测得的 3 种矿样在不同恒温条件下的交叉点温升速率代入式(2), 得出不同矿样的 $\ln(dT/dt)_{T=T_p}$ 与 $-\frac{1000}{RT_p}$ 的关系图, 如图 7 所示; 进而求出 3 种矿样在相应温度范围内的表观活化能及相关性系数, 如表 2 所列。

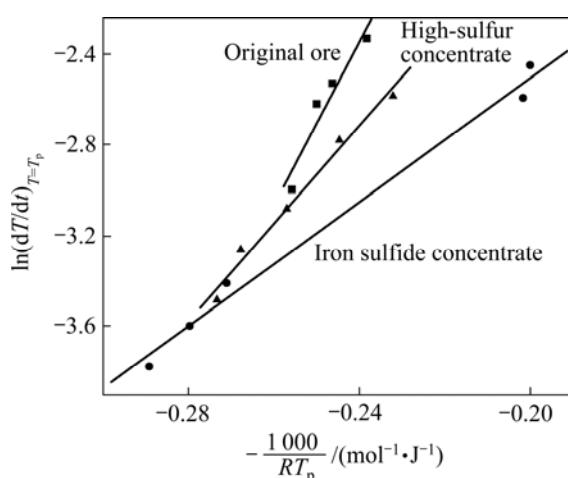


图 7 3 种矿样的 $\ln(dT/dt)_{T=T_p}$ 与 $-1000/RT_p$ 的相关性分析图

Fig.7 Plots of $\ln(dT/dt)_{T=T_p}$ vs $-1000/RT_p$ for three different mineral samples

表 2 3 种硫化矿样的表观活化能值

Table 2 Apparent activation energies of three sulfide ore samples

Sample	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	Correlation coefficient
Iron sulfide concentrate	13.7366	0.994 7
High-sulfur concentrate	21.3817	0.992 5
Original ore	36.2350	0.960 3

表观活化能越大, 表明硫化矿样发生自燃所需要的能量就越多, 其自然倾向性就越小。由表 2 可知, 在所测得的 3 种硫化矿样中, 表观活化能最小的是硫铁精矿, 说明硫铁精矿最容易发生自燃, 其次是高硫精矿, 原矿样的表观活化能最大, 说明其发生自燃的可能性最小。在实际生产过程中, 储存在矿仓中的硫铁精矿及高硫精矿均频繁出现过自燃现象, 而原矿样所在的矿体在开采过程中并未发生自燃火灾, 这也表明用活化能指标来判断硫化矿石的自然倾向性是合理的。

4 结论

1) 设计了一套新的用于研究硫化矿样氧化自热性质的实验装置, 该测试系统由程序控温箱、金属网篮、热电偶、以及温度自动记录仪等构成。运用该套装置对 3 种不同硫化矿样的氧化自热性质进行了测定, 达到了较好的效果。

2) 通过设置不同的恒温条件, 首次运用金属网篮交叉点温度法测得不同条件下 3 种矿样从初始温度到交叉点温度的升温速率, 运用硫化矿石的氧化反应动力学方程算出硫铁精矿、高硫精矿以及原矿样的表观活化能分别是 13.736 6、21.381 7 和 36.235 0 kJ/mol。活化能大小的比较结果表明, 硫铁精矿的自然倾向性最大, 而原矿样的自然倾向性最小, 结果与实际相符。

3) 与传统的用于测试硫化矿样氧化自热性质的方法相比, 该实验方法具有测试成本低、操作简便、快速等优点, 还能利用所获得的数据求解出各种矿样的氧化反应动力学参数。该方法可以应用到硫化矿石的自然倾向性判定当中。

REFERENCES

[1] 古德生, 李夕兵. 现代金属矿床开采科学技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.

GU De-sheng, LI Xi-bing. Modern mining science and

- technology for metal mineral resources[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
- [2] NINTEMAN D J. Spontaneous oxidation and combustion of sulfide ores in underground mines[J]. Information Circular, 1978, 8775: 1–40.
- [3] WU Chao, LI Zi-jun, ZHOU Bo. Coincidence on relevant substances of sulfide ores in the oxidation process at ambient temperature and a new method for predicting fire[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(1): 33–37.
- [4] WU Chao. Fault tree analysis of spontaneous combustion of sulfide ores and its risk assessment[J]. Journal of Central South University of Technology, 1995, 2(2): 77–80.
- [5] 阳富强, 吴超, 吴国珉, 李艳强, 黄小梅. 硫化矿石堆自燃预测预报技术[J]. 中国安全科学学报, 2007, 17(5): 89–95.
YANG Fu-qiang, WU Chao, WU Guo-min, LI Yan-qiang, HUANG Xiao-mei. Prediction and forecast techniques of spontaneous combustion for sulfide ore piles[J]. China Safety Science Journal, 2007, 17(5): 89–95.
- [6] WU Chao, MENG Ting-rang. Safety assessment technique for the spontaneous detonation of explosives in the mining of sulfide ore deposits[J]. Mining Technology, 1996, 78(902): 285–289.
- [7] 吴超, 阳富强, 郭军芳. 硫化矿石动态自热率测定装置及其数值模拟[J]. 科技导报, 2009, 27(1): 74–79.
WU Chao, YANG Fu-qiang, QIE Jun-fang. A reaction device for measuring the dynamic spontaneous heating rate of oxidation for sulfide ore sample and its numerical simulation[J]. Science and Technology Review, 2009, 27(1): 74–79.
- [8] 吴超, 孟廷让. 高硫矿井内因火灾防治理论与技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
WU Chao, MENG Ting-rang. Theory and technology for control of the mine spontaneous combustion of sulfide ores[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.
- [9] 贺兵红, 吴超. 硫化矿石自燃倾向性的实验室测定方法与应用[J]. 安全与环境工程, 2006, 13(1): 92–95.
HE Bing-hong, WU Chao. Test method of spontaneous combustion tendency of sulfide ores in laboratory and its application[J]. Safety and Environmental Engineering, 2006, 13(1): 92–95.
- [10] 李孜军. 硫化矿石自燃机理及其预防关键技术研究[D]. 长沙: 中南大学资源与安全工程学院, 2007.
LI Zi-jun. Key technique research on spontaneous combustion mechanism and prevention of sulfide ores[D]. Changsha: School of Resources and Safety Engineering, Central South University, 2007.
- [11] CHEN X D. On basket heating methods for obtaining exothermic reactivity of solid materials: The extent and impact of the departure of the crossing-point temperature from the oven temperature[J]. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 1999, 77B: 187–192.
- [12] CHEN X D, CHONG L V. Some characteristics of transient self-heating in an exothermically reactive porous solid slab[J]. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 1995, 73B: 101–107.
- [13] CHEN X D, CHONG L V. Several important issues related to the crossing-point temperature (CPT) method for measuring self-ignition kinetics of combustion solids[J]. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 1998, 76B: 90–93.
- [14] SUJANTI W, ZHANG D K, CHEN X D. Low-temperature oxidation of coal studied using wire-mesh reactors with both steady-state and transient methods[J]. Combustion and Flame, 1999, 117: 646–651.
- [15] 吴超, 孟廷让, 王坪龙, 刘勇. 硫化矿石自燃的化学热力学机理研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1994, 25(2): 156–161.
WU Chao, MENG Ting-rang, WANG Ping-long, LIU Yong. Research on the chemical thermodynamics mechanism for the spontaneous combustion of sulphide ores[J]. Journal of Central South Institute of Mineral Metallurgy, 1994, 25(2): 156–161.
- [16] WU Chao, MENG Ting-rang. Experimental investigation on chemical thermodynamics behavior of sulphide ores during spontaneous combustion[J]. West-China Exploration Engineering, 1995, 7(5): 57–65.
- [17] 王继仁, 邓存宝, 单亚飞, 洪林, 陆卫东. 煤的自燃倾向性新分类方法[J]. 煤炭学报, 2008, 33(1): 47–50.
WANG Ji-ren, DENG Cun-bao, SHAN Ya-fei, HONG Lin, LU Wei-dong. A new classifying method of the spontaneous combustion tendency[J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(1): 47–50.
- [18] 刘剑, 陈文胜, 齐庆杰. 基于活化能指标煤的自燃倾向性研究[J]. 煤炭学报, 2005, 30(1): 67–70.
LIU Jian, CHEN Wen-sheng, QI Qing-jie. Study on the spontaneous combustion tendency of coal based on activation energy index[J]. Journal of China Coal Society, 2005, 30(1): 67–70.
- [19] 仲晓星, 王德明, 陆伟, 周福宝. 交叉点温度法对煤氧化动力学参数的研究[J]. 湖南科技大学学报: 自然科学版, 2007, 22(1): 13–16.
ZHONG Xiao-xing, WANG De-ming, LU Wei, ZHOU Fu-bao. Study on the oxidation kinetics parameter of coal with crossing point temperature method[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2007, 22(1): 13–16.
- [20] 仲晓星, 王德明, 周福宝, 陆伟. 金属网篮交叉点法预测煤自然临界堆积厚度[J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35(6): 718–721.
ZHONG Xiao-xing, WANG De-ming, ZHOU Fu-bao, LU Wei. Critical accumulative thickness prediction of coal spontaneous combustion with a wire-mesh basket crossing point method[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2006, 35(6): 718–721.

(编辑 杨华)