

硫化矿石自燃倾向性测试方法研究进展

阳富强^{1,2}, 吴超^{1,2}, 李孜军^{1,2}, 陈松^{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 金属矿山开采之前开展硫化矿石自燃倾向性测试是预防矿山自燃火灾发生的重要手段之一。本文系统论述了硫化矿石自燃倾向性测试方法的研究成果, 着重评述了硫化矿石自燃倾向性判定的吸氧速度法、传统的交叉点温度法、动态自热率测试法、绝热氧化法、金属网篮交叉点温度法、综合测试法、程序升温氧化法, 以及 TG-DSC 联用法等。对其中某些方法的测试原理、操作步骤, 以及存在的优缺点进行分析, 将各种方法进行归纳分类, 并对硫化矿石自燃倾向性测试方法的研究方向进行了展望。

关键词 硫化矿石; 自燃倾向性; 测试方法

中图分类号 TD75

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.21.013

The Test Methods for Assessing Spontaneous Combustion Tendency of Sulfide Ores

YANG Fuqiang^{1,2}, WU Chao^{1,2}, LI Zijun^{1,2}, CHEN Song^{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 Evaluating spontaneous combustion tendency of sulfide ores before actually mining is one of the most effective measures for preventing metal mines from causing spontaneous combustion fires. The present test methods for assessing spontaneous combustion tendency of sulfide ores, including oxygen-adsorption velocity test, traditional crossing-point temperature test, adiabatic oxidation test, comprehensive test, wire-mesh basket crossing point temperature method, temperature programmed oxidation method, and TG-DSC test, are systematically discussed. The test mechanism, operation procedures, excellences and drawbacks for some test methods are set forth. Based on the characteristics of these methods, five types of them are classified, and the future development direction for the spontaneous combustion tendency test of sulfide ores is also looked into.

Keywords sulfide ores; spontaneous combustion tendency; test method

0 引言

硫化矿石在开采过程中与空气接触时, 将发生氧化反应并放出热量, 一定环境条件下蓄积的热量可能使矿石的温度逐渐升高, 最终达到着火点而导致自燃^[1-2]。自燃火灾发生时将产生大量有毒、有害气体, 并放出大量热, 不仅恶化井下的作业环境, 影响采矿作业的正常进行, 造成矿物资源的巨大浪费, 而且还可能造成重大人员伤亡事故^[3-4]。随着全球矿产

资源的贫乏, 矿山开采的深度必将加大, 深部开采的高温问题又会加剧高硫矿山自燃火灾事故的高发。因此, 预先判定硫化矿床的自燃倾向性是新建硫化矿山能否实现有效开采的前提; 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, 以达到避免盲目设计、节省投资、保障矿井安全生产、减少国家资源损失的目的。

目前, 国内外专门针对硫化矿石自燃倾向性测试方法的

收稿日期: 2010-08-12; 修回日期: 2011-07-05

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAK04B03-02); 国家自然科学基金项目(51074181/E041002); 教育部博士生学术新人奖专项(1343-71134001011); 《科技导报》博士生创新研究资助计划项目(kjdb200902-7); 中南大学研究生学位论文创新基金项目(1960-71131100023)

作者简介: 阳富强, 博士研究生, 研究方向为矿山安全与环保, 电子信箱: ouyangfq@163.com; 吴超(通信作者, 中国科协所属全国学会个人会员登记号: E520001585M), 教授, 研究方向为矿山安全与环保, 电子信箱: wuchao@mail.csu.edu.cn



研究甚少,而且大多数方法出自 20 世纪 70—90 年代,至今尚缺少统一的自燃倾向性测试方法,这与非煤矿山高效、安全开采的发展趋势严重相违背。本文在参阅大量相关文献的基础上,综述了国内外用于测试硫化矿石自燃倾向性的多种研究方法,通过概述这些方法的测试原理、操作步骤,指出其中存在的优缺点,并对今后的发展趋势进行探讨,以期对规范国内外硫化矿石自燃倾向性的测试标准起到参考作用。

1 硫化矿石自燃倾向性测试方法的研究现状

硫化矿石自燃是一个复杂的、非稳态的物理化学动力学过程,是其自身氧化放热与向周围环境散热共同作用的结果。硫化矿石的自燃倾向性表征了矿石自然发火的难易程度,是硫化矿石的内在特性之一^[1]。

自 20 世纪 30 年代起,各国在不同时期发明了多种测试硫化矿石自燃倾向性的方法,见表 1。各科研机构通过获得各组硫化矿样的某些氧化性能表征指标,对其自燃倾向性大小进行比较。

依据各研究单位所选取测试指标的数量,可以将现有的硫化矿石自燃倾向性测试方法简单划分为单一指标和多指标测试法。其中多指标测试法所测定的指标一般包括:矿石中各种矿物的成分及含量、矿石的含硫量、矿石的吸氧速度(氧化增重率)、矿石中水溶性铁离子含量、矿石起始自热温度、着火点等。若依据各种方法的测试原理,又可以将各类方法进一步划分为低温氧化指标测试法、自热性测试法、程序升温氧化法、动力学测试法,以及综合指标测试法 5 种。

表 1 不同国家或研究单位用于测试硫化矿石自燃倾向性的方法

Table 1 Certain test methods for assessing spontaneous combustion tendency of sulfide ores in different countries and/or research organizations

国家或研究单位	测试方法	文献
前苏联	测试矿样的吸氧速度常数、电化学性能指标,测试矿样中的含硫量是否大于 15%	[6-7]
加拿大 Noranda 技术研究中心	测试矿样的自热速率	[8-9]
加拿大	利用 Mössbauer 技术测试矿样中的磁黄铁矿含量是否高于 10%	[10]
保加利亚	测定矿样的吸氧速度常数,采用差热分析法获取热谱曲线	[5,7]
长沙矿山研究院	判定硫化矿石的预氧化程度;测试矿样的综合燃烧热值、矿岩的氧化速度、自燃点、钙镁含量与全硫含量之比等,进行综合判定	[5,7,11]
白银有色金属公司	测定硫化矿石中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的总含量占全铁的百分比是否高于 0.3%	[5,7]
广西石化厅	测定硫化矿石中的含碳量	[12]
长沙矿冶研究院	用 H_2O_2 测定矿石的氧化率、升温率	[5,7]
中南大学	采取综合指标测试法、动态自热率测试法、金属网篮交叉点温度法、TG/DSC 联合测试法	[1,13-15]
中国海洋大学、东北大学	利用绝热氧化实验装置测定 FeS 的自热性	[16-17]
中国安全生产科学研究院	采用程序升温氧化法测定矿样在氧化过程中的总吸氧量和自热起始温度两个指标的综合效果	[18]

2 硫化矿石自燃倾向性测试的主要方法

2.1 吸氧速度常数法

该方法主要是测试硫化矿样在一定环境下吸收氧气的的能力。吸氧速度^[1]可以定义为单位时间内单位质量或体积矿样在氧化测试中消耗空气中氧的体积数,常用质量吸氧速度或体积吸氧速度来表示。通常认为,硫化矿石的吸氧速度越大,其氧化程度越高,越容易发生自燃。国内已采用环境温度为 30℃时煤物理吸附氧量的大小来鉴定煤的自燃倾向性^[10];文献[6]中介绍前苏联的捷克利铅锌矿曾依据吸氧速度将矿石的自燃倾向性划分为 3 种类型:大于 0.022mL/(g·h)为易自燃型,0.008—0.021mL/(g·h)为较易自燃型,小于 0.008mL/(g·h)为不自燃型。

硫化矿石低温环境中的氧气吸附包括静态吸附与动态

吸附。静态物理吸附氧气量与矿石的表面物理结构有关,而动态物理吸附氧气量是硫化矿石自燃过程中的氧气消耗量。因此,硫化矿石吸氧速度的测试方法同样可以采用动态法和静态法。多座矿山的应用实践表明,采用静态测试法简单、合理可行。图 1 为由中南大学资源与安全工程学院安全与环保研究所研制的一套吸氧速度测试装置,常以多个反应瓶一组的方式来加快测试进程,该方法可以间接判定硫化矿样的氧化反应能力,具体操作步骤可参考文献[1]和[5]。

2.2 传统交叉点温度法

该方法主要是将矿样置入加热炉中,通过恒温或以一定的升温速率对矿样进行加热而促使其快速氧化放热,一旦矿样温度超过炉温,两温度曲线将发生交叉,此刻的温度即为交叉点温度。前德意志联邦共和国材料测试机构(BAM)曾将

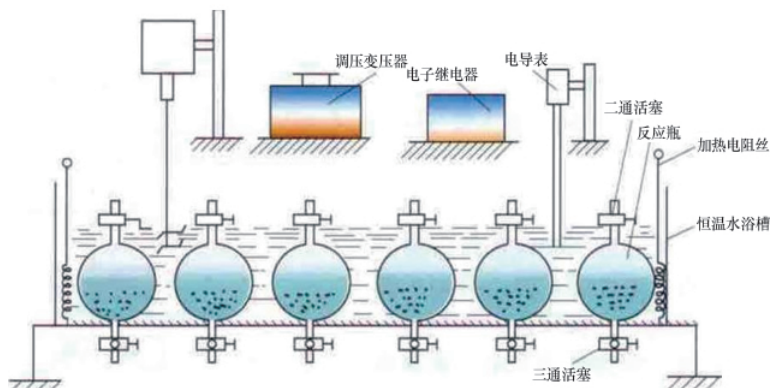


图 1 吸氧速度测试装置

Fig. 1 Setup for oxygen-adsorption test

一个盛有矿样的圆柱体金属网篮放入恒温火炉中,温度控制在 200°C ,若发现矿样的温度在 48h 内超过 500°C ,则判定该物质能够发生自燃^[20]。美国交通部及联合国则将装有矿样的容积为 100mm^3 的立方体不锈钢网篮置于温度为 140°C 的炉中加热 24h,其间监测矿样不同位置点的温度,进而判定其自燃危险性^[20]。

中南大学资源与安全工程学院自行研制了用于测试硫化矿石自热的实验系统,如图 2^[5,21]所示。将装有矿样的反应器置入恒温箱内,一支热电偶插入矿样内,用以测定矿样的温度;另一支热电偶放在恒温箱内相应位置,记录环境温度;调节恒温箱对矿样进行人工加热,同时供给适量氧气,待矿样

温度上升到与环境温度一致时,恒温等待约 1h,若矿样温度未超过环境温度,表明矿样未发生自热;而后继续升高环境温度,温升幅度维持在 10°C 左右;待矿样温度与环境温度平衡后,继续恒温 1h,再观察矿样有无自热现象;由此反复操作,直到发现在某一恒温条件下矿样出现明显自热,此时的环境温度,即为矿样的起始自热温度。

以上各种方法用于测试硫化矿石的自热性质时,受矿样的粒度分布、含水率、反应量、空气流量等参数影响较大,获得的交叉点温度本质上不能代表矿样的起始自热点。因此,对不同矿样进行自热危险性判定时,只有满足操作条件一致,才具有可比较性。

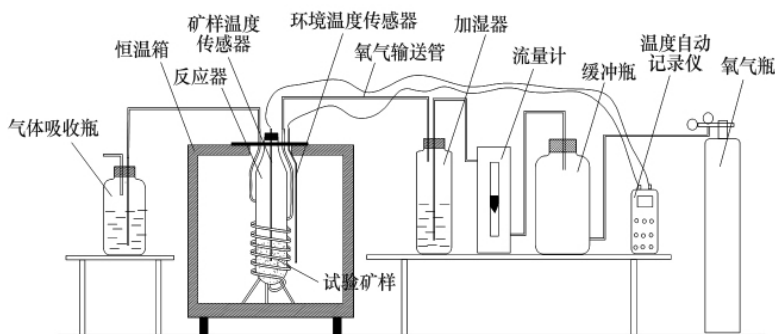


图 2 硫化矿氧化自热实验装置

Fig. 2 Schematic diagram for self-heating test of sulfide ores

2.3 自热速率测试法

加拿大 Noranda 技术研究中心^[22]曾公开了一种测试硫化矿石自热速率的装置及测定方法(图 3)。该装置主体由装在一恒温箱中的容积为 2L 的派热克斯耐热玻璃容器构成,用一热电偶监测试样温度并记录测定值,用一定时器控制的风机定时通过流量计和恒温箱中的一根铜线圈往容器底部吹送空气,铜线圈预热空气使之达到试样温度;容器底部有一水槽维持试样湿润以延长风化时间。当进入空气时,活性试样将表现出温度上升,而惰性试样则对空气无反应。利用该装置进行硫化矿样自热速率的测定划分为两个阶段:第一阶

段将恒温箱温度调到 70°C ,按 $100\text{mL}/\text{min}$ 的流量送入空气,持续时间 15min,间隔 5h,该阶段一直持续到试样湿度降到 0 为止,或持续 3d;第二阶段将温度和空气流量分别提高到 140°C 和 $250\text{mL}/\text{min}$,这个阶段要持续 13d。运用该装置对矿样进行自热倾向性测定时,仅能了解硫化矿样的自热程度,却不能计算矿样动态氧化的自热率(热通量),测试时间长达数十天;每次测定时矿样量需求大,加热幅度过高,且压风机供氧不够稳定,与实际需求不大相符合。

为了克服该装置及测定方法中存在的某些不足,吴超等发明了一种新的矿石自热速率测试装置,其更加符合现场硫

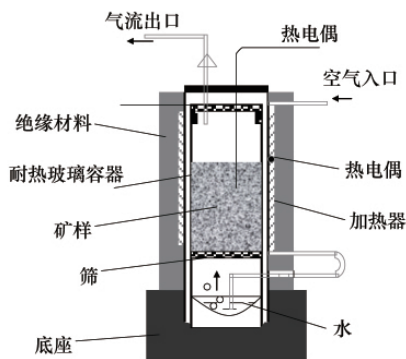


图3 Noranda 技术研究中心自热测试装置

Fig. 3 Temperature-rise apparatus in Noranda technology center

化矿石的动态自热特征,且能运用所测数据计算出矿石的动态自热率。该方法测定时间短,一般仅需几小时,使用矿样量较少,且供氧稳定。新的硫化矿石动态自热率测定装置结构示意图及具体操作方案可参考文献[15]和[23]。

2.4 绝热氧化测试技术

氧化自热是硫化矿石的内在特性之一,受多种因素共同作用,进行矿石自燃过程模拟时应该尽可能消除外在因素的影响。在设计硫化矿石自燃倾向性的测试系统时,必须保证矿石氧化过程中释放出的热量不传递到周围环境中,强行使环境温度与矿样温度保持平衡,这就是利用绝热氧化法测试硫化矿石自燃倾向性的理论根据。

1925年,Davis 和 Byrne 等提出将绝热氧化技术应用于煤的自燃倾向性研究中,由于操作复杂该方法到20世纪70年代后才予以重视^[24]。在国内,陆伟等自行设计出了用于研究煤自燃特性的绝热氧化装置^[25],该测试系统主要由程序控温炉、绝热煤样罐、气路系统等构成。然而,绝热氧化法用于测试硫化矿石的自燃倾向性甚少有报道。叶威等,李萍等曾利用日本岛津公司生产的SIT-2型自然发火绝热测试系统研究了硫化亚铁自然氧化过程中的温度动态变化规律,该套测试系统由绝热炉、自然发火控制装置、热分析装置及PC机组成,见图4^[26-27]。研究发现,干燥的硫化亚铁未表现出明显的自热现象;向矿样中加入少量水后,温升曲线很明显,并将整个反应过程划分为诱导氧化期、中速氧化期,以及加速氧化期。

绝热氧化法作为一种科学、准确的测试方法,已得到广泛认可;但实验周期长,且用于硫化矿石氧化自热性测试中的效果并不明显。

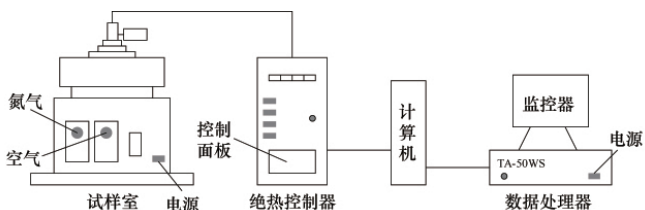


图4 绝热测试装置

Fig. 4 Schematic diagram of adiabatic test system

2.5 金属网篮交叉点温度法

Chen 等在20世纪90年代提出了一种用于测试煤样自热性质的金属网篮交叉点温度法^[28-29]。基于该方法原理,中南大学资源与安全工程学院安全与环保研究所借助现有设备,组装成用于测试硫化矿石氧化自热性质的实验系统,如图5^[14]所示。其中,金属网篮是用180目的金属网筛手工制作而成的圆柱体模型。箱体内共有3个热电偶,1号热电偶置于金属网篮的外侧,用于测量试验箱内的温度(环境温度);2号、3号分别放入金属网篮的中心以及偏离中心1cm处,用于测量矿样内部不同位置的温度,3个热电偶保持在同一水平位置。

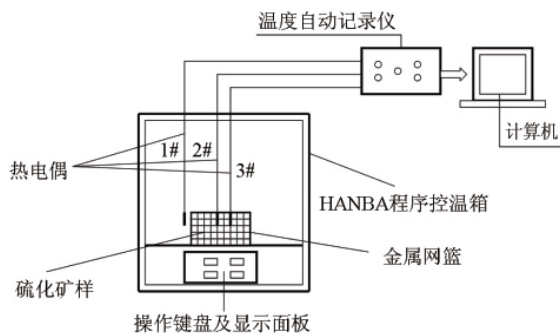


图5 金属网篮交叉点温度测试系统

Fig. 5 Schematic diagram for wire-mesh basket crossing point temperature test

向网篮内装入一定量的矿样,并将箱体内部的温度设置为某一恒定值。矿样经历外部加热与自身氧化放热后,在某一时刻2#、3#热电偶所测温度相等(交叉点温度),此时矿样能量平衡方程中的导热项变为0,两边取对数整理可得

$$\ln \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_{T=T_p} = \ln \frac{QA}{C_p} - \frac{E}{RT_p} \quad (1)$$

式中, T_p 为交叉点温度, C_p 为硫化矿石的比热容, t 为反应时间, Q 为在标准状态下单位质量硫化矿石的氧化放热量, A 为指前因子, E 为表观活化能。将矿样在不同恒温条件下的交叉点温升速率代入式(1),可以获得 $\ln(dT/dt)_{T=T_p}$ 对 $-1000/(RT_p)$ 的关系图,得到矿样在相应温度范围内的表观动力学参数。

采用该方法判定硫化矿石的自燃倾向性具有导热效果好、可重复性操作强、测试成本低等优点;但矿样的含水率、粒径分布等对实验结果有一定的影响,所得结果的可靠性有待进一步考证。

2.6 综合测试技术

20世纪80年代初,周勃等提出了用于鉴定硫化矿岩自燃倾向性的综合因素分析法^[7],即同时测定多个指标,进行综合判定,该方法至今仍在推广应用。硫化矿石自燃倾向性综合测试的指标一般包括:矿石中各种矿物的成分和含量、含硫量及其他有关成分的含量、矿石中水溶性 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 含量,以及pH值随时间的变化、氧化增重率、起始自热温度、自热幅度、着火点等。这些指标从不同方面反映出硫化矿石的

自燃特征,依据测试结果对矿样的自燃倾向性进行综合排序,进而将硫化矿石的自燃倾向性划分为易自燃、易自热不

易自燃和不易自燃三类^[9]。整个测试流程如图 6 所示。

该方法综合了硫化矿样的多个氧化性能表征指标的测



图 6 硫化矿石自燃倾向性综合测试流程

Fig. 6 Comprehensive test flowchart for spontaneous combustion tendency of sulfide ores

定值,其判定结果与实际更加相符。然而,在实践中通常要委托专门的化学测试机构进行矿相、化学成分、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 含量的分析,测试成本高; Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 含量、pH 值、增重速率等测试,耗时在 100d 以上;测试吸氧速度时,必须保证 24h 有人连续监测。总体看来,该方法耗时长、测试成本较高,而且在测试指标的选取上没有统一的标准,存在一定的盲目性和重复性。

此外,运用综合测试法获得多个指标后,可采用多指标组合法或多指标合成法进行硫化矿石自燃倾向性的综合判定。组合法与合成法^[30]都是对矿石的自燃倾向性进行多指标分析,组合法不把所测指标综合成一个统一指标,而合成法则要通过一定的数据处理和合成模型把整个指标体系反映的差异综合成一个指标用以反映硫化矿石的自燃倾向性。目前,中南大学在获得各个测试指标后常采用组合法对矿样的自燃倾向性进行综合排序;文献[31]则利用合成法将各个测试指标综合成一个综合危险指标(ST)值,进而对硫化矿石的自燃危险等级进行分类。

2.7 程序升温氧化法

程序升温氧化(TPO)^[18,32]主要是通过测量反应气体的体积消耗或生成物的形成体积来判断矿样的氧化特性。赵军等曾采用荷兰安米德有限公司生产的 BELCAT-B 全自动化学吸附仪测定了硫化矿石自燃升温过程中温度、吸氧量的变化^[33];整个测试系统由高温炉、反应器、TCD 检测器、分析气路、气路接口、控制和分析软件组成。

整个操作流程为^[34]:往石英管中装入粒径小于 40 目的硫化矿样 10—60mg,并置于程序升温反应器内,设置样品在 5% 的 O_2/He 气流中以升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 30°C 上升至 1000°C ,样品温度及载气中 O_2 浓度随时间的变化分别由热电偶和化学吸附分析仪热导检测器连续检测并记录。通过测定矿样从 30°C 到 1000°C 温度条件下的总吸氧量和自热起始温度两个指标对硫化矿石的自燃倾向性进行判定。

该方法操作简便、具有规范化,在一定程度上能够反映硫化矿石从低温氧化到自热整个过程的特征变化,是否可以推广应用仍有待进一步论证。

2.8 TG/DSC 联合测试法

热分析技术^[35]主要包括:热重分析法(TGA)、差热分析法

(DTA),以及差式扫描量热法(DSC);TGA 是在程序控制温度下,测量物质质量与温度关系的一种技术;DTA 是在程序控制温度下测量样品与参比物的温差的一种技术,DTA 曲线显示矿样受热时被空气氧化所发生的分解、放热、吸热的全过程;DSC 则是在程序控制温度下,通过测定样品和参比物温度相同时所需的热量来确定样品的放热量。

周勃等^[7]曾利用 DTA 技术测试硫化矿石的热行为,鉴于矿石中不同矿物表现出放热的温度和放热量有较大差异,各个反应可能发生重叠而互相抵消一部分,使得氧化放热过程不能明显反映出来。由此表明,用单一热分析法进行硫化矿石的热性质测试具有一定的局限性。本文作者利用 TG/DSC 联合法分析了硫化矿石的热性质,获得某些特征参数,并解算出硫化矿样氧化分解反应的动力学参数。活化能为硫化矿石氧化反应能够进行所需要的最低能量,活化能越小表明其自燃倾向性越大^[34]。硫化矿石的热分析结果受实验条件及数据处理方法(积分法与微分法)影响很大^[35],如矿样的粒度分布、反应器的几何形状和材料、升温速率、空气流量,以及参与反应的矿样量等,所以必须保证每次测试条件一致。

此外,还存在其他用于测试硫化矿石自燃倾向性的方法。例如,Good 于 1977 年在 Cominco 实验室发明了物质燃烧测试仪,见图 7^[36];将 2g 200 目的矿样置于炉管,通入氧气并加热,热电偶与温度记录仪相连,连续记录矿样的温度,同时可以检测出物质达到燃点时所释放出的 SO_2 。

采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 光电子能谱(XPS)、扫描和透射电子显微镜(SEM/TEM)、俄歇电子光谱(AES)等精密仪器观察和研究硫化矿石氧化前后的矿物组成、晶体结构,以及表面形态变化以了解硫化矿石的整个氧化反应进程^[37-40],进而比较其自燃倾向性大小。

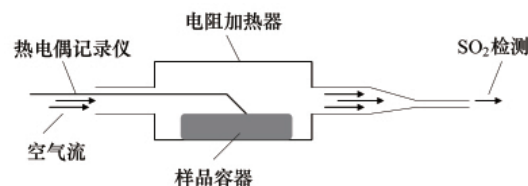


图 7 燃烧测试装置

Fig. 7 Combustion test apparatus

3 结论与展望

硫化矿石自燃倾向性的测试指标应该充分反映出矿石自燃的氧化动力学特性,体现矿石与氧相互作用的本质,必须是一个与过程相关的量,并能体现其低温阶段的氧化反应能力。

尽管以上各种方法为硫化矿石的自燃倾向性鉴定提供了理论基础,但目前研究人员在方法选择上仍未达成一致意见;加上各个研究机构和研究者所采取的实验条件存在较大差异,使得测试结果无可比性。根据测试指标的数量可以将上述方法划分为单指标测试法和多指标测试法两大类。单指标测试法包括吸氧速度常数法、交叉点温度法,以及活化能指标法;而多指标测试法包括综合测试法、程序升温氧化法。单指标测试法简单易行、成本低,但很难找到能完全表征硫化矿石氧化性能的单一指标;而中南大学资源与安全工程学院安全与环保研究所提出的综合测试法在一定程度上全面反映出硫化矿样的自燃倾向性,已在国内许多矿山得到应用,并逐渐走向规范化。然而,该方法具有测试指标多,操作周期长,在指标选取上没有统一标准;今后的研究工作应该是探索各个测试指标之间的相关性,简化某些重复性工作。例如,吴超与李孜军等通过氧化增重实验发现,矿样的低温氧化增重率与吸氧速度之间存在很好的相关性^[4],从而可以省略其中的某一项工作并达到同样的判定结果。

此外,许多学者进行硫化矿石的自燃倾向性测试时,仅仅针对某一矿山的几个新鲜矿样展开实验,而硫化矿石预氧化前后的自燃倾向性存在较大差异,这样使得结论具有片面性和局限性。硫化矿石自燃与煤自燃之间存在某些共性,且国内外就煤自燃倾向性测试技术的研究更为成熟^[2];因此,可以将其中的一些先进方法尝试用于硫化矿石的自燃倾向性测试中。例如,用于煤自燃倾向性测试的方法有自燃过程模拟法,即模拟破碎有氧环境下矿样氧化升温的过程,涉及到大型、中型和小型模拟实验装置,这也是硫化矿石自燃倾向性测试技术的发展方向之一。

参考文献 (References)

[1] 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 Tingrang. Theory and technology for control of the mine spontaneous combustion of sulfide ores [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1995.

[2] Ninteman D J. Spontaneous oxidation and combustion of sulfide ores in underground mines[R]. Information Circular 8775, Washington: Bureau of Mines, 1978.

[3] Wu C, Li Z J, Yang F Q, et al. Risk forecast of spontaneous combustion of sulfide ore dump in a stope and controlling approaches of the fire[C]// Proceedings of the 21st World Mining Congress. Polish Acad Sciences, 2008, 53(4): 565-579.

[4] Yang F Q, Wu C, Hu H H, et al. Fire-extinguishing techniques research on spontaneous combustion of a sulfide iron ore dump in mining stope [C]//Progress in Safety Science and Technology. Beijing: Science Press,

2008: 869-874.

[5] 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,2007.
Li Zijun. Key technique research on spontaneous combustion mechanism and prevention of sulfide ores [D]. Changsha: Central South University, 2007.

[6] 宋学义,李济吾.硫化矿石氧化自燃的研究现状及评价[J].湖南冶金,1989(1): 35-39.
Song Xueyi, Li Jiwu. Hunan Metallurgy, 1989, 1: 35-39.

[7] 周勃,吴爱祥.金属矿山内因火灾综合因素预报法的应用[J].有色矿山,1999(2): 18-21.
Zhou Bo, Wu Aixiang. Nonferrous Metals, 1999(2): 18-21.

[8] Rosenblum F, Spira P. Removal of cyanide from gold mill effluents[C]. 13th Annual Meeting of Canadian Mineral Processors, Ottawa, Ontario, 1981: 380-416.

[9] Stéphanie S, Finch J A. Possible role of hydrogen sulphide gas in self-heating of pyrrhotite-rich materials [J]. Minerals Engineering, 2010, 23: 104-110.

[10] Navarra A, Graham J T, Somot S, et al. Mössbauer quantification of pyrrhotite in relation to self-heating[J]. Minerals Engineering, 2010, 23: 652-658.

[11] 万兵.硫化矿床自燃发火可能性鉴别[J].世界采矿快报,1998,14(11): 28-31.
Wan Bing. World Mining Express, 1998, 14(11): 28-31.

[12] 邓时升.浅谈硫化矿石自燃与含碳量的关系[J].化工矿山技术,1980(6): 6.
Deng Shisheng. Chemical Mine Technology, 1980(6): 6.

[13] 阳富强,吴超,石英.热重与差示扫描量热分析法联用研究硫化矿石的热性质[J].科技导报,2009,27(22): 66-71.
Yang Fuqiang, Wu Chao, Shi Ying. Science and Technology Review, 2009, 27(22): 66-71.

[14] 阳富强,吴超.硫化矿氧化自热性质测试的新方法[J].中国有色金属学报,2010,20(5): 976-982.
Yang Fuqiang, Wu Chao. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20 (5): 976-982.

[15] 吴超,阳富强,郗军芳.硫化矿石动态自热率测定装置极数值模拟[J].科技导报,2009,27(1): 74-79.
Wu Chao, Yang Fuqiang, Qie Junfang. Science and Technology Review, 2009, 27(1): 74-79.

[16] 李萍,叶威,张振华,等.硫化亚铁自然氧化倾向性的研究[J].燃烧科学与技术,2004,10(2): 168-170.
Li Ping, Ye Wei, Zhang Zhenhua, et al. Journal of Combustion Science and Technology, 2004, 10(2): 168-170.

[17] 王慧欣.硫化亚铁自燃特性的研究[D].青岛:中国海洋大学,2006.
Wang Huixin. A study of pyrophoric nature of ferrous sulfide[D]. Qingdao: China Ocean University, 2006.

[18] 赵军,张兴凯,王云海.基于程序升温氧化法的硫化矿石自燃倾向性研究[J].中国安全生产科学技术,2009,5(2): 25-29.
Zhao Jun, Zhang Xingkai, Wang Yunhai. Journal of Safety Science and Technology, 2009, 5(2): 25-29.

[19] 仲晓星.煤自燃倾向性的氧化动力学测试方法研究[D].徐州:中国矿业大学,2007.
Zhong Xiaoxing. Study on oxidation kinetics test method for coal spontaneous combustion tendency [D]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2007.

[20] Wang X R. Exploring conditions leading to self-heating of pyrrhotite-rich

- materials[D]. Montreal: McGill University, 2007.
- [21] 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 Binghong, Wu Chao. *Safety and Environmental Engineering*, 2006, 13(1): 92-95.
- [22] Rosenblum F, Spira P. Evaluation of hazard from self-heating of sulfide rock [J]. *CIM Bull*, 1995, 88(989): 44-49.
- [23] 吴超, 李孜军. 硫化矿石动态自热率测定装置及测定方法: 中国, 200610136832.1[P]. 2006.
Wu Chao, Li Zijun. A reaction device for measuring the dynamic spontaneous heating rate of oxidation for sulfide ore sample and its test method: China, 200610136832.1[P]. 2006.
- [24] Ren T X, Edwards J S, Clarke D. Adiabatic oxidation study on the propensity of pulverised coals to spontaneous combustion[J]. *Fuel*, 1999, 78(14): 1611-1620.
- [25] 陆伟, 王德明, 周福宝, 等. 绝热氧化法研究煤的自燃特性[J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34(2): 213-217.
Lu Wei, Wang Deming, Zhou Fubao, et al. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2005, 34(2): 213-217.
- [26] 叶威, 张振华, 李萍, 等. 硫化亚铁绝热氧化反应的影响因素研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2003, 20(1): 19-21.
Ye Wei, Zhang Zhenhua, Li Ping, et al. *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, 2003, 20(1): 19-21.
- [27] 李萍, 翟玉春, 张振华, 等. FeS 引发储油罐着火温度动态变化曲线的研究[J]. 中国安全科学学报, 2004, 14(3): 44-48.
Li Ping, Zhai Yuchun, Zhang Zhenhua, et al. *China Safety Science Journal*, 2004, 14(3): 44-48.
- [28] 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]. *Trans IChemE*, 1999, 77(4): 187-192.
- [29] Chen X D, Chong L V. Some characteristics of transient self-heating in an exothermically reactive porous solid slab [J]. *Trans IChemE*, 1995, 73(2): 101-107.
- [30] 周国华, 彭鹏, 唐承丽, 等. 二十世纪九十年代我国区域经济发展不平衡性的测度及评价[J]. 中国软科学, 2002(10): 87-92.
Zhou Guohua, Peng Peng, Tang Chengli, et al. *China Soft Science*, 2002 (10): 87-92.
- [31] 宋学义, 文艳. 硫化矿岩自燃倾向性的研究 [J]. 湖南冶金, 1991(3): 10-15.
Song Xueyi, Wen Yan. *Hunan Metallurgy*, 1991(3): 10-15.
- [32] 赵军, 张兴凯, 王云海. 硫化矿石自燃倾向性鉴定技术研究 [J]. 中国安全生产科学技术, 2009, 5(6): 105-111.
Zhao Jun, Zhang Xing kai, Wang Yunhai. *Journal of Safety Science and Technology*, 2009, 5(6): 105-111.
- [33] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
Chen Jinghong, Li Chuanru. *Thermal analysis and application* [M]. Beijing: Science Press, 1985.
- [34] 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 Wensheng, Qi Qingjie. *Journal of China Coal Society*, 2005, 30(1): 67-70.
- [35] Popescu C. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions: A variant on the ozawa-flynn-wall method[J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 285: 309-323.
- [36] Good B H. The oxidation of sulphide minerals in the Sullivan mine[J]. *CIM Bulletin*, 1977, 70(782): 83-85.
- [37] Murphy R, Strongin D R. Surface reactivity of pyrite and related sulfides[J]. *Surface Science Reports*, 2009, 64: 1-45.
- [38] 岳梅, 赵峰华, 朱银凤, 等. 硫化物矿物氧化反应动力学实验研究 [J]. 地球科学进展, 2004, 19(1): 47-54.
Yue Mei, Zhao Fenghua, Zhu Yinfeng, et al. *Advance in Earth Sciences*, 2004, 19(1): 47-54.
- [39] 蔡美芳, 党志. 实验室条件下磁黄铁矿的氧化机理 [J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2005, 33(11): 10-14.
Cai Meifang, Dang Zhi. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2005, 33(11): 10-14.
- [40] Belzile N, Chen Y W, Cai M F, et al. A review on pyrrhotite oxidation [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2004, 84: 65-76.
- [41] Wu C, Li Z J. A simple method for predicting the spontaneous combustion potential of sulfide ores at ambient temperature[J]. *Transaction of Mining and Metallurgy Institute, Section A*, 2005, 114(2): 125-128.
- [42] 王海晖. 煤自燃倾向性测试方法综述[J]. 安全与环境学报, 2009, 9(2): 132-137.
Wang Haihui. *Journal of Safety and Environment*, 2009, 9(2): 132-137.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·

“第五届全国生物进化理论研讨会”征文



由中国动物学会生物进化理论委员会主办的“第五届全国生物进化理论研讨会”将于 2011 年 9 月 25—26 日在南京召开。

征文截止日期: 2011 年 8 月 15 日。

联系地址: 南京市文苑路 1 号, 南京师范大学生命科学学院; 邮编: 210046。

电话: 010-62753434, 025-85891529; 电子信箱: evolutionpku@163.com。