

热重与差示扫描量热分析法联用研究 硫化矿石的热性质

阳富强^{1,2}, 吴超^{1,2}, 石英^{1,2}

1. 中南大学资源与安全工程学院, 长沙 410083

2. 国家金属矿安全科学技术研究中心, 长沙 410083

摘要 为了判定硫化矿石的自然倾向性, 对含有不同矿物成分的 2 种硫化矿样在升温速率分别为 5, 10 和 15°C/min 条件下的氧化分解行为进行了热重和差示扫描量热联用分析, 得到 2 种矿样在不同条件下的 TG、DTG 以及 TG-DTG-DSC 曲线, 并获取其氧化燃烧过程中的特性参数, 包括矿样的着火点温度, 吸(放)热, 以及增(失)重的温度区间等。运用 Flynn-Wall-Ozawa 法计算出 2 种矿样的反应活化能分别为 387.32 和 448.50 kJ·mol⁻¹。结果表明, 热重分析法和差示扫描量热分析法具有较好的互补性, 联合应用在硫化矿石的氧化分解过程中能充分体现整个化学反应过程, 在多样本条件下解算求得的活化能值可以作为判定其自然倾向性大小的指标。

关键词 硫化矿石; 热重分析; 差示扫描量热分析; 活化能; 自然倾向性

中图分类号 X915.5

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)22-0066-06

Thermal Properties of Sulfide Ores Determined by Using Thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetric Method

YANG Fuqiang^{1,2}, WU Chao^{1,2}, SHI Ying^{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, Changsha 410083, China

Abstract In order to evaluate the spontaneous combustion tendency of sulfide ores, the oxidation and decomposition behavior of two samples (marked by No. 1, No. 2) were analyzed. The contents of different minerals in the ores were measured by both Thermogravimetric analysis (TG) and Differential Scanning Calorimetry analysis (DSC) at heating rates of 5, 10 and 15°C/min. The curves of TG, DTG and TG-DTG-DSC for each sample under different conditions were determined. Their combustion characteristic

parameters were obtained, including the ignition points, temperature intervals of heat-absorption (radiation) and weight-gain (loss). The reaction activation energy for No. 1 and No. 2 samples was calculated by the Flynn-Wall-Ozawa method, with the results of 387.32 and 448.50 kJ/mol, respectively, which shows that a complement of TG method and DSC method is well achieved; the whole reaction process of sulfide ores can be reflected by their joint application; the gained activation energy can be used as indexes to evaluate spontaneous combustion tendency of sulfide ores under the condition of multiple samples being measured at the same time.

Keywords sulfide ores; thermogravimetric analysis; differential scanning calorimetry; activation energy; spontaneous combustion tendency

0 引言

硫化矿石与空气接触时, 会发生氧化作用而放出热量, 在一定的外界条件下, 热量不断积聚可使矿石温度达到着火点, 从而引发自燃火灾^[1-3]。火灾的发生, 不仅恶化了井下的作业环境, 污染地面空气, 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。因此, 准确判定硫化矿石的自然倾向性可以

收稿日期: 2009-08-10

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAK04B03-02); 中南大学研究生学位论文创新基金项目(1960-71131100023); 中南大学贵重仪器设备开放中心基金项目(ZKJ2009008)

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

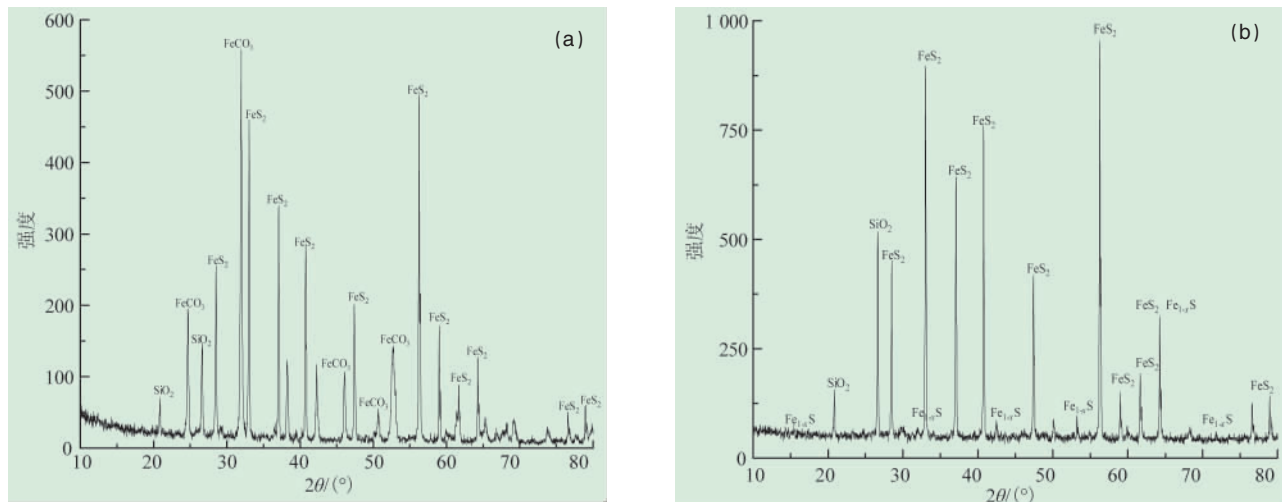


图2 1号(a)和2号(b)矿样的XRD结果
Fig. 2 XRD of No.1 (a) and No.2 (b) ore samples

1.2 实验装置

热分析仪器采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA449C/3/MFC/G 型同步热分析仪, 所采用的同步热分析 (Simultaneous Thermal Analysis, STA) 技术可以对一个试样同时做出 TG/DTG 和 DSC 分析, TG/DTG 和 DSC 的结果可同时获得, 并互相比照, 以确定物质的性质。

1.3 实验条件

由于实验条件对矿样热分析的结果影响很大, 不同的热分析实验条件, 其实验结果可能有较大的区别。本次实验的实验起始温度为室内环境温度, 终止温度为 800℃; 每种矿样均采用了不同的升温速率进行测试, 升温速率分别为 5、10 和 15℃/min; 反应气氛为空气, 流量为 20 mL/min; 每次实验的试样质量为 5~17 mg。

2 硫化矿石不同升温速率下的 TG、DTG 曲线分析

2 种矿样在不同的升温速率下的 TG 曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出, 升温速率对矿样的 TG 曲线有较大影响。总体看来, 随着升温速率的增大, TG 曲线有向高温方向推移的趋势, 这是由于矿样温度的上升是依靠热量在介质经过蒸锅再到矿样之间的传递而进行的, 在加热的炉子和矿样之间形成了温差, 矿样内部便产生了温度梯度, 一旦升温速率增大, 这种温差也随之增大^[1]。在 500~630℃ 之间, 2 种矿样在升温速率为 5℃/min 时的 TG 曲线向高温方向移动的趋势较其他 2 种升温速率下的要大, 这可能是由于 2 种矿样内的某种矿物在该温度区间发生了化学反应, 升温速率越慢, 反应越彻底。

图 4 为 2 种矿样在不同升温速率下的 DTG 曲线, 由此可知升温速率与最大失重率并没有直接关系, 1 号矿样的最大

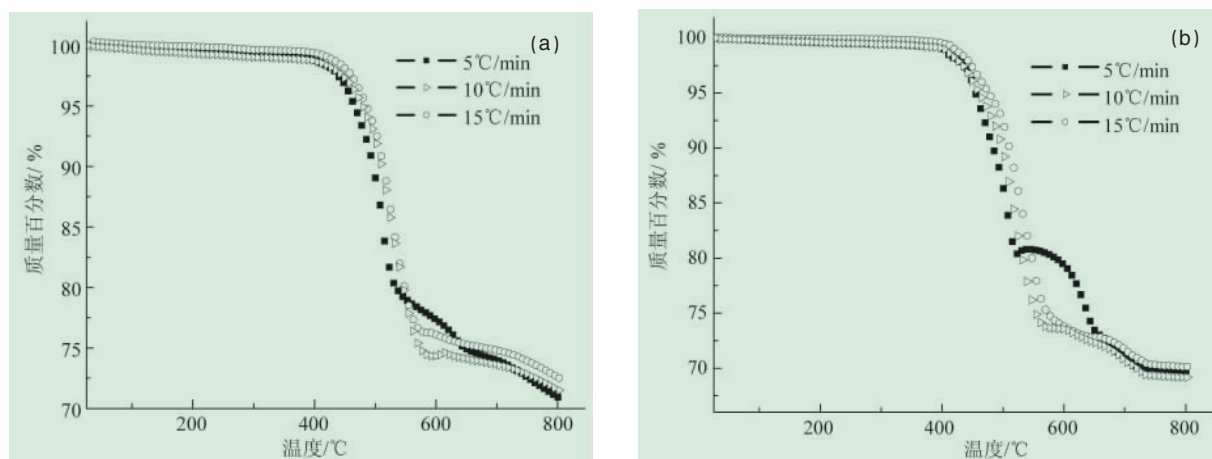


图3 1号(a)和2号(b)矿样在不同升温率下的TG曲线
Fig. 3 TG curves of No. 1 (a) and No. 2 (b) ore samples at different heating rates

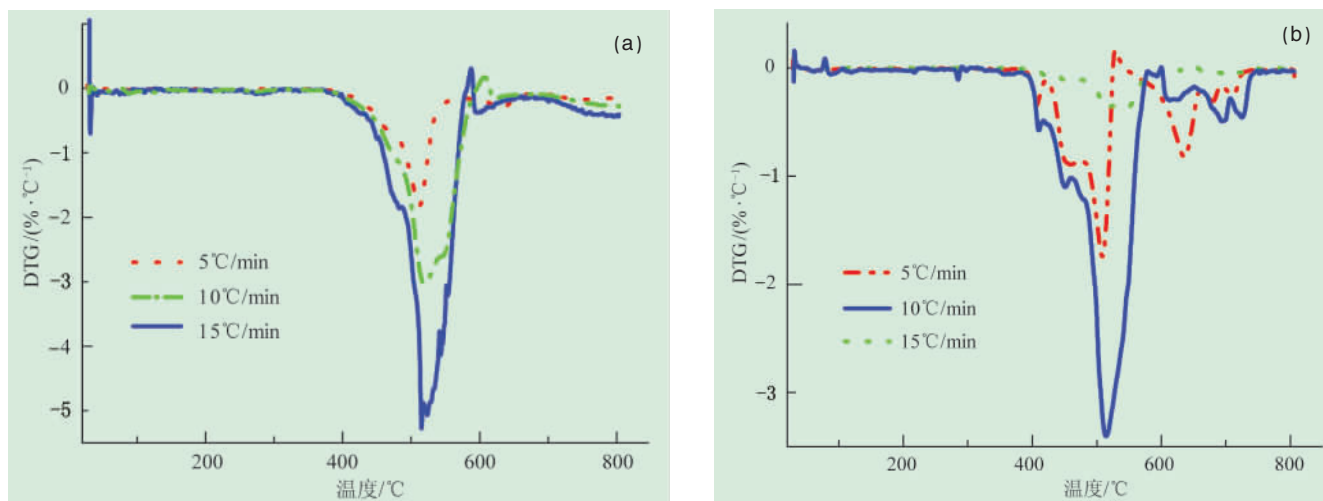


图4 1号(a)和2号(b)矿样在不同升温速率下的DTG曲线

Fig. 4 DTG curves of No. 1 (a) and No. 2 (b) ore samples at different heating rates

失重率随着升温速率的增大而增大;2号矿样的最大失重率则出现在升温速率为10°C/min时,而最大升温速率下所对应的失重率却最小;2号矿样在升温速率为5°C/min时,出现了2个大的失重率峰值,这是由于升温速率变小时,硫化矿石中各种矿物发生氧化反应更加彻底。

3 硫化矿石的TG-DTG-DSC曲线分析

鉴于文章篇幅,以下仅列出了2种矿样在升温速率为10°C/min时的TG-DTG-DSC曲线图。由图5和表2,并结合实验数据可知,在初始阶段,矿样在某些升温速率下有明显的失重、增重现象,这是由于硫化矿石中的水分蒸发后再与空气发生物理吸附氧的结果;当温度升至一定值时,矿样开始

进入一个较快的失重阶段,2种矿样都有一个最大的质量损失峰值,其对应的峰值温度就是矿样的着火点温度,不同升温速率下的着火点有所差异;2号矿样在600°C以后还存在2个小的质量损失峰值,表明该区域发生了某种化学反应。

在DSC曲线上,2种矿样均出现了2个明显的放热峰,表明矿样发生了剧烈燃烧。尽管按照TG和DTG曲线可以相应地把整个反应分为几个温度段,但对应的DSC曲线并不是完全一一对应的。究其原因,是因为硫化矿石在氧化反应过程中,质量损失过程对应于不同矿物的化学反应过程,而热量的释放却是一个累积的过程,与整个化学反应过程有关,对化学反应剧烈的过程而言,上述现象就更加明显^[14]。

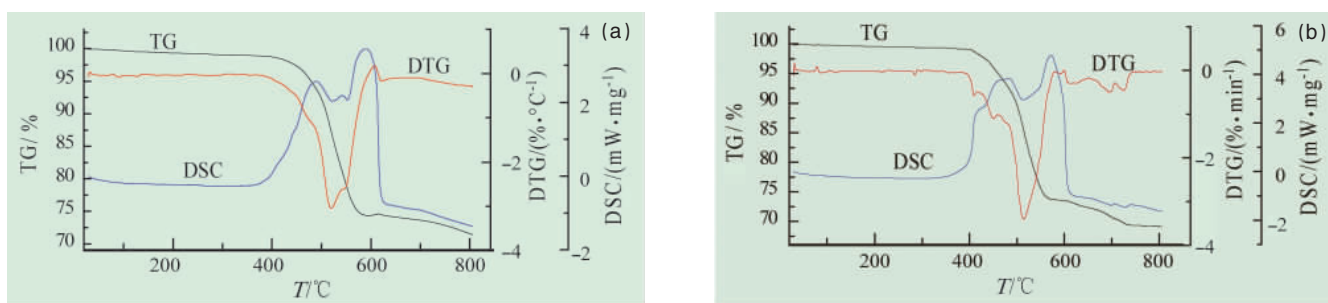
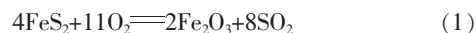


图5 1号(a)和2号(b)矿样在升温率为10°C·min⁻¹的TG-DTG-DSC曲线

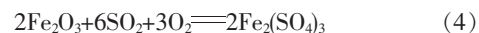
Fig. 5 TG-DTG-DSC curves of No. 1 (a) and No. 2 (b) ore samples at heating rate of 10°C·min⁻¹

由表2可以看出,2种矿样在不同的温度区间有明显的增(失)重和吸(放)热现象。在大约500°C以前,2种矿样可能发生式(1)~式(4)的化学反应^[12],均为放热反应。



随着SO₂的生成,同时有可能发生式(3)~式(4)的反应,

从而致使反应中途出现增重现象^[8]:



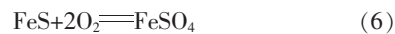
2号矿样中的磁黄铁矿在空气中可发生式(5)~式(6)的反应^[12]:



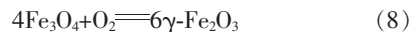
表 2 不同实验条件下的 TG-DSC 测量结果

Table 2 Measured results of TG-DSC at different test conditions for two ore samples

矿样	样品质量 /mg	升温速率 /($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	最大失重率 对应温度/ $^{\circ}\text{C}$	明显质量 增加的 温度区间/ $^{\circ}\text{C}$	明显质量 损失的 温度区间/ $^{\circ}\text{C}$	明显的放热 区间/ $^{\circ}\text{C}$	明显的吸 热区间/ $^{\circ}\text{C}$	最终质量 损失/%
1	8.988	5	511.834	28~45	27~28, 45~800	29~800	28~29	29.07
	11.666	10	519.659	30~33, 597~620	33~597, 620~800	156~800	29~156	28.42
	6.618	15	515.159	30~35	35~800	30~33, 134~724	33~134, 724~800	27.39
2	8.762	5	508.539	29~46, 525~543	46~525, 543~800	28~797	797~800	29.86
	11.392	10	513.994	30~33	33~800	29~31, 124~723, 730~800	31~124, 723~730	30.74
	8.270	15	520.449	30~31	31~800	330~667	30~330, 667~800	29.94



1 号矿样中含有菱铁矿,在空气气氛下,将发生式(7)~式(8)的反应^[13],而当 3FeCO_3 的分解和 Fe_3O_4 的氧化受加热速率及样品量的影响。



4 硫化矿石氧化分解过程中的活化能计算

硫化矿石的氧化分解过程是典型的气固反应,其活化能可以定义为氧化反应能够进行所需要的最低能量^[15-17],活化能的大小决定了氧化反应的速度。从理论上讲,硫化矿石的自然倾向性大小用活化能参数来描述时,活化能越大表明其越不易自燃,自然倾向性就越小;反之活化能越小,硫化矿石的自然倾向性就越大。在取得足够多的样本实验后,就可以依据活化能指标对硫化矿山自燃的实际情况进行科学分类。因此,用活化能指标确定矿样的自然倾向性是可行的,其可以用作划分硫化矿石自燃倾向性大小的判定指标。为了使这一指标科学有效地应用于矿石的自然倾向性鉴定中,根据 TG 曲线的数据来求解矿样氧化分解反应过程的活化能参数。

矿物的活化能计算通常有积分法和微分法,由于 Ozawa-Flynn-Wall 法计算避免了选择机理函数所产生的误差,故在此用其进行硫化矿石活化能参数的求解,其动力学方程为^[18-19]

$$\frac{\text{d}\alpha}{\text{d}t}=A f(\alpha) \text{e}^{-E/RT} \quad (9)$$

式中, α 为硫化矿石氧化分解过程中的转化率, t 为反应时间, T 为反应温度, A 是前因子, E 为活化能, R 为摩尔气体常数, $f(\alpha)$ 是一个能够反映矿石氧化反应机理的函数模型。

由 $\beta=\frac{\text{d}T}{\text{d}t}$,式(9)可以转变为

$$\frac{\text{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A}{\beta} \text{e}^{-E/RT} \text{d}T \quad (10)$$

将式(10)从 0 到 α ,从 T_0 到 T 积分,得

$$\int_0^{\alpha} \frac{\text{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \text{e}^{-E/RT} \text{d}T \quad (11)$$

式中,左边项为转化率函数积分,右边项为温度积分。

令

$$g(\alpha)=\int_0^{\alpha} \frac{\text{d}\alpha}{f(\alpha)}$$

整理得出

$$\lg \beta=\lg \left(\frac{AE}{R g(\alpha)}\right)-2.313-0.4567 \frac{E}{RT}$$

由于在不同的升温速率下,硫化矿石各热谱峰顶温度 T_p 所对应的转化率近似相等,所以 $\lg \left(\frac{AE}{R g(\alpha)}\right)$ 为常数,由 $\lg \beta$ 对 $1/T_p$ 作图,其斜率为 $-0.4567 E/R$,由此可得出 2 种矿样的 $\lg \beta \sim 1/T_p$ 关系。图 6 所示为 2 号矿样的 $\lg \beta \sim 1/T_p$ 关系图,计算求得 2 号矿样的活化能为 $448.50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。同理,计算出 1 号矿样的活化能为 $387.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

由此可知,1 号矿样的活化能比 2 号矿样的活化能小,说明 1 号矿样比 2 号矿样更容易发生自燃火灾;而在矿山的实际生产过程中,1 号矿样来自自燃发火矿体,而 2 号矿样为不

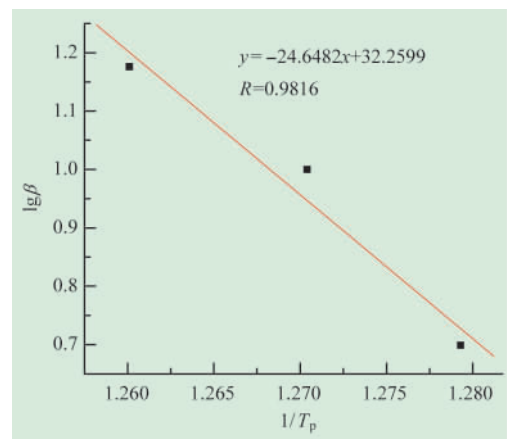


图 6 2 号矿样不同升温率下的 $\lg \beta \sim 1/T_p$ 曲线

Fig. 6 $\lg \beta \sim 1/T_p$ curve of No. 2 ore sample at different heating rates



发火矿体,这也说明在获得许多硫化矿石样本的活化能时,就可以用其作为判断硫化矿石自燃倾向性大小的指标。

5 结论

1) 对 2 种硫化矿样从室温到 800℃之间的氧化分解过程进行了 TG-DSC 同步热分析,得到 3 种升温速率下每种矿样的 TG、DTG,以及 TG-DTG-DSC 曲线。

2) 提高升温速率时,硫化矿石的 TG 曲线总体有向高温方向移动的变化趋势,在 500~630℃之间有一个波动,即升温速率为 5℃/min 时的 TG 曲线向高温方向移动的幅度最大;不同升温速率下矿样的最大失重率所对应的峰值温度也是不一样的,升温速率是影响硫化矿石热分析过程的一个重要因素。

3) 由矿样的 TG-DTG-DSC 曲线可以看出,DTG 曲线中的质量损失过程和差示扫描量热曲线中的放热过程并不是完全相对应的,这是由于在不同的温度区间,不同矿物发生了相应的化学反应,一个化学反应对应着质量的变化(增加或减少),而热量的释放却是一个累积的过程。

4) 利用热分析动力学知识求解硫化矿石的活化能,速度快、试样用量少,可以对反应的全过程和某一温度范围进行研究;用 Ozawa-Flynn-Wall 法计算出 1 号、2 号矿样的活化能分别为 387.32 和 448.50 kJ·mol⁻¹,活化能值大的矿样表明其自燃倾向性小,这与矿山的实际情况相符,因此用活化能指标来判定硫化矿石的自燃倾向性大小是合理的。

参考文献 (References)

- [1] 《采矿手册》编辑委员会编. 采矿手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991.
Mining Handbook Editorial Committee. Mining handbook [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1991.
- [2] 古德生, 李夕兵, 等. 现代金属矿床开采科学技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 311-355.
Gu Desheng, Li Xibing, et al. Modern mining science and technology for metal Mineral resources [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2006: 311-355.
- [3] 阳富强, 吴超, 吴国琨, 等. 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 Fuqiang, Wu Chao, Wu Guomin, et al. China Safety Science Journal, 2007, 17(5): 89-95.
- [4] 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.
- [5] 吴超, 阳富强, 郝军芳. 硫化矿石动态自热率测定装置极其数值模拟 [J]. 科技导报, 2009, 27(1): 74-79.
Wu Chao, Yang Fuqiang, Qie Junfang. Science & Technology Review, 2009, 27(1): 74-79.
- [6] 胡慧萍, 陈启元, 尹周澜, 等. 机械活化黄铁矿的热分解动力学 [J]. 中

国有色金属学报, 2002, 12(3): 611-614.

Hu Huiping, Chen Qiyuan, Yin Zhoulan, et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 611-614.

- [7] 胡慧萍, 陈启元, 尹周澜, 等. 未活化与机械活化闪锌矿的氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 517-521.

Hu Huiping, Chen Qiyuan, Yin Zhoulan, et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 517-521.

- [8] 郁强, 周传华. 黄铁矿氧化焙烧过程的热分析 [J]. 有色金属, 1997, 49(1): 78-82.

Yu Qiang, Zhou Chuanhua. Nonferrous Metals, 1997, 49(1): 78-82.

- [9] 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 Mines, 1999, 2: 18-21.

- [10] 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.

- [11] 刘剑, 赵凤杰. 升温速率对煤的自燃倾向性表征影响的研究[J]. 煤矿安全, 2006, 5: 4-6.

Liu Jian, Zhao Fengjie. Safety in Coal Mines, 2006, 5: 4-6.

- [12] 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 Zijun. Key technique research on spontaneous combustion mechanism and prevention of sulfide ores [D]. Changsha: School of Resources and Safety engineering, Central South University, 2007.

- [13] 张迎春, 杨秀红, 施倪承, 等. 菱铁矿热分解产物及其变化规律的研究[J]. 湘潭矿业学院学报, 2002, 17(1): 55-58.

Zhang Yingchun, Yang Xiuhong, Shi Nicheng, et al. J Xiangtan Min Inst, 2002, 17(1): 55-58.

- [14] 李敏, 胡松, 孙学信, 等. 热重与差示扫描量热分析法联用研究城市生活垃圾中可燃物反应机理[J]. 化学工程, 2003, 3: 53-57.

Li Min, Hu Song, Sun Xuexin, et al. Chemical Engineering, 2003, 3: 53-57.

- [15] 刘剑, 王继仁, 孙宝铮. 煤的活化能理论研究 [J]. 煤炭学报, 1999, 24(3): 316-320.

Liu Jian, Wang Jiren, Sun Baozheng. Journal of China Coal Society, 1999, 24(3): 316-320.

- [16] 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.

- [17] 陈文胜, 刘剑, 吴强. 基于活化能指标的煤自燃倾向性及发火期研究 [J]. 中国安全科学学报, 2005, 15(11): 19-22.

Chen Wensheng, Liu Jian, Wu Qiang. China Safety Science Journal, 2005, 15(11): 19-22.

- [18] Min Fanfei, Zhang Mingxu, Chen Qingru. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of three kinds of fresh biomass [J]. J China Univ Mining & Technol, 2007, 17(1): 0105-0111.

- [19] 庞永莉, 肖国先, 酒少武. 菱铁矿热分解动力学研究 [J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2007, 39(1): 136-140.

Pang Yongli, Xiao Guoxian, Jiu Shaowu. J Xi'an Univ Arch & Tech: Natural Science Edition, 2007, 39(1): 136-140.

(责任编辑 岳臣)