

黄铁矿促进煤低温氧化作用机理研究

陈思涵^{1,2}, 白向飞^{2,3}, 方全国^{1,2}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 检测分院, 北京 100013; 2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013;

3. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013)

摘要:为全面了解煤氧化、风化乃至自燃的全过程, 基于黄铁矿氧化作用机理, 分析了黄铁矿对煤低温氧化的影响以及水分对煤、黄铁矿氧化的促进作用, 论述了黄铁矿对煤体初始低温条件下氧化的促进作用。煤中黄铁矿与适量水分的协同作用有利于煤体蓄积热量, 促进煤体的氧化; 煤体受到机械破碎后, 黄铁矿化学活性增强、吸附氧气量增大, 促进其氧化发热, 也对煤体低温缓慢氧化过程具有促进作用。对于长时间保存的特殊用途煤样, 应从2方面延缓煤体低温氧化反应: 关注量值受氧化作用较大的煤样应寻找黄铁矿含量较低的样品; 关注全硫和黄铁矿含量的煤样应充分考虑煤样的适宜保存水分或最高保存水分。煤样若需长期保存, 需注意环境湿度变化和气流影响, 尽量保持静风状态。

关键词:黄铁矿; 煤; 低温氧化; 促进作用

中图分类号: TQ531

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2018)06-0014-06

Research on positive effect mechanism of pyrite on coal oxidation at low temperature

CHEN Sihan^{1,2}, BAI Xiangfei^{2,3}, FANG Quanguo^{1,2}

(1. Test Branch of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Coal Utilization, Beijing 100013, China; 3. Coal Chemistry Branch of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: Pyrite more or less exists in coal, and it plays an important role in initial oxidation of coal due to its easy oxidation. In order to fully understand the process of coal oxidation, weathering and even spontaneous combustion, the mechanism of pyrite on coal initial oxidation need to be investigated deeply. Accordingly, the mechanism of pyrite oxidation was firstly studied in this paper, and the influence of pyrite on coal oxidation, the promoting effect of moisture on coal and pyrite oxidation and the facilitating role of pyrite on coal initial oxidation at low temperature was also discussed. It is showed that there is a synergistic effect between the appropriate moisture and pyrite in coal, which can accumulate heat in coal, causing the promotion of coal oxidation. In addition, the chemical activity of pyrite and the amount of oxygen adsorbed in coal are increased after the coal crushed by machine, thus promoting the slow oxidation process of coal at low temperature. This paper helps to understand the mechanism of coal oxidation comprehensively, and provides a theoretical support for the long-term storage of coal samples and the development of special-purpose samples. Specifically, for the long-term preservation of special-purpose coal samples, low-temperature oxidation reaction of coal should be delayed from two aspects: in the case of coal with larger oxidation value, the lower pyrite content is better, while more attention should be paid into the oxidation value of coal when it contained lower pyrite content. Besides, considering the total sulfur and pyrite content in coal, the appropriate preservation water or maximum preservation water in coal should be discussed. If the coal needs to be preserved for a long time, it should be pay more attention to the changes of environmental humidity and the influence of air flow. Further, it is better to keep the air clam.

Key words: pyrite; coal; low temperature oxidation; positive effect

收稿日期: 2018-09-21; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.18092101

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFF0205305)

作者简介: 陈思涵(1994—), 女, 北京人, 硕士研究生, 主要从事标准物质研制方面的研究。E-mail: chensihan115@foxmail.com

引用格式: 陈思涵, 白向飞, 方全国. 黄铁矿促进煤低温氧化作用机理研究[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(6): 14-19.

CHEN Sihan, BAI Xiangfei, FANG Quanguo. Research on positive effect mechanism of pyrite on coal oxidation at low temperature[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(6): 14-19.



移动阅读

0 引言

煤是由有机物和无机物组成的混合物,从有机物角度讲,煤的风化、氧化是一种不可抗拒的自然规律,但煤的低温氧化机理很复杂。煤低温氧化研究聚焦于3点,煤使用角度分析,多关注于低温氧化过程对宏观煤质变化的影响,如发热量、黏结指数等随煤体储存时间的变化情况;从煤内因分析,多关注于煤的变质程度、煤岩组成、风化程度、煤体比表面积及粒度组成、全硫含量、碳结构物理化学吸附氧气作用等对低温氧化过程的影响;从环境因素分析,多关注于温度、湿度、阳光、风速等对低温氧化的影响。17世纪提出的黄铁矿(FeS_2)导因说^[1],将煤矿、矸石山、硫化矿等低温氧化自燃现象解释为主要由黄铁矿在水和氧作用下反应放热引起。煤中黄铁矿含量虽不高,但对煤低温氧化、风化甚至自燃起到促进作用,这一观点得到很多学者认同^[1-3]。由于煤中黄铁矿含量少、粒度细且嵌于煤体中,对其如何促进煤体氧化及煤体氧化过程中自身如何变化的研究较少。但对黄铁矿矿物低温氧化过程的研究成果丰富,近年来,由于化学分析手段、计算化学的发展,大量研究着眼于黄铁矿氧化过程中矿物表面性质、反应等过程,更深入解释了黄铁矿氧化的初期阶段。

本文基于黄铁矿低温氧化研究成果,分析了煤在小于100℃条件下,煤中黄铁矿和水分对其低温氧化的促进和协同作用;并从煤体破碎过程对黄铁矿的晶体结构、化学性质的影响分析了其对煤体氧化的促进作用;论述了黄铁矿在水和氧气相互作用下的氧化初期作用机理,为煤样室温下长期保存提供技术支撑,也为煤堆的防氧化自燃提供依据。

1 煤氧化主要影响因素

影响煤氧化的主要因素按重要性依次为水分、黄铁矿含量、煤变质程度、粒度或表面积等。经开采的煤与空气接触,空气中氧气被煤表面吸附,煤被空气轻微氧化形成含氧络合物放出热量,煤体温度上升。普遍认为温度每升高10℃,化学反应速率增加2~4倍,故煤体温度越高,氧化速度越快。因此各类影响因素对煤氧化速率影响的本质在于煤体中温度的升高速率。

1.1 煤中黄铁矿氧化的带动作用

煤均不同程度含有黄铁矿,低温条件下,黄铁矿易氧化,从而带动煤进一步氧化。黄铁矿以外来矿

物及与煤共生2种形态存在于煤中。从化合价上看,黄铁矿(FeS_2)较为特殊,其中Fe为+2价,S为-1价;从原子结构分析,Fe为过渡金属,含有未成对的d电子,具有适中的化学吸附强度;从晶体结构上看,黄铁矿为等轴晶体,铁原子占据立方体晶胞的角顶与面中心,硫原子组成哑铃状的对 $[\text{S}_2]^{2-}$,其中心位于晶胞棱的中心和体中心。故当 FeS_2 与空气接触时,氧分子被活性硫化铁表面的活性中心(Fe)吸附,使其在活性表面的浓度迅速增加,同时氧分子被吸附释放出热,活化后的氧与活性铁迅速发生激烈的氧化反应,并放出大量热,硫化铁中的硫被电负性更高的氧所替代^[4]。

黄铁矿在室温下为非活性物质,与氧反应缓慢,但当反应热积聚到一定程度后,温度升高会加速反应的进行。在潮湿环境下,黄铁矿更易发生氧化反应,其可能的产物有硫代硫酸盐、亚硫酸盐和硫等。因此黄铁矿对煤氧化的促进作用需要一定湿度。

在高湿环境下,邓军等^[5]证明黄铁矿促进了煤自燃进程,硫含量为5%时,CO生成量、耗氧速率均达最大值。而在干燥条件下,张慧君等^[6]利用外加粉状黄铁矿调节样品中硫组分,对煤低温氧化特性进行分析,并对其温度变化与CO生成量进行对比,认为低温干燥条件下, FeS_2 并不活泼,甚至一定程度上抑制了煤样的氧化特性。吴超等^[7]通过试验证明在干燥和潮湿条件下,黄铁矿氧化反应产物不同,且潮湿条件下,单位质量黄铁矿氧化反应热高于干燥条件;且环境温度小于110℃时,黄铁矿氧化反应速度缓慢,超过110℃时,反应速度随环境温度增加而急剧增加。说明煤中黄铁矿对其低温氧化的促进作用需要环境有一定的湿度。环境湿度适宜时,少量水分参与黄铁矿低温氧化过程中的化学反应,促进低温氧化蓄热,加速反应进程。

此外,在潮湿环境下,无烟煤、石墨矿等会产生自然电场,促进其中金属杂质如黄铁矿发生电化学反应而释放热量。仇勇海^[8]讨论了此种情况下的氧化电化机理,认为煤中氢、氧等挥发分含量决定了煤层的导电性能;无烟煤、烟煤等可获得氧化还原电位,且导电性能越好,电极电位差异越大;而不具有导电性能的褐煤、烟煤等也可产生氧化还原电位,但其电位极不稳定且无显著规律。这是由于煤化程度越高,煤结构越接近石墨,其导电性越好,产生的自然电场越大,其中的金属杂质的电化学反应速率越大。

1.2 煤中水分与黄铁矿对煤低温氧化的协同作用

煤体中水分是其固有化学性质决定的,但水分含量变化由煤体所处环境决定,二者均为黄铁矿氧化和煤体氧化创造了环境条件。煤中水分含量是影响煤氧化后煤堆温度变化的重要因素之一,除促进煤中黄铁矿发生氧化反应外,其本身也参与到煤氧化作用中。1949年提出煤氧络合物学说,水分含量越高,煤低温氧化产物过氧化络合物的生成量越高^[9]。水分主要存在于煤孔隙结构及煤样表面,一方面煤水分含量高表明煤变质程度低,煤更易氧化;另一方面,水分蒸发会形成空气到达煤表面的通道,水分蒸发后裸露的煤表面会吸附空气中氧气,煤中水分越多,蒸发的水分越多,煤表面吸附氧的机会就更多,煤更易被氧化。煤含水量高,煤中黄铁矿在水的作用下,更易氧化,从而促使煤体氧化。但当环境湿度过大时,水分赋存于煤颗粒表面,在表面形成一层水膜,降低孔结构和比表面积,甚至直接阻碍氧气向煤体内部扩散。常温常压下,氧在纯水中的溶解度仅 9 mg/L ^[10],氧浓度远低于空气中,且氧在水中的扩散速率远低于空气中,因此煤表面过量水分阻断了氧向煤颗粒表面或孔表面的扩散^[11]。水的导热系数是空气的24倍^[10],含水量较高时,样品导热系数增大,有利于热量散失,即煤体处于湿度过大的环境时,起到保护作用,但水分一旦蒸发,会促进煤体氧化。

除以化学反应的方式促进煤低温氧化外,水的物相变化放热也是低温氧化蓄热的贡献者。李永昕等^[12]研究表明,低阶煤在 $25\sim 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氧化反应表观自由能为 39.3 kJ/mol ,相对湿度80%的氮气在煤表面发生水蒸气凝结的凝结热($26\text{ }^{\circ}\text{C}$)明显高于该温度下的氧化反应热,与 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下的氧化反应热相近。薛冰等^[13]在此基础上分别测定了水分凝结后在不同温度下再次蒸发的蒸发热、相对湿度80%的氧气在此温度下的氧化反应热(包括凝结热、反应热、吸附热),结果表明,蒸发热小于氧化反应热与凝结热。说明在煤炭开采利用,运输储藏过程中,由于环境温度变化,引起水分的物相变化在煤低温氧化初期起到了一定的热量积聚作用。

1.3 煤体氧化后果

煤种不同,煤被氧化的速度不同,变质程度较高的煤(如无烟煤、炼焦煤)贮放时,因为氧化而使煤质降低,如发热量减少和黏结性减低;而煤化程度低的煤(如长焰煤、褐煤)贮放时,会发生强烈的氧化

作用而使煤堆自燃;对于需长期保存的特殊煤样,如煤炭类标准物质或煤质检测机构的存查样品,煤体氧化会影响其特定量值,从而导致样品失效。煤氧化主要在煤表面进行,煤的粒度越小,表面积越大,煤体与空气的接触机会越多,颗粒间的传热越多,其氧化自燃的趋势也越大。

2 煤体破碎对黄铁矿氧化放热的促进作用

在煤炭开采、运送、破碎、分选加工过程中,由于机械力、碰撞等原因,粒度减小,比表面积增大,同时煤中矿物的晶体结构发生变化,导致颗粒表面的物理化学性质变化,主要表现为溶解度和溶解速率提高、颗粒表面的吸附能力增强、离子交换或置换能力增强、生成游离基、产生电荷和表面自由能变化等^[14],上述过程称为机械活化。因此,对于新鲜破碎的煤样,煤中黄铁矿可能由于机械活化,导致短期内与氧反应的活性增加,促进煤堆温度升高,进而促进煤体氧化。

黄铁矿对机械活化过程中氧化性气氛较为敏感。在球磨破碎过程气氛中氧气量增加,黄铁矿中新产生 SO_4^{2-} 量增大^[15]。Eymery等^[16]、Warris等^[17]分别利用Fe-Mo穆斯堡尔谱、X射线衍射、扫描电镜、热分析技术等技术,证明了黄铁矿在机械活化的过程中,会产生 $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$,但在空气环境中放置,不会进一步活化。黎铨海等^[18]采用XPS、EDX证实,在机械活化后,矿物表面获得能量,晶格能储量增加,表现为在矿物表面形成高活性的絮状物,而一段时间(3周)后絮状物消失,即新鲜破碎的黄铁矿具有更高的反应活性。

邹俭鹏等^[19]采用X射线能谱、SEM、X射线衍射谱线宽度分析等方法,证实在机械活化后,矿物表面吉布斯自由能增加。王克威等^[20]采用氧化增重法,阳富强等^[21-22]采用SEM、BET、XRD证明随着机械活化强度增强、时间加长,黄铁矿晶面(100)和(312)在外力作用下沿着解理面滑移,晶格畸变率增大,与空气接触的表面积和吸附储存空气体积增大,有利于硫化矿石的氧气吸附存储,更易引发氧化。

3 黄铁矿氧化初期微观作用机理

在煤炭分选过程中可以脱除的黄铁矿,是外来矿物质,即认为其与金属硫化矿的黄铁矿在化学结构上是一致的。而较难通过分选过程脱除的黄铁

矿,大多由成煤过程中海相环境中的S组分生成,在煤中分布粒度小且细密,由于与煤共生,碳掺杂导致晶格缺陷,使杂质原子附近原子间键的键长变短,共价性与疏水性增强,Fe—O键相互作用降低,故对氧化化学性质较未掺杂稳定^[23]。但从宏观上来说,其与金属硫化矿的晶格结构未发生显著改变。由于金属硫化矿纯度高、未有碳结构包裹等原因,对于氧化初期的作用机理研究较煤中黄铁矿容易,研究成果较多。

3.1 黄铁矿氧化后表面的化学变化机理

通过对金属硫化矿石氧化过程研究发现:①干燥的金属硫化矿石与空气中氧充分接触,但不易发生氧化反应;②金属硫化矿石全部浸没在水溶液中时,由于空隙中充满水,发生在硫化矿物表面的氧化也非常缓慢^[24]。

矿物表面暴露到空气或水溶液中,立即吸附 H_2 、 O_2 、 CO_2 、 N_2 和 H_2O 等分子,被吸附在矿物表面第1层的分子发生离解,形成新的表面官能团。红外光谱和紫外光电子谱显示硫化矿物表面吸附水后,形成—SOH、—SH表面功能基,但由于其只与颗粒顶层反应,故氧化层厚度极薄^[25]。研究认为黄铁矿的Fe由晶格内扩散到晶体表面发生氧化反应。量子化学计算表明^[26]:Fe与S之间形成很强配位键,导致铁原子的净电荷为负,而氧、硫原子的净电荷为正,S—S间形成较稳定的较强共价键,Fe—Fe间形成弱金属键,成为活性氧进攻的吸附位。

经长时间氧化后,宏观上黄铁矿表面会产生不同的次生色,如黄色、灰黄色、橙色、蓝色、斑杂色、黄褐色、红褐色。卢龙等^[27]选取了不同次生色黄铁矿样品,对其进行XPS、AES成分分析,证明黄铁矿表面氧化形成了由Fe(Ⅲ)—O组分、单质硫和水绿矾等组成的表面氧化层。黄铁矿表面次生色的变化取决于表面氧化层的厚度及其中Fe(Ⅲ)—O组分、单质硫相对含量。氧化程度较弱、氧化层中单质硫含量相对较高或表面氧化层太薄时,可见光能直接透过该层,黄铁矿表面以黄色调为主;而黄铁矿表面呈蓝色是由于氧化程度增强,氧化层厚度增加到适合于可见光产生干涉作用;氧化程度进一步增强时,形成了足够厚的Fe(Ⅲ)—O组分层,使黄铁矿表面呈Fe(Ⅲ)—O组分颜色。这一现象同样存在于黄铁矿含量较高的大块原煤中。

3.2 水和氧对黄铁矿氧化的作用机理

氧同位素标记法证明^[28],在常温中性条件下,

黄铁矿的氧化产物硫酸盐中的O元素主要来源于水中衍生出的4个氧原子,少部分来源于空气。在氧化时间较短时,通过XPS^[29-30]、同步辐射激发X射线^[30]等表征手段,证明了Fe先与氧反应形成FeOOH,Fe(Ⅱ)表面数目减少;S再与 H_2O 作用在矿物表面形成 SO_4^{2-} ,二者产物继续反应,在黄铁矿表面形成Fe(Ⅲ)铁盐,而在非表面固体主体主要形成“缺电子”二硫化物。由此证明晶格中硫原子的氧化是黄铁矿氧化过程的速控步。由此说明水在黄铁矿氧化过程中参与到氧化产物的生成过程中。

H_2O 、 O_2 在黄铁矿氧化过程中起着不可或缺的作用,但其单独作用于黄铁矿,以及在黄铁矿上的吸附顺序会影响黄铁矿氧化进程,造成氧化初期的氧化速率与氧化产物不同。Usher等^[31]通过同位素标记法、水平衰减全反射傅里叶变换红外光谱(HATR-IR),并借助于硫酸铁-氢氧化铁团簇的杂化分子轨道/密度泛函理论计算,证明在水蒸气条件下,黄铁矿氧化产物主要为Fe(OH)₃; H_2O — O_2 顺序吸附后形成 SO_4^{2-} ,其中O主要来源于水蒸气;若 O_2 — H_2O 顺序吸附,则 SO_4^{2-} 和Fe(OH)₃都是重要产物, SO_4^{2-} 中氧来源于 H_2O 和 O_2 ; SO_4^{2-} 产生速率与反应物 H_2O 和 O_2 的相对浓度比有关。Li等^[32]通过量子化学计算、循环伏安法进一步从分子角度解释了 SO_4^{2-} 中O的来源,表明 O_2 — H_2O 顺序吸附时, O_2 的不同吸附位使得产物中氧来源与产物均不同。若 O_2 吸附在S—S位或Fe—S位时,产物 SO_4^{2-} 中氧可能来源于 O_2 ,若 O_2 吸附在Fe—Fe位上,则其来源于 H_2O 。 O_2 — H_2O 顺序吸附形成S—O、Fe—OH、S—OH等,S—OH在热力学上不稳定,进一步与 O_2 、 H_2O 发生渐进式解离吸附作用,使得表面主要氧化黄铁矿的活性氧为·OH,并将S氧化为硫酸盐。当 H_2O — O_2 顺序吸附时,在矿物表面发现微量 H_2O_2 ,可能会进一步促进氧化进程。二者研究表明环境中同时存在 H_2O 和 O_2 时,表现出竞争吸附, H_2O 阻挡 O_2 吸附的表面位置,从而影响氧化过程中的活性物质、氧化速率和表面产物。

4 结论与展望

1)黄铁矿在煤体氧化初期的作用主要表现为化学活性高,易与氧反应放热,提高煤体所处环境的温度。煤体受到机械破碎后,黄铁矿化学活性增强,吸附氧气量增大,促进其氧化发热;遇到空气后在适量水分的协同作用下发生氧化并发热。这些影响因

素说明黄铁矿对煤体低温缓慢氧化过程有促进作用,对全面了解煤的氧化、风化机理提供了理论支撑。

2)在了解黄铁矿对煤体低温氧化作用机理后,对长时间保存的特殊用途煤样,延缓煤体低温氧化反应从2方面考虑:①对关注量值受氧化作用较大的指标,需寻找黄铁矿含量较低的样品;②对关注全硫和黄铁矿含量的煤样,应充分考虑煤样的适宜保存水分或最高保存水分。煤样若需长期保存,需注意环境湿度变化和气流影响,尽量保持静风状态。

3)煤的组成及结构非常复杂,除煤中水分和黄铁矿含量外,影响低温氧化的因素很多,如煤变质程度、惰性组分含量、受风化程度、煤体粒度及组成、全硫分含量、灰分等。影响因素对不同煤种、产地煤的作用效果差异很大,应注重主导因素研究,有针对性采取防范措施。

参考文献(References):

- [1] 王省身,张国枢. 矿井火灾防治[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,1990.
- [2] 邓军,徐精彩,陈晓坤. 煤自燃机理及预测理论研究进展[J]. 辽宁工程技术大学学报,2003,22(4):455-459.
DENG Jun, XU Jingcai, CHENG Xiaokun. Perspectives on spontaneous combustion mechanism and prediction theory of coal[J]. Journal of Liaoning Technical University, 2003, 22(4):455-459.
- [3] 张振文,宋志,李阿红. 煤矿岩石山自燃机理及影响因素分析[J]. 黑龙江科技学院学报,2001,11(2):12-14.
ZHANG Zhenwen, SONG Zhi, LI Ahong. Analysis of gangue hill spontaneous combustion and its affecting factors[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science & Technology, 2001, 11(2):12-14.
- [4] 赵雪娥,蒋军成,张明广,等. 自然环境条件下硫化铁自燃的影响因素[J]. 石油化工高等学校学报,2006,19(3):68-70.
ZHAO Xuee, JIANG Juncheng, ZHANG Mingguang, et al. Effect factors for spontaneous combustion of iron sulfide in natural environment[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2006, 19(3):68-70.
- [5] 邓军,黄鸿剑,金永飞,等. 高湿环境下高硫煤低温氧化特性试验[J]. 煤矿安全,2013,44(12):32-35.
DENG Jun, HUANG Hongjian, JIN Yongfei, et al. Experiment on low temperature oxidation characteristics of high-sulfur coal in high humidity environment[J]. Safety in Coal Mines, 2013, 44(12):32-35.
- [6] 张慧君,王德明,戚绪尧,等. 干燥条件下高硫煤低温氧化特性研究[J]. 中国安全科学学报,2012,22(4):127-131.
ZHANG Huijun, WANG Deming, QI Xuyao, et al. Analysis of high sulfur coal low temperature oxidation characteristics at dry conditions[J]. China Safety Science Journal, 2012, 22(4):127-131.
- [7] 吴超,孟廷让,王坪龙,等. 硫化矿石自燃的化学热力学机理研究[J]. 中南大学学报(自然科学版),1994,25(2):156-161.
WU Chao, MENG Tingrang, WANG Pinglong, et al. Research on the chemical thermodynamics mechanism for the spontaneous combustion of sulphide ores[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 1994, 25(2):156-161.
- [8] 仇勇海. 狭义氧化还原电场——含炭地质体自然极化机理的研究[J]. 地质与勘探,1985(8):45-51.
QIU Yonghai. Narrow sense redox electric field: Study on the mechanism of natural polarization of carbonaceous geological bodies[J]. Geology and Prospecting, 1985(8):45-51.
- [9] BANERJEL S C. Spontaneous combustion of coal and mine fires[M]. Rotterdam: [s. n.], 1985.
- [10] 刘光启,马连湘,项曙光,等. 化学化工物性数据手册(无机卷)[M]. 北京:化学工业出版社,2013.
- [11] CLEMENS A H, MATHESON T W. The role of moisture in the self-heating of low-rank coals[J]. Fuel, 1999, 75(7):891-895.
- [12] 李永昕,薛冰,李再峰,等. 凝结热对低阶煤低温氧化过程的影响[J]. 燃料化学学报,2006,34(4):408-411.
LI Yongxin, XUE Bing, LI Zaifeng, et al. Effect of condensation heat on low temperature oxidation of a low rank coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(4):408-411.
- [13] 薛冰,柳娜,李永昕,等. 低阶煤低温氧化过程热力学规律的研究[J]. 煤炭转化,2007,30(3):1-4.
XUE Bing, LIU Na, LI Yongxin, et al. Study on the thermodynamic law of low temperature oxidation of low rank coal[J]. Coal Conversion, 2007, 30(3):1-4.
- [14] 任俊,沈健,卢寿慈. 颗粒分散科学与技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:167-204.
- [15] 胡慧萍. 机械活化硫化矿结构与性质变化规律的基础研究[D]. 长沙:中南大学,2003.
- [16] EYMERY J P, YLLI F. Study of a mechanochemical transformation in iron pyrite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 298(1):306-309.
- [17] WARRIS C J, MCCPRMOCK P G. Mechanochemical processing of refractory pyrite[J]. Mineral Engineering, 1997, 10(10):1119-1125.
- [18] 黎铨海,黄祖强,刘雄民,等. 机械活化作用下载金矿物的形貌特征[J]. 金属矿山,2001(1):31-33.
LI Xuanhai, HUANG Zuqiang, LIU Xiongming, et al. Characteristics of the shape and appearance of the gold carrying minerals under the function of mechanical activation[J]. Metal Mine, 2001(1):31-33.
- [19] 邹俭鹏,尹周澜,陈启元,等. 机械活化黄铁矿物理性能和表面结构变化的表征[J]. 湖南有色金属,2001,17(5):36-39.
ZOU Jianpeng, YIN Zhoulun, CHEN Qiyuan, et al. Characterization of physical properties and surfacial structure of activated pyrite[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2001, 17(5):36-39.
- [20] 王克威,刘晓霞,阳富强,等. 机械力作用下硫化矿石的常温氧化增重特性[J]. 采矿技术,2016(4):58-61.

- WANG Kewei, LIU Xiaoxia, YANG Fuqiang, et al. The oxidation weight gain characteristics of mechanical activated sulfide ores under normal temperature[J]. Mining Technology, 2016(4):58-61.
- [21] 阳富强, 黄贤煜. 机械力活化硫化矿石的吸附孔分形表征[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(2):60-66.
- YANG Fuqiang HUANG Xianyu. Fractal characterization of adsorption-pore for mechanically activated sulfide ores[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2017(2):60-66.
- [22] 阳富强, 刘广宁, 刘晓霞. 机械力作用诱导硫化矿石自燃的微观机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(6):1629-1634.
- YANG Fuqiang, LIU Guangning, LIU Xiaoxia. Microscopic mechanism of mechanical forces to induce spontaneous combustion of sulfide ores[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2017, 48(6):1629-1634.
- [23] 郝朋, 刘文礼, 韩永华, 等. 煤系黄铁矿晶格缺陷与可浮性的机理研究[J]. 煤炭学报, 2016, 41(4):997-1003.
- XI Peng, LIU Wenli, HAN Yonghua, et al. Study on the mechanism of coal pyrite crystal lattice defects and floatability[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(4):997-1003.
- [24] 仇勇海, 陈白珍. 金属硫化矿体自燃的电化学机理[J]. 中国有色金属学报, 1995(4):1-4.
- QIU Yonghai, CHEN Baizhen. Electrochemical mechanism of spontaneous combustion of metal sulfide ore [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1995(4):1-4.
- [25] 卢龙, 雷良城, 林锦富, 等. 矿物表面特征和表面反应的研究现状及其应用[J]. 桂林理工大学学报, 2002, 22(3):354-358.
- LU Long, LEI Liangcheng, LIN Jinfu, et al. Study on the physical and reactive nature of mineral surfaces: Advances and applications [J]. Journal of Guilin Institute of Technology, 2002, 22(3):354-358.
- [26] 王淀佐, 龙翔云, 孙水裕. 硫化矿的氧化与浮选机理的量子化学研究[J]. 中国有色金属学报, 1991(1):15-23.
- WANG Dianzuo, LONG Xiangyun, SUN Shuiyu. Quantum chemistry study on the mechanism of oxidation and flotation of sulfide ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1991(1):15-23.
- [27] 卢龙, 王汝成, 薛纪越, 等. 黄铁矿表面次生色: 氧化程度的标志[J]. 矿物学报, 2002, 22(3):211-216.
- LU Long, WANG Rucheng, XUE Jiyue, et al. Secondary surficial color of pyrite: An indicator of oxidation degree [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2002, 22(3):211-216.
- [28] REEDY B J, BEATTIE J K, LOWSON R T. A vibrational spectroscopic¹⁸O tracer study of pyrite oxidation[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1991, 55(6):1609-1614.
- [29] NESBITT H W, MUIR I J. X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1994, 58(21):4667-4679.
- [30] SCHAUFUSZ A G, NESBITT H W, KARTIO I, et al. Incipient oxidation of fractured pyrite surfaces in air[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1998, 96(1):69-82.
- [31] USHER C R, PAUL K W, NARAYANSAMY J, et al. Mechanistic aspects of pyrite oxidation in an oxidizing gaseous environment: An in situ HATR-IR isotope study[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(19):7576-7584.
- [32] LI Y, CHEN J, CHEN Y, et al. Interactions of oxygen and water molecules with pyrite surface: A new insight[J]. Langmuir, 2018, 34(5):1941-1952.