

摘 要

在煤的直接液化过程中，黄铁矿催化剂的界面特性与分散性能直接影响到催化剂与煤的接触程度，同时也影响到煤液化反应的效果。机械活化黄铁矿的电化学性能可以反映黄铁矿粉末的界面特性及分散性能，因此，研究黄铁矿颗粒在非水有机介质中的电化学行为并揭示其界面性能，可为开发性能良好的煤直接液化用催化剂提供一定的理论依据。

本文通过机械活化的方法制备了黄铁矿粉末，以黄铁矿粉末微电极为工作电极，无水乙醇为电解液，加入适量阳离子表面活性剂（十六烷基氯化吡啶）作为离子导体，采用循环伏安法比较研究了机械活化黄铁矿粉末与未机械活化黄铁矿粉末在无水乙醇中的电化学行为及其界面性能，得出了以下结论：

（1）黄铁矿经机械活化后，粒度变小，比表面积增大，晶格发生畸变，比表面能上升。

（2）机械活化黄铁矿粉末的循环伏安曲线与未机械活化黄铁矿粉末的峰电势值差别不大，但峰电流明显增强，表明黄铁矿经机械活化后，活性变大；随着电极过程的进行，机械活化黄铁矿的活性逐渐减小；机械活化黄铁矿的电极过程不可逆，电极过程不受扩散控制。

（3）助磨剂在机械活化黄铁矿颗粒表面形成化学吸附的量很小或形成物理吸附，能减弱黄铁矿表面对氧气的吸附；十八酸能在机械活化黄铁矿表面形成物理吸附，有利于黄铁矿的球磨，而加入的十八醇与 Span80 则对黄铁矿在乙醇中的球磨的正效果存在抑制作用。

（4）在进行循环伏安扫描实验中加入助磨剂，随着扫描速率的减慢，加入十八酸的循环伏安扫描曲线的阳极峰消失，说明十八酸在黄铁矿电极表面会产生物理吸附，对机械活化黄铁矿的电化学活性有抑制作用，而加入十八醇和 Span80 没有这种现象。

关键词：机械活化，黄铁矿，离子导体，粉末微电极

ABSTRACT

During the coal direct liquefaction, the interface character and dispersibility of pyrite catalyst can affect the contiguity of pyrite with coal and the catalytic effect to the liquefaction reaction. As the electrochemical performance of pyrite powder under mechanical activation can reflect its interface character and dispersibility, the electrochemical performance and interface behavior of pyrite powder in organic medium can provide definite theory proof for developing catalysts with excellent performance in the coal direct liquefaction reaction.

Pyrite powder was prepared by mechanical activation. By adopting pyrite powder microelectrode as work electrode, the absolute ethyl alcohol as electrolyte, proper amount of cationic surfactants, such as cetylpyridinium chloride, as ion conductor, the electrochemical behavior and its interface behavior of pyrite powder with or without mechanical activation in absolute ethyl alcohol were compared and studied through cyclic voltammetry scanning. The main conclusions are summarized as follows.

(1) The granularity of pyrite powder under mechanical activation becomes smaller, the specific surface area increases, aberrance of the crystal lattice occurs, the surface energy ascends and the activity becomes larger.

(2) Compared with the cyclic voltammetry curve of pyrite powder, the distinction of the peak potential is not obvious, but the peak current increases obviously for pyrite powder with mechanical activation. That is, the activity of pyrite powder with mechanical activation becomes larger. With the progress of cyclic voltammetry scanning, the activity of pyrite powder becomes smaller. The electrode process is non-reversible and is not under diffusion control.

(3) Grinding additives can be absorbed on the surface of pyrite powder under mechanical activation by chemical or physical process. As a result, the adsorption of oxygen on the surface of pyrite is weakened. The physical adsorption of Stearic acid on the surface of pyrite under mechanical activation is beneficial for the ball grinding of pyrite. But Octadecanol and

Span80 are not beneficial for the ball grinding of pyrite in alcohol.

(4) Grinding additives were added in the experiments of cyclic voltammetry scanning to detect their absorption behavior on the surface of pyrite powder. It was found the anodic peak of cyclic voltammetry curve for pyrite powder disappeared with the addition of Stearic acid when the scanning rate was slowed down. That is, Stearic acid can be absorbed on the surface of pyrite electrode by physical process and restrain the ability of pyrite under mechanical activation. Similar phenomenon is not observed in the experiments when Octadecanol or Span80 were added in the experiments.

KEY WORDS: mechanical activation, pyrite, ion-conductor, powder microelectrode

原创性声明

本人声明，所提交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名：卢治斌 日期：2008年6月6日

学位论文授权使用授权书

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文并根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名：卢治斌 导师签名：Thom 日期：2008年6月3日

第一章 文献综述

1.1 引言

能源安全和环境保护是我国 21 世纪应引起高度重视的问题, 煤炭既是能源的主要提供者, 也是大气污染的主要污染源, 其高效洁净利用不容忽视, 煤炭液化技术是解决此矛盾的有效途径之一。所谓煤直接液化是指将煤粉碎到一定粒度后, 与供氢溶剂及催化剂等在一定温度(430~470 °C)、压力(10~30 MPa)下直接作用, 使煤加氢裂解转化为液体油品的工艺过程。煤直接液化过程中, 催化剂的活性和选择性直接影响到煤的液化转化率、出油率和液化产物的组成和质量, 因此, 研究和开发性能良好的催化剂是优化煤直接液化技术的重要途径。铁系催化剂因价廉易得、活性相对比较高、无毒并且对环境无污染而受到人们青睐^[1,2], 如: 德国煤液化精制联合工艺 - IGOR 工艺, 煤转化过程用赤泥作催化剂; 美国 HTI 催化两段煤直接液化工艺, 热解抽提采用其拥有专利的高分散性铁基胶体作催化剂; 日本的 NEDOL 工艺, 催化剂采用合成硫化铁或天然黄铁矿^[3-5]。当铁系催化剂和 H₂ 发生化学吸附时, 生成的活性相 Fe_{1-x}S 有利于 H₂ 生成活性氢原子, 活性氢原子使溶剂氢化, 氢化的溶剂参与煤液化的诸多反应。煤液化过程中, 煤中的键断裂生成分子量较小的游离基, 这些碎片通过和活性原子反应稳定下来, 再进行裂解, 生成分子量更小的化合物^[6]。可见催化剂在煤直接液化中占有举足轻重的地位, 一般 Fe, Ni, Co, Mo 和 Ti 等过渡金属对氢解反应具有活性。其中以 FeS_x 的催化活性较高。

在煤液化工艺中, Fe 系催化剂如 Fe₂O₃ 和 FeS₂ 等, 其粒度一般在数微米到数十微米范围。虽然加入量高达干煤的 3%, 由于分散性不好, 催化效率受到限制。如果把催化剂磨得更细, 使之在煤浆中分散更好, 不但可以改善液化效率, 减少催化剂用量, 而且液化残渣以及残渣中夹带的油分也会下降, 可以达到改善工艺操作、降低产品成本和减少环境污染的多重目的。为了减小催化剂粒径, 北京煤化学研究所^[7]将六种具有催化活性的天然矿物和炉渣湿法研磨至 1 μm 粒度, 在小型高压釜中, 加入干煤量的 3% 做液化实验, 结果表明催化剂粒径减少一个数量级, 油收率增加 10% 左右。据王村彦等人报道, 日本也做过类似的研究, 将天然粗粒黄铁矿(平均粒径 61.62 μm) 在 N₂ 保护下干法研磨至 1 μm, 油收率也提高了 10% 以上^[7]。

目前, 煤液化催化剂高分散化的措施, 包括加入水溶性和油溶性的催化剂前驱物 (precursor of catalysts) 的方法^[8,9], 特别是向煤浆中加入纳米催化剂都是当

前研究最多、最为流行的方法^[10]，但与成熟的工艺技术有相当的距离，仍未能大规模工业化生产。煤直接液化工艺开发的关键是降低成本，使之在经济上具有竞争力，而催化剂又是降低成本的关键之一。煤液化油成本构成中，原料煤占 31.3%，设备费占 20.1%，催化剂占 14.8%，电力占 14.4%，氢气占 12.9%，其它占 6.5%，从中可以看出在整个煤液化费用中催化剂占了相当高的比例。具有理想性能的催化剂除了要具有高活性和良好的键裂解选择性外，还要有高比表面积、高分散性，以促进催化剂与煤的相互接触，增大二者之间相互作用程度。所以煤液化催化剂的研究重点是开发超细分散型催化剂，以减少加入量，提高油收率^[11-15]。

我国用于煤直接液化的黄铁矿资源丰富，采用机械化学方法制备煤直接液化用黄铁矿催化剂，生产成本低、产量高、工艺简单，但是采用机械化学的方法制备黄铁矿粉体，达到微米级已经是极限，为了使黄铁矿更好地与煤接触，就需要提高黄铁矿颗粒在煤及液体煤中的分散性。因此，研究黄铁矿在有机介质中的分散性，将为高效低成本煤直接液化催化剂的研究提供理论基础。

1.2 超细粉碎过程中的机械化学作用

机械化学涉及因机械能使固体材料变形、解离、分散而导致的结构和物理化学变化(包括化学反应)^[16]。粉碎是采用机械能使物料由大颗粒变成细小颗粒的过程。物料在受机械力(冲击、摩擦、剪切、挤压、弯曲等)作用而被粉碎时，在粒度减小的同时，自身晶体结构、化学组成、物理化学性质等发生一定程度的变化。这种因粉碎机械能导致的粉体物料晶体结构、化学组成以及物理化学性质的变化统称为粉碎过程机械化学。粉碎过程的机械化学变化主要包括：

(1) 表面结构的变化

粉体在超细磨过程所产生的剧烈碰撞、研磨等机械力作用下，晶粒尺寸减小，比表面积增大，同时不断形成表面缺陷，导致表面电子受力被激发产生等离子，表面键断裂引起表面能量变化，表面结构趋于无定形化。

(2) 晶体结构的变化

在超细粉碎过程中，随着机械力的持续作用，矿物的晶体结构和性质会发生多种变化，如颗粒表面层离子的极化变形与重排使粉体表面结构产生晶格缺陷、晶格畸变、晶型转变、结晶程度降低甚至无定形化等^[17]。如斜方晶系 PbO (黄色) 由于细磨而发生多晶转变，成为正方晶系 PbO (红色)；单斜型 ZrO₂ 细磨后会变成四方型^[18]；方解石细磨可变为同样化学组成的霞石^[19]；物理性质稳定的

石英微粉碎后结晶度降低甚至完全无定形化； Al_2O_3 经 300 h 振动湿磨后，晶格畸变由未磨时的 0.03% ~ 0.08% 增加到 0.15% ~ 0.5%^[20]。

(3) 物理化学性质的变化

在球磨过程中，伴随着颗粒粒度减小、比表面积增大和晶体结构发生变化的同时，颗粒表面的物理化学性质也将发生变化，主要表现为溶解度和溶解速率的提高、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发生变化等^[21]。如黑云母经干式细磨后，显著提高了对表面活性剂烷基十二胺的亲合力；粘土矿物经过超细磨后产生具有非饱和剩余电荷的活性点，导致高岭土的离子交换容量、吸附量、膨胀指数、溶解度、反应能力等发生了变化，高岭土的铝置换量随着球磨时间的延长而逐渐增加，球磨 6 min 时的置换量比未球磨时高 1 倍以上；氧化钙经球磨后，表面自由能非极性分量 (γ^{LW}) 随磨矿时间的延长而不断增加，但对那些含水、含羟基的矿物，如高岭土、膨润土、含水铝石等，则会降低物料的 γ^{LW} 。

(4) 机械化学反应

粉体在机械力作用下诱发化学反应，即机械化学反应，从而导致其化学组成发生改变。已经被研究证实能够发生的化学反应有分解反应、氧化还原反应、合成反应、晶型转化、溶解反应、金属和有机化合物的聚合反应、固溶化和固相反应等。

这些变化并非在所有的粉碎过程中都显著存在，它与机械力的施加方式、研磨时间、粉碎环境、能耗以及被粉碎物料的种类、粒度、物化性质等密切相关。研究表明，只有超细粉碎或超细研磨过程，上述机械化学现象才会显著出现或检测到。这是因为超细粉碎是单位粉碎产品能耗较高的过程，机械力的作用强度大，物料研磨时间长，被粉碎物料的比表面积大、表面能高。

随着超细粉碎在工业发展中发挥越来越突出的地位，人们在研究超细粉碎过程机械化学的同时，也将其应用到复杂矿处理^[22,23]、粉体表面改性^[24-29]、功能粉体合成^[30,31]、机械合金化等领域^[32,33]。随着超细粉碎技术的发展和超细粉体应用市场的开拓，了解超细粉碎过程中粉体性质和结构的变化显得尤为必要。

1.3 非水有机介质中机械活化黄铁矿颗粒的分散性及界面行为

1.3.1 黄铁矿分散稳定机理

颗粒在液相介质中表现为分散和团聚两种基本的行为^[34]，而颗粒间的分散与团聚行为的根源是颗粒间的相互作用能。颗粒在液相介质中分散时，通常存在范

德华能和静电作用能。其他的颗粒间作用能发生于特定的环境或体系下,如体系中存在极性相互作用时即存在溶剂化作用能或疏液作用能;颗粒表面吸附有高分子时则会产生空间位阻作用能。它们的作用距离不尽相同,溶剂化作用能和疏液作用能作用距离较短,而范德华能、静电作用能和空间位阻作用能的作用距离相对较长。

悬浮液中颗粒的分散应遵循两个基本原则^[21]:润湿性原则和表面力原则。颗粒必须被液体介质润湿,从而能很好地浸没在液体介质中。同时,颗粒间的总表面力必须是一个较大的正值,使颗粒间有足够的相互排斥作用力以防止其互相直接接触并粘着。

颗粒被浸入在液体介质中时,颗粒间存在两种不同的状态:一种使颗粒彼此之间发生团聚行为,使单个颗粒“长大”成为二次颗粒。另一种使颗粒间互相排斥,形成稳定分散的悬浮液^[34]。大多数情况下,颗粒的分散与团聚往往在一个体系中同时存在,如果团聚行为强于分散行为,则悬浮液呈不稳定的团聚特性;反之,则呈分散稳定特性。

非水有机介质中颗粒的分散稳定性与众多因素有关,如颗粒粒径、少量水和 ζ 电位等。由于在非水有机体系中离子的解离量少,作用于颗粒间的静电排斥势能与颗粒的表面电位、粒径以及分散解质的介电常数成比例。因此,分散介质确定后,静电排斥作用能只与颗粒表面的表面电位和粒径有关,在粒径较大时,通过静电排斥力实现分散的稳定性是适当的;粒径变小,只靠静电排斥力难以实现分散,必须采用空间位阻作用实现分散体系的稳定性。长链烃表面活性剂在非水有机介质中也能形成胶团,但是因环境和水介质不同,而且离子型表面活性剂在非水有机介质中的电离度很小,胶团的聚集数小,没有明显的 CMC 值^[35]。但是,当有极性颗粒存在时,表面活性剂很容易在颗粒表面定向排列,以非极性基朝向本体溶液,使颗粒间形成空间位阻作用。Papell S S^[36]将 30 μm 的 Fe_3O_4 颗粒,在油酸存在的正庚烷为介质中研磨至 10 μm 左右,制成稳定分散的磁流体,许多研究者照此方法制成了铁氧体系的磁流体。这说明是油酸的活性基团在颗粒表面吸附,形成位阻效应,克服了粒间范德华力和磁吸引力,替代双电层,促使颗粒稳定悬浮于烃类油中。

McGown 和 Parfitt^[37]对 TiO_2 在 Aerosol OT 的二甲苯溶液中的絮凝速度做了研究,表明 TiO_2 颗粒突发絮凝的临界区域大约为 35 ~ 45mV,颗粒在二甲苯溶液中的稳定度随着 ζ 电位绝对值的增大而增大。Cooper 与 Wright 对 Aerosol OT-庚烷溶液中的酞菁铜分散体系进行的研究也得到类似的稳定性与 ζ 电位的关系。北原等人研究了 $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒在非水有机介质中的分散与团聚行为。在介电常数为 10 ~ 50 的非极性介质中, AOT 对 $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒呈团聚作用,而在介电常数大于

70 的极性介质中呈分散作用。在没有分散剂存在时, 无论如何改变介质的介电常数, 其分散性几乎没有变化。这可能是由于 AOT 在介电常数为 2 的非极性介质中或在介电常数为 70 以上的介质中的溶解性降低, 其吸附性能改善所致。丁治英等^[38]研究了有、无分散剂作用下黄铁矿在非极性有机介质(庚烷)中的分散行为及界面作用, 并采用 DLVO 理论分析了黄铁矿颗粒在非极性有机体系中的凝聚、分散行为。研究表明, 十八酸和十八醇作为分散剂能显著提高黄铁矿在庚烷中的分散性; 极性分散剂作用后, 黄铁矿—庚烷体系中不存在极性界面作用能, 范德华能起主导作用。

1.3.2 质点间的范德华作用能

粉体可以看作是大量分子的集合体。Hamaker 假设, 质点间的相互作用等于组成它们的各分子之间的相互作用能的加和。若假定 20 μm 以下的颗粒为球形粒子, 颗粒间相互作用不同于平板胶粒, 球形颗粒间范德华能可用下式表示^[39,40]:

$$V_w = \frac{-A_{131}R}{12H} \quad (1-1)$$

式中 V_w ——单位面积相互作用的范德华作用能, J/m^2 ;

A_{131} ——同质颗粒 1 在介质 3 中相互作用的 Hamaker 常数, J;

R ——颗粒半径, m;

H ——粒子间界面力作用距离, m。

Hamaker 常数是计算 V_w 的一个重要参数, 由于 Hamaker 常数的计算和实验测量非常困难, 使得各种不同的实验方法得出的 Hamaker 常数具有些差异。

$$A_{131} = (A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2})^2 \quad (1-2)$$

A_{11} ——质点的 Hamaker 常数;

A_{33} ——介质的 Hamaker 常数。

1.3.3 静电作用能

颗粒在分散介质中相互接近、双电层开始重叠时, 颗粒间产生静电作用。在自然界中, 颗粒表面能形成双电层的分散介质只有水介质和非水介质两大类。由于水介质和非水介质具有显著的差异, 所以颗粒在非水介质中的静电作用力与在水中的静电作用力不同。

在非水有机介质中, 离子浓度小, 双电层厚, $\kappa R \ll 1$, 静电作用能由下式确定^[41]:

$$V_{el} = \frac{\varepsilon_a R^2 \zeta^2}{2R + H} \exp(-\kappa H) \quad (1-3)$$

$$\kappa = \left(\frac{8\pi e^2 n z^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2} \quad (1-4)$$

式中 ζ ——稀悬浮液的 zeta 电位, V;

ϵ_a ——介质的绝对介电常数, $\epsilon_a = \epsilon_0 \epsilon_r$, ϵ_r 为介质的相对介电常数;

κ ——Debye 长度的倒数参数, 1/m。

由于 $\kappa H=0$, V_{el} 的极限值最适用于非水有机介质, 即可得:

$$V_d = \frac{\epsilon_a R^2 \zeta^2}{2R + H} \quad (1-5)$$

从式 (1-5) 可以看出, 在非水有机介质中颗粒间的静电排斥作用能不受双电层厚度 (κ^{-1}) 的影响, 而是受颗粒 ζ 电位的控制。在浓分散体系中, 表面电位对稳定性的效应不同于稀分散体系。Feat 与 Levine 从理论上得出结论, 在浓分散体系中, 两负电颗粒间的双电层力是吸引力, 并认为在烃介质中双电层效应本身不能稳定很浓的分散体系。

非水有机体系不存在确定的离子组分, 且体系中难以控制的少量水常常产生令人困惑的效果。非水有机体系的主要特点是电解质离解度低, 所以离子浓度 (n) 低, 与水溶液解质相比, 非水有机体系中的 n 降低的数量级超过了 ϵ 的数量级。因此, 式 (1-4) 中 n 和 ϵ 的总效应使 κ 低得多。在水溶液中, 颗粒表面的双电层厚度小, 即 κ 值大, 其静电排斥作用能受 ζ 电位和双电层厚度的影响。而在非水有机介质中, 离子浓度小, 双电层厚, κ 值很小, 这是颗粒在非水有机介质中的一个重要特征。

1.3.4 溶剂化作用能

固体颗粒在液体介质中, 颗粒周围有溶剂化膜存在, 这是已被公认的事实。溶剂化膜的结构、性质及厚度因受一系列因素的影响而差异很大。这些因素主要是: 颗粒表面状况, 液体介质的分子极性及其结构特点, 溶质分子或离子的种类及浓度、温度等物理因素。一般而言, 颗粒表面的极性与溶剂介质的极性相同或相近时, 其溶剂化层较厚, 当它们之间的极性相差较大或极性相反时, 其溶剂化层较薄。由于溶剂化膜的存在, 当两颗粒互相接近时, 除了静电排斥作用及分子吸引作用外, 当间距减小到溶剂化膜开始接触时, 便产生一种附加作用力称为溶剂化力或结构力。这时, 为了进一步缩小颗粒间距离, 必须迫使原先的溶剂化膜结构发生变化, 排挤掉膜中的部分液体分子使其离开颗粒间隙的有限空间, 引起体系自由能的变化。因溶剂化膜作用而产生的颗粒间作用力简称为溶剂化力或结构力。许多实验研究表明, 对于半径为 R 的球形颗粒的溶剂化作用能可表示为^[42]:

$$V_{rj} = \pi R h_0 V_{rj}^0 \exp\left(-\frac{H}{h_0}\right) \quad (1-6)$$

式中 h_0 ——衰减长度，与溶剂化膜中液体分子的有序程度及性质有关；
 V_{rj}^0 ——溶剂化作用能量常数，与颗粒表面润湿性有关。

1.3.5 疏液作用能

疏液作用是由于颗粒表面与液体介质的极性不相溶而导致的一种颗粒间相互吸引作用。疏液作用是疏液颗粒之间在液体介质中的相互作用。实际上可以把疏液作用看着溶剂化作用的一个特例。疏液颗粒进入液体介质中引起体系的自由能变化为：

$$\Delta G_{sy} = \Delta H_{sy} - T\Delta S_{sy} \quad (1-7)$$

由于疏液颗粒与液体介质分子的作用很弱（色散作用），释放出的补偿能很小；液体分子因增强缔和而产生的焓变也不大，多数情况下，不足以补偿或者与排开液体分子所消耗的能量相当，疏液颗粒与液体介质分子作用的总焓变 ΔH_{sy} 或接近于零，或为一个较小的正值。因此，可以把疏液颗粒在液体介质中引起的热力学状态变化可近似看作一个熵变过程，即：

$$\Delta G_{sy} = -T\Delta S_{sy} \quad (1-8)$$

这个熵变过程主要归因于疏液颗粒周围液体分子结构的变化：增加液体簇团中的液体分子数以及产生更多的结构畸变，例如氢键的弯曲或拉伸等，从而导致液体分子增加缔和度以实现某种自身补偿或闭合作用。从热力学观点看，这将引起熵值的减小，即 $\Delta S_{sy} < 0$ 。因此，颗粒于液体介质分子的溶剂化作用过程的自由能可表示为：

$$\Delta G_{sy} = -T\Delta S_{sy} > 0 \quad (1-9)$$

$$\text{或} \quad \Delta G_{sy} = \Delta H_{sy} - T\Delta S_{sy} \quad (1-10)$$

ΔH_{sy} 及 $-T\Delta S_{sy}$ 均为正值，故 ΔG_{sy} 为更大的正值。

由此可见，颗粒的溶剂化过程不可能自发进行。颗粒周围的液体分子有排挤“异己”颗粒的趋向，从而迫使这些颗粒相互靠拢、形成团聚，以减小固-液界面的方式降低体系的自由能，这就是疏液作用的实质所在。

对于半径为 R 的球形颗粒的疏液作用能可表示为：

$$V_{sy} = \pi R h_0 V_{sy}^0 \exp\left(-\frac{H}{h_0}\right) \quad (1-11)$$

式中 h_0 ——衰减长度；

V_{sy}^0 ——疏液作用能量常数，与颗粒表面润湿性有关。

由上可见，溶剂化作用能 V_{rj} 和疏液作用能 V_{sy} 的计算公式基本一致，只是作用能量常数不同，而 V_{rj}^0 和 V_{sy}^0 都与颗粒表面润湿性有关，它们的数值可按下式计算得到

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (1-12)$$

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (1-13)$$

$$V_0 = -4\left(\sqrt{\gamma_s^+} - \sqrt{\gamma_L^+}\right)\left(\sqrt{\gamma_s^-} - \sqrt{\gamma_L^-}\right) \quad (1-14)$$

式中， γ 表示物质的表面能， γ^{LW} 表示表面能的非极性分量， γ^{AB} 表示表面能的极性分量， γ^+ 表示电子受体表面能分量， γ^- 表示电子给予体表面能分量。当 $V^0 > 0$ 时， $V^0 = V_{rj}^0$ ，为溶剂化作用能量常数；当 $V^0 < 0$ 时， $V^0 = V_{sy}^0$ ，为疏液作用能量常数。

1.3.6 空间位阻作用能

颗粒表面与高分子吸附层接触时，引起体积压缩或穿插作用，对于简单的高分子，Mackor 在 1951 年首先提出了两个平板状颗粒的空间位阻作用能计算公式：

$$V_{ij} = N_s k T \theta_\infty \left(1 - \frac{H}{\delta}\right) \quad (1-15)$$

式中 N_s ——单位面积上吸附分子或离子数，个/ m^2 ；

k ——波尔兹曼常数， $1.38 \times 10^{-23} J/K$ ；

θ_∞ ——颗粒间距离为无限大时表面上吸附层的覆盖率；

H ——颗粒间的距离，m；

δ ——吸附层厚度，m。

Bagchi 和 Vold 在 Mackor 理论的基础上扩展到了两个球形颗粒的情形。当吸附有高分子吸附层的半径为 R 的球形颗粒接近时，球形颗粒之间的空位位阻作用能为：

$$V_{ij} = \frac{4\pi R^2 (\delta - H/2)}{S(R + \delta)} k T \ln\left(\frac{2\delta}{H}\right) \quad (1-16)$$

式中 S ——分散剂在颗粒表面吸附占据的面积， m^2 ， $S = M/\Gamma N_A$ ；

M ——分散剂的分子量；

Γ ——颗粒的吸附量， mol/m^2 ；

N_A ——Avogadro 常数。

根据 DLVO 理论，质点的稳定性取决于粉体间的范德华作用能与双电层静

电作用能的相对关系。粉体间的总作用能可用下式表示:

$$V_T = V_W + V_{el} \quad (1-17)$$

式中 V_T ——质点间总相互作用能;

V_W ——范德华吸引作用能 (本文规定吸引能为负);

V_{el} ——双电层静电排斥作用能。

DLVO 理论作为经典的胶体化学理论之一,一直被用来解释胶体的凝聚和分散现象,后来被用来解释粉体之间的相互作用。浆料的稳定性就取决于粉体之吸引和排斥的相对大小,即:当 $V_T > 0$ 时,粉体分散稳定;当 $V_T < 0$ 时,粉体相互凝聚。

但是,由于很多体系中各种表面活性剂的存在,经典的 DLVO 理论不能圆满解释表面活性剂存在下,颗粒的凝聚或分散行为,甚至常常得出相反的结果。扩展的 DLVO 理论 (EDLVO) 考虑体系中存在的各种相互作用力,即:

$$V_T = V_W + V_{el} + V_{rj} + V_{sy} + V_{kj} + V_{MA} \quad (1-18)$$

式中不仅考虑了颗粒间普遍存在的范德华相互作用能(V_W)和静电相互作用能(V_{el}),而且也将因为添加剂的加入而产生的其它相互作用一并考虑了。 V_{rj} 为溶剂化作用能, V_{sy} 为疏液作用能, V_{kj} 为空间位阻作用能,它是长链表面活性剂或高分子在矿粒表面吸附形成的吸附层之间的作用势能, V_{MA} 为磁吸引作用能。在本实验研究体系中,因既无外加磁场,又无磁性(强磁性或弱磁性)矿物,故 $V_{MA}=0$ 。因此,EDLVO 理论可按式(4-17)简化为:

$$V_T = V_W + V_{el} + V_{rj} + V_{sy} + V_{kj} \quad (1-19)$$

1.4 机械活化黄铁矿的性质变化

1.4.1 机械活化黄铁矿的晶体结构变化

黄铁矿作为一种高效、低廉及低污染的材料,已倍受各领域研究者的青睐,许多学者已经对机械活化黄铁矿的结构与性质进行了研究。黄铁矿经机械活化后,发生晶格畸变,晶块尺寸降低,邹俭鹏等人^[43]、黎铨海等人^[44]采用 X-射线衍射分析、SEM 等手段也证实了这一点,发现黄铁矿在机械活化作用下晶格能储量增加,李洪桂等人^[45]研究机械活化后的黄铁矿发现,DTA 曲线上放热峰位置逐步移向低温,并出现了两个新的放热峰。Mohamed I 和 Wakeel A I^[46]研究振动球磨矿物时也发现了上述性质,认为是由于黄铁矿在受热的情况下晶格重整、由畸变恢复到正常状态而释放活化过程中吸收的能量所造成的。胡慧萍^[47]在研究中推断出机械活化黄铁矿表面产生了活性点。Baláz P 等人^[48]利用行星球磨机研究硫化矿与醇类有机溶剂(碳原子为 1~5)的行为时得出:在很高的 μ/V (μ ,

偶极距; V , 分子体积) 条件下, 活化后的黄铁矿比表面积最大; 并且高分子密度的有机溶液能导致硫化物的结构异常。

1.4.2 机械活化黄铁矿过程的化学反应

黄铁矿在机械活化过程中对氧化性球磨气氛较为敏感, 随着球磨气氛中氧气的增加, 黄铁矿中新产生 SO_4^{2-} 的量增大。Eymery J P 等人^[49]、Warris C J^[50] 和张清岑等人^[51] 研究在空气中球磨后的黄铁矿时, 也发现活化过程中新形成了 FeSO_4 , 而没有 SO_2 产生。并且指出在常规条件下黄铁矿超细粉磨过程中的氧化不可避免, 只能添加钝化剂抑制氧化。他们在超细粉碎过程中加入了吸附型阳极缓蚀剂, 这种药剂对钝化作用的影响十分明显, 而且能起到分散剂的作用。另外, 胡慧萍^[52] 在研究黄铁矿经机械活化后的单质硫磺含量时发现, 随着球磨时间的增大, 单质硫磺含量增多。

1.4.3 黄铁矿机械活化储能和热分解动力学

肖忠良研究发现^[53], 惰性气氛下黄铁矿机械活化储能随球磨时间增加而增加, 但增加趋势随活化时间的增加而减缓, 最后达到机械活化储能极限。在机械活化过程中产生表面化学活性点是黄铁矿机械活化储能主要原因。邹俭鹏等人^[54] 以电化学方法作为测试手段, 将活化矿和未活化矿构成原电池, 研究发现, 活化后的黄铁矿矿物具有更高的能量与反应活性。胡慧萍等人^[55] 用 Friedman 法求出相应黄铁矿的表观热分解活化能(E)、反应级数(n)和指前因子(A), 经分析得出机械活化黄铁矿的表观热分解活化能的降低, 与其在机械活化过程中晶格发生了畸变和晶块尺寸变小有关。

1.4.4 机械活化黄铁矿浸出过程的研究

在浸出过程中, 矿物的晶格缺陷、比表面积和晶格变形对矿物浸出反应的平衡常数和反应速度常数有显著影响。而机械活化后, 不仅表面积增大, 而且出现晶格变形和大量的结构缺陷, 因此矿物的能储量将显著增大, 其增值包括过剩表面能和晶格缺陷的生成能, 而后者在矿物机械活化中起主要作用。

陈世瑄^[56]、赵中伟^[57] 等在研究中得出相同的结论: 经机械活化后, 黄铁矿可在浸出剂浓度更低, 浸出温度更低, 浸出时间更短的情况下获得很好的浸出效果, 浸出在动力学上得到极大强化。

1.4.5 机械活化黄铁矿的电化学行为

机械化学涉及因采用机械能使固体材料变形、解离、分散而导致的结构和

物理化学变化(包括化学反应)^[58]。经机械活化后黄铁矿的物理化学变化比较复杂,其粒度、晶格、界面^[53]都会发生很大变化,其电化学反应行为必然也会发生变化。

董青海,孙伟等^[59]通过运用机械电化学技术,研究了磨矿介质类型、机械力大小对矿物电极电位和表面反应电流的影响。并指出:机械力是影响矿物电极电位的主要因素之一,黄铁矿在不同机械力下,电极电位也不同,机械力越大,下降幅度越大。电极过程研究表明,机械力作用下,黄铁矿表面表现出更高的活性。

邹俭鹏等^[54]通过原电池装置研究了机械活化黄铁矿的活性与失效性,比较由活化和未活化黄铁矿在相同种类、相同浓度的电解质溶液中构成原电池的最大电势差,确定了活化矿的失效性和最佳活化时间,其研究指出:

1) 经机械活化后的黄铁矿矿物具有更高的能量与反应活性,活化10 min 时便已出现显著效果。

2) 无论HNO₃ 还是H₂SO₄ 电解质体系,随电解质浓度增加活化矿呈现更大反应活性;H₂SO₄ 体系比HNO₃ 体系更明显。

3) 随着活化时间增加,活化矿物活性减弱。搁置两天后机械活化黄铁矿只有微弱活性,搁置10天后则完全丧失活性。

1.4.6 机械活化黄铁矿在液相中的界面行为

超细粉碎过程并不只是简单的物料粒度的减小,它还包含了许多复杂的粉体物理化学性质和晶体结构的变化,考虑到作为煤直接液化用催化剂的可能性,有必要了解黄铁矿超细粉碎过程中粉体性质和结构的变化。为此,刘文萍^[60]等通过粒度分析、XRD、IR 等检测手段对煤直接液化用黄铁矿催化剂的超细粉碎进行了研究,分析了超细粉碎(包括干磨和乙醇湿磨两种不同粉碎方式)对粉体粒度、结构和性质变化的影响。得出:(1)超细粉碎黄铁矿时,湿磨的粉碎效率比干磨高,粒度分布比干磨窄,即湿磨的粉碎效果比干磨好。(2)超细粉碎使黄铁矿粉体晶粒尺寸变小,晶格发生畸变;湿磨后粉体的晶粒尺寸和晶格畸变率较干磨的小。(3)超细粉碎使黄铁矿中的硫部分氧化成了硫酸根;湿磨过程中的氧化程度比干磨小。

在煤液化过程中,溶剂作为一种介质,具备以下几种作用:1)溶解作用;2)溶胀分散作用;3)对煤粒热解生成的自由基起稳定保护作用;4)提供和传递转移活性氢作用;5)对液化产物起稀释作用。鉴于煤裂解生成的产物主要是含多环芳烃的混合物,根据“相似相溶”原理,通常使用自身液化产生的重质液化油为溶剂油,主要含2-4环芳烃和氢化芳烃^[61]。若直接用溶剂油作为液体介质来超细湿磨黄铁矿,使黄铁矿粉体粒度达到1 μ m左右,并在溶剂油中充分分散,则

黄铁矿催化剂的催化效果必有所提高。在矿物超细湿磨过程中,以水为液体介质的工艺应用最为普遍,研究得较多^[62-72],而以非水体系为液体介质的工艺研究较少。刘文萍等^[60]研究相同的研磨条件下,分别以水和乙醇为液体介质,粉体粒度和矿浆粘度随研磨时间的变化,并通过黄铁矿粉体在蒸馏水和无水乙醇中的润湿性、 ξ 电位、分散性的测定,用扩展双电层理论(EDLVO 理论)计算黄铁矿颗粒界面相互作用能,并分析引起这些变化的原因,指出在超细湿磨过程中,矿浆具有合适粘度时,才会得到较高的研磨效率。液体介质对粉体颗粒的界面作用影响很大,而粉体颗粒的界面作用决定了研磨过程中矿浆粘度的大小,从而影响研磨效率。黄铁矿粉体在乙醇中分散性好,用乙醇为液体介质超细湿磨黄铁矿粉体时,矿浆粘度小,流动性好,且矿浆粘度越大研磨效率越高;黄铁矿粉体在水中分散性差,用水为液体介质超细湿磨黄铁矿粉体时,矿浆粘度随研磨时间和矿浆浓度的增大而急剧增大,矿浆粘度适宜时,研磨效率较高,在高矿浆浓度超细湿磨黄铁矿粉体时,有必要添加助磨剂来调节矿浆粘度,提高粉碎效率。在乙醇中,黄铁矿粉体的颗粒间距在大于 0.5nm 时排斥能大于吸引能,颗粒间距大于 10nm 时,静电排斥能占主导地位,颗粒间距小于 5nm 时,亲液溶剂化能占主导地位,在颗粒间距为 1nm 时,存在一个高达 250kT 的势垒,可阻碍颗粒聚集;在水中,黄铁矿粉体颗粒间距大于 8nm 时,范德华引力能占主导地位,颗粒间距小于 5nm 时,疏水结构作用能占主导地位,在整个作用距离上吸引能都大于排斥能,颗粒易聚沉。

1.5 循环伏安法在有机电化学中的应用

1938年 Matheson 和 Nichols 首先采用循环伏安法,1958年 Kemula 和 Kubli^[73] 发展了这种方法,并将其应用于有机化合物电极过程的研究。此后这种方法得到广泛的应用。循环伏安法可用于研究无机化合物电极过程的机理,有机化合物在滴汞电极上的还原过程和铂、碳及碳糊电极上的氧化过程的机制,究双电层、吸附现象和电极反应动力学^[74],成为最有用的电化学方法之一。

1.5.1 电极过程产物的鉴定

循环伏安法不仅可发现,鉴定电极过程的中间产物,还可以鉴定电化学—化学偶联反应过程产物,得到不少关于中间产物电化学及其它性质的信息。

例如,四苯基卟啉(TPP)溶于碳酸乙酰(MC)中,可得到两个电流响应,一个是 TPP 被还原后的阴离子再被氧化;另一个是阳离子被还原后再被氧化。同

时两个电流响应信号表明,反应得到的阴离子的阳离子均稳定,否则不会得到循环伏安图上的两个峰。

对于电化学-化学偶联反应过程,如对一些氨基苯酚的电极反应过程。在开始由较负的电位开始作阳极扫描时,得到一个阳极峰,而后作反向扫描时,出现两个阴极峰,再作阳极扫描时出现两个阳极峰。

1.5.2 电极过程产物或反应物吸附的鉴定

循环伏安法不但可以测定电极过程产物,在电极过程的研究中,还可以确定电极反应过程中产物或反应物的吸附。黎全,邱冠周^[75]等通过恒电位阶跃,计时电量法,循环伏安扫描研究了黄铁矿在 DDTC 体系中的电极过程动力学,通过循环伏安扫描,得出当四乙基二硫化秋兰姆(TETD)残留在黄铁矿电极表面时,阳极电流减小,阳极过程由于四乙基二硫化秋兰姆吸附在黄铁矿电极表面而受到阻止。

张永光,陈同云^[76]通过循环伏安法研究了黄药在黄铁矿表面的吸附动力学,从其循环伏安图中得出,当黄药加入后,在作阳极扫描时,在可逆电位下发生无电子转移的吸附,使阳极峰受到阻碍。其表面氧化吸附机理分析认为:运动到电极表面的黄原酸根吸附于电极表面,先氧化成黄原基,两个吸附态的黄原基借助于硫原子的成键能力复合成双黄原物理吸附于黄铁矿电极表面。使得阳极峰受到阻碍。

1.6 本课题的提出和设想

我国面临石油供需形势严峻的局面,煤将成为补充并代替石油的矿物资源。煤直接液化过程中,催化剂的活性和选择性直接影响到煤的液化转化率、出油率和液化产物的组成和质量。因此,研究和开发性能良好的催化剂是优化煤直接液化技术的重要途径。目前,国内外一直对廉价的煤直接液化所用的天然 Fe 系催化剂进行着研究。有研究表明,系统含硫量较低时,Fe₃O₄尖晶石相是主要活性相;含硫量高时,非化学计量的六方晶系磁黄铁矿 Fe_{1-x}S 是主要的固相活性组分。也有学者认为^[77],黄铁矿的裂解性虽然不如磁黄铁矿,但是低温下黄铁矿加氢的活性高于磁黄铁矿。

煤直接液化催化剂在煤中分散性对油收率也起着决定性的作用,由于催化剂活性、经济、环保的要求,煤液化催化剂的研究重点已集中在超细分散型 Fe 系催化剂的制备上。如向煤浆中加入纳米催化剂都是当前研究最多、最为流行的方法,但与成熟的工艺技术有相当的距离,仍未能大规模工业化生产。我国用于煤

直接液化的黄铁矿资源丰富,采用机械化学方法制备煤直接液化用黄铁矿催化剂,生产成本低、产量高、工艺简单。如北京煤化所采用湿法研磨黄铁矿至 $1\ \mu\text{m}$ 时,和小于 $62\ \mu\text{m}$ 粒度相比油产率提高了 $7.4\% \sim 14.3\%$ ^[7]。但是采用机械化学的方法制备黄铁矿粉体,达到微米级已经是极限,为了使黄铁矿更好地与煤接触,就需要提高黄铁矿颗粒在煤及液体煤中的分散性。因此必须研究黄铁矿在有机介质中的分散性,为高效低成本煤直接液化催化剂的研究提供理论基础。然而目前对黄铁矿在非水介质中球磨的研究还较少涉及。

超细粉体的制备主要有机械粉碎法和化学合成法,由于化学合成法成本高,生产规模小,工艺复杂,除了少数超细粉体外,大多采用机械粉碎法,机械粉碎法生产成本低、产量高、工艺简单,而且会发生机械化学反应,对粉体的粒度、分散性、热力学能、晶格等会产生显著影响,能改善物料的性能,易实现大规模生产^[78]。采用机械球磨的方法在有机介质(无水乙醇)中制备黄铁矿催化剂,不仅能有效的防止黄铁矿在球磨活化过程中的氧化,而且在无水乙醇中黄铁矿颗粒间的势能曲线存在势垒,阻碍了颗粒的团聚,分散效果较好^[79]。

在粉末材料电化学性质的研究中,通常是采用复合电极,将待研究的粉末材料与导电剂、粘结剂等按照一定比例混合后,通过压片复合在金属集流体上,用于电化学研究^[80,81]。这样的电极由于化学成分多、界面复杂,同时在电极内部还有可能存在离子扩散迁移的过程,使得研究粉末材料电化学性质的时间较长,电化学信号较多,增加了电化学信号的解析难度。Cha 等^[82]发明的粉末微电极是一种新型的多孔电极,集多孔电极和微电极的特点于一身,界面简单,可以用简单的电化学模型进行解释,可以用于对粉末材料电化学性质的快速评价,大大提高对粉末材料电化学性质的评价速度,且能较真实地反应材料性能,从而得到了广泛应用^[83,84]。

由于黄铁矿的界面特性与分散性能直接影响到与煤的接触程度,同时也影响到煤液化反应的催化效果,而机械活化黄铁矿的电化学性能可以反映黄铁矿粉末的界面特性及分散性能,因此,研究黄铁矿颗粒在非水有机介质中的电化学性能与界面行为,可为开发性能良好的煤直接液化用催化剂提供一定的理论依据。

本研究所国家重点自然科学基金“非水环境中材料制备的机械化学行为及其精细调控机制”资助下,已系统研究了机械活化黄铁矿的分散性、结构、界面行为等的变化规律。本文将无水乙醇为有机介质,机械活化黄铁矿粉末微电极为研究电极,通过循环伏安法研究机械活化黄铁矿在有机介质中的电化学行为,以进一步揭示黄铁矿的界面特性与分散性能。

第二章 循环伏安法基本原理及实验方法

2.1 循环伏安基本原理

2.1.1 循环伏安法在电极过程研究中的原理及应用

循环伏安法是以控制电极电势以不同的速率, 随时间以三角波形一次或多次反复扫描, 电势范围是使电极上能交替发生不同的还原和氧化反应, 并记录电流-电势曲线, 并通过电流-电势曲线为基础的分析方法。根据曲线形状可以判断电极反应的可逆程度, 中间体、相界吸附或新相形成的可能性, 以及偶联化学反应的性质等。常用来测量电极反应参数, 判断其控制步骤和反应机理, 并观察整个电势扫描范围内可发生哪些反应, 及其性质如何。对于一个新的电化学体系, 首选的研究方法往往就是循环伏安法, 可称之为“电化学的谱图”。本法除了使用汞电极外, 还可以用铂、金、玻璃碳、碳纤维微电极以及化学修饰电极等。

对于一个可逆的电极过程, 设还原过程



为可逆, 则峰电流可用 Randles-Sevcik 公式表示

$$i_{pc} = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_{O_x}^{1/2} v^{1/2} c^* \quad (2-1)$$

其峰电位 E_{pc} 与半波电位 $E_{1/2}$ 的关系为

$$E_{pc} = E_{1/2} - 1.1 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} - \frac{29}{n} (mV) \quad (2-2)$$

设其氧化过程为



则峰电流仍可用 Randles-Sevcik 公式表示

$$i_{pa} = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_{R_{ed}}^{1/2} v^{1/2} c^* \quad (2-3)$$

其峰电位 E_{pa} 与半波电位 $E_{1/2}$ 的关系为

$$E_{pa} = E_{1/2} + 1.1 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} + \frac{29}{n} (mV) \quad (2-4)$$

阳、阴极峰电流之比

$$\frac{E_{pa}}{E_{pc}} = 1 \quad (2-5)$$

阳、阴极峰电位之差 ΔE_p 为

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 2.2 \frac{RT}{nF} = \frac{58}{n} (mV) \quad (2-6)$$

利用式 (2-5)、(2-6), 可以检验电极过程的可逆性。

表 2-1 列出了可逆、半可逆和完全不可逆电极反应的判据。

表 2-1 电极可逆性的判据

可逆性	电位响应性质	电流函数性质 ($i_p/v^{1/2}$)	i_{pa}/i_{pc}
可逆	E_p 与 v 无关。25°C 时 $\Delta E_p = \frac{59}{n} mV$ 与 v 无关	($i_p/v^{1/2}$) 与 v 无关	$i_{pa}/i_{pc} = 1$, 且与 v 无关
半可逆	E_p 随 v 移动。低 v 时, ΔE_p 可 接近于 $\frac{60}{n} mV$, 但随 v 增加而 增加, 接近于不可逆	($i_p/v^{1/2}$) 实际上 与 v 无关	仅在 $a = 0.5$ 时, $i_{pa}/i_{pc} = 1$
不可逆	v 增加 10 倍, E_p 移向阴极化 $\frac{30}{an} mV$	($i_p/v^{1/2}$) 与 v 无关	$i_{pa} = 0$ $i_{pa}/i_{pc} = 0$

2.1.2 循环伏安法在电极表面吸附的原理及应用

循环伏安法是研究电极表面吸附现象的重要方法。电极反应物和产物可分为溶解态和吸附态, 电活性和非电活性; 电极过程可分为可逆过程和不可逆过程^[74]。

(1) 反应物为吸附态的可逆过程 如果扫描速度很快, 以致反应物没有发生明显的扩散, 即扩散因素可忽略不计; 或溶液中反应物的浓度很小, 扩散因素对电流的贡献远小于吸附态对电流的贡献。这时得到可逆的完全吸附波, 循环伏安图上下左右对称, 即阳极峰电流等于阴极峰电流, 峰后电流降至基线。其峰电位为:

$$E_p = E^\theta - \frac{RT}{nF} \ln \frac{b_{O_x}}{b_{R_{cd}}} \quad (2-7)$$

式中, $b_{O_x} = \beta_{O_x} \Gamma_{O_x, m}$, $b_{R_{cd}} = \beta_{R_{cd}} \Gamma_{R_{cd}, m}$, 其中 β_{O_x} 、 $\beta_{R_{cd}}$ 分别为 O_x 、 R_{cd} 的吸附系数; $\Gamma_{O_x, m}$ 、 $\Gamma_{R_{cd}, m}$ 分别为 O_x 、 R_{cd} 的饱和吸附量。

从式 (2-7) 可见, E_p 和 E^θ 的差值与 O_x 和 R_{cd} 吸附的相对强度有关。如 O_x 和 R_{cd} 的吸附强度相同 ($b_{O_x} = b_{R_{cd}}$), 则 $E_p = E^\theta$; 如 O_x 的吸附比 R_{cd} 强 ($b_{O_x} > b_{R_{cd}}$), 则还原峰向负电位移动, 出现在扩散波之后, 因而形成后波; 如 R_{cd} 的吸附比 O_x 强 ($b_{R_{cd}} > b_{O_x}$), 则峰电位正移, 形成前波。

其峰电流为

$$i_p = \frac{(nF)^2}{4RT} A \nu \Gamma_{O_x}^* \quad (2-8)$$

式中, A 为电极表面积, ν 为扫描速率, $\Gamma_{O_x}^*$ 为 O_x 在电极上的吸附量。

从式 (2-8) 中可见, 峰电流, 甚至波上各点的电流均与 ν 成正比, 而不是扩散波中所见的与 $\nu^{1/2}$ 成正比。校正残余电流后的还原峰覆盖面积, 表示与吸附态 O_x 还原所需的电量, 即 $nFA\Gamma_{O_x}^*$, 由此可算出 O_x 在电极表面的吸附量^[85]。

(2) 反应物为吸附态的不可逆过程 峰电流为

$$i_p = \frac{an_a nF^2 A \nu \Gamma_{O_x}^*}{2.718RT} \quad (2-9)$$

峰电位为

$$E_p = E^\theta + \frac{RT}{an_a F} \ln\left(\frac{RT k^\theta}{anF \nu}\right) \quad (2-10)$$

式中 k^θ 为标准电极反应速率常数。其理论循环伏安图上下左右不对称, 即 $E_{pa} \neq E_{pc}$, 与可逆过程一样, 峰电流与 ν 成正比, 电极吸附量也可由其峰下面积来求得。

(3) 溶解态和吸附态均为电活性物质

(a) 产物 R_{cd} 为强吸附, 在此情况下, $\beta_{O_x} \rightarrow 0$, β_{Red} 相当大, 这时出现一前峰^[74]。由于 R_{cd} 的吸附自由能使 O_x 还原至吸附态 R_{cd} 比还原至溶解态 R_{cd} 更容易, 因而吸附波出现在扩散波之前。 β_{Red} 越大, 即吸附自由能越大, 则前波越前于扩散波。当前峰的峰电流 $i_{p\text{吸附}} \propto \nu$, 扩散峰的峰电流 $i_{p\text{扩散}} \propto \nu^{1/2}$, $i_{p\text{吸附}}/i_{p\text{扩散}}$ 随 ν 增加而增加, 比值随 Γ_{O_x} 增加而增加, 但随 $c_{O_x}^*$ 增加而减小。 $c_{O_x}^*$ 很小时, 只会观察到前峰, 当 Γ_{Red} 接近于饱和吸附时, $i_{p\text{吸附}}$ 实际上达到极限值, 因而相对于吸附峰来说, 扩散峰增高了。

(b) 反应物 O_x 为强吸附

即 $\beta_{Red} \rightarrow 0$, β_{O_x} 相当大, 这时在 O_x 扩散波之后会出现一后峰, 这种后峰是由于吸附态 O_x 还原比溶解态 O_x 还原更困难所造成的。该后峰具有上述前峰的特性。

(c) 反应物 O_x 为弱吸附

即 $\beta_{Red} \rightarrow 0$, β_{O_x} 较小, 这时由于吸附态 O_x 和溶解态 O_x 的还原能量差别很小, 观察不到单独的后波, 因为 O_x 吸附和扩散均对电流有贡献, 故其阴极电流比没有吸附时大。反扫时阳极峰也增高, 但由于 R_{cd} 不吸附, 会产生一定的 R_{cd} 扩散损失, 因而阳极峰的增加比阴极峰小。

(d) 产物 R_{cd} 为弱吸附

即 $\beta_{O_x} \rightarrow 0$, β_{Red} 较小的情况下, 产物 R_{cd} 弱吸附, 对正扫的阴极电流的影

响很小，而反扫的阳极电流明显增大，虽然阴极电流受扫速的影响很小，但其峰电位随扫速增加而正移，这是因为 R_{cd} 被吸附，在电极表面附近溶解态 R_{cd} 的浓度降低。 i_{pa}/i_{pc} 值大于 1，随 v 的降低而减小。用循环伏安法鉴别反应物或产物吸附过程的判据列于表 2-2。

表 2-2 电极反应物或产物吸附过程的判据

历程	E_p 与 v 关系	i_p 与 v 关系	i_{pa}/i_{pc} 与 v 关系
反应物吸附	v 增加, E_p 向负方向移动	v 增加, i_p 增加	$i_{pa}/i_{pc} \leq 1$, v 低时, 近于 1
产物吸附	v 增加, E_p 向正方向移动	v 增加, i_p 减小	$i_{pa}/i_{pc} \geq 1$, v 低时, 近于 1

2.2 实验仪器及实验原料

2.2.1 实验仪器

(1) 小型立式搅拌磨 长沙矿冶研究院设计制造, 搅拌磨有效容积 0.5L, 磨筒直径 8.0cm, 电机功率 0.75kW, 磨机筒体及搅拌器均采用不锈钢制造, 附冷却水夹套装置, 搅拌器转速 600r/min, 粉碎介质为 $\phi 2\sim 3\text{mm}$ 的钢球。

- (2) AVATAR-360 型红外光谱仪 美国 Nicolet 公司
- (3) Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪 英国马尔文公司
- (4) 721 型分光光度计 上海第三分析仪器厂
- (5) 电化学工作站 chi660b 上海辰华仪器公司
- (6) 甘汞电极 上海精密科学仪器有限公司
- (7) DDS-12A 数字电导率仪 上海鹏顺科学仪器有限公司
- (8) 真空干燥箱 DZF-250 郑州长城科工贸有限公司
- (9) 电热恒温鼓风干燥箱 DHG-9023A 上海精宏实验设备有限公司

2.2.2 实验原料

(1) 黄铁矿 湖南矿物宝石市场市售标本样, 经初选后用南昌江南化验制样机厂生产的化验粉碎机粉碎至 0.5mm 以下, 放置在干燥器中备用。

(2) 机械活化黄铁矿 取干燥器中备用的黄铁矿在实验用小型立式搅拌磨(长沙矿冶研究院设计制造)中制备。

- (3) 无水乙醇 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂生产
- (4) 十六烷基氯化吡啶 化学纯 上海国药集团化学试剂有限公司

- (5) span 80 浙江省龙游县化工试剂厂
- (6) 十八酸 上海南汇彭镇营房化工厂
- (7) 十八醇 上海凌峰化学试剂有限公司

2.3 实验方法

2.3.1 粉末微电极的制作

将一端焊接有铜导线的高纯铂丝封焊于玻璃毛细管中，用砂纸将封有铂丝的玻璃管前端磨平抛光制成微盘铂电极，将电极在王水中煮沸腐蚀 15 min 后，于丙酮中振荡洗涤后吹干。在光滑的玻璃上放少量待测粉末，将铂电极在样品上碾压，便可制成粉末微电极。

2.3.2 黄铁矿的 X-射线衍射、红外光谱及粒度分析

采用日本 Rigaku 公司生产的 Rigaku D/max 2550VB+18kw 转靶 X-射线衍射仪进行物相分析。Cu 靶，K α 辐射，X-射线管电压 40 kV，电流 250 mA，采用连续扫描方式，扫描速度为 0.075°/S，采样间隔为 0.02°。选择同族晶面中的 (211) 面和 (422) 面为研究对象，应用衍射仪自带程序计算出晶粒尺寸和晶格畸变。

采用美国 Nicolet 公司生产的 AVATAR-360 型红外光谱仪进行红外光谱分析，样品制备采用 KBr 压片法，波数范围为 400~4000 cm⁻¹。

采用英国马尔文公司生产的 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪进行粒度分析，去离子水为分散体系，水玻璃为分散剂。每个样品测三次求其平均值。

采用上海第三分析仪器厂生产的 721 型分光光度计测定其透光度，以某确定时间内透光度表征不同条件下悬浮液的分散性，悬浮液所测透光度越小分散性越好。

2.3.3 电化学测试

以无水乙醇为电解液，阳离子表面活性剂（十六烷基氯化吡啶）作为离子导体。采用三电极体系，以黄铁矿粉末微电极作为研究电极，铂电极作为辅助电极，甘汞电极作为参比电极在上海辰华 CHI660B 电化学工作站上进行循环伏安扫描实验。研究内容如下：

(1) 研究机械活化黄铁矿电极与未机械活化黄铁矿电极在无水乙醇中的循环伏安行为，并对电极反应的可逆性进行讨论。

(2) 研究在加入助磨剂球磨后的机械活化黄铁矿粉末电极在无水乙醇中的电化学行为。

(3) 在循环伏安扫描实验时加入助磨剂，研究助磨剂对机械活化黄铁矿在有机介质中吸附性能的影响。

第三章 机械活化黄铁矿电极在有机电解质中的电化学行为

3.1 引言

由于黄铁矿的界面特性与分散性能直接影响到与煤的接触程度,同时也影响到对煤液化反应的催化效果,而机械活化黄铁矿的电化学性能可以反映黄铁矿粉末的界面特性及分散性,因此,研究黄铁矿颗粒在非水有机介质中的电化学性能,可为开发性能良好的煤直接液化用催化剂提供一定的理论依据。

本章通过机械活化的方法制备了黄铁矿粉末,以黄铁矿粉末微电极为工作电极,无水乙醇为有机介质,加入18g阳离子表面活性剂(十六烷基氯化吡啶)作为离子导体,采用循环伏安扫描实验比较研究了机械活化黄铁矿粉末与未机械活化黄铁矿粉末在无水乙醇中的电化学行为及机械活化黄铁矿的界面行为。

3.2 实验材料及实验方法

黄铁矿取自湖南矿物宝石市场市售标本样,经初选后用南昌江南化验制样机厂生产的化验粉碎机粉碎至0.5mm以下,放置在干燥器中备用。

机械活化的黄铁矿在实验用小型立式搅拌磨(长沙矿冶研究院设计制造)中制备,搅拌磨有效容积0.5L,磨筒直径8.0cm,电机功率0.75kW,磨机筒体及搅拌器均采用不锈钢制造,附冷却水夹套装置,搅拌器转速600r/min,粉碎介质为 ϕ 2~3mm的钢球,球料比20:1,无水乙醇150ml,温度25 $^{\circ}$ C,球磨3小时,取出在真空干燥箱中干燥。

分别取未活化黄铁矿粉末和活化黄铁矿粉末按第二章2.3.1的方法制作成粉末微电极,在电化学工作站上进行循环伏安扫描。

3.3 黄铁矿粉末的成分及晶体结构分析

3.3.1 X-射线衍射分析

未活化黄铁矿的化学定量分析含Fe 41.60%, S 52.18%, X-射线衍射分析结果如图3-1。机械活化后黄铁矿的X-射线衍射分析见图3-2。图3-2表明,机械活化后黄铁矿中出现少量单质铁相,可能是机械活化时采用的粉碎介质为钢球的原因。由图3-2和表3-1(黄铁矿粉体X-射线衍射峰半峰宽的变化)可以发现,在无

水乙醇中机械活化3h后黄铁矿粉体X-射线衍射峰半峰宽有较小幅度的增大,反映黄铁矿在无水乙醇中机械活化时由于机械冲击力和剪切力导致黄铁矿晶粒变小并发生晶格畸变。

表3-1黄铁矿粉末X-射线衍射峰半峰宽的变化

晶面	原料	无水乙醇球磨 3h
	半峰宽 (2-Theta /°)	半峰宽 (2-Theta /°)
111	0.149	0.171
200	0.136	0.157
210	0.148	0.159
211	0.152	0.172
220	0.149	0.162
311	0.148	0.169
222	0.160	0.193
230	0.160	0.174
321	0.156	0.238
331	0.177	0.203
420	0.154	0.199
421	0.193	0.266
332	0.189	0.304
422	0.182	0.237

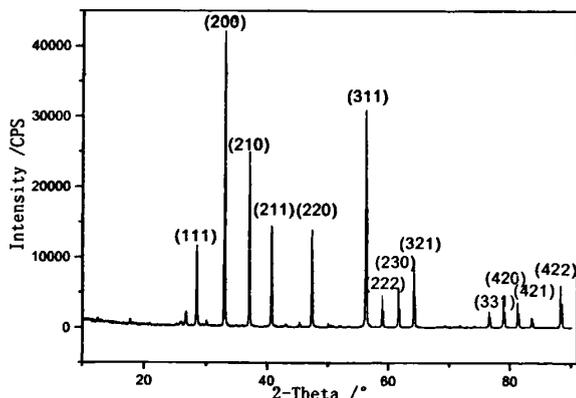


图 3-1 黄铁矿粉末原料的X-射线衍射图

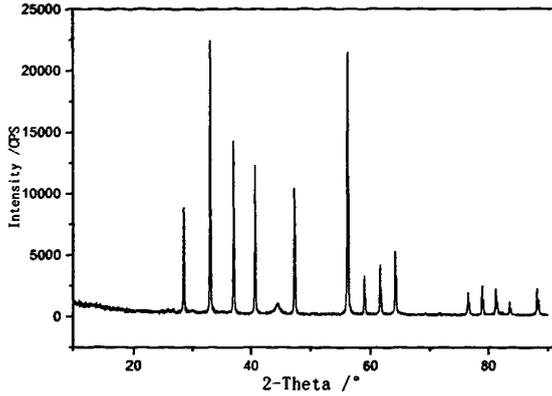


图 3-2 机械活化黄铁矿粉末的X-射线衍射图

3.3.2 粒度分析

将黄铁矿在搅拌球磨机中球磨 3 小时，球磨液体介质为 150ml 无水乙醇，粉碎介质为 1500g, 2-3mm 的钢球，转速 600rpm，球料比 20 : 1。在美国 Coulter 公司 DELSA440SX 型粒度分布仪下进行粒度分析，分析结果如表 3-2，图 3-3。

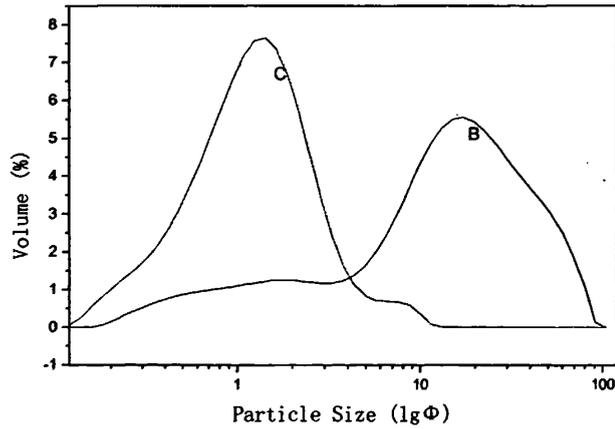


图3-3 未活化黄铁矿与机械活化黄铁矿粒度分布图
(B: 未活化黄铁矿, C: 机械活化黄铁矿)

表 3-2 未活化黄铁矿与机械活化黄铁矿粒度分布

	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
未活化黄铁矿	1.086	13.278	43.449
机械活化黄铁矿	0.372	1.135	2.755

从表3-2可以看到，黄铁矿经机械活化后，中位粒径有一个数量级的减小，

说明黄铁矿经机械活化后，黄铁矿粒径减小，比表面积增大。

3.4 离子导体的选择及电导率的测定

以无水乙醇为有机介质进行循环伏安扫描实验时，由于无水乙醇的离子电导率太小，以至电流太小而难以观察到明显的峰电流，因此有必要加入离子导体以增加电解质溶液的电导率。在进行离子导体的选择时，需要遵循以下原则：

- (1) 与黄铁矿不发生反应。
- (2) 溶于无水乙醇，不与无水乙醇反应，且要求有较大的溶解度。
- (3) 在进行循环伏安扫描时对扫描曲线干扰很小或无干扰。

在以上三个原则的基础上，通过一些实验，最终确定了以十六烷基吡啶作为阳离子导体。

为了确定电导率最大的电解质组成以获得最大的峰电流，在室温下(25℃)，50ml无水乙醇溶液中，分别加入10g、12g、15g、18g、20g阳离子导体，用上海鹏顺科学仪器有限公司生产的DDS-12A数字电导率仪测其电导率。其电导率数据列于表3-3，从表中可以看出，加入18g离子导体时溶液电导率最大，并且在加入20g阳离子导体时，有一部分不能溶解。后面实验如无具体说明，在50ml无水乙醇中均为加入18g十六烷基吡啶离子导体。

表3-3 不同阳离子导体加入量下无水乙醇溶液的电导率

加入量(g)	10	12	15	18	20
电导率($\mu\text{s}/\text{cm}$)	11.95	30.62	87.30	109.32	101.57

3.5 机械活化黄铁矿粉末电极循环伏安曲线的特征

在室温及相同的扫描速率(0.1V/s)下，机械活化3h的黄铁矿粉末电极，未机械活化的黄铁矿粉末电极，无黄铁矿粉末(铂电极)的循环伏安扫描曲线如图3-4。

图3-4中，空白对比的研究电极为铂电极，电解质为加入了离子导体的乙醇溶液，从图中可以看到，空白对比曲线几乎为一条直线，说明选择的离子导体对黄铁矿粉末的循环伏安曲线基本没有干扰。机械活化黄铁矿电极与未活化黄铁矿电极的循环伏安曲线的 φ_{pa} (阳极峰电势)与 φ_{pc} (阴极峰电势)、 I_{pa} (阳极峰电流)与 I_{pc} (阴极峰电流)(都扣除背景电流)、 $\Delta\varphi_p$ (峰电势差)如表3-4所示。

从表3-4的数据可以看出，黄铁矿粉未经机械活化后，在循环伏安扫描中，虽然峰电势没有太大变化，但峰电流明显增强。由于经过机械活化后，黄铁矿粉末的粒径变小，比表面积增大，同时在机械活化过程中，黄铁矿颗粒晶格发生畸变，活性增大^[47]，电化学反应速率加快，使得活化后的循环伏安扫描曲线的峰电流上升。

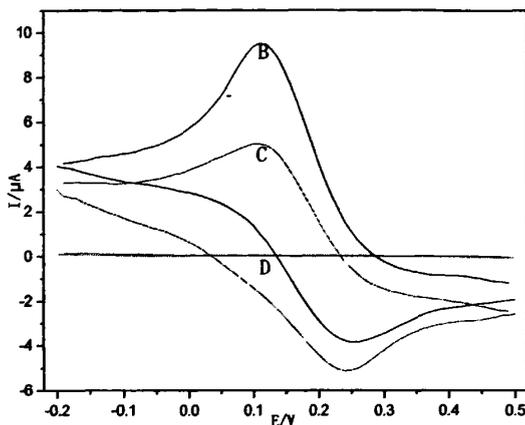


图3-4 不同电极的循环伏安曲线 (扫描速率0.1V/ s)
 B: 机械活化黄铁矿电极
 C: 未活化黄铁矿电极
 D: 空白对比电极

表3-4 活化黄铁矿与未活化黄铁矿循环伏安曲线参数

	φ_{pa} (mV)	φ_{pc} (mV)	$\varphi_p = \varphi_{pa} - \varphi_{pc}$ (mV)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$
活化黄铁矿	250	110	140	-5.353	9.530	0.562
未活化黄铁矿	240	110	130	-2.666	6.132	0.434

3.6 机械活化黄铁矿粉末的电极过程动力学特征

图3-5、图3-6分别为室温下，扫描速率0.01V/ s时，未活化黄铁矿电极与机械活化黄铁矿电极连续3次循环伏安扫描曲线。从图3-5中可以看出，未经活化黄铁矿的循环伏安扫描曲线在扫描速率减小到0.01V/ s时与扫描速率为0.1V/ s时比较

没有太大的变化。而从图3-4与图3-6的比较可以看出，与扫描速率为0.1V/s的循环伏安曲线相比，经过机械活化后的黄铁矿在以0.01V/s的速率扫描时，峰电势偏移，且峰电势差变小 ($\varphi_{pa}=210\text{ mV}$, $\varphi_{pc}=130\text{ mV}$, $\Delta\varphi_p=\varphi_{pa}-\varphi_{pc}=80\text{ mV}$)，峰电流明显减小，阳极峰电流 I_{pa} 为 $-3.373\mu\text{A}$ ，阴极峰电流 I_{pc} 为 $3.022\mu\text{A}$ 。这可能是由于扫描速率减小时，随着电极过程的进行，机械活化黄铁矿粉末的活性降低，峰电流变小。对于一个符合Nernst方程式的电极反应，即对于一个可逆反应来说，在25℃时有^[91]

$$\Delta\varphi_p = \varphi_{pa} - \varphi_{pc} = 57 \sim 63/n(\text{mV}), \quad I_{pa}/I_{pc} = 1$$

即阳极峰电势与阴极峰电势之差为57/n至63/n之间，阳极峰电流与阴极峰电流的比值为1，与扫描速率V无关。而在以黄铁矿粉末电极为研究电极的体系中，其 $\Delta\varphi_p$ 远远大于63/(mV)， I_{pa}/I_{pc} 值不等于1，因此，机械活化黄铁矿粉末电极反应过程具有不可逆的性质。

图3-7为经过机械活化后黄铁矿电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线，其中B、C、D、E的扫描速率分别为0.1V/s、0.05V/s、0.025V/s、0.01V/s、0.001V/s。从图中可以看出，随着扫描速率的增大，峰电流增大，峰电位也随着扫描速率的增大而移动，波峰变宽，峰电势差变大，表现为不可逆的氧化还原峰特征。

综合图3-6、图3-7的分析表明，在以无水乙醇为介质的溶液中，机械活化黄铁矿电极的电极反应具有不可逆的性质。

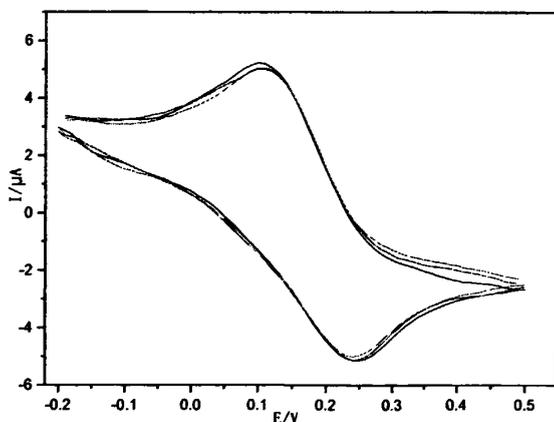


图3-5 未活化黄铁矿连续3次扫描曲线(扫描速率0.01V/s)

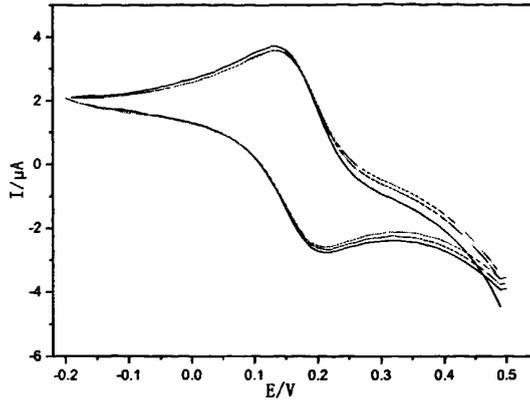


图3-6 机械活化黄铁矿连续3次扫描曲线 (扫描速率0.01 V/ s)

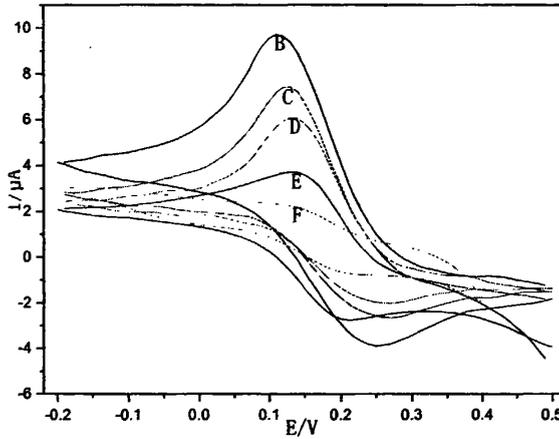


图3-7 机械活化黄铁矿在不同扫描速率下的循环伏安曲线

(B: 扫描速率0.1V/ s、C: 扫描速率0.05V/ s、

D: 扫描速率0.025V/ s、E: 扫描速率0.01V/ s、F: 扫描速率0.001V/ s)

在电极表面附近静止液层中，对于一个由扩散传质来控制的电极过程，采用数值分析方法解Fick第二定律可得循环伏安曲线中 I_p 、 φ_p 和 $\varphi_{p/2}$ （半峰电势）， I_{pa} 和 I_{pc} 以及 φ_{pa} 和 φ_{pc} 等参数关系的定量表达式为^[92]：

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D_0^{1/2} v^{1/2} c_0^0 (A / cm^2) \quad (3-1)$$

$$\varphi_{p/2} - \varphi_{1/2} = \varphi_{1/2} - \varphi_p = \frac{28.0}{n} (mV) \quad (3-2)$$

$$I_{pa} / I_{pc} = 1 \quad (3-3)$$

$$\Delta\varphi_p = \varphi_{pa} - \varphi_{pc} = 56.5 / n (mV) \quad (3-4)$$

其中 $\varphi_{1/2}$ 为稳态极化曲线上的半波电势。以图3-7中曲线的阴极峰电流对扫描速率

的平方根作图, 得到峰电流 I_{pc} 与扫描速率平方根 V'^2 的关系图不具有线性特征, 即不符合方程(3-1), 且电极反应过程也不满足方程(3-2) (3-3) (3-4), 进一步证明了电极反应不受扩散控制。

通过上述实验结果, 可以发现:

(1) 从表3-2黄铁矿粉体X-射线衍射峰半峰宽的变化可知, 在无水乙醇中湿磨3h后黄铁矿粉体介质中X-射线衍射峰半峰宽有较小幅度的增大。反映了黄铁矿在无水乙醇中机械活化时由于机械冲击力和剪切力导致黄铁矿晶粒变小并发生晶格畸变。

(2) 由表 3-4 及图 3-4 可以看出, 黄铁矿经机械活化后, 其循环伏安扫描曲线中峰电流明显增大, 随着电极过程的进行, 峰电流减小。这说明了黄铁矿经过机械活化后, (1) 黄铁矿经过机械活化后, 粒径变小, 分散更均匀, 使得比表面积变大, 表面能上升。(2) 黄铁矿的活性增大, 电化学反应速率加快, 随着电极过程不断进行, 机械活化黄铁矿的活性逐渐减小。

3.7 本章小结

采用循环伏安扫描实验研究了机械活化黄铁矿在无水乙醇中的电化学反应及界面行为, 研究发现, 黄铁矿粉末经过机械活化后, 其电化学反应和界面行为发生如下变化:

(1) 黄铁矿经机械活化后, 粒度减小, 比表面积增大, 晶格发生畸变, 活性增大。

(2) 机械活化黄铁矿粉末的循环伏安曲线与未机械活化黄铁矿粉末的峰电势值差别不大, 但峰电流明显增强; 随着电极过程的进行, 机械活化黄铁矿的活性减小; 机械活化黄铁矿的电极过程不可逆, 电极过程不受扩散控制。

第四章 助磨剂对机械活化黄铁矿电化学反应的影响

4.1 引言

在超细粉碎过程中，当颗粒粒度减小至微米级后，颗粒的缺陷减少，粉碎难度增加。同时，因比表面积及表面能显著增大，微细颗粒相互团聚(形成二次或三次颗粒)的趋势明显增强。如果不采取一定的工艺措施，这时粉碎效率将下降，单位产品能耗将明显提高。

为了提高研磨效率，可以在研磨过程中添加化学药剂，通过药剂改变研磨环境或物料表面的物理化学特性。在球磨机内添加的化学药剂称为助磨剂。所谓助磨剂，就是能够显著提高粉碎效率或降低单位产品能耗的化学物质。它包括不同状态(固态、液态和气态)的有机和无机物。添加助磨剂的主要目的是提高物料的可磨性、减轻颗粒之间的相互作用(粘结、团聚)和微细颗粒在研磨介质上的粘附，提高磨机内物料的流动性，从而提高产品细度和细产品产量，降低粉碎极限和单位细产品的能耗。

本章通过在黄铁矿的球磨过程中加入助磨剂(Span80、十八酸、十八醇)，球磨3小时制备了机械活化黄铁矿粉末，通过循环伏安法研究了助磨剂对机械活化黄铁矿的电化学反应的影响，进一步分析机械活化黄铁矿的界面行为。

4.2 实验方法

机械活化时加入助磨剂(Span80、十八酸、十八醇)，以加入助磨剂机械活化后的黄铁矿粉末微电极为工作电极，无水乙醇为电解液，通过循环伏安扫描实验比较研究在添加三种不同的助磨剂时，黄铁矿粉末电极电化学反应的变化以及机械化学作用下黄铁矿界面行为的变化。

以黄铁矿粉末微电极为工作电极，无水乙醇为有机介质，在进行循环伏安扫描实验时加入助磨剂(机械活化时不加入助磨剂，只在无水乙醇中机械活化)，通过比较循环伏安曲线的变化，从吸附的角度分析在助磨剂存在条件下，助磨剂对机械活化黄铁矿电化学反应及其界面行为的影响。

4.3 助磨剂作用原理及影响助磨效果的主要因素

4.3.1 助磨剂的作用机理

助磨剂促进粉磨,提高研磨效率,其作用机理相当复杂。目前关于助磨剂的作用机理,主要有两种观点:一是“吸附降低硬度”学说,首先由列宾捷尔(Rehbinder)和维斯特沃德(West-wod)提出。该学说认为助磨剂在颗粒上的吸附降低了颗粒的表面能或者引起近表面层晶格的位错迁移,产生点或线缺陷,从而降低颗粒的强度和硬度,同时阻止新生裂纹的闭合,促进裂纹的扩展。二是“矿浆流变学调节”学说,由克兰帕尔(Klímpel)等人提出。该学说认为助磨剂通过调节矿浆的流变学性质和矿粒的表面性质等,降低矿浆的粘度,促进颗粒的分散,从而提高矿浆的可流动性,阻止矿粒在介质和衬板上的粘附以及颗粒之间的团聚^[93]。

(1) “吸附降低硬度”学说

在物料粉碎过程中,物料通常受到不同种类应力的作用,导致物料形成裂纹并扩展,然后被粉碎。因此,物料的力学性质,如在拉应力、压应力或剪切应力作用下的强度性质将决定对物料施加力的效果。显然,物料's强度越低、硬度越小,粉碎所需的能量也就越少。根据格里菲斯(Griffith)理论,脆性断裂所需的最小应力为:

$$\sigma = \left(\frac{4E\gamma}{L} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4-1)$$

式中 σ 为抗拉强度, E 为杨氏弹性模量, γ 为新生表面的表面能, L 为裂纹的长度。

式(4-1)说明,脆性断裂所需的最小应力与物料的比表面能成正比。显然,降低颗粒的表面能,可以减小使其断裂所需的应力。从颗粒断裂的过程来看,根据裂纹扩展的条件,助磨剂分子在新生表面的吸附可以减小裂纹扩展所需的外应力,防止新生裂纹的重新闭合,促进裂纹的扩展。助磨剂分子在裂纹表面的吸附可用图4-1来示意。

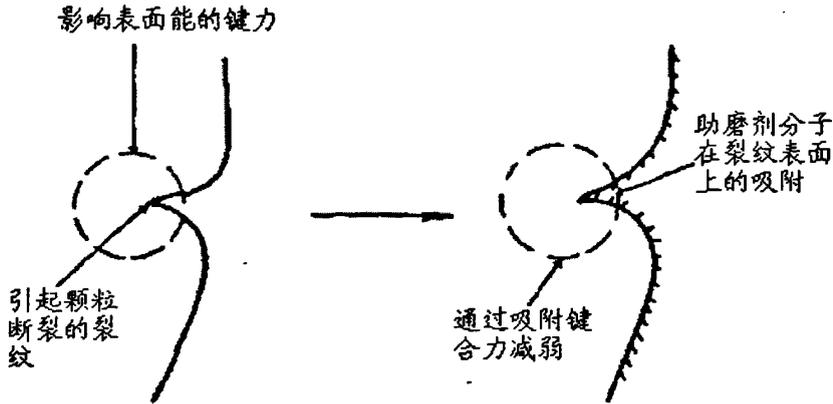


图 4-1 助磨剂分子在裂纹表面的吸附

从这一点上说，能够降低固体表面能的化学物质可以降低颗粒的强度，因而可以提高粉碎效率或降低粉碎能耗。列宾捷尔(Rehbinder)首先研究了在有无化学添加剂两种情况下液体对固体物料断裂的影响。他认为，液体(尤其是水)，将在很大程度上影响碎裂，添加表面活性剂可以扩大这一影响，原因是固体表面吸附表面活性剂分子后表面能降低，导致键合力减弱。

(2) “矿浆流变学调节”学说

除了上述颗粒的强度和硬度外，从粉碎工艺考虑，影响研磨效率和能耗的主要因素还有矿浆质量分数、粘度以及物料的分散状态、物料与研磨介质及磨机衬板之间的作用等等，这些因素都影响磨机内物料的流动性。因此，在一定程度上改善磨机内物料的流动性可以提高粉碎效率。克兰帕尔(Klimpel)等通过大量的研究认为，助磨剂改善了干粉或料浆的流动性，明显改善了物料连续通过磨机的速度，因而影响物料粉碎工艺过程；此外，流动性的改善还影响颗粒在磨机中的分布及研磨介质的研磨作用；助磨剂的存在通过其保持颗粒之间良好的分散性阻止颗粒之间的相互团聚或粘结。从这个意义上讲，助磨剂是能够降低矿浆粘度并提高矿浆流动性的物质。

实际上，影响研磨产量或产品细度的因素很复杂，除了设备类型之外，还有物料的强度和硬度性质、表面性质、给料粒度、矿浆粘度或浓度、颗粒的团聚和分散状态等等。因此，从整个细磨或超细磨工艺来着，上述两种作用机理是互相补充的。贝拉·伯克(Bela Beke)^[94]认为，助磨剂的效果可用下面四种现象说明：1) 列宾捷尔效应，粗相的磨碎速度增加，可认为是此效应的结果；2) 阻碍或免除磨细了的颗粒粘附于衬板或研磨介质；3) 阻止已磨细的颗粒聚集和进一步凝结；4) 减低被磨物料的内摩擦，从而改变流动性，对细相的影响尤为显著。

我国学者吴明珠、王喜良在试验室分批研磨的条件下，添加化学药剂考察对

石英和磁铁矿的助磨效果时,通过测定显微硬度、矿浆粘度、透光率和表面电位,分析其作用机理,考察了两种学说各自的作用效果及应用场合,研究表明,两种学说各自代表不同的研磨阶段:粗磨时,吸附降低硬度学说起主导作用;细磨时,流变学说占支配地位。因此,在磨机中加入化学药剂既会发生吸附降低硬度的效果,也会引起矿浆流动性的变化,只是在不同的情况下,何者起主导作用而已^[95]。

4.3.2 助磨剂的选择

从化学结构上来说,助磨剂应具有良好的选择性分散作用;能够调节矿浆的粘度;具有较强的抗 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的能力;受 pH 影响较小,等等。也就是说,助磨剂的分子结构要能适应研磨环境中复杂的物理化学变化。在超细粉碎中,助磨剂的选择对于提高粉碎效率和降低单位产品能耗是非常重要的。但是,助磨剂的作用具有选择性,也即对某种物料可能是有效的助磨剂,对于另一种物料可能没有助磨作用甚至起阻磨作用。例如,三乙醇胺对石灰石及水泥熟料有很好的助磨作用效果,但对于石英几乎没有助磨效果或助磨作用很小,而 0.1% 的油酸钠甚至对石英的研磨起负作用。

对于同一种被磨物料虽然有多种助磨剂可供选择,但必有一种助磨剂效果最好。比如, Wang 和 Forssberg^[96] 研究了用搅拌磨超细湿磨白云石时五种不同助磨剂:聚丙烯酸钠, N40 (一种聚羧酸钠盐), DP6-3437 (一种聚合物钠盐), 六偏磷酸钠, 三聚磷酸钠的影响。结果表明,有机助磨剂比无机助磨剂具有更好的助磨效果,在研磨后期这种效果更明显。另外, N40 在研磨能量利用率中表现最好,这主要是由于它能使颗粒减少絮凝,使矿浆产生最佳流变行为。杜高翔等^[97] 选用 9400 分散剂、WP19 分散剂、5060 分散剂、二乙醇胺、乙醇胺、三乙醇胺等分散剂,对水镁石超细粉碎过程中的助磨作用进行了对比实验,结果表明:碱性较强的几种助磨剂的效果较好,三乙醇胺为最佳助磨剂,且其最佳用量为水镁石质量的 0.5% (wt)。

具体选择助磨剂时,首先要考虑被磨物料的性质。由于前人已经做了大量的试验研究和文献总结工作,可以从有关文献资料中查阅到适用于待磨物料的助磨剂,然后进行比较试验;其次,要考虑粉碎方式和粉碎环境,如干法还是湿法粉碎,在某些干法作业中可能选用某些气体助磨剂更方便或效果更好;第三要考虑助磨剂的成本和来源,如果成本太高、来源很少,即使作用效果好也当慎重选用;第四要考虑使用助磨剂对后续作业的影响,如选矿分离作业、分级、过滤脱水乃至干燥作业等;最后一个因素是对环境的影响,选用的助磨剂必须满足环保要求,不染环境和危害工人健康。

4.3.3 影响助磨剂作用效果的主要因素

虽然助磨剂在一定条件下对于提高超细粉碎作业的效率、降低单位产品的能耗具有显著作用效果。但其作用效果受诸多因素的影响。其主要影响因素是：助磨剂的用量、矿浆浓度、pH值等，下面分别予以讨论。

(1) 助磨剂的用量

在一定的粉碎条件下，对于某种物料有一最佳助磨剂用量，用量过少，达不到助磨效果，过多，一方面降低助磨效果，另一方面增加生产成本，甚至还能引起矿浆不稳定。助磨剂的最佳用量与要求的产品细度，助磨剂的分子大小及其性质等有关。例如，Zheng等^[98]研究了助磨剂聚丙烯酸（PAA）的浓度对超细研磨石灰石的影响。结果发现加0.1%的聚丙烯酸可以得到较好的能量效率和极好的产品粒度，加入量过高或过低都会导致产品比表面积和能量效率降低。

(2) 矿浆浓度或粘度

矿浆浓度或粘度达到某一值时，助磨剂才有较明显的助磨效果。例如，Bernhardt 等^[99]研究了助磨剂聚丙烯酸钠（SPA）浓度对搅拌磨超细研磨石灰石的影响。结果发现，当固含量大于40%时，加入0.5%的聚丙烯酸钠，研磨效率更高，得到的产品更好。原因是，石灰石悬浮液的固含量大于40%时，显示出假塑性流体的行为，加入聚丙烯酸钠会使颗粒表面所带负电荷增加，增加了颗粒间的排斥力，减小或消除了屈服应力，得到了对超细研磨较适宜的流变行为。当石灰石悬浮液的固含量小于40%时，加入聚丙烯酸钠反而使能量利用率降低。这是因为加入聚丙烯酸钠矿浆粘度降低，使一些颗粒能逃避研磨介质间所产生重压力区。谭超兵^[63]也发现当矿浆浓度较低时，助磨剂的作用不明显，浓度越高，助磨剂的作用效果越好。由此可见在矿浆固体浓度较小或粘度较低时，使用以调节矿浆流变学为主要目的的助磨剂可能没有明显的助磨效果。

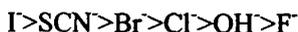
(3) 矿浆 pH 值

矿浆pH值对某些助磨剂作用效果的影响一是通过对颗粒表面电性及定位离子的调节影响助磨剂分子与颗粒表面的作用；二是通过对矿浆粘度的调节影响矿浆的流变学性质和颗粒之间的分散性。

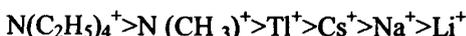
4.4 电极/溶液界面上的吸附

4.4.1 电极/溶液界面上的吸附

电极/溶液界面上的吸附现象是比较复杂的。它不仅具有一般表面上吸附的共性,也由于在此界面上带有一定的电荷而具有特性。吸附按其性质不同,通常可分为物理吸、静电吸附和化学吸附三类。物理吸附是分子间作用力而产生的吸附。静电吸附是表面剩余电荷与离子间的静电引力而产生的吸附。化学吸附是电极表面与被吸附粒子之间存在化学作用,即形成吸附键而产生的吸附现象。化学吸附比物理吸附或静电吸附强得多,通常称为“特性吸附”。电毛细研究表明,一些一价的阴离子在汞/溶液界面上的物性吸附强度按如下顺序^[100]:



而一些一价阳离子的顺序为:



一般来说,离子的物性吸附将随离子半径的增大(即极化率增大)和其水化程度的降低(水化作用本身就是离子大小的函数)而增强。如离子半径较大的 I^- 离子吸附能力最强,而水化程度较高的 Li^+ 离子吸附能力最小。

4.4.2 电极上吸附物质的分类

电极上的吸附物质按其性质可将其分为五类:

第一类:一些简单的无机阴离子和阳离子,按其性质又可分为二组:(1) 溶液化能力不很高的离子,它们通过静电力吸附在电极表面。这类离子由于溶剂化能力不是很高,可以在电极表面反号电荷的静电作用下,吸附于电极表面。(2) 包括那些体积较大,较易极化的阴离子,如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HS^- 、 NCO^- 等。它们主要通过化学键吸附在电极表面,吸附能力比(1)强得多。

第二类:大多数有机物,包括醇类、酮类、胺类、羧酸类以及具有 π 电子或氮孤对电子的有机化合物。这些有机物由于其憎水性,受水的排斥而被吸附在电极表面上,或是形成配合物。有机分子在水中溶解度越小,吸附越强烈。有机分子的最大吸附往往发生在电极零电荷附近,电极电位向正或负的方向增加,吸附迅速降低到零。这是由于吸附有机分子的过程是取代水分子的过程,水分子是个偶极子,有一定的偶极矩,能与电极电场发生作用。电场强度越大,这种作用越强烈,即电极与水分子之间的作用力越强,有机分子取代水分子越困难。只有在电极零电荷点附近,电极与水分子的作用最弱,有机分子最容易取代水分子,因而表现最大吸附。

一些有机配体,如联吡啶、邻菲罗啉和吡啶季铵盐等,由于具有 π 电子或氮孤对电子,能与金属电极表面发生强烈的作用,引起强烈的吸附。这些配位体与金属离子形成的配合物仍保留该配位体的特性,使配合物吸附在电极表面,起到

富集金属配合物的作用。

中性有机分子取代水分子而吸附在电极表面,引起双电层电容的变化。由于有机分子比水分子大,介电常数较小,通常使双电层电容减小。

第三类:过渡金属的三素组阳离子。这些阳离子本身在电极上的吸附能力非常弱或为零,需要某种诱导剂才能发生吸附现象。

第四类:那些能与硫氰酸根(SCN^-)或叠阴离子(N_3^-)配合而被吸附在汞电极表面上的过渡金属阳离子。

第五类:这一类吸附是由于形成了金属-金属键而吸附的。这一类的吸附物质很少。

4.4.3 吸附对循环伏安扫描曲线的影响

(1) 反应物为吸附态的可逆程 如果扫描速度很快,以致反应物没有发生明显的扩散,即扩散因素可忽略不计;或溶液中反应物的浓度很小,扩散因素对电流的贡献远远小于吸附态对电流的贡献,这时可得到可逆的完全吸附波,循环伏安图表现为上下左右对称。

(2) 应物为吸附态的不可逆过程 其理论循环伏安图上下左右不对称。

(3) 溶解态和吸附态均为电活性物质 其主要表面在峰电位的移动和峰电流的增大或减小上。此点在第二章中已有说明。

4.5 助磨剂对机械活化黄铁矿界面性质的影响

通过粒度分析了黄铁矿在无水乙醇中机械活化过程中,粒度分布随助磨剂百分含量的变化。分析了助磨剂对机械活化黄铁矿在无水乙醇中分散性的影响^[38]。

表 4-1 为黄铁矿在乙醇中球磨 3 h 后颗粒粒度分布和矿浆粘度随固含量的变化情况。表 4-2、4-3、4-4 分别为黄铁矿固含量为 60 wt% 时,球磨 3h 后黄铁矿中位粒度分布随十八酸、十八醇和 Span80 的含量变化情况。与表 4-1 比较可知,十八酸能有效促进黄铁矿粒度的减小,十八酸含量为 1 wt% 时黄铁矿粒径最小。但在十八醇和 Span80 作用下黄铁矿颗粒粒径均无明显改善,尤其在 Span80 作用下,黄铁矿颗粒粒径较大。这可能是因为黄铁矿表面吸附有少量十八酸中的极性基团羧基,羧基降低黄铁矿表面能的能力比乙醇、十八醇和 Span80 中的羟基强,且十八醇和 Span80 包裹在黄铁矿表面,使黄铁矿颗粒间或颗粒与器壁间的碰撞作用减弱,因而十八酸能有效减小黄铁矿颗粒粒径,十八醇和 Span80 则只能起到减小矿浆粘度的作用。

表 4-1 黄铁矿粒度分布随固含量的变化

固含量/wt%	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
56	0.585	1.753	3.433
60	0.693	1.534	3.002
66	0.481	1.198	2.454
72	0.306	1.157	2.418

表 4-2 黄铁矿粒度分布随十八酸含量的变化

十八酸含量/wt%	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
0	0.693	1.534	3.002
0.33	0.464	1.331	2.799
1	0.432	1.244	2.655
2	0.573	1.367	2.774
3	0.707	1.549	3.103

表 4-3 黄铁矿粒度分布随十八醇含量的变化

十八醇含量/wt%	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
0	0.693	1.534	3.002
0.33	0.676	1.542	3.011
1	0.78	1.767	3.465
2	0.776	2.008	4.51
3	0.692	1.782	4.11
4	0.705	1.741	3.928

表 4-4 黄铁矿粒度分布随 Span80 含量的变化

Span80 含量/wt%	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
0	0.693	1.534	3.002
0.33	0.78	1.767	3.465
1	1.34	2.782	5.169
2	0.794	2.047	4.279
3	1.172	3.17	6.918

批量磨矿方程将磨矿描述为一个速度过程:

$$\frac{dW_i(t)}{dt} = S_i W_i(t) + \sum_{j=1}^{i-1} b_{ij} S_j W_j(t)$$

式中, t 为磨矿时间; W_i 为 i 粒级的质量分数; S_i 为比破碎速率, 即单位时间新生成 i 粒级的质量分数; 又称“粉碎速率函数”; $W_j(t)$ 为 t 时刻 j 粒级的质量分数; b_{ij} 为一次粉碎分布, 即 j 粒级粉碎后进入比 j 粒级更细的粒级中的质量分数, 又称“粉碎分布函数”。

上述磨矿方程说明, 提高比破碎速率和粉碎分布函数, 可以提高磨矿速度; 而比破碎速率和粉碎分布函数决定于矿浆的流动性、物料的絮凝和分散状态、颗粒的硬度与颗粒破碎的方式等等。

在球磨过程中加入 1 wt% 十八酸, 一方面能够明显降低矿浆粘度, 改善矿浆的流动性; 另一方面, 十八酸在新生表面的吸附可以减小裂纹扩展所需的外应力, 防止新生裂纹的重新闭合, 促使裂纹的扩展, 使颗粒的表面能降低, 从而导致键合力的减弱, 降低了黄铁矿的硬度。因此十八酸的作用提高了比破碎速率和粉碎分布函数, 进而提高了磨矿速度和效率, 降低了磨矿产品的粒度。而加入十八醇和 Span80 使得矿浆粘度很低, 分散剂在此体系中相当于润滑剂, 包覆在黄铁矿颗粒的表面, 使得物料跟介质间有效接触的几率大大降低, 恶化了磨矿效果。

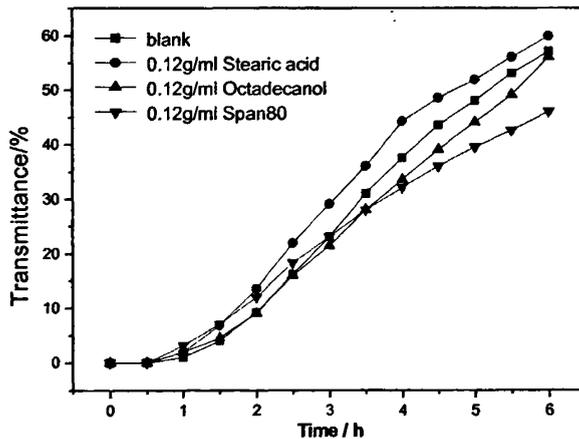


图 4-2 分散剂存在条件下黄铁矿在乙醇中的分散稳定性

图 4-2 给出了在不同分散剂作用下黄铁矿颗粒的分散性随时间变化曲线^[38]。可以看出, 黄铁矿经 5 h 沉降后, 体系透光度仍在 50% 左右, 表明黄铁矿在乙醇中分散性较好。同时, 在有、无分散剂作用下黄铁矿在乙醇中的分散行为变化不大。这可能是因为, 在乙醇中, 由于乙醇分子中既含有极性的羟基又含有非极性的烷基, 它对分散剂的极性基团和非极性基团均有较好的相溶性, 不论颗粒与分散剂的作用形式如何(分散剂的非极性基或极性基朝向乙醇液体), 颗粒表面与其

周围的乙醇介质作用均无较大差异。因此,这三种分散剂对黄铁矿颗粒在乙醇中的分散行为几乎无明显影响。这与任俊^[21]研究碳酸钙在乙醇中的分散行为时得出的结论一致。

4.6 在助磨剂条件下机械活化黄铁矿的红外光谱分析

图 4-3 为黄铁矿原料及其在无水乙醇中球磨 3 h 后粉体的红外光谱图,其中图 4-3(a)为原料和无分散剂作用下黄铁矿的红外光谱图。以 415 cm^{-1} , 348 cm^{-1} , 287 cm^{-1} 处的吸收带为特征,其中 415 cm^{-1} 处吸收最强,其归属于 S-S 键的伸缩振动, 348 cm^{-1} 谱带和 287 cm^{-1} 谱带分别归属于 Fe-S 键的对称伸缩振动和变形振动^[100]。由于仪器测量波数范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,所以只能测得黄铁矿在 $\sim 417.15\text{ cm}^{-1}$ 处的最强吸收峰。由图可见, $\sim 1399.28\text{ cm}^{-1}$ 附近出现硫酸根的吸收峰,说明原料已有少量程度的氧化;黄铁矿粉体在乙醇中球磨 3h 后, $\sim 1087.85\text{ cm}^{-1}$ 左右处出现一个宽而强的吸收谱带,归属于 SO_4^{2-} 的伸缩振动频率; $\sim 624.23\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一个宽的吸收谱带,归属于 SO_4^{2-} 的变形弯曲振动频率^[101],说明黄铁矿在乙醇中球磨后增大了氧化程度。这可能是因为乙醇中存在少量的溶解氧,而黄铁矿表面 Fe 优先于表面 S^{2-} 氧化^[102],使得 Fe^{3+} 也成为氧化剂促使黄铁矿表面氧化。

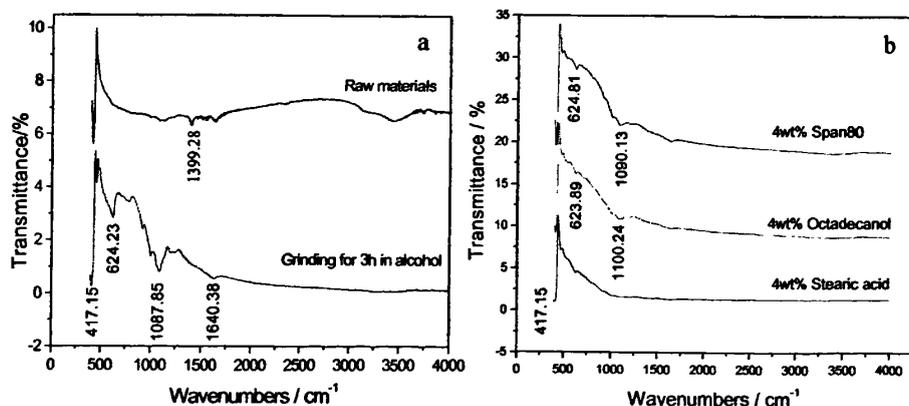


图 4-3 黄铁矿原料及其在乙醇中球磨 3h 后粉体的红外光谱图

图4-3(b)分别为添加4 wt%Span80, 4 wt%十八醇和4 wt%十八酸后,黄铁矿粉末在乙醇中球磨3h后的红外光谱图。显而易见,图中没有出现分散剂中C-H、C-O及C=O的特征吸收峰。表明分散剂在黄铁矿颗粒表面形成化学吸附的量很小或只形成物理吸附。从图中还可以看出,经分散剂作用后,黄铁矿的氧化有不同程度的减弱,其中十八酸作用后的黄铁矿表面几乎不存在氧化后的硫酸根,说明

分散剂的作用有利于减弱黄铁矿表面对氧气的吸附作用,使黄铁矿表面的氧化变小,这可能有两个方面的原因:一方面是由于分散剂包裹在黄铁矿颗粒的表面,使黄铁矿与乙醇中溶解的少量氧隔离而防止氧化;另一方面是分散剂中存在的-COOH与黄铁矿表面的 SO_4^{2-} 结合,使得硫酸根易于脱离黄铁矿的表面。

4.7 加入助磨剂球磨后黄铁矿粉末的循环伏安曲线分析

将黄铁矿在乙醇中球磨时分别加入不同的助磨剂(十八酸、Span80、十八醇)球磨 3h,取出在真空干燥箱中干燥完全,以第二章 2.3.1 所述方法制成粉末微电极,在无水乙醇为介质(加入阳离子导体 18g)的电解液中作循环伏安扫描。

图4-4、图4-5、图4-6分别为加入十八酸、Span80、十八醇球磨时在不同速率下扫描时的循环伏安曲线图,B、C、D、E的扫描速率分别为0.1V/s、0.05 V/s、0.025 V/s、0.01 V/s。其峰电流,峰电势分别列表比较于表4-5。从表中可以看出:

(1) 加入十八酸球磨后的黄铁矿粉末电极,在循环伏安扫描曲线中,不管是阳极峰电流还是阴极峰电流都明显要大于加入Span80和十八醇球磨的黄铁矿粉末电极。这说明加入十八酸球磨后的黄铁矿粉末比加入Span80和十八醇球磨后的黄铁矿粉末的活性更大。

(2) 随着扫描速率的减小,加入十八酸球磨后的黄铁矿粉末电极的循环伏安曲线的阳极峰电势明显负移,而加入 Span80 和十八醇球磨后的黄铁矿粉末电极的循环伏安曲线的阳极峰电势负移不明显。

(3) 加入十八醇球磨后的黄铁矿粉末电极的循环伏安曲线的对称性很好(图 4-6),且从表 4-5 也可以看出,其阳极峰电流与阴极峰电流也有很好的对称性。对比图 4-6 与第三章中图 3-4(未机械活化黄铁矿粉末电极的循环伏安曲线)可以发现,加入了十八醇球磨后的黄铁矿粉末电极的循环伏安曲线与未机械活化的黄铁矿的循环伏安曲线一样具有很好的对称性。比较图 4-6 与第三章中的图 3-5(在纯乙醇中球磨的黄铁矿粉末电极的循环伏安曲线)可以发现,加入十八醇球磨后的黄铁矿粉末电极的峰电流明显减小,这说明加入十八醇对黄铁矿没有助磨效果,反而抑制了黄铁矿在乙醇中的球磨效果。这与丁治英^[38]实验所得的结果一致。十八酸能有效促进黄铁矿粒度的减小,十八酸含量为 1 wt%时黄铁矿粒径最小,但在十八醇和 Span80 作用下黄铁矿颗粒粒径均无明显改善,尤其在 Span80 作用下,黄铁矿颗粒粒径较大。这可能是由于黄铁矿表面吸附有少量十八酸中的极性基团羧基,羧基降低黄铁矿表面能的能力比乙醇、十八醇和 Span80 中的羟基强。

表 4-5 不同助磨剂作用下机械活化黄铁矿电极循环伏安曲线中峰电流与峰电势

	速率 (V/s)	阳极峰电势 (mV)	阴极峰电势 (mV)	阳极峰电流 (μ A)	阴极峰电流 (μ A)
十八酸	0.1	210	110	-2.708	4.995
	0.05	200	100	-1.347	1.588
	0.025	190	100	-0.86	1.069
	0.01	170	100	-0.373	0.558
Span80	0.1	290	120	-1.794	1.858
	0.05	250	130	-0.915	0.9369
	0.025	240	120	-0.472	0.4606
	0.01	240	110	-0.183	0.2240
十八醇	0.1	220	120	-2.701	3.168
	0.05	210	130	-1.412	1.538
	0.025	210	130	-0.777	0.800
	0.01	200	120	-0.0748	0.0782

(4) 分别对比图 4-5 (球磨时加入 Span80)、第三章中的图 3-4 (未机械活化黄铁矿粉末电极的循环伏安曲线) 与图 3-5 (在纯乙醇中球磨的黄铁矿粉末电极的循环伏安曲线) 也可以发现, Span80 的循环伏安曲线中的阳极峰电流与阴极峰电流的对称性也比较好, 随着扫描速率的减慢, 只有峰电流减小, 并没有峰形的变化, 对称性也很好, 说明 Span80 一样对黄铁矿没有助磨效果。

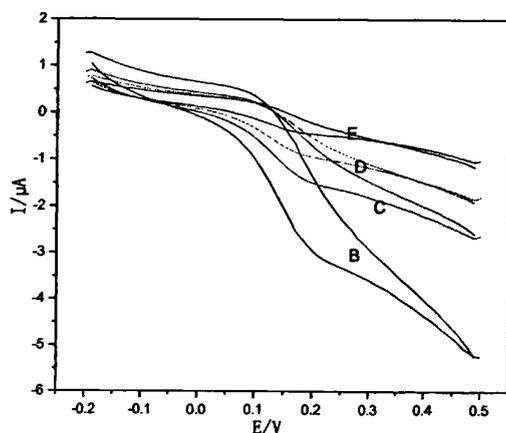


图 4-4 机械活化黄铁矿的循环伏安曲线 (球磨时加入十八酸)

(B: 扫描速率 0.1V/s、 C: 扫描速率 0.05V/s、
D: 扫描速率 0.025V/s、 E: 扫描速率 0.01V/s、)

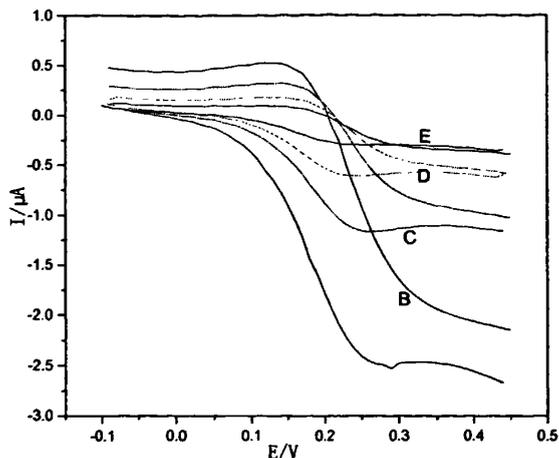


图 4-5 机械活化黄铁矿的循环伏安曲线 (球磨时加入 Span80)

(B: 扫描速率 0.1V/ s、 C: 扫描速率 0.05V/ s、
D: 扫描速率 0.025V/ s、 E: 扫描速率 0.01V/ s.)

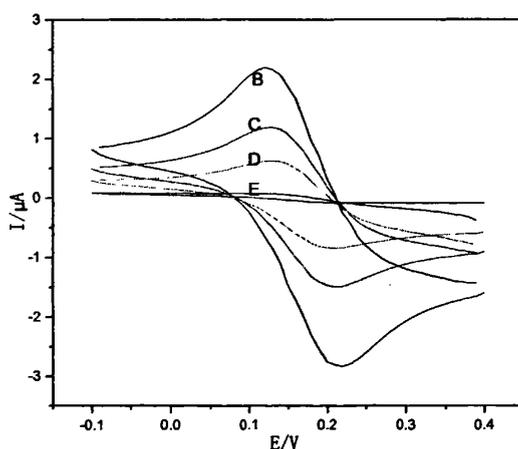


图 4-6 机械活化黄铁矿的循环伏安曲线 (球磨时加入十八醇)

(B: 扫描速率 0.1V/ s、 C: 扫描速率 0.05V/ s、
D: 扫描速率 0.025V/ s、 E: 扫描速率 0.01V/ s.)

4.8 不同扫描速率下助磨剂对循环伏安曲线的影响

在乙醇中球磨 3 小时制得机械活化黄铁矿粉末 (不加入助磨剂), 以黄铁矿粉末微电极为研究电极, 加入了离子导体 (18g) 的乙醇溶液为电解液, 分别在电解液中加入 0.5g 十八酸、Span80、十八醇, 在电化学工作站上分别进行循环伏安扫描实验, 扫描曲线如图 4-7、图 4-8、图 4-9。循环伏安曲线峰电势, 峰电

流分别列表于表 4-6。

从表中可以看出，在加入十八酸的电解液中，扫描速率到 0.025V/ s 时，阳极峰基本消失，这可能是由于在慢扫描实验中，十八酸在电极表面产生了无电子转移的物理吸附，阻碍了反应的进行，这与红外光谱分析相吻合。在快扫描实验时，十八酸还来不及吸附扫描已经完成。在加入 Span80 的电解液中，扫描速率到 0.01V/ s 时阳极峰也消失，但同时扫描速率再下降到 0.001V/ s 时，阳极峰和阴极峰都已观察不到。可能是在 0.001V/ s 时，扫描速率太慢，电流太小。在加入十八醇的电解液中，峰电流只是随扫描速率的减小而降低，并没有明显的吸附现象产生。

表 4-6 分别加入 十八酸、Span80、十八醇后循环伏安曲线的峰电势，峰电流

	速率 (V/s)	阳极峰电势 (mV)	阴极峰电势 (mV)	阳极峰电流 (μ A)	阴极峰电流 (μ A)
十八酸	0.1	280	150	-3.085	3.536
	0.05	280	160	-2.627	3.613
	0.025	—	180	—	3.523
	0.01	—	170	—	3.142
	0.001	—	120	—	2.26
Span80	0.1	290	120	-4.035	3.732
	0.05	240	120	-1.87	2.327
	0.025	200	120	-0.4	1.626
	0.01	—	110	—	0.932
	0.001	—	—	—	—
十八醇	0.1	210	130	-3.494	3.743
	0.05	200	130	-2.264	3.420
	0.025	200	130	-1.834	2.585
	0.01	190	120	-1.013	1.278
	0.001	200	110	-0.574	0.662

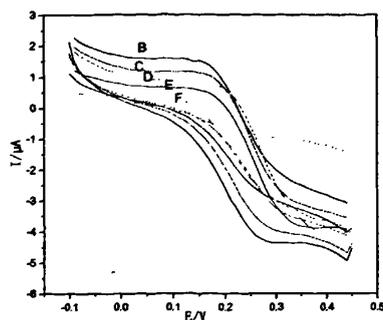


图 4-7 机械活化黄铁矿的循环伏安曲线 (循环伏安扫描实验时加入十八酸)

(B: 扫描速率0.1V/ s、C: 扫描速率0.05V/ s、

D: 扫描速率0.025V/ s、E: 扫描速率0.01V/ s、F: 扫描速率0.001V/ s)

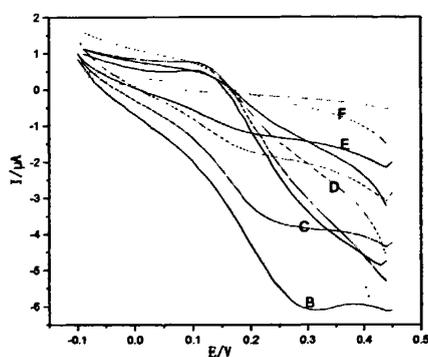


图 4-8 机械活化黄铁矿的循环伏安曲线 (循环伏安扫描实验时加入 Span80)

(B: 扫描速率0.1V/ s、C: 扫描速率0.05V/ s、

D: 扫描速率0.025V/ s、E: 扫描速率0.01V/ s、F: 扫描速率0.001V/ s)

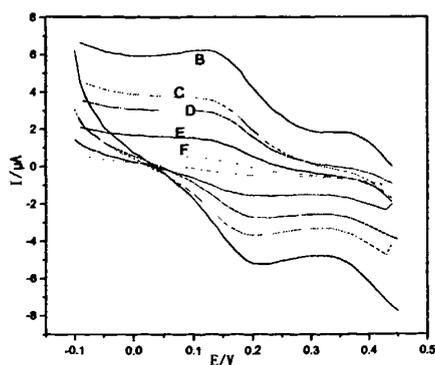


图 4-9 机械活化黄铁矿的循环伏安曲线 (循环伏安扫描时加入十八醇)

(B: 扫描速率0.1V/ s、C: 扫描速率0.05V/ s、

D: 扫描速率0.025V/ s、E: 扫描速率0.01V/ s、F: 扫描速率0.001V/ s)

由图 4-9 可以观察到, 在加入十八醇的电解液中, 随着扫描速率的减慢, 循环伏安曲线的阳极峰与阴极峰对称性比较好, 且只有峰电流的减小, 而没有峰消失, 与未机械活化黄铁矿的慢扫曲线很相似, 这可能是因为加入十八醇后, 十八醇对机械活化黄铁矿的电化学活性产生了抑制。

通过 4.6 节的红外光谱分析可知, 分散剂在机械活化黄铁矿颗粒表面形成化学吸附的量很小或只形成物理吸附, 并能减弱黄铁矿表面对氧气的吸附。循环伏安扫描实验也表明, 十八酸能在黄铁矿表面形成物理吸附, 有利于黄铁矿在无水乙醇中球磨。

4.9 本章小结

本章通过红外光谱分析说明了助磨剂对机械活化黄铁矿的界面作用, 通过循环伏安扫描实验研究了助磨剂对机械活化黄铁矿电化学行为及界面行为的影响。发现:

(1) 助磨剂在机械活化黄铁矿颗粒表面形成化学吸附的量很小或只形成物理吸附, 并能减弱黄铁矿表面对氧气的吸附; 十八酸能在机械活化黄铁矿表面形成物理吸附, 有利于黄铁矿的球磨; 而加入的十八醇与 Span80 则对黄铁矿在乙醇中球磨的正效果存在抑制作用。

(2) 在进行循环伏安扫描实验时加入助磨剂, 随着扫描速率的减慢, 加入十八酸的循环伏安曲线的阳极峰消失, 而加入十八醇的则只是峰电流慢慢减小, 十八酸由于在黄铁矿表面产生物理吸附而对机械活化黄铁矿的电化学活性有明显的抑制作用。

第五章 结论

黄铁矿催化剂在煤及液体煤中的分散程度直接影响煤液化的效率,为了使催化剂与煤及液体煤更好地接触,可以通过改善黄铁矿的分散性以达到更好的催化效果。本文采用机械化学方法制备了超细黄铁矿粉体,比较研究了机械活化黄铁矿与未机械活化黄铁矿电化学行为的差异,研究了不同分散剂对球磨后黄铁矿电化学行为的影响以及对机械活化黄铁矿界面性质的影响,为提高黄铁矿在煤及液体煤中的分散性提供理论依据。结论如下:

(1) 黄铁矿经机械活化后,粒度变小,比表面积增大,晶格发生畸变,比表面能上升。

(2) 机械活化黄铁矿粉末的循环伏安曲线与未机械活化黄铁矿粉末的峰电势值差别不大,但峰电流明显增强,表明机械活化黄铁矿活性变大;随着电极过程的进行,机械活化黄铁矿的活性逐渐减小;机械活化黄铁矿的电极过程不可逆,电极过程不受扩散控制。

(3) 助磨剂在机械活化黄铁矿颗粒表面形成化学吸附的量很小或形成物理吸附,能减弱黄铁矿表面对氧气的吸附;十八酸能在机械活化黄铁矿表面形成物理吸附,有利于黄铁矿的球磨,而加入的十八醇与 Span80 则对黄铁矿在乙醇中球磨的正效果存在抑制作用。

(4) 在进行循环伏安扫描实验中加入助磨剂,随着扫描速率的减慢,加入十八酸的循环伏安扫描曲线的阳极峰消失,说明十八酸在黄铁矿电极表面会产生物理吸附,对机械活化黄铁矿的电化学活性有抑制作用,而加入十八醇和 Span80 没有这种现象。

参考文献

- [1] 孙林兵, 倪中海, 张丽芳等. 煤直接液化铁基催化剂研究进展. 煤炭技术. 2002, 21(11): 65-67
- [2] 郭衡, 杨建丽, 刘振宇. 原位担载型铁系煤直接液化催化剂的表征. 煤炭转化. 2000, 23(3): 53-58
- [3] 申峻, 王志忠. 煤直接液化催化剂研究的新进展. 煤炭转化. 1999, 22(1): 6-9
- [4] 李克健, 史士东. 煤直接液化是中国能源可持续发展的一项技术途径. 煤炭科学技术. 2001, 29(3): 1-3
- [5] Ikeda K, Sakawaki K, Nogami Y. Kinetic evaluation of progress in coal liquefaction in the 1t/d PSU for the NEDOL process. *fuel*. 2000, 79(3-4): 373-378
- [6] Kaneko T, Tazawa K, Koyama T. Properties and residual activities of iron based catalyst after direct coal liquefaction. *Nihon Enerugi Gakkaishi*. 1999, 78(6): 416-427
- [7] 王村彦, 朱晓苏, 吴春来. 煤直接液化催化剂及其高分散化. 煤炭转化. 1998, 21(2): 14-16
- [8] Ikenaga N, Shusaku K N, Sakoda T. Coal hydroliquefaction using highly dispersed catalyst precursors. *Catalysis Today*. 1997, 39(1-2): 99-109
- [9] Zhan X D, Givens E N. Liquefaction catalysis of Wyodak coal impregnated with water soluble iron and molybdenum precursors. *Catalysis Today*. 1999, 50(1): 141-148.
- [10] Zhang L, Yang J L, Zhu J S. Properties and liquefaction activities of ferrous sulfate based catalyst impregnated on two Chinese bituminous coals. *Fuel*. 2002, 81(7): 951-958.
- [11] Hirano K. Activation of pyrite for coal liquefaction catalyst. *Nippon Enerugi Gakkaishi*. 1996, 75(10): 909-915
- [12] Hirano K. Catalysis of pyrite for coal liquefaction reaction. *Nippon Enerugi Gakkaishi*. 1996, 75(11): 977-986
- [13] 陈明秀, 史士东, 何平. NEDOL 模式下神华煤液化试验中的催化剂活性比较. 洁净煤技术. 1996, 8(4): 24-29
- [14] Elkochri A, Chorowicz J. Synsedimentary tectonics and ejective tectonic style in the Mesozoic cover of the eastern High Atlas (Morocco) - Example of the mougeur eroded anticline. *Bulletin de la Société géologique de France*. 2000, 4(4): 541
- [15] 孙家忠, 崔之栋. 煤炭液化复合铁系催化剂的研究. 燃料化学学报. 1989, 17(4): 302-308

- [16]黄慕杰. 某些天然矿物质对煤液化催化加氢活性的研究. 洁净煤技术, 1997, 3(4):26~30.
- [17] Lin I J, Nadiv S. Review of the phase transformation and synthesis of inorganic solids obtained by mechanical treatment (mechanochemical reactions). *Materials Science and Engineering*. 1979, 39(2): 193-209
- [18] Lin I J, Nadiv S. Review of the phase transformation and synthesis of inorganic solids obtained by mechanical treatment (mechanochemical reactions). *Materials Science and Engineering*. 1979, 39(2): 193-209
- [19] Osawaru A, Orumwense, Forssberg, E. Surface and structural changes in wet ground minerals *Powder Technology*. 1991, 68(1): 23-29
- [20] 秦景燕, 王传辉. 超细粉碎中的机械力化学效应. *矿山机械*. 2005, 33(11): 6-7.
- [21] 任俊, 沈健, 卢寿慈. 颗粒分散科学与技术. 北京: 化学工业出版社, 2005. 167-204
- [22]赵中伟, 李洪桂, 刘茂盛等. 柿竹园钨中矿处理方法选择. *稀有金属与硬质合金*, 1996, 31(3):3~9.
- [23]杨华明, 邱冠周. 机械化学法处理钼渣的新工艺. *中国钼业*, 1998, 22(3): 13~15
- [24]丁浩. 湿法超细研磨中硬脂酸钠改性重质碳酸钙的研究. *非金属矿*, 1997, (4):32~34
- [25]赵丽颖, 蒋引珊, 张培萍等. 机械力化学表面改性对蒙脱石结构和性能的影响. *非金属矿*, 2001, 24(4):11~12
- [26]辜子英, 李永绣, 胡平贵等. 湿固相机械化学反应法改性制备复合超细氧化铈. *稀土*, 2005, 26(3):14~18
- [27]袁明亮, 李俊, 胡岳华. 复杂铝土矿浮选尾矿机械力化学表面改性研究. *矿产综合利用*, 2005, 25(2):3~7
- [28]王鸿博, 钱春香. 碱渣表面憎水改性研究. *纯碱工业*, 2005, 42(6):3~6
- [29]Belyaev E, Mamylov S. Mechanochemical synthesis and properties of thermoelectric material β -FeSi₂. *Journal of Material Science*, 2000, 35 (8):2029~2035
- [30]赵湘, 张国旺, 严金中. 立式棒式搅拌磨矿机细磨电解二氧化锰的试验和应用. *中国锰业*, 2001, 19(1):20~22
- [31]Dodd A C, Kyaiprasad K, McCormick P G. Synthesis of ultrafine zirconia powder by mechanochemical process-ing. *Scripta Mater*, 2001, 44(4): 689~694
- [32]Tsuchida T, Morita N. Formation of ternary carbide Co₆W₆C by mechanical

- activation assisted solid-state reaction. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(13):2401~2407
- [33] Gauthier V, Bernard F, Gaffet E, et al. Investigations of the formation mechanism of nanostructured NbAl₃ via MASHS reaction. *Intermetallics*, 2002, 10(4): 377~389
- [34] 马运柱, 范景莲, 黄伯云等. 超细/纳米颗粒在水介质中的分散行为. *矿冶工程*. 2003, 23(5): 43-46
- [35] 赵国玺. 表面活性剂合成物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1984. 160-212
- [36] 王果挺. 胶体稳定性. 北京: 科学出版社, 1990. 56-100
- [37] McGown, Parfitt. Mechanochemical preparation of nanocrystalline TiO₂ powders and their behavior at high temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005, 398(1-2): 188-199
- [38] 丁治英. 机械球磨黄铁矿在非水环境中的界面行为研究. [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2007
- [39] Sharma A S, Cargill P J, Papadopoulos K. Resonance absorption of alfvén waves at comet-solar wind interaction regions. *Geophysical Research Letters*. 2000, 15(8): 740
- [40] Vincent M M. A Simple Experimental Way of Measuring the Hamaker Constant A₁₁ of Divided Solids by Immersion Calorimetry in Apolar Liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000, 228(2): 434-437
- [41] Polat M, Sato K, Nagaoka T, et al. Effect of pH and hydration on the normal and lateral interaction forces between alumina surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006, 304(2): 378-387
- [42] Xu Z H, Yoon R H. The role of hydrophobia interactions in coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1989, 132(2): 532-541
- [43] 邹俭鹏, 陈启元, 尹周澜等. 机械活化黄铁矿物理性能和表面结构变化的表征. *湖南有色金属*. 2001, 47(5): 36-39
- [44] 黎铨海. 机械活化作用下载金矿物的形貌特征. *金属矿山*. 2001, 295(1): 31-33
- [45] 李洪桂, 赵中伟, 赵天从. 机械活化黄铁矿的物理化学性质. *中南工业大学学报*. 1995, 26(3): 349-352
- [46] Mohamed I, Wakeel A I. Effect of mechanical treatment on the mineralogical constituents of AbuTartour phosphate ore. *Int. J. Miner. Process*. 2005, 75(1): 101-112
- [47] 胡慧萍. 机械活化硫化矿结构与性质变化规律的基础研究. [博士学位论文]. 中南大学, 2003

- [48] Balaz P. Physic and chemical changes of sulphides during intensive grinding in organic liquids. *Powder Technology*. 1998, 98(1): 74-78
- [49] Eymery J P, Ylli F. Study of a mechanochemical transformation in iron pyrite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000, 298(1): 306-309
- [50] Warris C J, Mccprmock P G. Mechanochemical Processing of Refractory Pyrite. *Mineral Engineering*. 1997, 10(10): 1119-1125
- [51] 张清岑, 刘建平, 肖奇. 黄铁矿超细粉磨过程的氧化. *中南工业大学学报*. 2003, 34(3): 235-237
- [52] 陈启元, 胡慧萍, 尹周澜. 硫化矿机械活化机理研究现状与展望. *中国稀土学报*. 2004, 22: 117-127
- [53] 肖忠良. 机械活化硫化矿能量学研究: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2003
- [54] 邹俭鹏, 尹周澜, 陈启元等. 机械活化黄铁矿的活性与失效性. *中国有色金属学报*. 2002, 12(1): 201-204
- [55] 胡慧萍, 陈启元, 尹周澜等. 机械活化黄铁矿的热分解动力学. *中国有色金属学报*. 2002, 12(2): 611-614
- [56] 陈世瑄. 机械活化及其在浸出过程中的应用. *上海有色金属*. 1998, 19(2): 91-96
- [57] 赵中伟. 含金硫化矿的机械化学及其浸出工艺研究: 长沙: 中南工业大学, 1995
- [58] 黄慕杰. 某些天然矿物质对煤液化催化加氢活性的研究. *洁净煤技术*, 1997, 3(4):26~30.
- [59] 董青海, 孙 伟. 黄铁矿浮选过程的机械电化学行为研究. *矿冶工程*. 2006, 26(1): 32-36
- [60] 刘文萍, 机械化学方法制备煤直接液化用黄铁矿催化剂的研究. [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2004
- [61] 李启衡. 粉碎理论概要. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 188~206
- [62] 雷绍民, 龚文琪. 硬质高岭土超细研磨过程中的流变性. *矿冶工程*, 2002, 22(3):57~59
- [63] 谭超兵. 助磨剂在云母超细研磨中的应用. *矿产保护与利用*, 2003, 10(4):19~21
- [64] T.W.希利等. 微粒流体—现代矿物加工中的一个重要概念. *国外金属矿选矿*, 1994,4(8):1~10
- [65] Prestidge CA. Rheological investigations of galena particle interactions. *Colloids*

- and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects, 1997,126(1):75~83
- [66]Wang Y, Forssberg E. Dispersants in stirred ball mill grinding. Kona, 1995,13(1):67~77
- [67]Tangsathitkulchai C. The effect of slurry rheology on fine grinding in a laboratory ball mill. International Journal of Mineral Processing, 2003,69(1):29~47
- [68]温建康. 流变学理论在高岭土助磨作用机理研究中的应用. 中国矿业, 1999, 7(4):56~59
- [69]杨小生, 吕杜芝, 张麟. 研磨流变效应研究. 中国有色金属学报,1995,5(3): 22~26
- [70]Yang H G, Li C Z, Gu H C, et al. Rheological behavior of titanium dioxide suspensions. Journal of Colloid and Interface Science, 2001,236(1):96~103
- [71]陈泉水, 刘媛. 金溪膨润土的流变性研究. 化工矿物与工程,2005,33(6):28~30
- [72]谢恒星,张一清, 李松仁等. 矿浆流变特性对钢球磨损规律的影响. 武汉化工学院学报, 2001,23(1):34~36
- [73] 李启隆. 电分析化学. 北京: 北京师范大学出版社, 1995. 221—228
- [74] 高小霞等. 电分析化学导论. 科学出版社, 1986. 262-313
- [75] 黎全, 邱冠周. DDTC 体系中黄铁矿电极过程动力学的研究. 矿冶工程. 2001, 21(2):30-33
- [76] 张永光,陈同云. 黄药在黄铁矿表面的吸附动力学. 金属矿山. 1995, 227(5):45-47
- [77] 朱继升, 杨建丽, 刘振宇等. 工业 FeSO₄ 用做先锋、神木、依兰煤直接液化催化剂的研究. 燃料化学学报. 2000, 28(6): 496-502
- [78] 杜仕国. 超微粉制备技术及其进展. 功能材料, 1997, 28(3): 237-241
- [79] 刘文萍, 尹周澜, 丁治英等. 液体介质对黄铁矿超细粉碎的影响. 中国有色金属学报,2007,17(1): 138-143
- [80] Tarascon J M, McKinnon W R, Coowar F, et al. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn₂O₄. Electrochem. Soc., 1994, 141(6): 1421-1431
- [81] Y. Ho Rho, K. Kanamura, T. Umegaki. LiCoO₂ and LiMn₂O₄ Thin-Film Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries. Electrochem. Soc., 2003, 150 (1): A107-A111
- [82] C S Cha, C M Li, H X Yang et al. Power microelectrodes. Electro anal. Chem., 1994, 368: 47-54
- [83]V Vivier, C Cachet-Vivier, Nedelec J.-Y et al. Electrochemical study of

- LaNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75} by cavity microelectrode in 7 mol l⁻¹ KOH solution. *Journal of Power Sources*, 2003, 124: p 564-71
- [84] C Cachet-Vivier, V Vivier, C S Cha et al. Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi₂O₃ powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry. *Electrochem. Acta*, 2001, 47: 181-189
- [85] 李启隆. 配合物吸附体系吸附性的研究. 1987年电分析化学学术会议论文集, 上册.
- [86] Tarascon J M, McKinnon W R, Coowar F, et al. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn₂O₄. *Electrochem. Soc.*, 1994, 141(6): 1421-1431
- [87] Y. Ho Rho, K. Kanamura, T. Umegaki. LiCoO₂ and LiMn₂O₄ Thin-Film Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries. *Electrochem. Soc.*, 2003, 150 (1): A107-A111
- [88] C S Cha, C M Li, H X Yang et al. Power microelectrodes. *Electroanal. Chem.*, 1994, 368: 47-54
- [89] V Vivier, C Cachet-Vivier, Nedelec J.-Y et al. Electrochemical study of LaNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75} by cavity microelectrode in 7 mol l⁻¹ KOH solution. *Journal of Power Sources*, 2003, 124: p 564-71
- [90] C Cachet-Vivier, V Vivier, C S Cha et al. Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi₂O₃ powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry. *Electrochem. Acta*, 2001, 47: 181-189
- [91] Anson F., 黄慰曾等编译. 电化学和电分析化学, 北京大学出版社, 1983
- [92] 查全性. 电极过程动力学导论(第三版). 北京: 科学出版社, 2002. 126-130
- [93] 郑水林. 超细粉碎. 北京: 中国建材工业出版社, 1999. 79~127
- [94] 李启衡. 粉碎理论概要. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 188~206
- [95] 肖至培. 助磨剂在超细粉碎工艺中的应用. *矿产保护与利用*, 1996, 16 (2): 36~39
- [96] Wang Y, Forssberg E. Dispersants in stirred ball mill grinding. *Kona*, 1995, 13(1): 67~77
- [97] 杜高翔, 郑水林, 李杨. 助磨剂在水镁石超细研磨中应用的试验研究. *非金属矿*, 2003, 26(4): 31~32
- [98] Zheng J, Harris C C, Somasundaran P. The effect of additives on stirred media milling of limestone. *Powder Technology* 1997, 91(3): 173~179.
- [99] Bernhardt C, Reinsch E, Husemann K. The influence of suspension properties on

ultra-fine grinding in stirred ball mills, Powder Technology, 1999, 105(3): 357~361.

[100] 李启隆. 电分析化学. 北京: 北京师范大学出版社, 1995. 155-170

[101] 贾建业. 黄铁矿的中远红外谱及其对含金性的评价. 西北地质. 1996, 17(3): 59-65

[102] 法默, 应育浦译. 矿物的红外光谱. 北京: 科学出版社, 1982. 84-85

[103] 卢龙. 黄铁矿表面反应研究: [硕士学位论文]. 南京: 南京大学, 2002

致 谢

本研究得到了国家自然科学基金重点项目 (项目编号: 50434010) 资助, 在此表示衷心的感谢。

本论文是在我的导师尹周澜教授的悉心指导和关怀下完成的, 从论文的选题到论文的最后完成, 导师都倾注了大量的心血。在学业期间, 导师严谨的治学精神、渊博的知识、敏锐的思维、求真务实的科学态度和为人师表的风范, 使学生受益非浅, 终生难忘。在此, 谨向辛勤的导师表示衷心的感谢和崇高的敬意。

在攻读学位期间, 作者也得到了中南大学化学化工学院冶金及应用物理化学研究所的陈启元教授、胡慧萍教授、陈阳国副教授、张玉敏老师等的关心与指导, 在此真诚感谢他们。

还要感谢冶金及应用物理化学所的丁治英、毛英、卢伟红、张振华、张铁峰等同学给予了大量帮助, 难以忘怀共同渡过的美好时光!

在此, 我还要感谢我的家人以及所有关心我的人, 感谢他们在精神和物质上给予我的支持, 使我能顺利完成学业。

卢治斌

2008. 4

攻读学位期间主要研究成果

- 1: 卢治斌, 尹周澜, 陈启元. 机械活化黄铁矿在有机电解质中的电化学行为. 有色金属 (冶炼部分), 已接收