低品位硼镁矿机械活化特性

晁庆阳, 史培阳, 刘宇哲, 刘承军

(东北大学多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室,辽宁 沈阳 110000)

摘要:这是一篇矿业工程领域的论文。本文通过 SEM-EDS、XRD、FT-IR、激光粒度分析等手段对机械 活化后的硼镁矿粉进行了表征。结果表明硼镁矿的晶体结构在机械力的作用下发生改变,由规则有序的晶态结 构向无序的非晶态结构转变。矿粉粒度分布受机械力的影响作用较大,在球磨机转速 200 r/min 和球料比 10:1 的实验条件下,较佳活化时间为 6 h,此时 90% 的矿粉粒径小于 21.5 µm;硼镁矿活性与活化后的活性键 的数量有关,在一定的活化时间内,硼镁矿活性随着活化时间的增加而提高,但活化时间过长矿粉颗粒在范德 华力的作用下发生团聚,反而导致活性降低;机械活化预处理能够降低硼镁矿浸出反应中对硫酸浓度和温度的 依赖,显著提高硼镁矿中元素浸出率,实验表明在反应温度 25 ℃、硫酸浓度 1.48 mol/L 条件下,活化 6 h 的硼 镁矿浸出率较硼镁矿原矿提高了 50%,且在较为友好的条件下可制备得到非晶态 SiO₂。经活化后的硼镁矿与硫酸 反应的表观活化能由 23.54 kJ/mol 减小为 9.41 kJ/mol,浸出过程中固体产物层的内扩散是影响硼镁矿与硫酸 反应的限制性环节。

关键词: 矿业工程; 低品位硼镁矿; 机械活化; 粒度分布; 活化能
doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.04.022
中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 04-0145-08

引用格式: 晁庆阳, 史培阳, 刘宇哲, 等. 低品位硼镁矿机械活化特性[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(4): 145-152+210. CHAO Qingyang, SHI Peiyang, LIU Yuzhe, et al. Effect of mechanical force on activation characteristics of a low-grade ascharite ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(4): 145-152+210.

硼镁矿作为我国硼行业用来生产硼酸和硼砂 的主要原料,虽然现己探明的硼储量约4700万t, 位居世界第四位,但是高品位硼矿己开采殆尽^[1]。 我国现有的高品位硼矿生产硼酸工艺已不适用于 低品位硼镁矿,这主要受限于我国低品位硼镁矿 的成分特性。我国的低品位硼矿属于高镁低硼型 硼矿,硼镁比小于 0.25 占 90%,在采用硫酸浸出 时,溶液中形成了大量的硫酸镁,导致了硼酸收 率降低、硼酸品质下降和尾液难于处理等一系列 问题的产生,致使生产成本升高以及采用低品位 硼镁矿生产硼酸的企业处于亏损边缘,企业为了 生存和发展只能大量进口国外高品位硼矿,这又 导致了我国硼行业对外依存度过高,硼产业风险 增大。

我国科研工作者对低品位硼镁矿的高值化利

用进行了积极的探索^[2-3],但探索工艺仍然具有一 定的局限性,如低品位硼矿硫酸浸出过程酸耗量 大、对设备的腐蚀严重、经过焙烧后提镁富硼渣 的活性较低等。在矿物加工过程中,机械活化、 化学活化和热活化是激活和提高矿物反应活性的 常用手段^[4]。若能够通过机械活化提高低品位硼镁 矿的化学反应活性,将对此类矿物的资源化利用 产生重要的影响,如进行选择性提硼和利用高活 性低品位硼镁矿进行烟气脱硫等。

本文以辽宁宽甸低品位硼镁矿(高镁低硼型 矿物)为原料,借助XRD、SEM-EDS和粒度分析 等测试手段,研究不同机械活化时间下硼镁矿颗 粒粒径、颗粒形貌、比表面积、反应活性和表观 活化能等理化性能的变化规律,为实现低品位硼 镁矿资源化综合利用提供技术支撑。

收稿日期: 2022-10-14 作者简介: 晁庆阳(1993-),男,硕士研究生,主要从事低品位硼镁矿综合利用。

1 实 验

1.1 实验原料

实验原料为辽宁宽甸地区低品位硼镁矿,其 化学成分见表 1,其 XRD 图见图 1。在实验过程 中所用化学纯试剂有硫酸、乙二胺四乙酸二钠、 三乙醇胺、氢氧化钠、甘露醇、纯氨水、溴甲酚 绿甲基红指示剂、酚酞指示剂。

表 1 低品位硼镁矿的主要化学成分/% Table 1 Main chemical composition of the boron-magnesium ore

			0			
B_2O_3	MgO	CaO	SiO_2	Fe ₂ O ₃	Al_2O_3	LOI
9.46	48.7	1.68	28.67	2.11	0.47	8.91



图 1 低品位硼镁矿的 XRD Fig.1 XRD pattern of low-grade ascharite

1.2 实验设备

实验过程中所用设备: ND4-8L 型行星球磨 机、磨盘式破碎制样机、HJ-4B 多头数显恒温磁力 搅拌器、震动筛分仪、电子天平、干燥箱和 SHZ-D(III) 循环水式多用真空泵。

1.3 实验过程

①原料预处理:将低品位硼镁矿在破碎机中 破碎然后过150 µm 筛,筛下料继续进行破碎筛 分,最终使物料全部通过150 µm 筛,然后将物料 置于恒温干燥箱中110 ℃下烘干3 h。

②机械活化:将干燥后的物料放入行星球磨机中进行机械活化。球磨罐为2L立式尼龙球磨罐;磨介为玛瑙球,磨介配比为中球1cm、大球2cm和小球5mm之比为5:3:2,转速为200r/min,球料比为10:1,球磨时间分别为2、4、6和8h(每研磨20min冷却10min;每研磨10min进行换向旋转)。

③硫酸浸出:根据低品位硼镁矿的成分及含

量,计算出一定固液比下,矿粉与硫酸完全反应 时所需的理论浓度为 1.482 5 mol/L,采用此浓度 进行实验,对原矿粉和机械活化后的样品在反应 温度为 25、40、60 和 80 ℃ 下浸出,并通过化学 滴定法分析镁元素在不同温度下的浸出率。

1.4 检测分析

(1) XRD分析: D8-ADVANCE型 XRD
衍射仪分析机械活化前后的物相组成,扫描范围
5~75°,扫描速度 5°/min。

(2) SEM-EDS: 用扫描电镜及能谱分析仪观 察机械活化前后物料的微观形貌及成分变化。

(3) 粒度分析:利用 Mastersizer-3000 型激 光粒度仪,测试机械活化前后的粒径变化以及比 表面积的变化;

(4) IR 分析:用 NicoletiS-10 型傅立叶转换 红外光谱仪分析矿物表面结构变化。

2 结果与讨论

2.1 活化时间对硼镁矿粒度及比表面积的影响

不同机械活化时间下矿粉粒度的相关数据见 表 2。从图 2 中可以看出未经研磨的硼镁矿粉颗粒 粒径都在-150 μm,随着机械力的作用,硼镁矿颗 粒粒径减小,比表面积增大,区间段分布迅速降 低且向左移动。

表 2 不同机械活化时间下矿粉粒度的相关数据 Table 2 Correlation data of ore particle size at different mechanical activation time

机械活化时间	D50/µm	D90/µm	比表面积/ (m²/kg)
0	7.2	50.4	2 270
2	4.78	28.4	2 498
4	4.00	31.0	2 599
6	3.33	21.5	2 756
8	3.82	24.1	2 439

活化时间为2h时, D50、D90 等特征粒径明 显减小,其原因可能是在机械活化之初,矿粉大 颗粒较多,这种矿粉大颗粒内部的自然结构缺陷 较多,通过磨球与矿粉颗粒之间的压缩力、引 力、冲程以及矿粉颗粒之间的碰撞力作用,使得 矿粉颗粒沿着自然结构缺陷界面处破裂,因而细 化速率最高。

活化时间为 2~6 h 时,硼镁矿的粒度主要分 布在 1~20 µm 范围内。随着活化时间的增加粒径 在 1~2 µm 范围的矿粉比例在逐渐增加,粒径在

并向断键破碎转变。

10~20 μm 范围的矿粉比例在逐渐减小, 粒度累计 分布曲线也逐渐向左移动, 矿粉的 D50、D90 特 征粒径及比表面积均减至最小。其原因可能是在

> 5 0 h 0 h 100 2 h 4 h 2 h 4 h - 6 h 6 h 8 h 4 80 8 h 60 本积分数/% 3 体积分数/ 40 2 20 1 0 0 0.1 1 10 100 1000 0.1 1 10 100 1000 粒径/um 粒径/um (a) 尺寸分布曲线 (b) 累积尺寸分布曲线



活化时间为 8 h 时, 粒径分布曲线及粒度累积 分布曲线向右移动, 矿粉特征粒径 D50、D90 从 3.33 µm 和 21.5 µm 增加到 3.82 µm 和 24.1 µm, 比 表面积从 2 756 m²/kg 减小至 2 439 m²/kg。矿粉特 征粒径和比表面积出现这种变化是由于在进行较 长时间的机械活化时, 颗粒表面出现不饱和的力 场及带电的结构单元使颗粒处于一种不稳定的高 能态,在范德华力的作用下矿粉微粒发生团聚, 使颗粒粒径变大,比表面积减小^[5]。

2.2 活化时间对硼镁矿微观形貌的影响

对机械活化不同时间的低品位硼镁矿进行微观形貌的表征,具体结果见图 3。未经机械活化的 硼镁矿颗粒呈现出不规则形状,存在自然结构缺 陷,且颗粒粒径整体较大。当活化时间为 0~6 h 时,随着机械活化时间的增加矿粉颗粒逐渐减 小,形貌上由不规则的形状逐渐转化为近似球 状;机械活化 8 h 时,SEM 下的矿粉微粒开始出 现团聚的现象。这是由于随着机械研磨过程的进 行矿粉颗粒不断的破裂破裂和细化,在分子层面 形成了很多不饱和的带电的结构单元,最终范德 华力的作用下发生了团聚。

2.3 不同活化时间对硼镁矿物相的影响

通过 XRD 分析不同活化时间的硼镁矿物相的 变化,具体结果见图 4。随着机械活化时间的增 加,硼镁矿物相各衍射峰强度均逐渐弱化。机械 活化 2 h 时各物相衍射峰强度均降低,而且有部分 弱峰已经完全消失,说明在机械力的作用下硼镁 矿的结晶度降低,从有序结构逐渐转变到无序结 构。其中蛇纹石物相的 001、002、003 晶面所对 应的衍射峰强度均弱化,但是不同晶面峰强下降 的程度不一样,001 晶面和 002 晶面峰强显著下 降,003 晶面峰几乎已经消失。说明在研磨过程 中,不同晶面对机械力的抵抗是不一样的。机械 活化 8 h 时,衍射峰强度最低,很多峰已经完全消 失。说明硼镁矿晶体结构已经遭到严重破坏,几 乎变为无定型。

经过2h的活化破碎后, 矿粉颗粒内部的自然结构

缺陷减少, 使得机械力粉碎的细化效率迅速降低

2.4 不同活化时间下硼镁矿的红外光谱分析

通过研究不同活化时间下硼镁矿红外光谱的 变化,来揭示硼镁矿在机械活化过程中内部结构 的变化,进而分析其机械活化前后活性的变化。 不同活化时间下硼镁矿的红外光谱结果见图 5。

从不同活化时间下硼镁矿的红外光谱可以看 出,随着活化时间的增加,硼镁矿的红外光谱吸 收峰出现不同程度的衰减现象,说明机械研磨导 致了硼镁矿中各物相结构的紊乱,增大了晶体结 构的无序性,使其朝着非晶态转变。

在羟基的伸缩振动带谱段,可观察到两个比 较强的红外吸收峰,其中3687.60 cm⁻¹处的吸收 峰为蛇纹石相中结构羟基的伸缩振动吸收光谱, 3559.67 cm⁻¹为硼镁石中羟基的振动吸收光谱。可



(a) 0 h

(b) 2 h









图 4 不同活化时间硼镁矿的 XRD

Fig.4 XRD patterns of ascharite at different activation time

以看出随着研磨时间的延长,羟基的红外振动吸 收峰逐渐减弱,表明研磨导致了结构羟基的脱 除。在1634.71 cm⁻¹处的吸收峰代表水分子羟基 振动吸收光谱,随着研磨时间的延长,水分子的 羟基振动吸收光谱强度不断增强,这可能是因为 机械力脱除的样品中蛇纹石结构羟基所形成的水 分子存在于蛇纹石的这种硅酸盐骨架中,持续机 械力的作用使这部分水含量不断增加所致。1459 cm⁻¹ 和1390 cm⁻¹处光谱吸收峰归因于三角硼的反对称 拉伸振动,1224.13、1271.74 和1289.59 cm⁻¹的



图 5 不同活化时间下硼镁矿的红外光谱

Fig.5 Infrared spectra of ascharite at different activation time 吸收峰属于 B-OH 的变形模式^[6]。956.36、1009.92 和 1081.32 cm⁻¹ 处的吸收处的峰分别对应 Si-O-Si、Si-O-Mg、Si-O 的振动吸收带^[7]。840.33 cm⁻¹ 处的 光谱吸收峰归因于 Mg-OH 的伸缩振动,随着研磨 时间的增加硼镁矿晶体结构遭到破坏在 876 cm⁻¹ 处产生了一个极小的吸收峰,同样归属于 Mg-OH 的伸缩振动^[6]。

563.64、629.14 和 706.15 cm⁻¹ 是蛇纹石中硅氧 四面体构成的六元环状结构的变形振动,而且随 着研磨时间的增加蛇纹石的这种硅氧六元环状结 构遭到破坏对应于光谱峰强的逐渐减弱。440 cm⁻¹ 处的红外光谱吸收峰为 Si-O-Si 的弯曲振动吸收 带,随着研磨时间的增加,峰强越来越强,说明 机械力的持续作用使蛇纹石的这种层状结构不断 遭到破坏,产生了更多这种具有很强活性的不饱 和的 Si-O-Si 键^[8]。我们认为正是由于在机械活化 过程中类似这种活性键的大量产生以及机械力持 续不断的作用使得矿粉颗粒不断细化,无序度升 高、比表面积增大,因此经机械活化后的硼镁矿 粉具有很高的活性。

2.5 机械活化前后硼镁矿活化能变化的对比分析

硼镁矿固体颗粒与硫酸的浸出反应属于液-固 非催化反应,对于液-固非催化反应,根据反应物 固体颗粒的结构和传质与反应速率相对快慢的关 系,其动力学模型主要包括收缩核模型、整体反 应模型和其他反应模型^[9]。整体反应模型是在收缩 核模型的基础上发展出来的一种模型,适用于疏 松多孔的固体颗粒^[10]。收缩核模型是一种普遍被 认可,用以描述矿石颗粒浸出行为的经典动力学 模型^[11],此模型在建立之初一直用来解释隔离体 系中气固反应动力学行为,随着不断被研究者修 正,现已成为固液反应体系中的重要理论模型^[12]。

由前文对低硼镁矿物相的分析可知,此类矿 物是以蛇纹石为基底包裹着少量的硼镁石、水镁 石、白云石物相。蛇纹石是1:1型层状硅酸盐矿 物,在酸浸过程中镁氧层被浸出,硅酸盐矿物则 转变为层状的固态SiO₂,由于这种固体产物层的 存在起到骨架支撑作用,所以酸浸前后矿石颗粒 尺寸几乎不变,而且这种固态产物层的包裹又可 以通过优化矿石的颗粒尺寸予以消除,所以在硼 镁矿固体颗粒与硫酸的浸出反应中,我们采用"尺 寸不变的收缩核模型"进行分析。

当反应为固体产物内扩散反应控制时其动力 学模型^[14] 可表示为:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = \frac{2D_{\rm S}bC_{\rm A0}}{a\rho_{\rm B}r_0^2}t = kt$$
(1)

当反应为化学反应控制时,其动力学模型可 表示为:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = \frac{bk_{\rm r}C_{\rm A0}}{a\rho_{\rm B}r_0}t = kt$$
(2)

 D_s —浸出剂 A 通过固态产物层的有效扩散系数, m²/s; C_{A0} —固态产物层的厚度, m; r_0 —固体颗粒的初始半径, m; r—固体颗粒在 t 时刻的半径, m。 k_r —界面反应速率常数, m·s-1; a、b—化学反应计量数; ρ_B —矿物颗粒的密度; k—表观反应速率常数; t—化学反应时间, s; α —元素的浸出率, %;

通过测定硫酸初始浓度为 1.482 5 mol/L,反 应温度在 25、40、60 和 80 ℃ 下硼镁矿中镁元素 的浸出率,做出浸出率与反应时间(α-t)的曲线, 再通过未反应核模型不同控制条件下的动力学模 型进行拟合,选择拟合度高的动力学模型利用阿 伦尼乌斯公式的导出式 (3) 求解表观活化能。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$
(3)

式中: A 为常数; R 为气体常数; T—反应的热力 学温度, K; Ea—表观反应的活化能, kJ/mol; k—表观反应速率常数。

根据图 6(a) 硼镁矿原矿和 (b) 活化 6 h 硼镁矿 中镁元素的浸出率结果,将实验数据代入收缩核 模型的两种动力学模型(图 7),扩散控制的动力 学模型计算得表观反应速率常数作出 lnk-1 000/T 阿仑尼乌斯图的拟合度为 R=0.94;化学反应控制 的动力学模型计算所得表观反应速率常数作出 lnk-1 000/T 阿仑尼乌斯图的拟合度为 R=0.47(图 8)。 根据上述结果,选择拟合度较高的扩散反应控制 的动力学模型来对不同活化时间的硼镁矿粉的表 观活化能进行计算。

最终经计算得未经活化的硼镁矿原矿的表观 活化能为 23.54 kJ/mol。活化 6 h 的硼镁矿粉的表 观活化能为 9.41 kJ/mol。一般的,在浸出中为化 学反应控制时,表观活化能>42.1 kJ/mol;而当固 体产物层内扩散控制时,反应的表观活化能<25.1 kJ/mol^[15]。由于原矿和活化 6 h 的硼镁矿的表观活 化能均小于 25.1 kJ/mol,所以为硼镁矿的硫酸酸 浸反应受固体产物层内扩散反应控制,这与我们 的假设拟合一致。由于机械活化前后硼镁矿表观 活化能不同,我们认为机械活化极大程度上改变 了硼镁矿的晶体结构,降低了硼镁矿反应所需的 活化能,在与硫酸反应时能使硼镁矿中的镁元素 完全溶出,浸出结果见图 9 得到纯度较高的非晶 态 SiO₂,且所需反应时间很短。



图 6 不同反应温度下反应时间对不同活化样品中镁浸出率的影响 Fig.6 Effect of reaction time at different reaction temperatures on the leaching rate of magnesium in different activated samples







Fig.8 Arrhenius of different activated samples



图 9 活化 6 h 硼镁矿 60 °C、1.48 mol/L 下浸出产物的 SEM-EDS 和 XRD Fig.9 SEM-EDS and XRD of the leached products at 60 °C and 1.48 mol/L after activation for 6 h

3 结 论

(1)在机械活化过程中,通过对硼镁矿持续 不断的施加机械力,硼镁矿晶体结构遭到破坏, 产生了大量的不饱和化学键,无序度增加,使规则有序晶型逐渐向无序的非晶态转变。此外,硼 镁矿矿粉粒径在研磨过程中逐渐变小、比表面积 不断增大。正是由于活化过程中晶体结构畸变、 破坏、无序度增加及大量不饱和化学键的共同作 用提高了活化后的硼镁矿活性。但是活化时间过 长,矿粉颗粒由于范德华力的作用反而会发生团 聚,致使矿粉颗粒粒径变大,比表面积减小,活 性降低。所以在对物料进行机械活化时选择合适 的活化时间尤为重要。

(2) 机械活化预处理是提高硼镁矿中元素浸 出率的有效手段,在较低硫酸浓度及温度条件下 能够使硼镁矿中的元素被完全浸出,得到纯度较 高的非晶态 SiO₂,显著降低了硼镁矿浸出反应中 对硫酸浓度和温度的依赖。硼镁矿粉的表观活化 能由机械活化前的 23.54 kJ/mol 减小为 9.41 kJ/mol, 固体产物层的内扩散是影响硼镁矿与硫酸浸出反 应速率的控制过程。

参考文献:

[1] 王松, 赵元艺, 汪傲, 等. "一带一路" 国家钾盐及硼资源 分布规律与开采技术[J]. 地质通报, 2017, 36(1):35-49.

WANG S, ZHAO Y Y, WANG A, et al. Distribution pattern of potash and boron resources and mining technology in "Belt and Road" countries[J]. Geological Bulletin, 2017, 36(1):35-49.

[2] 李杰, 刘艳丽, 刘素兰, 等. 低品位硼镁矿制备硼酸及回收 硫酸镁的研究[J]. 矿产综合利用, 2009(1):3-7.

LI J, LIU Y L, LIU S L, et al. Preparation of boric acid and recovery of magnesium sulfate from low-grade boron and magnesium ores[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2009(1):3-7.

[3] 乌图那顺, 仲剑初, 何丹, 等. 高镁低品位硼镁矿的综合利用[J]. 化工矿物与加工, 2010, 39(5):8-11.

UTU N S, ZHONG J C, HE D, et al. Comprehensive utilization of high-magnesium low-grade boromagnesite[J]. Chemical Minerals and Processing, 2010, 39(5):8-11.

[4] 刘璇, 李如燕, 崔孝炜, 等. 机械力对高硅钒尾矿活化性能

的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(8): 2662-2668.

LIU X , LI R Y, CUI X W, et al. Influence of mechanical force on activation properties of high silica vanadium tailings [J]. Silicate Bulletin, 2019, 38(8): 2662-7.

[5] 李冷, 曾宪滨. 粉碎机械力化学的进展及其在材料开发中的应用 [J]. 武汉工业大学学报, 1993(1): 23-28.

LI L, ZENG X B. Advances in pulverizing mechanical force chemistry and its application to materials development [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1993(1): 23-6.

[6] FROST R L, SCHOLZ R, LóPEZ A, et al. The molecular structure of theborate mineral szaibelyite MgBO₂(OH) – A vibrational spectroscopic study [J]. Journal of Molecular Structure, 2015, 1089(20-4.

[7] 冯其明,杨艳霞,刘琨,等.纤蛇纹石纳米纤维的制备及表征[J].中南大学学报(自然科学版),2006(6):1081-1086.

FENG Q M, YANG Y X, LIU K, et al. Preparation and characterization of fibrous serpentine nanofibers[J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2006(6):1081-1086.

[8] 李幼琴, 江绍英, 范文伟. 蛇纹石族矿物的红外光谱特征 及其研究[J]. 地质科学, 1981(3):247-53.

LI Y Q, JIANG S Y, FAN W W. Infrared spectral characteristics of serpentine minerals and their study[J]. Geoscience, 1981(3):247-53.

[9] 杨艳霞, 冯其明, 刘琨, 等. 纤蛇纹石的盐酸浸出及其动力 学模型研究[J]. 材料导报, 2007(3):136-145.

YANG Y X, FENG Q M, LIU K, et al. Hydrochloric acid leaching of fibrous serpentine and its kinetic modeling[J]. Materials Letters, 2007(3):136-145.

[10] 聂正林, 宋广翰, 孟雯, 等. 机械活化对废荧光粉中钇浸 出动力学的影响[J]. 环境工程学报, 2019, 13(6):1 410-1416. NIE Z L, SONG G H, MENG W, et al. Effect of mechanical activation on the leaching kinetics of yttrium from waste phosphors[J]. Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(6):1 410-1 416.

[11] BEOLCHINI F, PAPINI M P, TORO L, et al. Acid leaching of manganiferous ores by sucrose: Kinetic modelling and related statistical analysis[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(2):175-84.

[12] LIDDELL K C. Shrinking core models in hydrometallurgy: What students are not being told about the pseudo-steady approximation[J]. Hydrometallurgy, 2005, 79(1):62-68.

[13] 赵青. 碱式硫酸铬清洁制备工艺的基础研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2015.

ZHAO Q. Fundamental research on clean preparation process of basic chromium sulfate [D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.

[14] 王玲, 崔兆纯, 李存国, 等. 橄榄石常压硫酸溶解过程中 镁的浸出动力学研究[J]. 矿产综合利用, 2020(5):186-190.

WANG L, CUI Z C, LI C G, et al. Kinetics of magnesium leaching from olivine during sulfuric acid dissolution at atmospheric pressure[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):186-190.

[15] 张建树, 张荣, 毕继诚. CO₂ 矿化反应基础研究 I. 镁橄 榄石和蛇纹石盐酸浸出动力学研究 [J]. 燃料化学学报, 2011, 39(9):706-11.

ZHANG J S, ZHANG R, BI J C. Basic research on CO_2 mineralization reaction I. Kinetics of hydrochloric acid leaching of magnesium olivine and serpentine[J]. Journal of Fuel Chemistry, 2011, 39(9):706-11.

(下转第210页)

Mechanical Properties and Pore Structure of Fiber Reinforced Iron Tailings Cement-based Materials

ZHANG Haijun, LI Tao, ZHAN Meng

(College of Construction Engineering, Huanghuai University, Zhumadian 463000, Henan, China) **Abstract:** This is an article in the field of ceramics and composites. In this article, the effects of IOT and polyvinyl alcohol (PVA) fiber (PF) on the compressive strength, four-point flexural strength, flexural toughness, pore structure of cement-based composites were studied and discussed in detail. The conversion relationship between compressive strength and four-point flexural strength was established. The results showed that the incorporation of IOT had an enhanced effect on the mechanical properties, and this enhanced effect showed a trend of first increasing and then decreasing with the increase in the substitution rate of IOT. However, when PF was added, the mechanical properties under the combined effect of PF and IOT were further improved and showed good toughness. In addition, the internal pores of the matrix with IOT substitution rate of 40% and PF were obviously reduced. Thus, it was concluded that the cement-based composite material had good mechanical properties when the 40% IOT was combined with PF.

Keywords: Ceramics and composites; Polyvinyl alcohol fiber; Iron ore tailing; Mechanical properties; Pore structure

(上接第152页)

Effect of Mechanical Force on Activation Characteristics of a Low-grade Ascharite Ore

CHAO Qingyang, SHI Peiyang, LIU Yuzhe, LIU Chengjun

(Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110000, Liaoning, China)

Abstract: This is an article in the field of mining engineering. In this article, SEM-EDS, XRD, FT-IR, laser particle size analysis and other means were used to characterize the mechanical activation of boron and magnesium ore powder. The results show that the crystal structure of boraxite changes at the action of mechanical force from the regular and orderly crystal structure to the disorder of the amorphous structure. The particle size distribution of the ore powder is greatly affected by the mechanical force. At the experimental conditions of 200 r/min speed of the ball mill and the ratio of ball to material of 10:1, the optimal activation time is 6 h, when the particle size of 90% of the ore powder is less than 21.5 μ m. The activity of ascharite is related to the number of active bonds after activation. In a certain activation time, the activity of ascharite increases with increasing activation time, but the agglomeration of mineral powder particles at the action of van der Waals force for a long activation time leads to a decrease in activity. The mechanical activation pretreatment can reduce the dependence on sulfuric acid concentration and temperature in the leaching reaction of ascharite, and significantly improve the leaching rate of elements in ascharite. The experiments show that the leaching rate of ascharite after activation for 6 h is 50% higher than that of the raw ascharite under the condition of reaction temperature 25 °C and sulfuric acid concentration 1.48 mol/L. And amorphous SiO_2 can be prepared at friendly conditions. The apparent activation energy decreases from 23.54 kJ/mol to 9.41 kJ/mol after activation. The diffusion of the solid product layer during the leaching process is the limiting link which affects the reaction of ascharite with sulfuric acid.

Keywords: Mining engineering; Low-grade ascharite; Mechanical activation; Particle size distribution; Activation energy