

高含量 NaOH 体系中 Mg_2SiO_4 的浸出机理

赵昌明, 翟玉春

(东北大学 材料冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 以 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 SiO_2 为原料, 采用高温固相法合成 Mg_2SiO_4 , 利用 XRD 和 Raman 光谱表征其结构。通过正交试验, 优化高含量 NaOH 中 Mg_2SiO_4 的浸出反应条件, 得出最佳试验条件为: 温度 220 °C, 时间 120 min, 液固比 6:1, NaOH 溶液含量 85%(质量分数)。在优化试验基础上, 采用拉曼光谱对碱浸出过程进行在线检测, 利用 X 射线衍射仪分析碱浸后的水浸渣, 研究高含量 NaOH 中 Mg_2SiO_4 浸出反应机理, 结果表明: 在反应过程中硅氧四面体中的 Si—O 键被破坏, NaOH 介入硅酸盐晶格中, Mg^{2+} 经过碱浸过程可以脱离 SiO_4 阵列, 以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形式从其硅酸盐中得以释放。

关键词: Mg_2SiO_4 ; NaOH 溶液; 拉曼光谱; 反应机理

中图分类号: TF11.31

文献标志码: A

Leaching behavior mechanism of Mg_2SiO_4 in high NaOH content system

ZHAO Chang-ming, ZHAI Yu-chun

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: Mg_2SiO_4 was finely prepared by high temperature solid state method using $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and SiO_2 as raw materials. The structure of Mg_2SiO_4 was investigated by XRD and Raman spectroscopy. The optimized conditions for dissolution reaction of Mg_2SiO_4 in high NaOH content system were investigated by orthogonal test, and the optimal parameters were obtained as follows: reaction temperature of 220 °C, reaction time of 120 min, liquid-solid ratio of 6:1 and NaOH content of 85% (mass fraction). Based on the optimal experiment, the leaching reaction mechanism of Mg_2SiO_4 in high NaOH content system was investigated. Raman spectra were measured for the reactions between the silicates and sodium hydroxide in-situ during the alkali dissolution process. Meanwhile, the water-leaching residue of the dissolution products was characterized by X-ray diffractometry. The results show that the bindings Si—O in silicates can be destroyed by aggression of sodium hydroxide, the magnesium ions in Mg_2SiO_4 can be separated from the silica arrays and liberated in the form of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ from the silicates.

Key words: Mg_2SiO_4 ; NaOH solution; Raman spectrum; reaction mechanism

在当前全球经济快速发展和对金属镍需求持续上升的形势下, 随着硫化镍矿资源和高品位红土镍矿资源的逐渐减少, 大量品位在 1%左右的红土镍矿的经济利用问题日益受到关注^[1-4]。因此, 如何高效率、低成本地处理低品位红土镍矿, 以满足镍需求量的增加

显得尤为重要。碱法处理硅酸盐形式的红土镍矿($\text{Ni}_2\text{SiO}_3 \cdot m\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 因其工艺简单、能耗低、投资少而日益受到人们的广泛关注。碱法处理红土镍矿的反应过程中, 存在 Mg_2SiO_4 与 NaOH 的反应阶段, 因此, 有必要对硅酸盐的转化进行研究。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613603); 上海市现代冶金与材料制备重点实验室开放课题项目(SELF-2009-02)

收稿日期: 2012-09-07; **修订日期:** 2013-04-26

通信作者: 翟玉春, 教授, 博士; 电话: 024-83687731; E-mail: lnzhaochangming@yahoo.com.cn

目前, 国内外文献关于红土镍矿的生产工艺研究很多, 而有关红土镍矿中的矿物与碱反应机理的研究报道较少。本文作者采用 Raman 光谱研究 Mg_2SiO_4 在高 NaOH 含量体系中的转化行为和转化机制, 为硅酸盐形式的红土镍矿的合理利用提供参考。

1 实验

1.1 实验仪器

采用日本理学 Rigaku X 射线衍射仪分析样品物相; 采用 Jobin-Yvon 公司的 LabRAM HR-800 型拉曼光谱仪测试样品结构, 并配以脉冲激光光源和增强型电荷耦合探测器(Intensified charge coupled device, ICCD), 光源采用半导体脉冲激光器, 所用激光波长为 532 nm, 激光平均功率为 0.84 W, 脉冲频率为 25 kHz, 狭缝宽度为 500 μm , 脉冲时间为 10 ns, 扫面波数范围为 0~4 000 cm^{-1} 。

反应器由不锈钢制成, 采用加热套加热, 通过 KWT 型可控硅温度控制器控温, 用镍铬-镍硅热电偶测温, 温控精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$, 反应釜上装有搅拌装置和回流冷凝管, 其接口处、采样口以及釜盖均采取密封措施, 实验装置如图 1 所示。

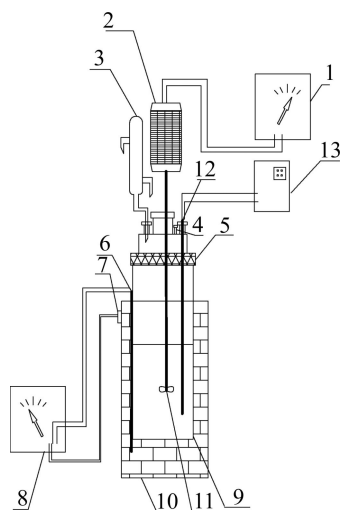


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus: 1—AC adjustable speed controller; 2—Agitator; 3—Reflux condenser; 4—Thief hatch; 5—Nipple; 6—Thermocouple; 7—Set of posts; 8—Temperature controller; 9—Reaction kettle; 10—Heating jacket; 11—Stirrer; 12—Thermocouple; 13—Digital display device

1.2 实验方法

1.2.1 Mg_2SiO_4 的合成

根据 Mg_2SiO_4 的化学组成, 称取一定质量的

$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 SiO_2 , 机械混料 6h 后放入炉内焙烧。

1.2.2 Mg_2SiO_4 在高 NaOH 含量体系中的浸出

称取一定量 NaOH 放入反应釜中, 加去离子水至设定含量, 按一定的液固比(NaOH 溶液质量与 Mg_2SiO_4 的质量比)加入 Mg_2SiO_4 , 开通冷凝水, 搅拌, 加热到设定的温度。反应到达指定时间后, 加水稀释, 体系温度降至 100°C 时, 开釜取料, 过滤, 通过离心分离得到含可溶性硅酸盐的浸出液和碱浸水浸渣, 浸出液中二氧化硅含量采用氟化钠滴定法测定。

1.2.3 Mg_2SiO_4 在高 NaOH 含量体系中 Raman 光谱的测定

称取一定量 NaOH 放入玛瑙研钵中, 加入去离子水至设定浓度, 按一定的液固比(NaOH 溶液质量与 Mg_2SiO_4 的质量比)加入 Mg_2SiO_4 , 在研钵中研细混合, 以确保粉末充分混合均匀。用药品匙取样品少量放入直径为 5 mm 的铂坩埚中, 然后将铂坩埚放入高温显微热台进行拉曼光谱测定。

2 结果与讨论

2.1 Mg_2SiO_4 的结构表征

2.1.1 Mg_2SiO_4 的物相分析

图 2 所示为分别经 $1\,000^\circ\text{C}$ 、 $1\,200^\circ\text{C}$ 和 $1\,300^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h 后 Mg_2SiO_4 的 XRD 谱。由图 2 可知, Mg_2SiO_4 的形成反应在 $1\,000^\circ\text{C}$ 已基本完成, 但是晶体长大和烧结都进行得很慢, 体系中存在未反应的 SiO_2 和 MgO ; 在 $1\,200^\circ\text{C}$ 时, 体系中出现顽火辉石(MgSiO_3)相, 说

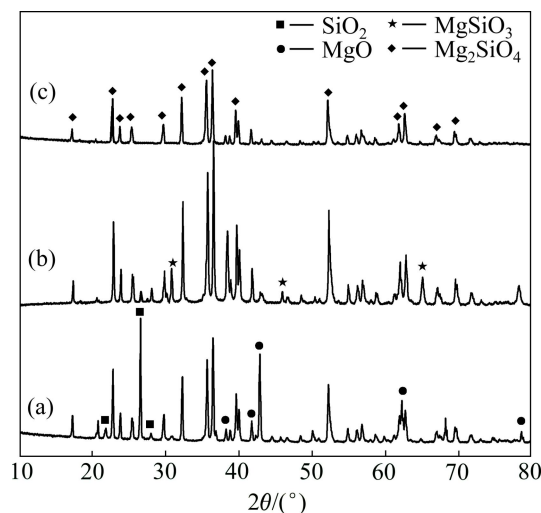


图 2 不同温度焙烧后 Mg_2SiO_4 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Mg_2SiO_4 after sintered at different temperatures: (a) $1\,000^\circ\text{C}$; (b) $1\,200^\circ\text{C}$; (c) $1\,300^\circ\text{C}$

明在此温度下 SiO_2 和 MgO 反应生成 MgSiO_3 ; 而在 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 时, 体系中没有出现 MgSiO_3 相^[5], 这是由于温度升高后, 随反应进行 MgSiO_3 与包裹在其表面的 MgO 反应生成 Mg_2SiO_4 所致, 即



反应产物主要峰的峰位置及峰强度与 JCPDS 卡片(85-1364)中 Mg_2SiO_4 的物相一致。

2.1.2 Mg_2SiO_4 的 Raman 光谱

图 3 所示为 Mg_2SiO_4 在不同温度下的 Raman 谱。由图 3 可知, Mg_2SiO_4 在高频区有 5 个特征峰, 分别位于 820 、 856 、 889 、 951 和 $997\ \text{cm}^{-1}$, 其中 820 和 $856\ \text{cm}^{-1}$ 属于硅氧四面体中非桥氧键的对称伸缩振动, 889 、 951 和 $997\ \text{cm}^{-1}$ 属于硅氧四面体中非桥氧键的反对称伸缩振动特征峰; 中频区 700 和 $608\ \text{cm}^{-1}$ 属于桥氧 $\text{Si}-\text{O}_{\text{br}}-\text{Si}$ 的反对称变形振动的特征峰; 低频区 $464\ \text{cm}^{-1}$ 属于硅氧四面体的旋转振动, 338 和 $360\ \text{cm}^{-1}$ 分别归属于 $\text{Mg}-\text{O}$ 反对称弯曲振动和弯曲振动^[6-8]。 Mg_2SiO_4 两个最强谱峰位于 856 和 $889\ \text{cm}^{-1}$ 处, 分布在 $800\sim 900\ \text{cm}^{-1}$ 之间, 表明 Mg_2SiO_4 是具有岛状结构的硅酸盐。

由于温度的增加会导致声子激发, 声子间相互作用增强, 致使拉曼谱带宽化, 随着温度的升高, Mg_2SiO_4 所有的拉曼谱带都向低频方向移动。在温度升至 $400\ ^\circ\text{C}$ 时, 338 和 $360\ \text{cm}^{-1}$ 谱带由于温度导致的谱带宽化而合并成为一条谱带; 温度的增加也会导致晶体膨胀, 键长伸长, 力常数减小, 拉曼振动频率强度减弱, 以至消失, 当温度升至 $500\ ^\circ\text{C}$ 时, 700 和 $608\ \text{cm}^{-1}$ 的谱带消失。

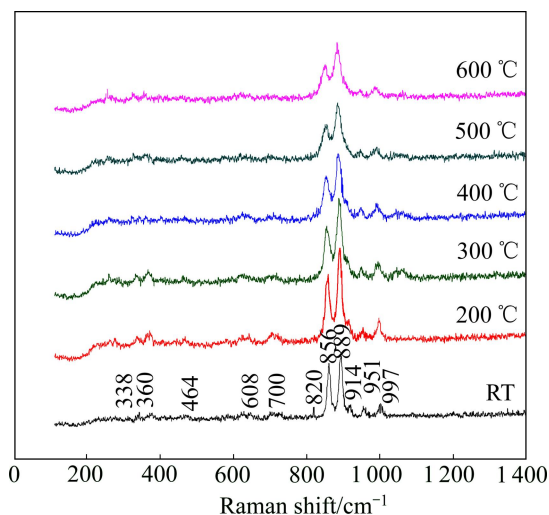


图 3 不同温度下 Mg_2SiO_4 的 Raman 谱

Fig. 3 Raman patterns of Mg_2SiO_4 at different temperatures

2.2 正交试验结果与分析

在探索性试验研究的基础上, 采用正交表 $\text{L}_9(3^4)$ 设计试验, 各因素和水平列于表 1。试验结果如表 2 所列, 采取极差法对正交试验结果进行统计分析, 由极差 R 的大小可知: 1) 在各因素选定的范围内, 影响 Mg_2SiO_4 中 SiO_2 的浸出率各因素主次关系如下: 温度的影响最为显著, 其次是时间、 NaOH 含量和液固比; 2) 在高 NaOH 含量体系中, Mg_2SiO_4 中 SiO_2 的浸出率最佳试验条件如下: 温度 $220\ ^\circ\text{C}$, 时间 $120\ \text{min}$, 液固比 $6:1$, NaOH 溶液含量 85% 。

表 1 Mg_2SiO_4 浸出实验因素水平表

Table 1 Factors and levels of leaching experiment of Mg_2SiO_4

Level	Temperature, A/ $^\circ\text{C}$	Liquid-solid ratio, B	w(NaOH), C/%	Time, D/min
1	190	5:1	80	60
2	200	6:1	85	90
3	220	7:1	90	120

表 2 正交试验结果与分析

Table 2 Results and analysis of orthogonal test

Technic No.	A	B	C	D	Leaching rate of $\text{SiO}_2/\%$
1	1	1	1	1	73.5
2	1	2	2	2	83.7
3	1	3	3	3	85
4	2	1	2	3	85.9
5	2	2	3	1	80.37
6	2	3	1	2	83.5
7	3	1	3	2	91.3
8	3	2	1	3	92.1
9	3	3	2	1	87.4
Average 1	80.733	83.567	83.033	80.423	
Average 2	83.257	85.390	85.667	86.167	
Average 3	90.267	85.300	85.557	87.667	
R	9.534	1.823	2.634	7.244	

2.3 浸出反应机理分析

2.3.1 Mg_2SiO_4 在高 NaOH 含量体系中浸出反应渣的 XRD 分析

图 4 所示为在最佳试验条件下, 高 NaOH 含量中 Mg_2SiO_4 浸出反应不同时间所取碱浸渣的 XRD 谱。由图 4 可知, 反应前 $15\ \text{min}$, 渣相主要为 Mg_2SiO_4 、

$\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 由于反应渣经过水浸、离心分离处理, 且反应中可能生成的 Na_4SiO_4 或 Na_2SiO_3 易溶于水而进入液相, 因此反应渣的 XRD 谱中未显示 Na_4SiO_4 或 Na_2SiO_3 的衍射峰。随着反应时间的延长, Mg_2SiO_4 和 $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ 的衍射峰强度降低, 这是由于 Mg_2SiO_4 和 $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ 与 NaOH 反应生成 $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。反应 120 min 后, 渣相中只有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 说明在反应过程中 Na^+ 逐步替代 Mg^{2+} 与硅氧四面体结合, 随着反应时间的延长, 反应逐渐趋于完全, Mg^{2+} 完全被 Na^+ 替代, 形成 Na_4SiO_4 进入液相, 而生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 进入渣相, 根据 XRD 谱可以推测 Mg_2SiO_4 在高 NaOH 含量体系中主要反应方程式如下:

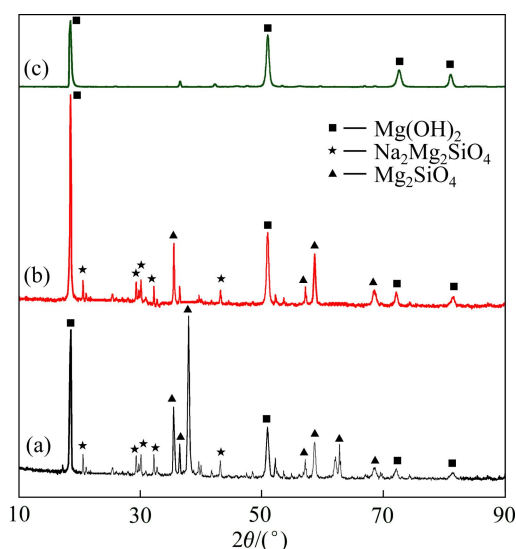
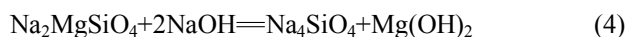
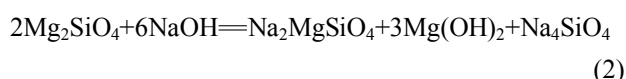


图4 不同反应时间得到渣的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of residue at different reaction times: (a) 15 min; (b) 60 min; (c) 120 min

2.3.2 Mg_2SiO_4 在高 NaOH 含量体系中 Raman 光谱测定

为了进一步了解 Mg_2SiO_4 与 NaOH 的反应过程, 采用 Raman 光谱在线测试整个反应过程。图 5 所示为在最佳试验条件下 Mg_2SiO_4 与 NaOH 反应随时间变化的拉曼光谱。其中图 5(a) 所示为拉曼光谱全图、图 5(b) 和 (c) 所示为局部放大图, 由图 5 可知, 拉曼振动谱峰主要集中在 $200 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间。其中 $1\,074$ 、 $3\,569$ 和 $3\,633\text{ cm}^{-1}$ 属于 NaOH 溶液的特征峰^[9]; 828 、 856 和 889 cm^{-1} 属于 Mg_2SiO_4 的特征峰; 由于 NaOH 对

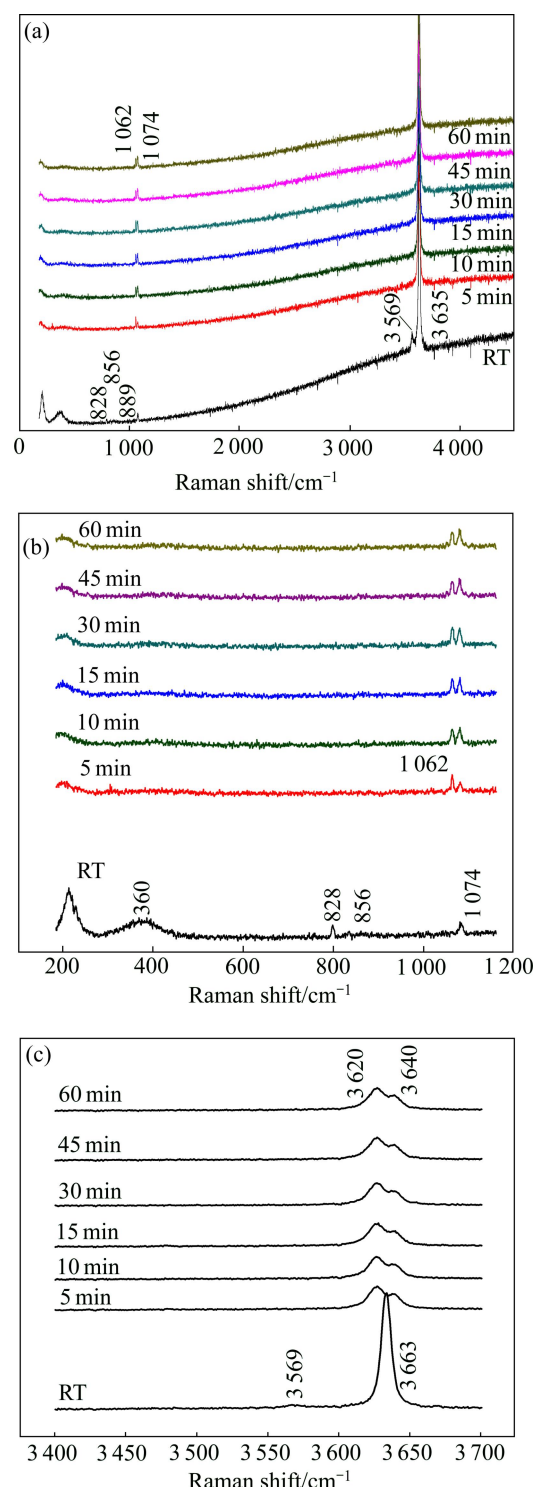


图5 Mg_2SiO_4 在高 NaOH 含量体系中随时间变化的拉曼光谱及局部放大图

Fig. 5 Raman spectroscopy and local enlarging drawings of Mg_2SiO_4 at different times in high NaOH content system

Mg_2SiO_4 谱峰有明显的屏蔽效应, 一些 Mg_2SiO_4 的特征峰在此温度下无法观测到。为了更直观地分析谱图, 把波长在 $0 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,400 \sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 范围局部放大。

由波长在 $0\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围局部放大图(图 5(b))可见,随着反应时间延长, $200\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内 Mg_2SiO_4 位于 856 、 828 和 889 cm^{-1} 处硅氧四面体中非桥氧键的特征峰逐渐向高频移动, 400 cm^{-1} 以下反映固态长程有序的大骨架振动峰逐渐向低频移动且谱峰展宽,说明 Mg_2SiO_4 在反应过程中结构发生变化,不在保持长程有序而向无序化转变^[10-13]。随着反应时间延长,在 965 cm^{-1} 处硅氧四面体中非桥氧键的特征峰开始显现,逐渐增强,说明非桥氧键反对称伸缩振动峰逐渐增加,反映体系中硅氧四面体从与 Mg^{2+} 结合转变为与 Na^+ 结合, Mg_2SiO_4 经过 $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ 逐步向 Na_4SiO_4 转化的变化过程。体系中 NaOH 过量,由于模糊效应,谱图中未在 965 cm^{-1} 显示出非桥氧键特征峰。在 $1\,062\text{ cm}^{-1}$ 出现特征峰,是体系中硅氧四面体中桥氧键的伸缩振动。

由波长在 $3\,400\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 范围局部放大图可见,随着反应时间延长,体系中 NaOH 逐渐消耗, $3\,200\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 范围内 NaOH 溶液特征峰逐渐消失,由于体系中水逐渐减少, $3\,569\text{ cm}^{-1}$ 处 H_3O_2^- 的振动谱峰逐渐消失, $3\,633\text{ cm}^{-1}$ 处 NaOH 溶液 OH^- 的伸缩振动峰逐渐向低频移动至 $3\,620\text{ cm}^{-1}$ 处, $3\,640\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰开始显现,逐渐增强,并带来右侧峰的展宽,说明体系中 $\text{Na}-\text{O}$ 键逐渐被 $\text{Mg}-\text{O}$ 键取代, Mg^{2+} 经过碱浸过程可以脱离 SiO_4 阵列,以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形式从其硅酸盐中得以释放。由于在反应过程中同时存在 NaOH 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,所以在高频区 OH^- 的拉曼特征峰出现明显宽化。

4 结论

1) 以 $\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 4\text{MgCO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 SiO_2 为原料,在 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的 Mg_2SiO_4 是具有 Q_2 结构链状硅酸盐。

2) 通过正交试验得到高浓度 NaOH 中 Mg_2SiO_4 浸出反应最佳试验条件如下:温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$,时间 120 min ,液固比 $6:1$, NaOH 溶液中 NaOH 质量分数 85% 。

3) 高浓度 NaOH 中 Mg_2SiO_4 浸出反应在线拉曼光谱分析显示, Mg_2SiO_4 的岛状结构特征峰在高 NaOH 含量中随反应的进行逐渐消失,在反应过程中硅氧四面体中的 $\text{Si}-\text{O}$ 键被破坏, NaOH 介入硅酸盐晶格中, Mg^{2+} 经过碱浸过程可以脱离 SiO_4 阵列,以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形式从其硅酸盐中得以释放。

REFERENCES

[1] 张永禄,王成彦,徐志峰.低品位碱预处理红土镍矿加压浸

出[J].过程工程学报,2010,10(2):263-269.

ZHANG Yong-lu, WANG Cheng-yan, XU Zhi-feng. Pressure leaching of alkali-pretreated limonitic laterite ore[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10(2): 263-269.

[2] 朱景和.世界镍红土矿资源开发与利用技术分析[J].世界有色金属,2007(10):7-9.

ZHU Jing-he. Exploration laterite-nickel ore and analysis on utilization technology[J]. World Nonferrous Metals, 2007(10): 7-9.

[3] 刘燕,王永志,陆雷.红土镍矿干燥特性的研究[J].中国有色冶金,2010,39(1):54-56.

LIU Yan, WANG Yong-zhi, LU Lei. Design of pipeline mixer-settler extractor[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010, 39(1): 54-56.

[4] 李金辉,周友元,熊道陵.硫化法分离红土矿中镍铁的研究[J].矿冶工程,2010,30(1):47-50.

LI Jin-hui, ZHOU You-yuan, XIONG Dao-ling. Study on separating nickel and iron in laterite by sulphidizing method[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2010, 30(1): 47-50.

[5] 徐建峰,石干,马明军. MgO 加入量和煅烧温度对镁橄榄石材料相组成的影响[J].耐火材料,2008,42(5):354-356.

XU Jian-feng, SHI Gan, MA Ming-yu. MgO quantity and calcining temperature of magnesium olivine material composition[J]. Refractories, 2008, 42(5): 354-356.

[6] de OLIVEIRA E F, HASE Y. Infrared study and isotopic effect of magnesium hydroxide[J]. Vibrational Spectroscopy, 2001, 25: 53-56.

[7] TSAI M T. Characterization of nanocrystalline forsterite fiber synthesized via the sol-gel process[J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(2): 453-458.

[8] TANI T, SAEKI S. Chromium-doped forsterite nanoparticle synthesis by flame spray pyrolysis[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 85(2): 805-808.

[9] WALRAFEN G E, DOUGLASA R T W. Raman spectra from very concentrated aqueous NaOH and from wet and dry solid and anhydrous molten, LiOH , NaOH , and KOH [J]. J Chem Phys, 2006, 124: 114504-114518.

[10] 王蓉,张保民.辉石的拉曼光谱[J].光谱学与光谱分析,2010,30(2):376-380.

WANG Rong, ZHANG Bao-min. Raman spectra of pyroxene[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(2): 376-380.

[11] ŠRODA M, PALUSZKIEWICZ C. The structural role of alkaline earth ions in oxyfluoride aluminosilicate glasses-infrared spectroscopy study[J]. Vibrational Spectroscopy, 2008, 48: 246-250.

[12] 吴永全,尤静林,蒋国昌,陈辉. CaSiO_3 从熔体到玻璃的结构和拉曼光谱性质研究[J].无机化学学报,2004,20(2):133-138.

WU Yong-quan, YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang, CHEN Hui. Theoretical study of structural and Raman spectral properties of CaSiO_3 quenched from melt to glass[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2004, 20(2): 133-138.

[13] LIN Chung-cherng, CHEN Shih-fan, LIU Lin-gun. Anionic structure and elasticity of $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353: 413-425.

(编辑 龙怀中)