



## 红土镍矿中 $MgSiO_3$ 在 NaOH 亚熔盐体系中的浸出反应机理

赵昌明<sup>1,2</sup>, 翟玉春<sup>2</sup>, 王国承<sup>1</sup>, 艾新港<sup>1</sup>

(1. 辽宁科技大学 材料与冶金学院, 鞍山 114051;  
2. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

**摘要:** 根据硅镁型红土镍矿中镁硅酸盐存在形式, 采用化学沉淀法合成  $MgSiO_3$ , 通过正交实验考察反应温度、反应时间、液固比和 NaOH 浓度对  $MgSiO_3$  在 NaOH 亚熔盐体系中的浸出过程的影响, 得出优化实验条件为: 反应温度为 210 °C, 反应时间为 180min, 液固比为 6:1, NaOH 浓度为 80%。在优化实验的基础上, 采用 Raman 光谱对反应过程进行在线检测, 利用 XRD 和 IR 光谱分析反应后的水浸渣结构变化, 解析  $MgSiO_3$  在 NaOH 亚熔盐体系中的反应机理。结果表明: 在反应过程中,  $SiO_4$  中的 Si—O 被破坏, NaOH 介入硅酸盐晶格中, 其中间产物为  $Mg_2SiO_4$  和  $Na_2MgSiO_4$ ,  $Mg^{2+}$  经过碱浸过程可以脱离  $SiO_4$  阵列, 以  $Mg(OH)_2$  形式从其硅酸盐中得以释放。

**关键词:**  $MgSiO_3$ ; 拉曼光谱; 亚熔盐; 浸出反应机理

中图分类号: TF815; TQ170.1

文献标志码: A

## Leaching reaction mechanism of $MgSiO_3$ from laterite in NaOH sub-molten salt system

ZHAO Chang-ming<sup>1,2</sup>, ZHAI Yu-chun<sup>2</sup>, WANG Guo-cheng<sup>1</sup>, AI Xin-gang<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China  
2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** Based on the existence form of  $MgSiO_3$  in garnierite,  $MgSiO_3$  was synthesized through chemical precipitation method. Through the orthogonal experimentation, the effects of reaction temperature, reaction time, liquid-to-solid ratio and concentration of NaOH on the leaching process of  $MgSiO_3$  in NaOH sub-molten salt system were observed, and the optimal experimental conditions include reaction temperature of 210 °C, reaction time of 180 min, liquid-to-solid ratio of 6:1, and concentration of NaOH of 80%. Based on the optimized experiment, on-line detection for the reaction process was made by using Raman spectroscopy, XRD and IR were used to analyze the structural change of water leaching residue and explore the reaction mechanism of  $MgSiO_3$  in NaOH sub-molten salt system. The results show that, during the reaction process, the Si—O bond in the  $SiO_4$  is destroyed and the NaOH inserts itself into the silicate lattice, producing intermediate  $Mg_2SiO_4$  and  $Na_2MgSiO_4$  products. After the alkali leaching process,  $Mg^{2+}$  can be separated from  $SiO_4$  array, which can be released out of the silicate in the form of  $Mg(OH)_2$ .

**Key words:**  $MgSiO_3$ ; Raman spectroscopy; alkali melting; leaching reaction mechanism

我国硅镁型红土镍矿的特点是品位低、多伴生矿, 且矿中镁、硅含量(质量分数)高达 30%以上, 易形成镁硅酸盐(如  $MgSiO_3$  和  $Mg_2SiO_4$ )。矿中各种金属离子相互镶嵌<sup>[1-2]</sup>, 不能采用传统选矿的方法富集, 给其利

用带来很大困难。因此, 开发新处理工艺对硅镁型红土镍矿冶炼工艺的改进和创新尤为重要。

目前, 处理硅镁型红土镍矿工艺分为火法、湿法和火法-湿法联合工艺。火法工艺产品以镍铁合金为

主<sup>[3-5]</sup>, 不仅能耗高, 而且产生大量含硅废渣, 对生态环境造成严重危害; 湿法工艺虽然可以使矿中部分有价元素得到利用, 但生产成本低, 且工艺废液处理困难, 环保问题难以解决<sup>[6-9]</sup>; 火法-湿法联合工艺目前存在的问题是流程复杂、产品质量难以控制、大规模工业应用尚不成熟<sup>[10-12]</sup>。近年来, 采用亚熔盐法处理硅镁型红土镍矿, 因其工艺简单、能耗低、投资少而受到人们的广泛关注。亚熔盐法利用成键的 OH<sup>-</sup>既可以破坏红土镍矿中稳定的 MgSiO<sub>3</sub> 或 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 硅酸盐结构, 又可以提高红土镍矿品位, 为镍、铁、镁有价元素提取提供创造有利条件, 因此, 有必要对该处理过程进行深入研究。目前, 本文作者的课题组在亚熔盐法处理硅酸盐型红土镍矿开展了许多研究工作, 例如处理工艺条件的优化以及宏观动力学等方面<sup>[13]</sup>, 并且对矿中 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 在 NaOH 亚熔盐体系中的反应机理进行研究<sup>[14]</sup>。

本文作者利用 XRD 和 IR 对反应后的水浸渣结构进行测试, 采用拉曼光谱在线分析 MgSiO<sub>3</sub> 在 NaOH 亚熔盐体系反应过程, 研究硅镁型红土镍矿中 MgSiO<sub>3</sub> 在 NaOH 亚熔盐体系中转化过程和反应机理, 为亚熔盐法处理硅酸盐型红土镍矿提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 实验原料与仪器

实验所用 NaOH、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 均为分析纯, 水为去离子水。

反应器由不锈钢制成, 采用加热套加热, 通过 KWT 型控制器控温, 采用镍铬-镍硅热电偶测温, 温控精度为 ±2 °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。

采用日本理学公司 Rigaku Ultima IV 射线衍射仪 (XRD) 和美国 Nicolet 380 型红外光谱仪 (IR) 分析 MgSiO<sub>3</sub> 和水浸渣物相与结构, 采用法国 HORIBA JOBIN YVON 公司 Lab RAM HR-800 型拉曼光谱仪在线测试 MgSiO<sub>3</sub> 在 NaOH 亚熔盐体系中的反应过程。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 MgSiO<sub>3</sub> 的合成

在室温搅拌条件下, 将等摩尔浓度的 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 和 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶液以相同速率同时滴入 2 L 烧杯中。反应结束后固液分离, 反复水洗, 固体产物经 150 °C 烘干, 得到 MgSiO<sub>3</sub> 前驱体。前驱

体置于刚玉坩埚内, 放入马弗炉中煅烧以备用。

#### 1.2.2 MgSiO<sub>3</sub> 在 NaOH 亚熔盐体系中浸出

按一定的液固比 (NaOH 溶液质量与 MgSiO<sub>3</sub> 的质量比) 加入 MgSiO<sub>3</sub>, 开通冷凝水, 搅拌并加热到设定的温度, 反应经过一段时间后, 降至室温并加水浸出, 通过离心分离得到含可溶性硅酸盐的浸出液和水浸渣, 浸出液中 SiO<sub>2</sub> 含量采用氟化钠滴定法测定。

#### 1.2.3 Raman 光谱在线检测 MgSiO<sub>3</sub> 在 NaOH 亚熔盐体系中反应过程

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 MgSiO<sub>3</sub> 的质量比) 加入 MgSiO<sub>3</sub>, 在研钵中研细混合, 以确保粉末充分混合均匀。用药品匙取少量样品放入直径为 5 mm 的铂坩埚中, 然后将铂坩埚放入样品池进行拉曼光谱测定。

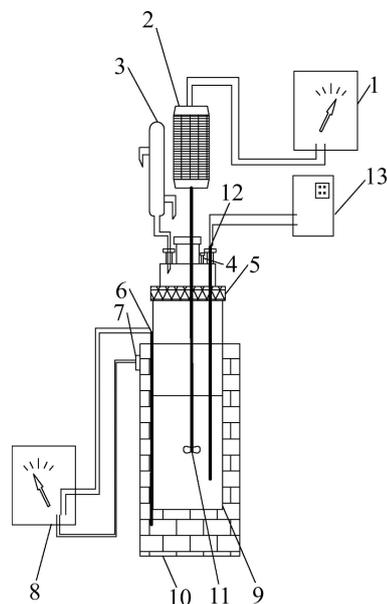


图 1 实验装置图

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

## 2 结果与分析

### 2.1 MgSiO<sub>3</sub> 的表征

MgSiO<sub>3</sub> 前驱体分别经过 800、1000 和 1200 °C 煅烧 3 h 所得产物的 XRD 谱如图 2 所示。通过比较 XRD

谱可知, 随着煅烧温度的升高, 产物衍射峰强度逐渐增强, 特别是 28.5°和 31°位置的衍射峰的强度变化明显。检索发现, 800 °C 和 1000 °C 焙烧产物的 XRD 衍射峰位置与顽火辉石(JCPDS No.2-546)或斜顽火辉石(JCPDS No.7-216)一致, 由于顽火辉石和斜顽火辉石在衍射角 31°(2θ)、28.5°(2θ)处都有主吸收峰, 因此很难辨认<sup>[15]</sup>。而 1200 °C 焙烧产物的衍射峰位置与原顽火辉石(JCPDS No.11-273)一致, 没有顽火辉石相或斜顽火辉石相, 是纯净物的晶态物相, 物相与硅镁型红土镍矿中 MgSiO<sub>3</sub> 物相一致。

MgSiO<sub>3</sub> 在不同温度时的拉曼光谱如图 3 所示。由图 3 可知, MgSiO<sub>3</sub> 拉曼振动谱峰主要集中在 200~1200 cm<sup>-1</sup> 之间。其中 1040 cm<sup>-1</sup>、1063 cm<sup>-1</sup> 属于桥氧

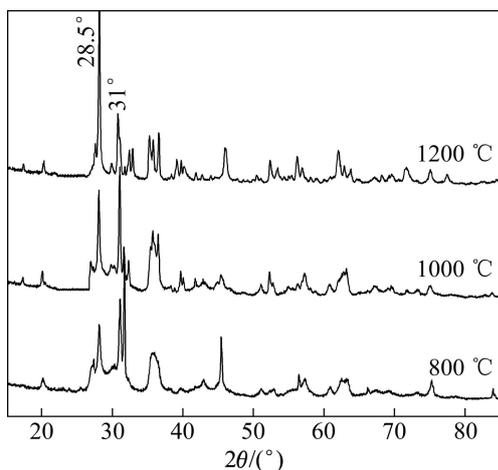


图 2 MgSiO<sub>3</sub> 前驱体经不同温度煅烧 3 h 产物的 XRD 谱  
 Fig. 2 XRD patterns of MgSiO<sub>3</sub> precursor calcined under different reaction temperatures for 3 h

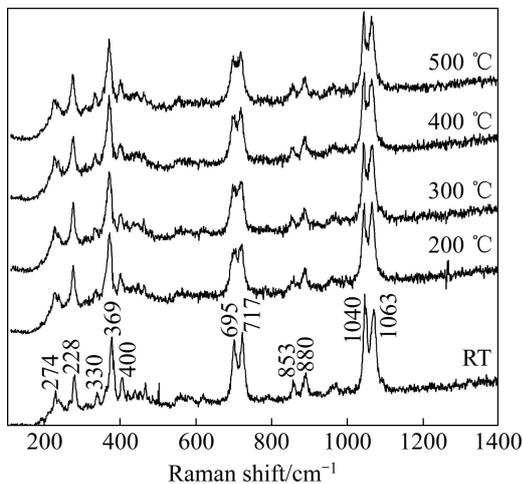


图 3 MgSiO<sub>3</sub> 在不同温度下的拉曼光谱  
 Fig. 3 Raman spectra of MgSiO<sub>3</sub> at different reaction temperatures

键 Si—O<sub>br</sub>—Si 伸缩振动, 880 cm<sup>-1</sup>、853 cm<sup>-1</sup> 属于非桥氧键 Si—O<sub>nb</sub> 的对称伸缩振动; 695 cm<sup>-1</sup>、717 cm<sup>-1</sup> 属于桥氧键 Si—O<sub>br</sub>—Si 的对称伸缩振动; 400 cm<sup>-1</sup> 以下振动谱带是由阳离子参与的大骨架振动引起的<sup>[16]</sup>。谱图中两个最强谱峰 1063 cm<sup>-1</sup>、1040 cm<sup>-1</sup> 处的振动峰是由于硅氧四面体中二聚体状结构(Q<sub>1</sub>)、链状结构(Q<sub>2</sub>)、层状结构(Q<sub>3</sub>)伸缩振动引起的<sup>[17]</sup>, 但图中未显示 Q<sub>1</sub> 结构的特征峰(900 cm<sup>-1</sup>)和 Q<sub>3</sub> 结构的特征峰(1100 cm<sup>-1</sup>), 表明 MgSiO<sub>3</sub> 是具有 Q<sub>2</sub> 结构链状的硅酸盐。从图 3 还可以看出, 随着焙烧温度的升高, 由于声子间相互作用增强, 致使拉曼谱带逐渐宽化。

2.2 正交实验结果与分析

在探索性实验研究的基础上, 采用正交表 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 设计实验, 研究各影响因素同时作用时, 确定 MgSiO<sub>3</sub> 在 NaOH 亚熔盐体系中反应过程的优化实验条件。各因素和水平见表 1(表中 d<sub>ij</sub>(i, j=1, 2, 3)表示各因素每水平的平均值, R 为极差), 正交实验结果见表 2。

以 SiO<sub>2</sub> 浸出率为评价指标进行正交实验, 实验结果如表 2 所列。采取极差法对正交实验结果进行统计

表 1 正交因素水平表

Table 1 Orthogonal levels factors

Level	Temperature, A/°C	Liquid-to-solid ratio, B	w(NaOH), C/%	Time, D/min
1	190	5:1	70	120
2	200	6:1	80	180
3	210	7:1	85	210

表 2 正交实验结果与分析

Table 2 Results and analysis of orthogonal experiments

No.	A	B	C	D	α <sub>SiO<sub>2</sub></sub> /%
1	190	5:1	70	120	65.64
2	190	6:1	80	180	69.79
3	190	7:1	85	210	66.29
4	200	5:1	80	210	79.93
5	200	6:1	85	120	76.92
6	200	7:1	70	180	75.99
7	210	5:1	85	180	80.67
8	210	6:1	70	210	80.17
9	210	7:1	80	120	75.21
d <sub>1j</sub>	67.240	75.413	73.933	72.590	
d <sub>2j</sub>	77.613	75.627	74.977	75.483	
d <sub>3j</sub>	78.683	72.479	74.627	75.463	
R	11.433	3.130	1.044	2.893	

分析,由极差  $R$  可知:1) 在各因素选定的范围内,影响  $\text{MgSiO}_3$  在  $\text{NaOH}$  亚熔盐体系中的反应过程因素为反应温度的影响最为显著,其次是液固比、反应时间和  $\text{NaOH}$  浓度;2)  $\text{MgSiO}_3$  在  $\text{NaOH}$  亚熔盐体系中优化实验条件:反应温度为  $210^\circ\text{C}$ ,反应时间为  $180\text{ min}$ ,液固比为  $6:1$ , $\text{NaOH}$  浓度为  $80\%$ 。

在优化实验条件下即反应温度为  $210^\circ\text{C}$ 、反应时间为  $180\text{ min}$ 、液固比为  $6:1$ 、 $\text{NaOH}$  浓度为  $80\%$  时进行实验, $\text{SiO}_2$  浸出率为  $92.2\%$ ,在此反应条件进行多次验证, $\text{SiO}_2$  浸出率稳定在  $92\%$  左右。

## 2.3 反应机理分析

### 2.3.1 $\text{MgSiO}_3$ 在 $\text{NaOH}$ 亚熔盐体系水浸渣的 XRD 分析

在优化实验条件下, $\text{MgSiO}_3$  在  $\text{NaOH}$  亚熔盐体系中反应不同时间水浸渣的 XRD 谱如图 4 所示。由图 4 可知,水浸渣的物相组成复杂,主要成分有  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。由于水浸渣经过水浸、离心步骤,反应生成的  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  或  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  易溶于水而进入液相,因此,水浸渣的 XRD 谱中不存在  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的衍射峰。

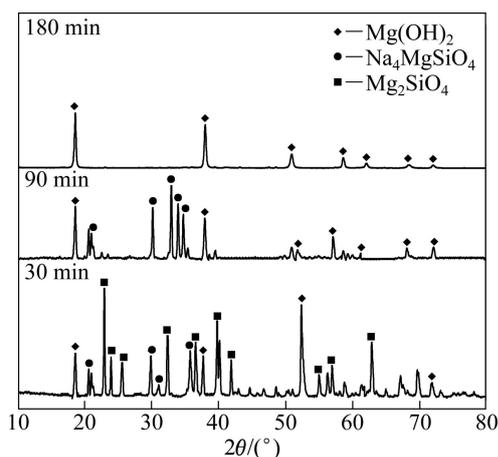
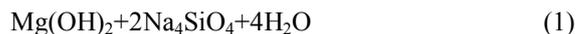


图 4 不同反应时间得到浸出反应渣的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of residue produced by alkaline leaching under different reaction times

由图 4 还可以看出,渣中有岛状结构的  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$  中间产物,说明在反应过程中硅酸盐结构发生变化,随反应时间的延长, $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$  与  $\text{NaOH}$  继续反应, $\text{Mg}^{2+}$  完全被  $\text{Na}^+$  替代,生成  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  经水洗进入液相,产物  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  不溶于水进入渣相。根据 XRD 结果可以推测, $\text{MgSiO}_3$  在  $\text{NaOH}$  亚熔盐液体系中的浸出过程反应方程式为

$$4\text{MgSiO}_3 + 10\text{NaOH} = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Na}_2\text{MgSiO}_4 +$$


### 2.3.2 $\text{MgSiO}_3$ 在 $\text{NaOH}$ 亚熔盐体系水浸渣的 IR 分析

在优化实验条件下,不同碱矿比时  $\text{MgSiO}_3$  在  $\text{NaOH}$  亚熔盐体系水浸渣的 IR 谱以及室温下  $\text{MgSiO}_3$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的 IR 图如图 5 所示。由图 5 可知, $\text{MgSiO}_3$  反应前后红外谱图发生明显变化,波长范围为  $1100\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 、 $750\sim 550\text{ cm}^{-1}$  和  $500\text{ cm}^{-1}$  以下 3 个较强的吸收峰消失。其中  $3426\text{ cm}^{-1}$  属于吸附水中的 O—H 伸缩振动峰, $1631\text{ cm}^{-1}$  属于吸附水中的 O—H 弯曲振动峰<sup>[18-19]</sup>。 $3695\text{ cm}^{-1}$  属于  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  中 OH 伸缩振动, $1441\text{ cm}^{-1}$  属于 Mg—OH 键的弯曲振动,与文献[20]中  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的红外光谱一致。结合 XRD 结果,再次确认渣相为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

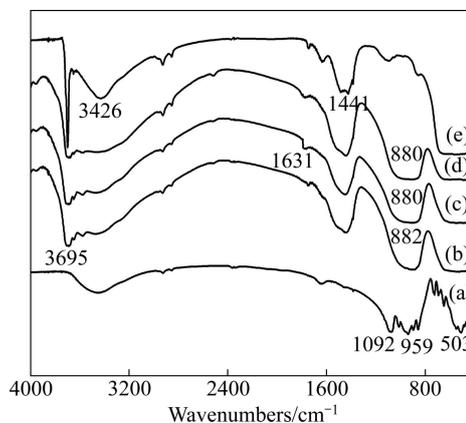


图 5 不同液固比时浸出反应渣的 IR 谱

Fig. 5 IR spectra of residue produced by alkaline leaching under different mass ratios of alkali-to-ore: (a) Pure  $\text{MgSiO}_3$ ; (b) Liquid-to-solid ratio  $4:1$ ; (c) Liquid-to-solid ratio  $5:1$ ; (d) Liquid-to-solid ratio  $6:1$ ; (e) Pure  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

由图 5 还可以看出,随着液固比的增加,反应趋于完全, $\text{MgSiO}_3$  中振动吸收峰向低频  $800\sim 900\text{ cm}^{-1}$  方向移动,并且在  $880\text{ cm}^{-1}$  附近出现的吸收峰,结合 XRD 结果可知,主要是由非桥氧键  $\text{Si}-\text{O}_{\text{nb}}$  的伸缩振动引起的<sup>[21]</sup>,即  $\text{MgSiO}_3$  中硅氧四面体的链接方式由链状结构向岛状结构转变。另外,水浸渣表现出明显的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  特征,进而推断  $\text{MgSiO}_3$  经过碱浸处理后,结构中的  $\text{Mg}^{2+}$  离子可以与  $\text{NaOH}$  中  $\text{Na}^+$  离子进行交换,脱离其原有的硅酸盐阵列。

## 2.4 $\text{MgSiO}_3$ 在 $\text{NaOH}$ 亚熔盐体系 Raman 光谱分析

在优化实验条件下, $\text{MgSiO}_3$  在  $\text{NaOH}$  亚熔盐体

系反应不同时间时的拉曼光谱图以及室温时  $\text{NaOH}$  和  $\text{MgSiO}_3$  混合体系拉曼光谱图如图6所示。由图6可知,  $1074\text{ cm}^{-1}$ 、 $3569\text{ cm}^{-1}$  和  $3633\text{ cm}^{-1}$  属于  $\text{NaOH}$  溶液的特征峰<sup>[22]</sup>;  $1040\text{ cm}^{-1}$  属于  $\text{MgSiO}_3$  的特征峰。体系中  $\text{NaOH}$  对  $\text{MgSiO}_3$  中  $\text{SiO}_4$  链状振动峰有明显的遮蔽效应, 一些  $\text{MgSiO}_3$  的特征峰在此温度下无法观测到, 为了更直观的分析谱图, 把波数在  $0\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  和  $3000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  范围局部放大。

由波数在  $200\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  范围局部放大图可见, 随着反应时间的延长,  $\text{MgSiO}_3$  在  $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  间链状硅酸盐的特征峰向低频移动且谱峰强度减弱,  $400\text{ cm}^{-1}$  以下反映固态时长程有序的大骨架振动也逐渐消失, 说明与  $\text{SiO}_4$  结合的阳离子发生改变, 体系向着无序化转变。反应前  $15\text{ min}$  时, 谱图在  $965\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{Si-O}$  的非桥氧键对称性伸缩振动峰, 在  $1062\text{ cm}^{-1}$

出现桥氧键伸缩振动峰, 说明体系中硅氧四面体结构发生转变。当反应至  $30\text{ min}$  时,  $854\text{ cm}^{-1}$  附近出现  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  中岛状结构( $\text{Q}_0$ )的对称伸缩振动特征谱峰<sup>[23]</sup>, 这由于随着反应时间的延长,  $\text{NaOH}$  破坏  $\text{MgSiO}_3$  中硅氧四面体结构, 使桥氧键( $\text{Si-O-Si}$ )断开变成非桥氧( $\text{Si-O}^-$ ),  $\text{MgSiO}_3$  链状结构( $\text{Q}_2$ )到  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  岛状结构( $\text{Q}_0$ )的转化。桥氧键在  $\text{NaOH}$  作用下发生断裂, 主要是由于  $\text{Na-O}$  键的键强比  $\text{Si-O}$  键弱得多,  $\text{Si}^{4+}$  能把  $\text{Na-O}$  上的  $\text{O}^{2-}$  离子拉在自己周围,  $\text{O}$  和  $\text{Si}$  的摩尔比增加, 硅氧四面体间的聚合程度降低, 由链状变成岛状。同时发现,  $\text{NaOH}$  在  $1074\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{OH}^-$  振动峰强度随着反应的进行移到低频  $1070\text{ cm}^{-1}$  处。

由波数在  $3000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  范围局部放大图可见,  $3633\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{NaOH}$  溶液  $\text{OH}^-$  的伸缩振动峰逐渐向低频移动至  $3620\text{ cm}^{-1}$  处,  $\text{Mg}^{2+}$  经过碱熔融过程可以脱离  $\text{SiO}_4$  阵列, 在  $3640\text{ cm}^{-1}$  处以  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  形式从其硅酸盐中得以释放。

### 3 结论

1) 以  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料, 采用化学沉淀法合成的  $\text{MgSiO}_3$  具有  $\text{Q}_2$  结构链状的硅酸盐。通过正交试验得到  $\text{MgSiO}_3$  在  $\text{NaOH}$  亚熔盐体系中优化实验条件: 反应温度  $210\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间  $180\text{ min}$ , 液固比  $6:1$ ,  $\text{NaOH}$  浓度  $80\%$ 。

2) 在优化实验基础上, 利用 XRD 和 IR 分析反应后的水浸渣结构分析表明:  $\text{MgSiO}_3$  在反应过程中结构发生变化, 由链状结构变向岛状结构转变, 有中间产物  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$  形成, 同时,  $\text{Na}^+$  逐步替代  $\text{Mg}^{2+}$  与硅氧四面体结合; 对反应过程的拉曼光谱在线分析显示: 在反应过程中,  $\text{SiO}_4$  中的  $\text{Si-O}$  被破坏,  $\text{NaOH}$  介入硅酸盐晶格中,  $\text{Mg}^{2+}$  经过碱浸过程可以脱离  $\text{SiO}_4$  阵列, 以  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  形式从其硅酸盐中得以释放。

### REFERENCES

- [1] PICKLES C A. Microwave heating behaviour of nickeliferous limonitic laterite ores[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(6): 775-784.
- [2] 赵艳, 彭犇, 郭敏, 张梅. 红土镍矿微波水热法浸提镍钴[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(6): 632-638.  
ZHAO Yan, PENG Ben, GUO Min, ZHANG Mei. Extraction of nickel and cobalt from laterite using a microwave assisted hydro-thermal leaching method[J]. Journal of University of

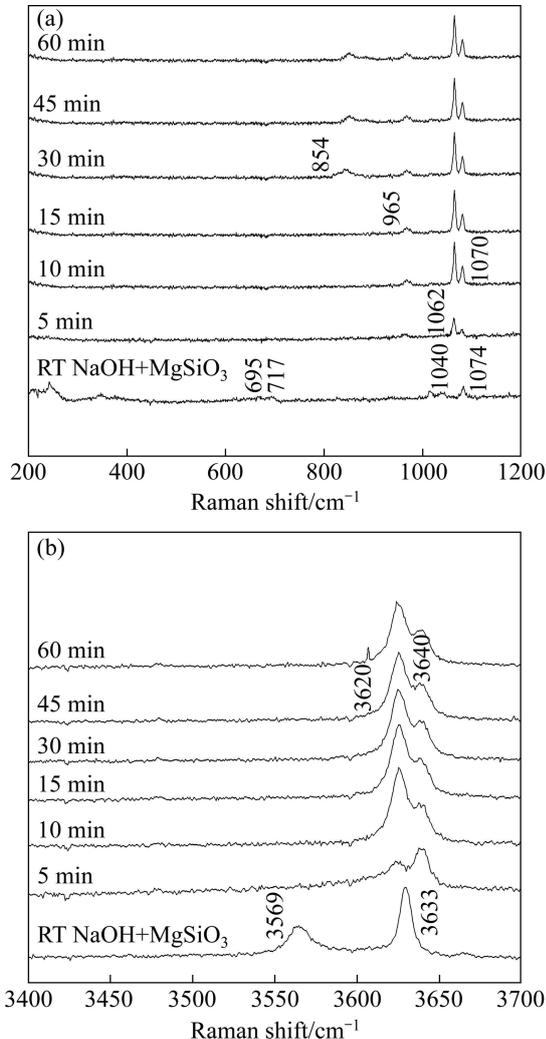


图6  $\text{MgSiO}_3$  在  $\text{NaOH}$  亚熔盐体系中随时间变化的 Raman 光谱

Fig. 6 Raman spectra of  $\text{MgSiO}_3$  in  $\text{NaOH}$  sub-molten salt system after different reaction times

- Science and Technology Beijing, 2012, 34(6): 632–638.
- [3] 冉启胜, 朱淑贞. 红土型镍矿地质特征及分布规律[J]. 矿业工程, 2010, 8(3): 16–17.  
RAN Qi-sheng, ZHU Shu-zhen. Geological properties and distribution regularity of red-soil type nickel ore[J]. Mining Engineering, 2010, 8(3): 16–17.
- [4] KOTZS I J. Pilot plant production of ferronickel from nickel oxide ore sand dusts in a DC arc furnace[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(11): 1017–1022.
- [5] 李光辉, 饶明军, 姜涛, 史唐明, 黄晴晴. 红土镍矿钠盐还原焙烧-磁选的机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 274–280.  
LI Guang-hui, RAO Ming-jun, JIANG Tao, SHI Tang-ming, HUANG Qing-qing. Reduction roasting-magnetic separation mechanisms of nickeliferous laterite ore in presence of sodium salts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 274–280.
- [6] PURWANTO T, SHIMADA T, TAKAHASHI R. Recovery of nickel from selectively reduced laterite ore by sulphuric acid leaching[J]. ISIJ International, 2003, 43(2): 181–186.
- [7] ZHU De-qing, CUI Yu, SARATH H, KEITH V, PAN Jian. Mineralogy and crystal chemistry of a low grade nickel laterite ore[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(4): 907–916.
- [8] OLANIPEKUN E O. Kinetics of leaching laterite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 60(1): 9–14.
- [9] ZHU D Q, CUI Y, VINING K, HAPUGODA S, DOUGLAS J, PAN J, ZHENG G L. Upgrading low nickel content laterite ores using selective reduction followed by magnetic separation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 106/109: 1–7.
- [10] JUNG AH K, GJERGJ D, HIDEAKI T, KATSUNORI O, SEIJI M, TOYOHISA F. Calcination of low-grade laterite for concentration of Ni by magnetic separation[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(4): 282–288.
- [11] LIU W W, LI X H, HU Q Y, WANG Z X, GU K Z, LI J H, ZHANG L X. Pretreatment study on chloridizing segregation and magnetic separation of low-grade nickel laterites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(1): 82–86.
- [12] 李光辉, 饶明军, 姜涛, 黄晴晴, 史唐明, 张元波. 红土镍矿还原焙烧-磁选制取镍铁合金原料的新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3137–3142.  
LI Guang-hui, RAO Ming-jun, JIANG Tao, HUANG Qing-qing, SHI Tang-ming, ZHANG Yuan-bo. Innovative process for preparing ferronickel materials from laterite ore by reduction roasting-magnetic separation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(12): 3137–3142.
- [13] 刘岩, 张霞, 申晓毅, 翟玉春, 徐冬. 红土镍矿有价元素高附加值利用的绿色冶金工艺(I)熔融碱法提硅制备白炭黑[J]. 化工学报, 2008, 59(10): 2687–2691.  
LIU Yan, ZHANG Xia, SHEN Xiao-yi, ZHAI Yu-chun, XU Dong. Technology research on green metallurgy of high added value utilization of valuable elements in laterite nickel ore (I) Preparation of silica white using molten NaOH extracting silicon method[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(10): 2687–2691.
- [14] 赵昌明, 翟玉春. 高含量 NaOH 体系中  $Mg_2SiO_4$  的浸出机理[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1764–1767.  
ZHAO Chang-ming, ZHAI Yu-chun. Leaching behavior mechanism of  $Mg_2SiO_4$  in high NaOH content system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1764–1767.
- [15] ANDRÉ D. Aqueous syntheses of forsterite ( $MgSiO_4$ ) and enstatite ( $MgSiO_3$ )[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2002, 24(3): 221–228.
- [16] 尤静林, 蒋国昌, 徐匡迪. 二硅酸钠晶体、玻璃及其熔体结构的拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(6): 797–799.  
YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang, XU Kuang-di. High temperature Raman spectroscopic study of the structure of sodium disilicate crystal, glass and its melt[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2000, 20(6): 797–799.
- [17] MYSEN B O, FRANTZ J D. Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures:  $Na_2O-SiO_2$ ,  $K_2O-SiO_2$  and  $Li_2O-1bSiO_2$  binary compositions in the temperature range 25–1475 °C[J]. Chemical Geology, 1992, 96(3/4): 321–332.
- [18] 王蓉, 张保民. 辉石是拉曼光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(4): 1529–1538.  
WANG Rong, ZHANG Bao-min. Raman spectra of pyroxene[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(4): 1529–1538.
- [19] 张宪玺, 王晓娟, 翟冠杰, 姜建壮. 碱式碳酸锌煅烧制备纳米氧化锌[J]. 无机化学学报, 2002, 18(10): 1037–1041.  
ZHANG Xian-xi, WANG Xiao-juan, ZHAI Guan-jie, JIANG Jian-zhuang. Nanometer ZnO preparation through basic zinc carbonate calcinations[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2002, 18(10): 1037–1041.
- [20] WU X, HUA G, WANG B. Synthesis and characterization of superfine magnesium hydroxide with monodispersity[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(2): 457–461.
- [21] ŚRODA M, PALUSZKIEWICZ C. The structural role of alkaline earth ions in oxyfluoride aluminosilicate glasses-Infrared spectroscopy[J]. Vibrational Spectroscopy, 2008, 48(2): 246–250.
- [22] 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]. The Journal of Chemical Physics, 2006, 124(1): 114504–114518.
- [23] 徐敏, 许茜, 刘日强, 王子睿, 翟玉春. 熔融 NaOH 分解橄榄石型硅酸盐的反应机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(4): 1248–1254.  
XU Min, XU Qian, LIU Ri-qiang, WANG Zi-wei, ZHAI Yu-chun. Reaction mechanisms of decomposition of magnesium nickel silicate by alkali fusion using NaOH[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(4): 1248–1254.