

红土镍矿与硫酸钠共热解动力学及其机理分析

杨 颂^{1*}, 刘守军¹, 史鹏政², 杜文广¹, 上官炬³, 赵艳平²

(1. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024; 2. 太原科瑞康洁净能源有限公司, 山西 太原 030006;
3. 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要:采用热重-质谱联用技术,结合XRD分析,考察了红土镍矿与Na₂SO₄共热解的特性,对热解气态产物进行了分析。结果表明,红土镍矿与硫酸钠共热解可分为5个阶段:游离水析出阶段(37~152℃)、针铁矿分解脱羟基阶段(238~278℃)、利蛇纹石和高岭土脱羟基阶段(554~602℃)、白云石分解阶段(892~914℃)和Na₂SO₄分解阶段(1241~1286℃)。H₂O、CO₂和SO₂是红土镍矿与硫酸钠共热解过程析出的主要气体。根据Coasts模型,红土镍矿与硫酸钠共热解为一级反应,热解机制是Na₂SO₄中的Na⁺取代富镍硅酸盐中的Ni²⁺,被置换出的Ni²⁺与游离氧结合形成NiO,有利于下一步还原焙烧-磁选富集镍。

关键词:红土镍矿;硫酸钠;热解;动力学;热重-质谱联用

中图分类号: TF815 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2018)02-0369-06

Thermal Decomposition Kinetics and Mechanism of Sodium Sulfate with Nickel Laterite Ores

Song YANG^{1*}, Shoujun LIU¹, Pengzheng SHI², Wenguang DU¹, Ju SHANGGUAN³, Yanping ZHAO²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China;

2. Taiyuan Green Coke Clean Energy Co., Ltd., Taiyuan, Shanxi 030006, China;

3. Key Laboratory for Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract: The thermal decomposition of Na₂SO₄ and nickel laterite was investigated by thermogravimetry coupled with mass spectrometer (TG-MS) and X-ray diffraction (XRD). The evolution of the thermal decomposition gas composition was detected by mass spectrometry. The results indicated that the thermal decomposition process of Na₂SO₄/nickel laterite can be divided into five stages: the evaporation of the free water (37~152℃), the dehydroxylation of the goethite (238~278℃), the dehydroxylation of the lizardite and kaolinite (554~602℃), the dolomite decomposition (892~914℃) and the decomposition of Na₂SO₄ (1241~1286℃). The main volatile products of the pyrolysis are H₂O, CO₂ and SO₂. According to the Coasts model, the decomposition of nickel laterite with Na₂SO₄ can be described by one first-order reaction. The mechanism of Na₂SO₄/nickel laterite thermal decomposition may be Na⁺ replaced Ni²⁺, which is an isomorphic host in the lattice of (Ni,Mg)₂SiO₄. Ni²⁺ was released and reacted with O²⁻ to form NiO, which facilitated nickel enrichment through the process of reduction roast-low intensity magnetic separation.

Key words: nickel laterite; Na₂SO₄; thermal decomposition; kinetics; thermogravimetry coupled with mass spectrometer

1 前言

陆基镍矿资源主要为硫化镍矿和红土镍矿,硫化镍矿由于含镍量高、加工工艺简单,成为镍资源的重要来源之一^[1,2]。随着硫化镍矿资源日趋减少,储量巨大、开采容易且运输方便的红土镍矿受到越来越多关注^[3,4]。与硫化镍矿相比,红土镍矿中不仅镍含量较低,且其物相构成也极为复杂,用简单的物理分选方法难以对镍高效富集^[5-7]。加入添加剂对红土镍矿选择性还原焙烧-磁

选分离可高效富集镍^[8,9]。Zhu等^[10]添加CaSO₄,用褐煤在1100℃下直接还原红土镍矿,得到了较好的选别指标(Ni品位6%,回收率92.1%),添加剂CaSO₄在高温下分解为S、O₂和CaO,CaO与FeO和SiO₂反应生成钙铁橄榄石(CaFeSiO₄),影响铁氧化物还原顺序并抑制其还原速度,提高了Ni的富集率。李光辉等^[11]对Na₂SO₄强化红土镍矿还原的效果进行了深入研究,认为Na₂SO₄可提供S与铁氧化物反应生成FeS,降低镍晶粒的表面张力,促进镍铁晶粒定向聚集及长大。

收稿日期: 2017-07-18, 修回日期: 2017-08-24

基金项目: 太原市科技计划资助项目(编号: 160302)

作者简介: 杨颂(1987-),男,博士,讲师,主要从事化工冶金、煤炭清洁高效利用相关研究, Tel: 0351-6010530, E-mail: yangsong2008@126.com.

引用格式: 杨颂, 刘守军, 史鹏政, 等. 红土镍矿与硫酸钠共热解动力学及其机理分析. 过程工程学报, 2018, 18(2): 369-374.

Yang S, Liu S J, Shi P Z, et al. Thermal Decomposition Kinetics and Mechanism of Sodium Sulfate with Nickel Laterite Ores (in Chinese).

Chin. J. Process Eng., 2018, 18(2): 369-374, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217279.

由于红土镍矿成分复杂，导致添加剂与红土镍矿在还原焙烧过程中晶相转变异常复杂，使还原焙烧反应难以有效控制，严重影响对红土镍矿还原焙烧条件的选择及控制。本研究结合文献，采用 XRD 和 TG-MS 等分析手段，以 Na_2SO_4 为添加剂，考察红土镍矿与其共热解反应的机制，为还原焙烧条件的选择与优化提供一定的理论指导。

2 实验

2.1 实验原料

实验所用红土镍矿产自印尼苏拉威西岛，约 100 kg 红土镍矿用颚式破碎机破碎至粒径小于 3 mm，缩分至

留余 10 kg，将其用棒磨机破碎至 180~250 μm 。其主要矿物组成见表 1，XRD 分析结果如图 1 所示。由表 1 可知，该红土镍矿中镍含量为 1.26%，铁含量为 24.14%，主要的脉石成分为硅、镁类复杂矿物质^[12]。由图 1 可知，蛇纹石 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 、针铁矿 FeOOH 、石英 SiO_2 和高岭石 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 是红土镍矿中的主要晶相。镍主要以类质同象形式赋存于蛇纹石类含镁硅酸盐矿物中^[13]，不利于低成本、简单工艺富集其中的镍。通过物理或化学方法使镍从富镍硅酸盐矿物中分离或置换出来，是处理低品位红土镍矿的关键。添加剂为 Na_2SO_4 (分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司)，与红土镍矿以质量比 20/80 经物理搅拌混合均匀^[14]。

表 1 红土镍矿的主要矿物组成

Table 1 The main chemical composition of the studied laterite

Component	TFe	TNi	Cr_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	P_2O_5	MnO_2	Co	Loss on ignition
Content/wt%	24.14	1.26	1.08	3.15	1.46	14.58	29.36	0.018	1.46	0.065	12.95

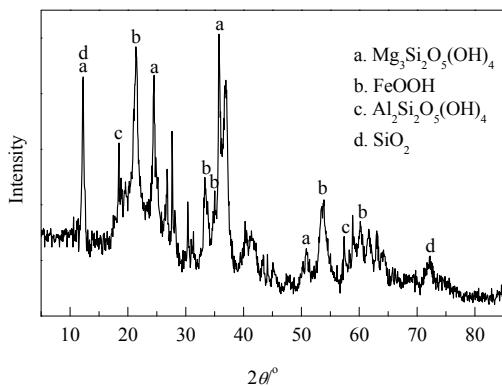


图 1 红土镍矿的 XRD 谱
Fig.1 XRD pattern of raw nickel laterite ore

2.2 分析与表征

用 Thermo iCAP 6300 型电感耦合等离子原子发射光谱仪(ICP-AES，美国赛默飞世尔公司)定量分析红土镍矿原矿的化学成分。

用 D/MAX2500 型 X 射线衍射仪(XRD，日本 Rigaku 公司)分析红土镍矿的矿物组成， $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 辐射源，石墨单色管，电压 40 kV，电流 100 mA，扫描速率 4°/min，扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 85^\circ$ 。

用 Setsys Evolution TGA-DSC 型热重分析仪(TG，法国 Setaram 公司)进行 Na_2SO_4 与红土镍矿共热解实验。称取 30 mg 180~250 μm 的样品，以流速 30 mL/min 的 Ar 为载气，以 10 °C/min 速率从常温升至 1300 °C。热解过程中的气相组分变化用 HPR20 QICPlus 型质谱仪(MS，英国 Hiden 公司)在线分析。

2.3 动力学研究

采用 Coasts 模型中的积分方法^[15-17]确定动力学参数。假定红土镍矿与 Na_2SO_4 共热解是多步过程，且属于一级反应，可用下式表示：

$$\frac{dx}{dt}=A \exp(-E/RT)(1-x), \quad (1)$$

式中， x 为反应转化率(%)， t 为时间(min)， E 为反应活化能(kJ/mol)， A 为指前因子(min^{-1})， T 为反应温度(K)。

将升温速率 $H=\frac{dT}{dt}$ 带入式(1)，两边取对数，得：

$$\ln[-\ln(1-x)/T^2]=\ln[(AR/HE)(1-2RT/E)]-E/RT. \quad (2)$$

本实验固定升温速率 $H=10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，且热解过程温度较高，因此 $2RT \gg E$ ， $2RT/E \approx 0$ ^[18]，式(2)可变为

$$\ln[-\ln(1-x)/T^2]=\ln[(AR/10E)-E/RT]. \quad (3)$$

因此， $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ 与 T^{-1} 呈直线关系，根据截距和斜率可得 E 和 A 值。

热解过程中，样品质量损失率为

$$\frac{dW}{dt}=-\frac{dW_t}{(W_0 dt)}, \quad (4)$$

其中， W_0 为样品初始质量(mg)， W_t 为 t 时刻样品质量(mg)。

热解过程中转化率 x 可由下式计算：

$$x=(W_0-W_t)(W_0-W_f) \times 100\%, \quad (5)$$

其中， W_f 为热解样品最终质量(mg)。

3 结果与讨论

3.1 红土镍与 Na_2SO_4 矿热解实验

图 2 为红土镍矿与 Na_2SO_4 共热解实验的 TG-DTG 曲线。由图可以看出，随温度提高，样品的质量不断减

少, 25~1300℃范围内出现5个明显的失重过程, 失重率达23.12%, 对应DTG曲线上出现5个失重速率最大的峰值, 温度分别为84, 268, 573, 897和1252℃。

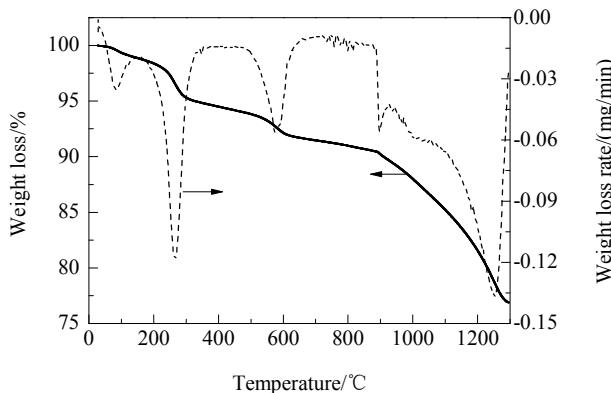


图2 红土镍矿与 Na_2SO_4 共热解的TG-DTG曲线
Fig.2 TG-DTG curves of nickel laterite/ Na_2SO_4 thermal decomposition

红土镍矿与 Na_2SO_4 共热解过程的特征参数主要包

表3 红土镍矿与 Na_2SO_4 共热解动力学参数
Table 3 Kinetic parameters of thermal decomposition of laterite/ Na_2SO_4

Stage	Temperature/°C	Conversion rate, $x/\%$	Activation energy, $E/\text{kJ/mol}$	Pre-exponential factor, A/min^{-1}	Related coefficient, R^2
2	238~278	9.88~17.50	66.35	2.77×10^5	0.9968
3	554~602	29.57~34.19	109.58	1.43×10^5	0.9939
4	892~914	41.50~43.68	108.50	2.58×10^5	0.9930
5	1241~1286	89.09~99.24	91.37	4.14×10^6	0.9832

3.3 红土镍矿与 Na_2SO_4 共热解机理探讨

为考察红土镍矿热解过程中的物相变化, 将 Na_2SO_4 与红土镍矿混合物于84, 268, 573和897℃下在流量100 mL/min的Ar气氛中焙烧4 h, 焙烧产物进行XRD分析, 结果见图3。在25~1300℃范围内TG曲线上出现5个明显的失重过程, 因此可将红土镍矿与 Na_2SO_4 共热解过程分为5个阶段: 第1阶段37~152℃,

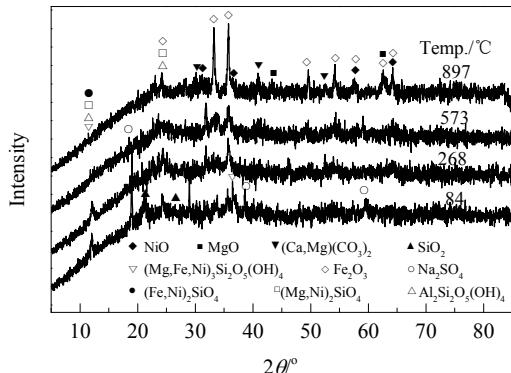


图3 红土镍矿与 Na_2SO_4 在Ar气氛不同温度下焙烧的XRD谱
Fig.3 XRD patterns of nickel laterite/ Na_2SO_4 roasting in Ar at different temperatures

括起始分解温度(T_1)、最终分解温度(T_F)、峰温度(T_p)及最大失重速率($(dW/dt)_{\max}$), 见表2。

表2 红土镍矿与 Na_2SO_4 共热解过程特征参数

Table 2 Characteristic parameters of nickel laterite/ Na_2SO_4 thermal decomposition

Stage	Temperature/°C Initial, T_1	Temperature/°C Final, T_F	$(dW/dt)_{\max}$ (mg/min)	Peak temperature, $T_p/^\circ\text{C}$
1	37	152	-0.1184	84
2	238	278	-0.1177	268
3	554	602	-0.0562	573
4	892	914	-0.0556	897
5	1241	1286	-0.1368	1252

3.2 Na_2SO_4 与红土镍矿热解动力学分析

以 $\ln(-\ln(1-x)/T^2)$ 对 T^{-1} 作图, 可得4条直线, 表明红土镍矿与 Na_2SO_4 共热解反应属一级反应, 与文献^[19,20]吻合。通过4条直线得到4个方程的斜率与截距, 可得各反应阶段的活化能 E 与指前因子 A , 相应的动力学参数见表3, 可知 Na_2SO_4 与红土镍矿共热解第2~5阶段的反应活化能分别为66.5, 109.58, 108.50和91.37 kJ/mol。

结合图4红土镍矿热解过程中 H_2O 溢出情况, 推断为自由水的蒸发过程^[21]。

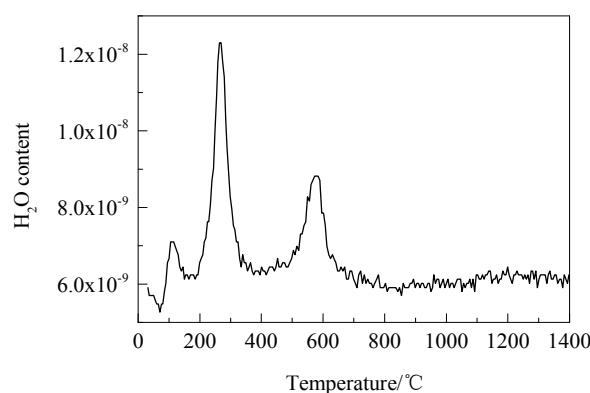
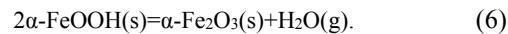
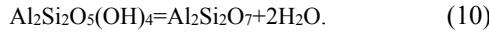
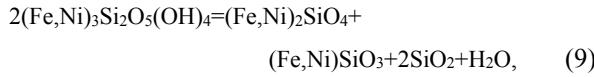
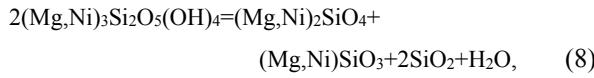
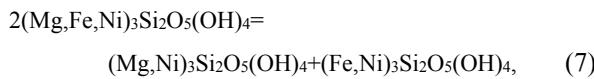


图4 红土镍矿与硫酸钠共热解过程中溢出的 H_2O 的质谱
Fig.4 MS spectrum of H_2O during thermal decomposition of nickel laterite/ Na_2SO_4

热解第2阶段温度范围在238~278℃, 主要挥发分是水(图4), 268℃下焙烧后生成了赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)新物相, 推断主要反应为针铁矿脱水转变成赤铁矿^[22], 反应方程为



热解第 3 阶段温度范围在 554~602 °C，主要气态产物为 H₂O，结合 587 °C 共热解的 XRD 谱推断此阶段发生高岭土和利蛇纹石的脱羟基反应^[23]，反应方程为



热解第 4 阶段温度为 892~914 °C，出现明显的质量损失。据图 5 可知此阶段的气态产物为 CO₂，结合 897 °C 下共热解的 XRD 谱，推断该阶段为白云石分解^[24]，反应方程为

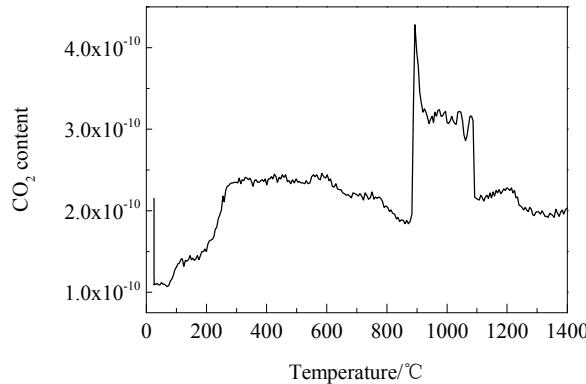
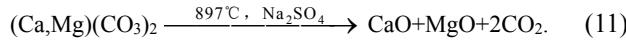


图 5 红土镍矿与硫酸钠共热解过程中溢出的 CO₂ 的质谱
Fig.5 MS spectrum of CO₂ during thermal decomposition of nickel laterite/Na₂SO₄

最后一个热解阶段在 1241~1286 °C，结合图 6 可以看到有大量 SO₂ 释放，推断此阶段红土镍矿与 Na₂SO₄ 发生反应，分解释放出 SO₂。对红土镍矿与 Na₂SO₄ 混合物在 Ar 气氛下焙烧 4 h 后的产物进行 XRD 分析(图 7)，发现有新物相生成，根据文献^[25,26]判断为 NiO、MgO 和 Na₂SiO₃，据此推断在 1241~1286 °C 范围内，Na₂SO₄ 与红土镍矿充分反应，Na⁺ 将 (Mg,Ni)₂SiO₄ 和 (Mg,Ni)₂SiO₄ 中的 Ni²⁺ 置换出来形成 Na₂SiO₃，置换出的 Ni²⁺ 与游离氧结合形成 NiO，有利于下一步还原-磁选富集镍工艺相关的反应为

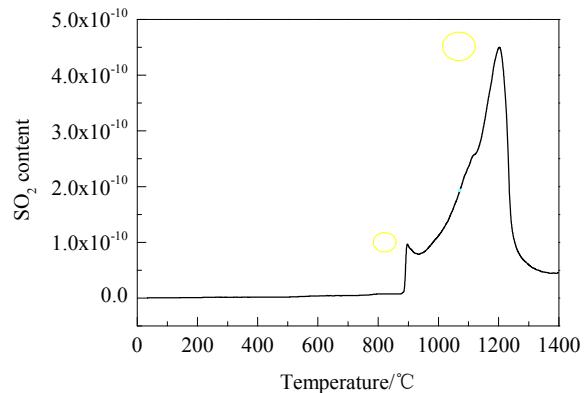
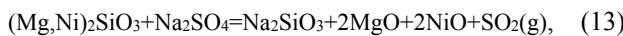
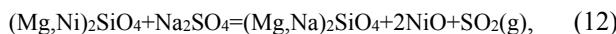


图 6 红土镍矿与 Na₂SO₄ 共热解过程中溢出的 SO₂ 的质谱
Fig.6 MS spectrum of SO₂ during thermal decomposition of nickel laterite/Na₂SO₄

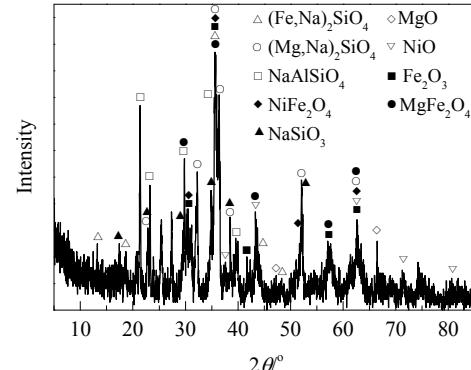
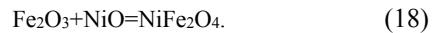
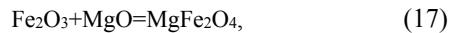
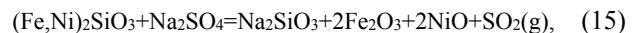
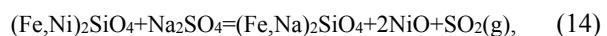


图 7 红土镍矿与 Na₂SO₄ 在 Ar 气氛 1252 °C 下焙烧 4 h 后的 XRD 谱

Fig.7 XRD pattern of nickel laterite/Na₂SO₄ roasting in Ar at 1252 °C for 4 h

4 结 论

选用含镍 1.26% 的红土镍矿，加入 Na₂SO₄ 共热解，采用 TG-MS 和 XRD 等手段进行分析，研究了共热解机制，得到如下结论：

(1) 红土镍矿与 Na₂SO₄ 共热解过程分为 5 个阶段：游离水析出阶段(37~152 °C)、针铁矿分解脱羟基阶段(238~278 °C)、利蛇纹石脱羟基阶段(554~602 °C)、白云石分解阶段(892~914 °C) 和 Na₂SO₄ 分解阶段(1241~1286 °C)。第 2~5 阶段反应活化能分别为 66.5, 109.58, 108.50 和 91.37 kJ/mol。

(2) 红土镍矿与 Na_2SO_4 共热解过程为一级反应。

(3) 红土镍矿与 Na_2SO_4 共热解机制是硫酸钠中 Na^+ 取代富镍硅酸盐中的 Ni^{2+} , 被置换出的 Ni^{2+} 与游离氧结合形成 NiO , 有利于后续还原焙烧-磁选富集镍。

参考文献:

- [1] 李艳军, 于海臣, 王德全, 等. 红土镍矿资源现状及加工工艺综述 [J]. 金属矿山, 2010, (11): 5–9.
Li Y J, Yu H C, Wang D Q, et al. The Current Status of Laterite Nickel Ore Resources and Its Processing Technology [J]. Metal Mine, 2010, (11): 5–9.
- [2] 彭犇, 岳清瑞, 李建军, 等. 红土镍矿利用与研究的现状与发展 [J]. 有色金属工程, 2011, 1(4): 15–22.
Peng B, Yue Q R, Li J J, et al. The Utilization and Development Research of the Laterite [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2011, 1(4): 15–22.
- [3] 张莓. 我国火法冶炼红土镍矿进展 [J]. 国土资源情报, 2008, (2): 29–32.
Zhang M. The Progress on the Pyrometallurgy of the Laterite in China [J]. Land and Resources Information, 2008, (2): 29–32.
- [4] 李启厚, 王娟, 刘志宏. 世界红土镍矿资源开发及湿法冶金技术的进展 [J]. 湖南有色金属, 2009, 25(2): 21–24.
Li Q H, Wang J, Liu Z H. Development of Exploitation and Hydrometallurgical Processes of Nickel Laterite Resources in the World [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2009, 25(2): 21–24.
- [5] Li B, Wang H, Wei Y G. The Reduction of Nickel from Low-grade Nickel Laterite Ore Using a Solid-state Deoxidisation Method [J]. Miner. Eng., 2011, 24(14): 1556–1562.
- [6] Quast K, Connor J N, Skinner W, et al. Preconcentration Strategies in the Processing of Nickel Laterite Ores: Part 1. Literature Review [J]. Miner. Eng., 2015, 79: 261–268.
- [7] 张云芳, 李金辉, 高岩, 等. 红土镍矿的硫酸铵焙烧过程 [J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(1): 155–161.
Zhang Y F, Li J H, Gao Y, et al. Roasting Process of Nickel Laterite Using Ammonium Sulfate [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(1): 155–161.
- [8] 王亚琴. 红土镍矿深度还-磁选工艺研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2011: 1–76.
Wang Y Q. Craft of Deep Reduction-Magnetic Separation on Nickel Laterite Ore [D]. Shenyang: Northeastern University, 2011: 1–76.
- [9] 王宇鲲, 魏永刚, 李博, 等. 高镁贫镍红土矿煤基还原制备镍铁合金 [J]. 过程工程学报, 2016, 16(6): 1052–1057.
Wang Y K, Wei Y G, Li B, et al. Preparation of Ferro-Nickel Alloy from High Magnesium Low Nickel Laterite Ore in Coal-based Direct Reduction Smelting Process [J]. Chin. J. Process Eng., 2016, 16(6): 1052–1057.
- [10] Zhu D Q, Cui Y, Hapugoda S, et al. Mineralogy and Crystal Chemistry of a Low Grade Nickel Laterite Ore [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2012, 22(4): 907–916.
- [11] 李光辉, 饶明军, 姜涛, 等. 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 G H, Rao M J, Jiang T, et al. 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.
- [12] 王亚琴, 李艳军, 张剑廷, 等. 红土镍矿深度还原-磁选试验研究 [J]. 金属矿山, 2011, (9): 68–71.
Wang Y Q, Li Y J, Zhang J T, et al. Technology of Deep Reduction-Magnetic Separation about Laterite-Nickel Ore [J]. Metal Mine, 2011, (9): 67–68.
- [13] Zhou S W, Wei Y G, Li B, et al. Mineralogical Characterization and Design of a Treatment Process for Yunnan Nickel Laterite Ore, China [J]. Int. J. Miner. Process., 2017, 159: 51–59.
- [14] 卢杰, 刘守军, 上官炬, 等. 氢气氛下硫酸钠对红土镍矿晶相转变的促进作用 [J]. 化工进展, 2013, 32(10): 2308–2315.
Lu J, Liu S J, Shangguan J, et al. Promotion of Sodium Sulfate on the Crystal Phase Transition of Nickel Laterite Ore in a Hydrogen Atmosphere [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(10): 2308–2315.
- [15] Hidayat T, Rhamdhani M A, Jak E, et al. The Characterization of Nickel Metal Pore Structures and the Measurement of Intrinsic Reaction Rate during the Reduction of Nickel Oxide in H_2-N_2 and $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ Atmospheres [J]. Miner. Eng., 2008, 21(2): 157–166.
- [16] Pickles C A, Forster J, Elliott R. Thermodynamic Analysis of the Carbothermic Reduction Roasting of a Nickeliferous Limonitic Laterite Ore [J]. Miner. Eng., 2014, 65: 33–40.
- [17] Cai J H, Zhang L D, Zhang F, et al. Experimental and Kinetic Modeling Study of n-Butanol Pyrolysis and Combustion [J]. Energy Fuels, 2012, 26(9): 5550–5568.
- [18] Mitchell S L. Applying the Combined Integral Method to Two-phase Stefan Problems with Delayed Onset of Phase Change [J]. J. Comput. Appl. Math., 2015, 281: 58–73.
- [19] Katzagiannakis N, Alevizos G, Stamboliadis E, et al. Mineralogical Investigation and Wash Ability Treatment of the Nickeliferous Lateritic Deposit of Nome (Albania) [J]. Geomaterials, 2014, 4(3): 105–115.
- [20] 李博, 魏永刚, 王华. 干燥过程中硅镁镍矿的作用机制及其相变特征 [J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1440–1446.
Li B, Wei Y G, Wang H. Action Mechanism and Phase Transformation Characteristics of Garnierite in Drying Process [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1440–1446.
- [21] Li G H, Rao M J, Jiang T, et al. Beneficiation of Nickeliferous Laterite by Reduction Roasting in the Presence of Sodium Sulfate [J]. Miner. Eng., 2012, 32: 19–26.
- [22] 刘志国, 孙体昌, 蒋曼, 等. 红土镍矿原矿性质及其对直接还原焙烧的影响机理 [J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(11): 1448–1455.
Liu Z G, Sun T C, Jiang M, et al. Laterite Ore Properties and Their Influence Mechanism on Direct Reduction Roasting [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2014, 36(11): 1448–1455.
- [23] 刘志国, 孙体昌, 高恩霞, 等. 蛇纹石矿物的高温相变对红土镍矿直接还原的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(5): 1332–1338.
Liu Z G, Sun T C, Gao E X, et al. Effect of High-temperature Phase Transition of Serpentine Mineral on Direct Reduction Roasting of Laterite Nickel Ore [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(5): 1332–1338.
- [24] Lu J, Liu S J, Shangguan J, et al. The Effect of Sodium Sulphate on the Hydrogen Reduction Process of Nickel Laterite Ore [J]. Miner. Eng., 2013, 49: 154–164.

- [25] Wang Y, Mumford K A, Shen S F, et al. Effects of Low-melting Temperature Salt (Na_2SO_4) Addition on the Phase Transformation, Crystal Growth, and Chroma of Titanium Dioxide Pigments [J]. Powder Technol., 2015, 284: 204–209.
- [26] Zhou S W, Wei Y G, Li B, et al. Mechanism of Sodium Chloride in Promoting Reduction of High-magnesium Low-nickel Oxide Ore [J]. Sci. Rep., 2016, 6: 1–12.