

CaO-TiO₂-SiO₂-NaAlO₂ 体系的反应行为研究

王艳秀, 张延安, 吕国志, 朱小峰
(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 研究了 CaO-TiO₂-SiO₂-NaAlO₂ 体系下以锐钛矿为主的反应行为; 热力学确定了平衡固相及其相对稳定程度; 动力学计算反应级数、活化能, 判断反应控制机制; 钙化实验确定具体反应、分析了反应行为。结果表明 CaO-TiO₂-SiO₂-NaAlO₂ 体系的溶出反应行为如下: 在质量比 $m(\text{TiO}_2)/m(\text{CaO}) = 1.42$, $m(\text{TiO}_2)/m(\text{SiO}_2) = 0.49$, 时间 1 h, 搅拌转速 300 r/min, Na₂O 的质量浓度 $m_k = 220 \text{ g/L}$, 分子比 $\alpha_k = 3.1$ 的条件下, TiO₂ 进入碱液生成 Na₂TiO₃, 然后与 NaAl(OH)₄, Na₂SiO₃ 反应生成 Al₄Ti₂SiO₁₂, 随温度升高 Al₄Ti₂SiO₁₂ 分解, 生成钠硅渣和水化石榴石, 温度继续升高, CaTiO₃ 峰的强度逐渐超过其他物相成为钙化渣的主体, 锐钛矿最终转型为稳定的 CaTiO₃, 转变起始温度 260 ℃。

关 键 词: 反应行为; 氧化铝; 锐钛矿; CaO-TiO₂-SiO₂-NaAlO₂ 体系; 温度

中图分类号: TF 821

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)05-0685-05

Reaction Behaviors of CaO-TiO₂-SiO₂-NaAlO₂ System

WANG Yan-xiu, ZHANG Ting-an, LYU Guo-zhi, ZHU Xiao-feng

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Ting-an, professor, E-mail: zta2000@163.net)

Abstract: Reaction behaviors of CaO-TiO₂-SiO₂-NaAlO₂ system (anatase mainly) was investigated. The equilibrium phase and relatively stable level were determined by means of thermodynamic calculation. The reaction order, activation energy and reaction control mechanism were determined through kinetics analysis. The reaction behaviors were analyzed by calcification experiments. The results showed that the reaction behaviors of CaO-TiO₂-SiO₂-NaAlO₂ system are as follows: under given conditions (the mass ratios of $m(\text{TiO}_2)/m(\text{CaO})$ and $m(\text{TiO}_2)/m(\text{SiO}_2)$ are 1.42 and 0.49, respectively, the time is 1 h, the stirring speed is 300 r/min, the mass concentration of Na₂O (m_k) is 220 g/L and the molar ratio of Na₂O and Al₂O (α_k) is 3.1), TiO₂ reacts with alkali liquor to produce Na₂TiO₃, then reacts with NaAl(OH)₄ and Na₂SiO₃ to produce Al₄Ti₂SiO₁₂. With the increase of temperature, Al₄Ti₂SiO₁₂ decomposes and sodium aluminosilicate hydrate and hydrogarnet form, the peak intensity of CaTiO₃ increases and CaTiO₃ becomes the main part of calcified slags. Finally, anatase converts to stable CaTiO₃. The initial transition temperature is 260 ℃.

Key words: reaction behavior; alumina; anatase; CaO-TiO₂-SiO₂-NaAlO₂ system; temperature

面对当今铝工业飞速发展的现状和铝土矿资源日益贫化的严峻挑战, 大量有关中低品位铝土矿的处理^[1-4]以及赤泥的综合利用^[5-12]的研究应运而生。为有效解决这一矛盾, 作者提出利用“钙化-碳化”法处理低品位铝土矿和赤泥, 以改变传统赤泥构型的方式为铝工业的未来开辟一条

新道路, 并拟用该方法处理云南文山地区某低品位铝土矿, 其成分及矿物分布情况如表 1 所示: 沉积型铝土矿和堆积型铝土矿的 A/S 均小于 3, $w(\text{TiO}_2)$ 均大于 6.5%, TiO₂ 主要以锐钛矿的形式存在。文献[13-15]表明溶出时锐钛矿先于一水硬铝石与碱液发生反应, 生成胶态膜状钛酸钠

表 1 云南文山地区某低品位铝土矿的成分及矿物分布情况
Table 1 Composition and mineral distribution of low grade bauxite in Yunnan Wenshan %

矿床类型	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{TiO}_2)$
沉积型(6 000 万吨)	39.89	13.86	6.80(锐钛矿中 82.35%, 榍石、硅酸盐中 10.11%)
堆积型(7 000 万吨以上)	34.19	12.20	6.59(锐钛矿中 70.19%, 榍石、硅酸盐中 16.68%)

包围在矿粒表面,从而阻止氧化铝的溶出.这可能由于添加石灰破坏了钛酸钠的保护膜,使其转变为结晶较好的钛酸钙,也可能因为石灰对一水硬铝石有活化作用,但机理尚不明确.为有效预防和消除钛矿物对“钙化-碳化”过程造成的有害影响,本文主要考察 $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{NaAlO}_2$ 体系下可能发生的反应,比较各反应的相对稳定程度确定平衡固相,计算活化能、反应级数,确定反应控制机制,对体系中的各个反应进行热力学、动力学和钙化实验多角度分析.

1 实验研究方法

实验采用片状 NaOH 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末混合制取铝酸钠溶液, CaO 粉末模拟石灰, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 晶体模拟碱液中的硅矿物,锐钛矿型 TiO_2 粉末模拟钛矿物,各试剂均为分析纯.

本文中各环节均在纯物质体系下进行.首先,对该体系中可能发生的反应进行热力学计算,从理论上对比和估计各反应发生的可能性.然后利用 204HP 型高压差示扫描量热分析仪对该体系

在 $0 \sim 350^\circ\text{C}$ 进行动力学分析,利用耐驰公司开发的 Proteus 软件绘制 DSC 曲线.最后,利用 WHFS-1 型高压反应釜进行不同温度下的钙化实验,利用荷兰帕纳克公司的 PW3040/60 型 X'Pert Pro MPD 衍射仪分析钙化渣的物相来考察体系的反应行为.

2 结果与讨论

2.1 热力学计算

热力学计算从理论上分析溶出体系的反应趋势和平衡固相,为 $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{NaAlO}_2$ 体系的反应行为研究提供理论依据.表 2 为钙硅体系下可能发生的反应式及其编号,根据文献 [16-19] 提供的热力学数据以及温元凯复杂含氧酸盐热力学计算的主体思想,任何复杂酸盐矿物可看作是酸性氧化物和碱性氧化物的复合物,因此复杂含氧酸盐的吉布斯自由能可以看成各氧化物吉布斯自由能之和以及与各氧化物反应之间的自由能之和两部分.图 1 为各反应的标准吉布斯自由能随温度的变化曲线.

表 2 $\text{TiO}_2-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{NaAlO}_2$ 体系可能发生的反应
Table 2 Possible reactions of $\text{TiO}_2-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{NaAlO}_2$ system

序号	化学反应
(1)	$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 1.5\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{OH}^- + 0.5(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$
(2)	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} = 1/2(\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 2\text{OH}^-$
(3)	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 1/6(6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 5/6\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$
(4)	$2\text{NaOH} + \text{TiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
(5)	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{TiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
(6)	$2\text{Na}^+ + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{TiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$
(7)	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- = 1/2(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$
(8)	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2/3\text{Al}(\text{OH})_4^- = 1/3(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2) + 8/3\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
(9)	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 3/2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 1/2\text{TiO}_2 = 1/2(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2) + 3\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$

从图 1 中可以看出,反应(1)~(9)均能发生.反应(8),(9)的标准吉布斯自由能最负,在体系中最容易发生,在 $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{NaAlO}_2$ 体系的平衡固相为水化石榴石或含钛的水化石榴石.反应(2),(3)发生的可能性仅次于(8),(9),

说明水合硅酸钙在 $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{NaAlO}_2$ 体系也是比较稳定的.反应(1)随温度的升高标准吉布斯自由能增加,已有实验证实反应(1)在低温下能发生,随温度升高产物 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分解.反应(4)~(7)标准吉布斯自由能较

为接近,数值虽为负但绝对值较小,反应能否发生还需实验进一步证实。

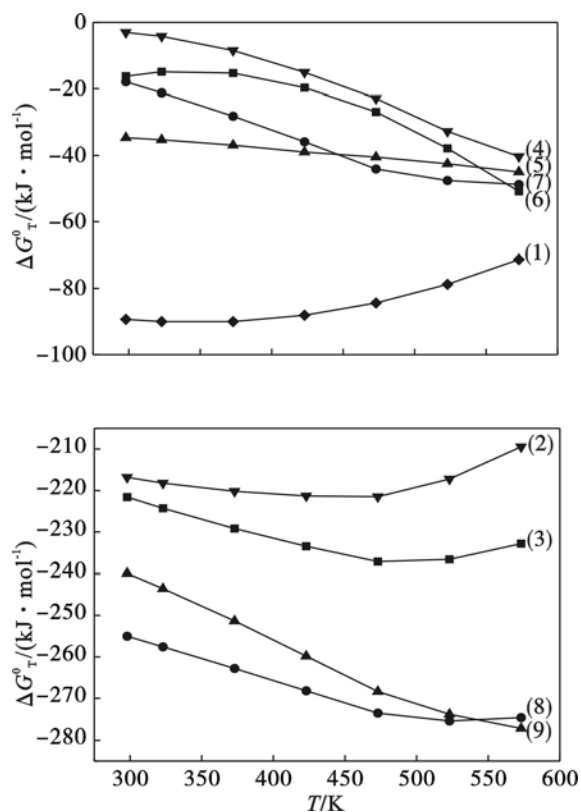


图1 反应(1)~(9)标准吉布斯自由能随温度的变化
Fig. 1 Thermodynamic patterns of reaction (1) to (9)

2.2 动力学分析

差热分析得到的 DSC 曲线不仅可以考察 $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NaAlO}_2$ 体系中发生反应的温度区间,还可以通过反应峰的各个参数的计算得到反应级数和活化能,从而判断出反应不同区间的控制机制。固体质量比 $\text{TiO}_2\text{:CaO:Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O} = 1.4\text{:}1\text{:}13.8$, NaAl(OH)_4 溶液适量。得到的 DSC 曲线如图 2 所示。

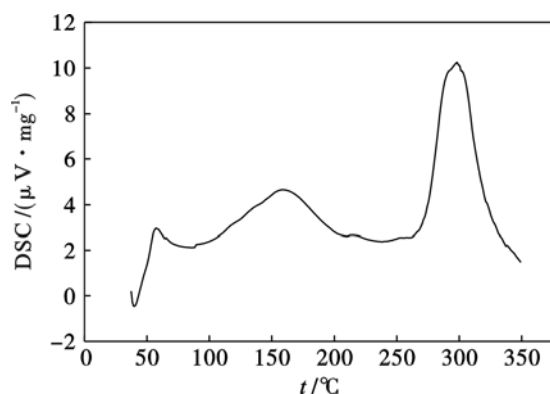


图2 $\text{TiO}_2\text{-CaO-SiO}_2\text{-NaAlO}_2$ 体系钙化转型 DSC 分析曲线
Fig. 2 DSC curve of calcification conversion process in $\text{TiO}_2\text{-CaO-SiO}_2\text{-NaAlO}_2$ system

在 $0\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间 DSC 曲线有 3 个反应峰,由于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 处峰的特征不明显,为保证数据的准确性,暂不对该峰的反应进行动力学分析。另外两个反应峰分别处于 $158.8\text{ }^\circ\text{C}$ (上升段 $94.1\sim 158.8\text{ }^\circ\text{C}$,下降段 $158.8\sim 202.1\text{ }^\circ\text{C}$) 和 $300.0\text{ }^\circ\text{C}$ (上升段 $273.2\sim 300.0\text{ }^\circ\text{C}$,下降段 $300.0\sim 349.3\text{ }^\circ\text{C}$)。下面采用 Freeman - Carroll 法对上述 4 个反应区间进行动力学分析^[20]。作 $\Delta\lg\text{DSC}/\Delta\lg S'' - \Delta(1/T)/\Delta\lg S''$ 图 (DSC 值单位换算成 V/g , $T\rightarrow T_\infty$ 的 DSC 曲线面积为 S'' (面积单位换算成 Vs/g , T 的单位换成 K) 应是一条直线,其斜率为 $-E/2.303R$,截距为 n ,见公式(1)。

$$\frac{\Delta\lg\Delta T}{\Delta\lg S''} = -\frac{E}{2.303R} \cdot \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\lg S''} + n \quad (1)$$

式中: E 为活化能; n 为反应级数。

图 3 为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 上升段和下降段的 DSC 分析拟合曲线。不同温度区间活化能和反应级数的不同表示其反应控制机制可能存在差异 (见表 3)。表观活化能是判断反应机制的主要因素,活化能小于 $13\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时反应处于扩散控制,活化能为 $13\sim 34\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时反应处于混合控制,活化能大于 $42\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时反应处于化学反应控制^[20]。 $158.8\text{ }^\circ\text{C}$ 反应峰的上升和下降两反应阶段均属于扩散控制。 $300.0\text{ }^\circ\text{C}$ 上升段属混合控制,下降段属化学反应控制。 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 反应峰上升段活化能明显

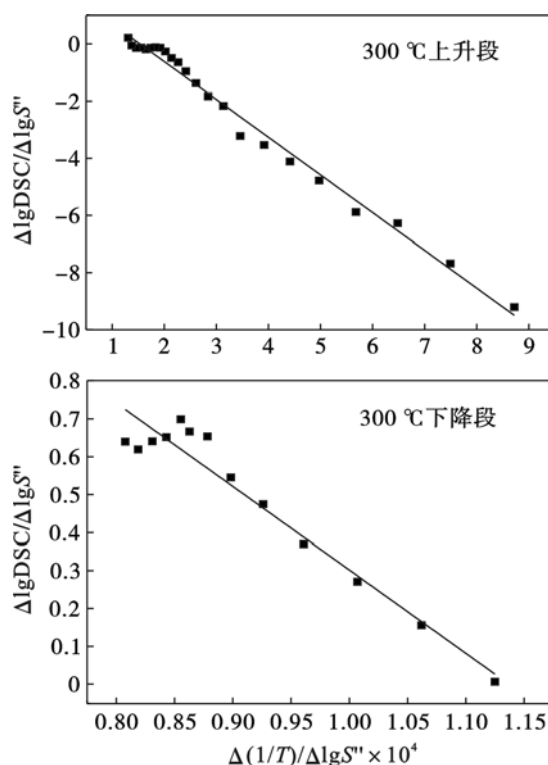


图3 DSC 分析拟合曲线($300\text{ }^\circ\text{C}$)
Fig. 3 Fitting curves of DSC analysis ($300\text{ }^\circ\text{C}$)

表 3 不同温度区间的反应级数与活化能
Table 3 Reaction order and activation energy in different temperature ranges

温度区间	158.8℃上升段	158.8℃下降段	300.0℃上升段	300.0℃下降段
截距	0.186 33	0.401 14	2.019 77	2.503
斜率	-0.103 2	-0.126 18	-1.320 18	-2.201 42
反应级数	0.19	0.40	2.02	2.50
活化能/(kJ·mol ⁻¹)	1.98	2.42	25.28	42.15

低于下降段活化能,说明低温段更有利于该反应的发生. DSC 曲线显示 300℃反应的起始温度约为 260℃.

2.3 锐钛矿反应行为的分析

DSC 曲线表明,随温度的升高,CaO-TiO₂-SiO₂-NaAlO₂体系在 60,158.8,300.0℃先后发生了 3 个反应,下面固定其他实验条件(质量比 $m(\text{TiO}_2)/m(\text{CaO})=1.42$, $m(\text{TiO}_2)/m(\text{SiO}_2)=0.49$,时间 1 h,搅拌转速 300 r/min, $m_k=220\text{ g/L}$, $\alpha_k=3.1$),在 60,160,260,300℃下进行钙化实验,通过确定具体反应来考察锐钛矿在 CaO-TiO₂-SiO₂-NaAlO₂体系的反应行为.

图 4 为 60,160,260,300℃下钙化渣的 XRD 图谱. 60℃下钙化产物主要为 Al₄Ti₂SiO₁₂,可推测 60℃时主要为 NaAl(OH)₄, Na₂TiO₃ 和 Na₂SiO₃ 相互作用生成 Al₄Ti₂SiO₁₂的反应. 160℃下钙化产物主要物相为 1.08Na₂O·Al₂O₃·1.68SiO₂·1.8H₂O 和 Ca_{2.93}Al_{1.97}Si_{0.64}O_{2.56}(OH)_{9.44},说明该温度下主要发生生成钠硅渣和水化石榴石的反应,XRD 图谱中没有检测到明显的含钛物相,说明生成的 Al₄Ti₂SiO₁₂大部分分解了. 300℃主要的钙化产物为 CaTiO₃,而其他强度较弱的峰检测不到明显的物相.

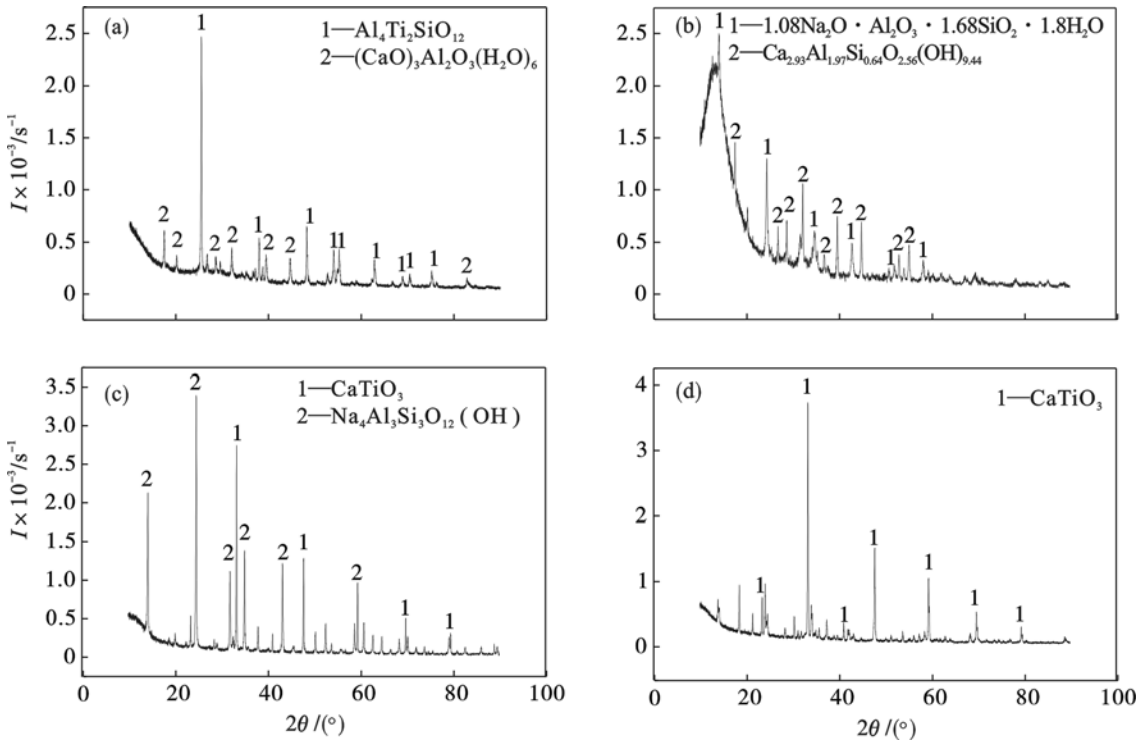


图 4 钙化渣 X 射线衍射图
Fig. 4 XRD patterns of calcified slags
(a)—60℃; (b)—160℃; (c)—260℃; (d)—300℃.

DSC 曲线显示,在 260℃时曲线就有开始形成峰的上升趋势,说明 DSC 曲线所显示的理论上的反应起始温度为 260℃. 为验证实际 CaTiO₃形成的起始温度,实验选定在 200,220,240,260℃

下进行钙化实验. XRD 分析表明 200,220,240℃图像中不存在某一物相的明显特征,直到温度上升到 260℃,可检测到钙化渣的主要物相为 CaTiO₃,此外还有

少量 $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ 存在,此结果与 DSC 曲线检测到的反应起始温度相符合。

3 结 论

1) 热力学计算表明:在 $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NaAlO}_2$ 体系中,水化石榴石与含钛水化石榴石相对其他物相更为稳定,此外, CaTiO_3 , Na_2TiO_3 , 钠硅渣,水合硅酸钙,水合铝酸钙在该体系中均有存在的可能。

2) $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NaAlO}_2$ 体系主要发生生成 $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$ 的反应; $158.8\text{ }^\circ\text{C}$ 主要发生生成钠硅渣和水化石榴石的反应。非等温动力学研究表明:在 $94.1\sim 158.8\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间, $n_1 = 0.19$, $E_1 = 1.98\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $158.8\sim 202.1\text{ }^\circ\text{C}$, $n_2 = 0.40$, $E_2 = 2.42\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $300.0\text{ }^\circ\text{C}$ 下主要发生生成 CaTiO_3 的反应,在 $273.2\sim 300.0\text{ }^\circ\text{C}$ 区间, $n_3 = 2.02$, $E_3 = 25.28\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $300.0\sim 349.3\text{ }^\circ\text{C}$, $n_4 = 2.50$, $E_4 = 42.15\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3) 经 DSC 及 XRD 分析, $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NaAlO}_2$ 体系的反应行为如下: TiO_2 进入碱液生成 Na_2TiO_3 , 然后与 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, Na_2SiO_3 反应生成 $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$, 随温度升高 $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$ 大量分解,钠硅渣和水化石榴石的生成成为主要的反应趋势,温度继续升高,钠硅渣和水化石榴石峰强度逐渐减弱, CaTiO_3 峰强度增加,其强度逐步超过其他物相而成为钙化渣的主体,锐钛矿最终转型为稳定的 CaTiO_3 , 转变起始温度 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] Gao S L, Li X A, Wei D Z, et al. Beneficiation of low-grade diasporic bauxite with hydrocyclone [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(2): 444-448.
- [2] Yin Z L. Development of a new lime adding technology in two-stream digestion process of diasporic bauxite [J]. *Journal Earths*, 2005, 23(supl): 642-645.
- [3] Zhang K Y, Hu H P, Zhang L J, et al. Effects of polymeric flocculants on settlement of Bayer red mud generated from Chinese diasporic bauxite [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2008, 8(2): 267-273.
- [4] Mohammad Z, Esmail J, Mirsaleh M, et al. Mineralogical and sink-float studies of Jajarm low-grade bauxite [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2010, 17(3): 251-256.
- [5] Liu C J, Li Y Z, Luan Z K, et al. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(10): 1166-1170.
- [6] Liu Q, Xin R R, Li C C, et al. Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(4): 823-827.
- [7] Wang X, Qu Y Y, Hu W W, et al. Particle characteristics and rheological constitutive relations of high concentration red mud [J]. *Mining and Technology*, 2008, 18(2): 266-270.
- [8] Li X B, Xiao W, Liu W, et al. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19: 1342-1347.
- [9] Vincenzo M S, Renzo C. Bauxite red mud in the ceramic industry: part 1 thermal behaviour [J]. *Journal of European Ceramic Society*, 2000, 20(3): 235-244.
- [10] Vincenzo M S, Renzo C, Stefano M. Bauxite red mud in the ceramic industry: part 2 production of clay based ceramics [J]. *Journal of European Ceramic Society*, 2000, 20(3): 245-252.
- [11] Nevin Y, Vahdettin S. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes [J]. *Ceramics International*, 2000, 26(5): 485-493.
- [12] Sushil S, Alabdulrahman A, Balakrishnan M. Carbon deposition and phase transformations in red mud on exposure to methane [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1): 409-418.
- [13] 邱竹贤. 有色金属冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 11-13.
(Qiu Zhu-xian. *Nonferrous metal metallurgy* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 11-13.)
- [14] Li X B, Fu W A, Zhou Q S, et al. Reaction behavior and mechanism of anatase in digestion process of diasporic bauxite [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(1): 142-146.
- [15] Li X B, Zhou Q S, Wang H Y, et al. Hydrothermal formation and conversion of calcium titanate species in the system $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104(2): 156-161.
- [16] 温元凯, 邵俊, 陈德伟. 含氧酸盐矿物生成自由能的计算 [J]. *地质科学*, 1978(4): 348-357.
(Wen Yuan-kai, Shao Jun, Chen De-wei. Calculation of standard free energies of formation of oxyacid salt minerals [J]. *Scientia Geologica Sinica*, 1978(4): 348-357.)
- [17] 杨显万, 何嵩平, 袁宝州. 高温水溶液热力学数据计算手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.
(Yang Xian-wan, He Ai-ping, Yuan Bao-zhou. *Manual of thermodynamic data calculation in high temperature aqueous* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983.)
- [18] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
(Liang Ying-jiao, Che Yin-chang. *Handbook of the thermodynamic data for inorganic substances* [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.)
- [19] 李小斌, 李永芳, 刘祥民, 等. 复杂硅酸盐矿物 Gibbs 自由能和焓的一种近似计算方法 [J]. *硅酸盐学报*, 2001, 29(3): 232-237.
(Li Xiao-bin, Li Yong-fang, Liu Xiang-min, et al. A simple method of estimation of Gibbs free energy and enthalpy of complicate silicates [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2001, 29(3): 232-237.)
- [20] 秦明晓. 钙化-碳化法处理低品位铝土矿的钙化转型及固液分离的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2012.
(Qin Ming-xiao. *Research on the calcification-carbonization method for trading the low grade bauxite of calcification transformation and solid-liquid separation progress* [D]. Shenyang: Northeastern University, 2012.)