

硅矿物在拜耳法溶出中的行为

赵清杰^{1,2}, 杨巧芳¹, 陈启元², 尹周澜², 吴争平², 殷振国³

(1. 中国铝业股份有限公司 郑州研究院, 郑州 450041; 2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;
3. 深圳市海盈科技有限公司, 深圳 518104)

摘 要: 研究了高岭石、伊利石、叶蜡石等几种单体硅矿物在铝酸钠溶液中的溶出行为。结果表明, 高岭石、伊利石、叶蜡石等单体硅矿物在铝酸钠溶液中的溶出速率受温度等反应条件的影响。采用量子化学理论计算, 用 CASTEP 程序模块, 在 GGA-PW91 基组水平, 对高岭石、伊利石、叶蜡石及其常见完全解理面(001)slab 模型进行几何优化, 揭示了高岭石、伊利石、叶蜡石在铝酸钠溶液中反应活性差异的微观本质。高岭石、伊利石和叶蜡石的反应活性存在较明显的不同, 其中叶蜡石的反应活性最大。伊利石的 Si—O 键结合力最强, Al—O 键结合力相对最弱, 相对最难反应脱 Si; 叶蜡石 Si—O 键结合力相对最弱, 相对较容易反应脱除 Si。OH⁻的存在对高岭石、伊利石、叶蜡石完全解理面的微观电子结构、Si—O 键的结合力等均影响显著, 其中 OH⁻对高岭石表面性质及 Si—O 键结合力的降低产生的影响最大, 因此高岭石在相对较低温度下较易在碱性溶液中反应脱硅。

关键词: 硅矿物; 氧化铝; 拜耳法溶出; 铝酸钠溶液; 反应活性; 行为

中图分类号: TF 821

文献标识码: A

Behavior of silicon minerals during Bayer digestion

ZHAO Qing-jie^{1,2}, YANG Qiao-fang¹, CHEN Qi-yuan², YIN Zhou-lan², WU Zheng-ping², YIN Zhen-guo³

(1. Zhengzhou Research Institute, Aluminum Corporation of China Limited, Zhengzhou 450041, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
3. Shenzhen Herwin Technology Co., Ltd, Shenzhen 518140, China)

Abstract: The digestion behaviors of several mono-silicon minerals including kaolinite, illite, pyrophyllite in aluminate solution were investigated. The results show that the digestion rate of kaolinite, illite and pyrophyllite in aluminate solution is influenced by reaction conditions such as temperature. By adopting quantum chemistry theoretical calculation, and using CASTEP procedure module, the slab model of kaolinite, illite, pyrophyllite and their ordinary complete cleavage plane (001) are geometry optimized at GGA-PW91 level. The micro-essence of the different reaction activity among kaolinite, illite and pyrophyllite in aluminate solution is opened out. The reaction activity of kaolinite, illite and pyrophyllite is obviously different and the reaction activity of pyrophyllite is the highest. The Si—O bond strength of illite is the strongest and its Al—O bond strength is comparatively the most weak, so its Si is the most difficult to remove. The Si—O bond strength of pyrophyllite is the most weak, so its Si is relatively easier to remove. The micro-electron structure of complete cleavage plane and the Si—O bond strength of kaolinite, illite and pyrophyllite are evidently influenced by the existence of OH⁻, of which the surface character and the reduction of Si—O bond strength of kaolinite are influenced most by OH⁻, therefore the desilication of kaolinite in alkaline solution at relatively lower temperature is easier.

Key words: silicon minerals; alumina; Bayer digestion; aluminate solution; reaction activity; behavior

硅矿物是铝土矿中常见的杂质, 包括高岭石、伊利石、叶蜡石等。它们在拜耳法生产氧化铝的关键过程——铝土矿溶出中被碱溶液分解^[1-3], 以 Na_2SiO_3 的形态进入溶液, 然后与铝酸钠溶液反应生成钠硅渣, 大部分进入赤泥, 少量残留于溶液中缓慢析出。硅进入溶液后, 会造成一系列的危害, 如引起氧化钠和氧化铝的损失、降低产品质量、在生产设备和管道上形成结疤等^[4-9]。

由于硅矿物对氧化铝生产的危害, 所以针对硅矿物在氧化铝生产过程中的行为进行了许多研究。一些研究者^[9-11]针对铝土矿中的高岭石在溶出中的行为进行了研究, 发现在碱浓度 Na_2O_k 为 200~240 g/L、固含 10%、温度 98 °C、脱硅时间 9 h 的条件下, 脱硅率为 20%~90%。对铝土矿中的伊利石的研究^[5-6, 9, 12-13]表明, 在 150 °C 以下, 伊利石几乎不反应; 180 °C 时, 反应速度都比较小, 反应 20 min, 反应率仅 20%; 在 200 °C 以上, 伊利石反应速度迅速增加。未见叶蜡石和碱液反应情况的研究报道。绝大多数研究者主要针对铝土矿中的硅矿物进行研究, 均未进行单体硅矿物的研究, 同时也没有对硅矿物和碱液的反应速度的变化进行详细的理论分析, 更没有采用量子化学研究硅矿物在铝酸钠溶液中的反应机制。在本研究中, 为了消除其它物质对反应的影响, 明确单体硅矿物在预脱硅过程中的动力学行为, 对高岭石、伊利石、叶蜡石等几种单体矿在铝酸钠溶液中的反应进行研究, 并采用量子化学计算的方法对高岭石、伊利石、叶蜡石等在铝酸钠溶液中反应的微观机制进行了探讨。

1 高岭石在溶出过程中的行为

高岭石的结构单元层属双层型(Toa 型), 即一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体片与一个 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体片连接组成单元层, 结构单元层之间是通过氢氧-氢键结合在一起, 层间化学键为氢键。高岭石的结构就是由高岭石结构单元层堆积而成的。高岭石在铝土矿中的赋存形态不同, 其在铝酸钠溶液中的脱除能力也不同。

1.1 实验原料

实验原料采用较纯的高岭石矿石。高岭石样品的平均粒径为 31.13 μm 。铝酸钠溶液由分析纯 NaOH 和工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 配制而成。

1.2 实验方法

实验在钢弹反应器内进行, 转速为 36 r/min。将 2.0 g 高岭石加入钢弹中, 再加入 50 mL 合成铝酸钠溶液配置成矿浆, 采用钢弹反应器进行溶出实验。

高岭石中 SiO_2 的反应速率=可溶性 SiO_2 的质量/反应时间

1.3 高岭石在铝酸钠溶液中的行为

在 95 °C 下, 苛性碱浓度为 230 g/L、分子比为 3.0 的铝酸钠溶液中, 研究了不同反应时间下高岭石在铝酸钠溶液中的反应速率。实验结果如图 1 所示。图 2 所示为高岭石在相同的苛性碱浓度、不同碱溶液中的反应速率变化情况。

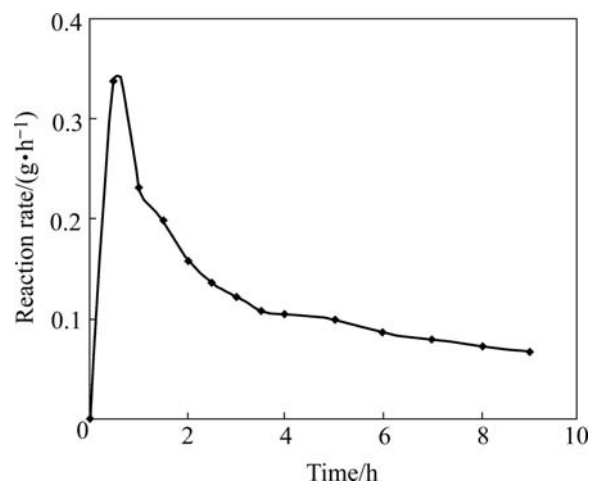


图 1 高岭石在铝酸钠溶液中的反应速率

Fig.1 Reaction rate of kaolinite in sodium aluminate liquors

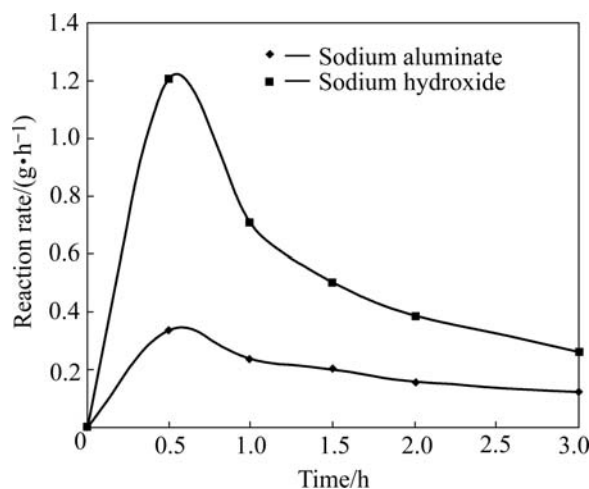


图 2 高岭石在不同碱溶液中的反应速率变化

Fig.2 Change of reaction rate of kaolinite in different alkali liquors

结果表明,无论在何种溶液体系中,高岭石的反应速率均随时间的延长而逐渐降低。同时说明溶液中游离 OH^- 的浓度是影响高岭石溶解速率的主要因素之一,提高溶液中 OH^- 浓度有利于加速高岭石的溶解。

不同温度下高岭石在铝酸钠溶液中的反应速率如图 3 和 4 所示。由图可知,提高温度能够大大加速高岭石的溶解。

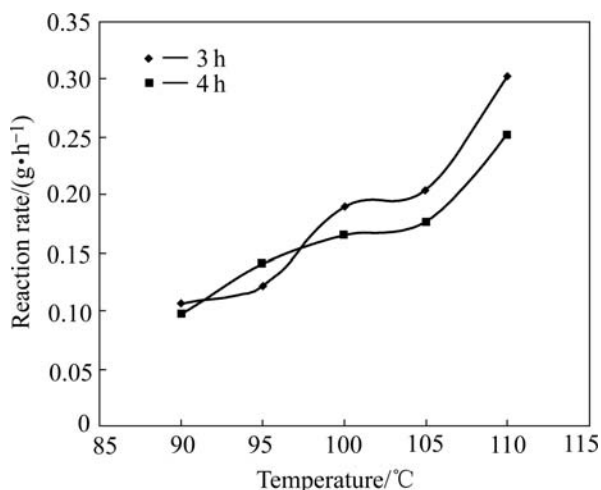


图 3 不同温度下高岭石在铝酸钠溶液中的反应速率

Fig.3 Reaction rate of kaolinite in sodium aluminate liquors at different temperatures

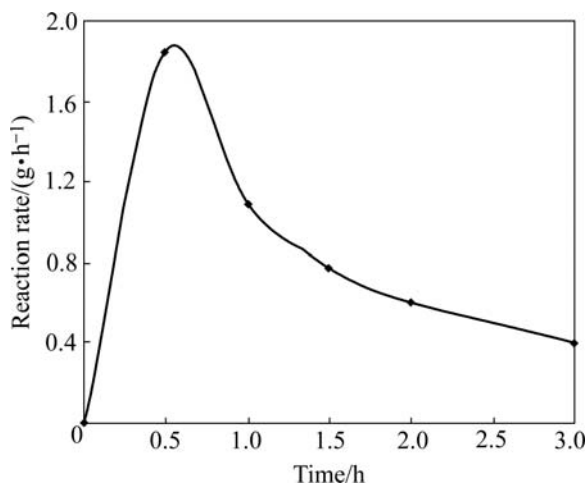


图 4 120 °C 时高岭石的反应速率随时间的变化

Fig.4 Change of reaction rate with time at 120°C

2 伊利石在溶出过程中的行为

伊利石属于层间亏损的二八面体型云母类,伊利石的结构单元层属三层型(TOaT 型),由两层 $[(\text{SiAl})\text{O}_4]$

四面体片和一层八面体片构成结构单元层间内部电价是不平衡的,且结构单元层间电价也是不平衡的。伊利石在溶出反应时先被碱分解,以硅酸钠的形态进入溶液,然后与铝酸钠溶液反应生成水合铝硅酸钠,形成硅渣。已有的研究^[10-11]主要是针对铝土矿中的伊利石进行论述。

2.1 实验原料

实验原料采用较纯的伊利石矿石。伊利石的平均粒度为 40.0 μm 。铝酸钠溶液由分析纯 NaOH 和工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 配制而成。

2.2 实验方法

同 1.2 中高岭石的方法。伊利石中 SiO_2 的反应速率=可溶性 SiO_2 的质量/反应时间。

2.3 伊利石在铝酸钠溶液中的行为

在铝酸钠溶液苛性比为 3.0,铝酸钠溶液浓度在 150~230 g/L 的范围,实验温度为 230 °C,反应时间为 5 min 的条件下,研究了伊利石在溶液中的反应速率,实验结果如图 5 所示。图 6 所示为苛性碱浓度为 230 g/L 时不同温度下伊利石反应速率随时间的变化。

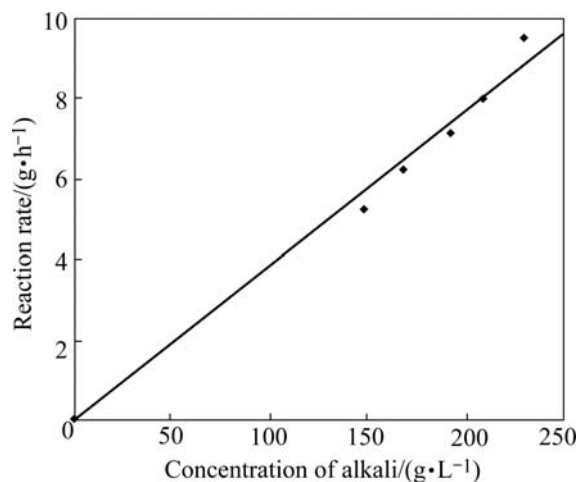


图 5 苛性碱浓度对伊利石反应速率的影响

Fig.5 Effect of alkali concentration on reaction rate of illite

由图 5 可知,苛性碱浓度对伊利石的反应速率有较大的影响。在 230 °C 下,苛性碱浓度越大,其溶解越快。由图 6 可知,在同样的温度下,伊利石的反应速率随时间的延长而逐渐降低。按文献[14]的数据处理方法,对 $\ln K \sim 1/T$ 关系作图,所得直线的斜率 $-E/R$

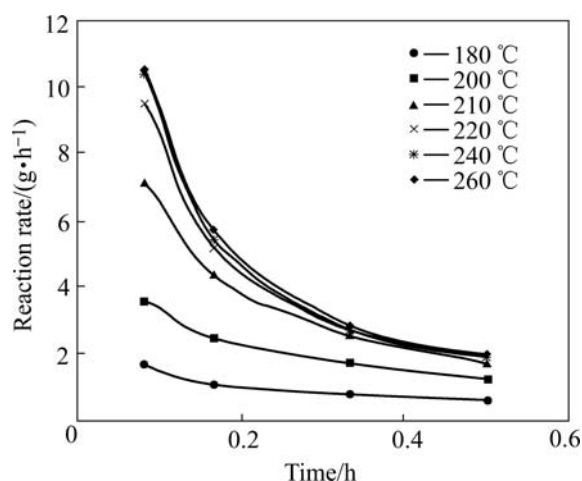


图 6 不同温度下伊利石反应速率随时间的变化

Fig.6 Change of reaction rate of illite with time at different temperatures

为-13.8, 从而可求出伊利石在铝酸钠溶液中的实验活化能 E 为 114.73 kJ/mol。如此高的活化能表明伊利石在铝酸钠溶液中的反应受化学反应控制。

在 230 °C, 苛性碱浓度为 230 g/L, 苛性比为 3.0 的合成铝酸钠溶液中, 对平均粒度为 40.0 μm 和 2.35 μm 的两种不同粒度的伊利石在铝酸钠溶液中的反应进行了研究, 结果如图 7 所示。结果表明, 粒度对伊利石的反应速率影响不大。

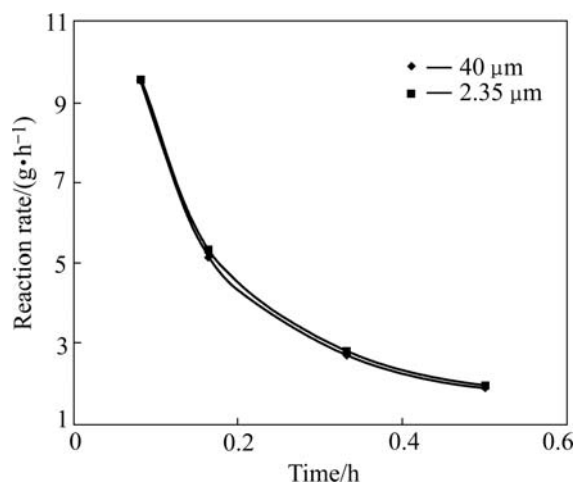


图 7 不同粒度伊利石的反应速率

Fig.7 Reaction rate of illite with different sizes

3 叶蜡石在溶出过程中的行为

叶蜡石矿物的结构单元层为 TOaT 型, 即一个

[SiO₄]四面体片, 一个[AlO₄(OH)₂]八面体片, 一个[SiO₄]四面体片联结组成单元层, 为二八面体^[15]。

3.1 实验原料

实验原料采用较纯的叶蜡石矿石, 其中含有少量的石英等杂质。叶蜡石的平均粒度为 5.08 μm 。铝酸钠溶液由分析纯 NaOH 和工业 Al(OH)₃ 配制而成。

3.2 实验方法

同 1.2 中高岭石的方法。叶蜡石中 SiO₂ 的反应速率=可溶性 SiO₂ 的质量/反应时间。

3.3 叶蜡石在铝酸钠溶液中的行为

不同温度下叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应速率如图 8 所示。由图 8 可知, 当温度增加时, 反应速率迅速增加。当温度超过 180 °C 时, 随着温度的增加, 反应速率变化不大。图 9 表明, 反应温度在 140 °C 以下时, 随着反应时间的增加, 溶液中 SiO₂ 浓度逐渐升高, 仍处于叶蜡石的溶解过程, 不会产生严重结疤; 当温度高于 140 °C 时, 溶液中 SiO₂ 浓度将很快达到平衡, 进入脱硅阶段, 尤其在超过 170 °C 时, 水合铝硅酸钠将很快析出, 是形成结疤较快的温度区间。

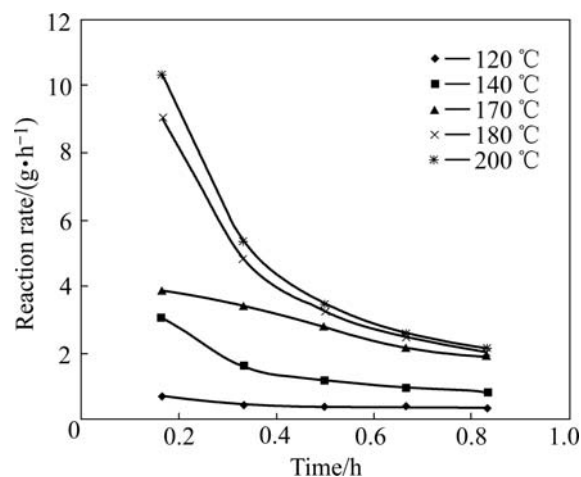


图 8 不同温度下叶蜡石反应速率的变化

Fig.8 Change of reaction rate of pyrophyllite at different temperatures

4 高岭石、伊利石及叶蜡石反应性质的理论分析

针对高岭石、伊利石、叶蜡石及其完全解理面的

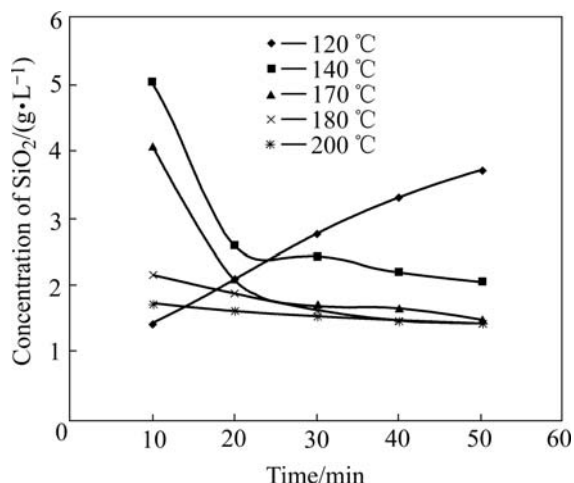


图 9 温度对溶液中 SiO₂ 浓度的影响

Fig.9 Effect of temperature on concentration of silicon dioxide in solution

特点, 用 CASTEP 程序进行理论计算, 以期获得各研究体系的微观性质, 如体系的电子结构、电荷数、原子布居及键布居数等。通过分析这些微观性质特点, 可以明确高岭石、伊利石、叶蜡石等在铝酸钠溶液中反应行为的微观机制。CASTEP(Cambridge Sequential Total Energy Package)是由剑桥大学凝聚态理论课题组开发的一套先进的量子力学程序, 主要针对凝聚态体系, 可进行化学和材料科学方面的研究^[16]。

4.1 计算模型及方法

以高岭石、伊利石和叶蜡石为研究对象, 根据实验晶格参数构建计算模型。高岭石、伊利石和叶蜡石的计算模型如图 10 所示。另外, 高岭石、伊利石和叶蜡石均有完全解理面, 且均为(001)面。图 11 所示分别为高岭石、伊利石和叶蜡石的(001)面真空 slab 计算结构模型, 各 slab 模型的真空层厚度均设为 15 Å。

计算采用 CASTEP 程序模块, 在 GGA-PW91 基组水平, 对高岭石、伊利石、叶蜡石及其常见完全解理面结构模型进行几何优化。所有计算均采用超软赝势(USP)处理电子-离子相互作用, 自洽精度结构优化时电子最小化方案为 Pulay 密度混合方案, 系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案选择 k 空间网格点。波函数通过 BFGS 方法进行优化, 优化收敛精度为总能 2.0×10^{-5} eV/原子, 平面波截止能量 E_{cut} 取为 300.00 eV。

4.2 高岭石、伊利石、叶蜡石及其(001)面 slab 的电子结构

图 12 所示分别为高岭石、伊利石、叶蜡石及其(001)面 slab 的态密度图(PDOS)。表 1 所列为根据各 k-point 点的能量而计算得到的各体系的能隙值以及各体系前线轨道能量及能隙的平均值。

由图 13 可见, 高岭石、伊利石和叶蜡石均为 sp

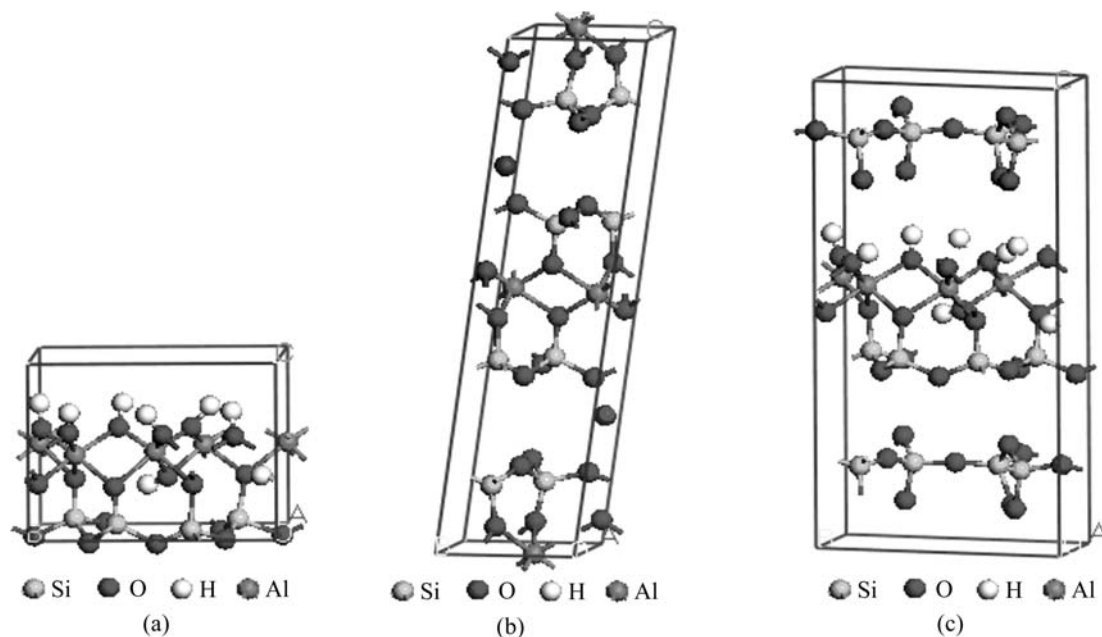


图 10 高岭石(a)、伊利石(b)和叶蜡石(b)的计算结构模型

Fig.10 Calculated structure model of kaolinite (a), illite (b) and pyrophyllite (c)

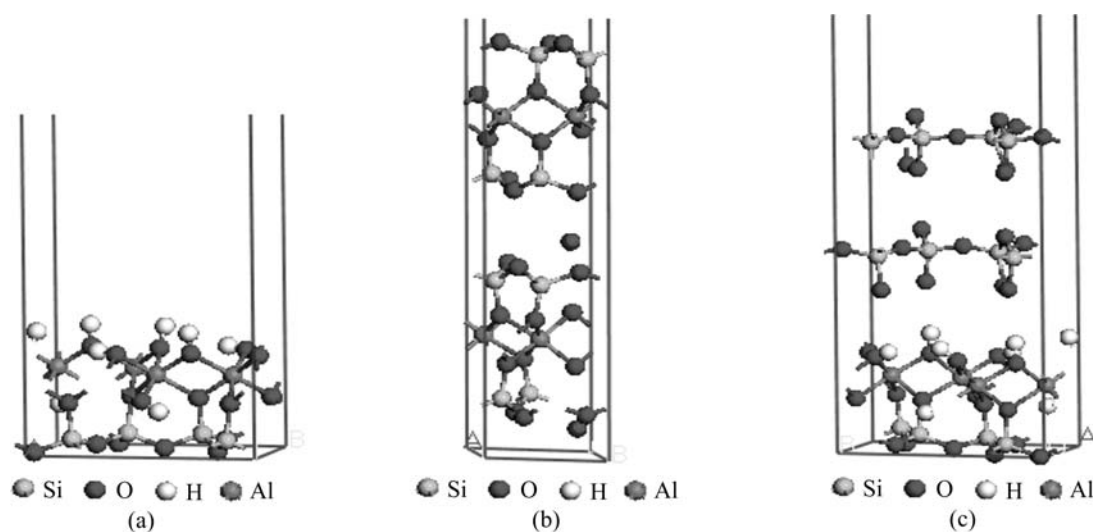


图 11 高岭石(a)、伊利石(b)、叶蜡石(c)的(001)面真空 Slab 计算结构模型

Fig.11 Calculated structure models of vacuum slab of kaolinite (a), illite (b) and pyrophyllite (c) at (001) plane

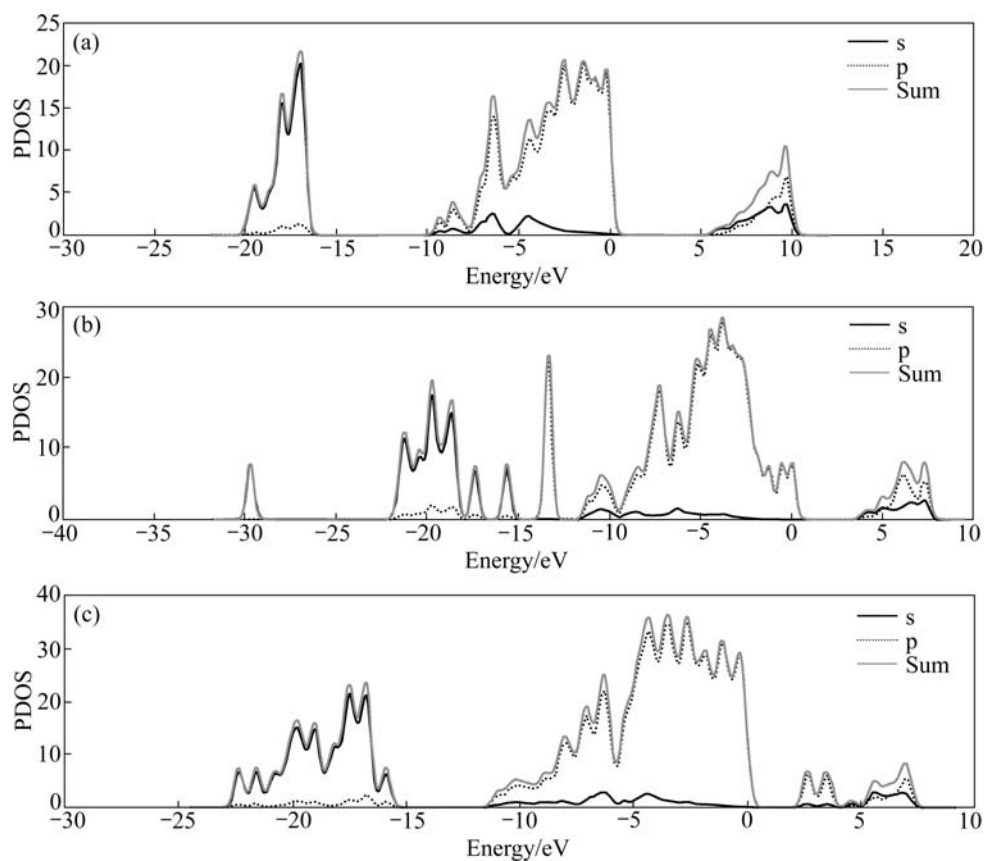


图 12 高岭石(a)、伊利石(b)、叶蜡石(b)的态密度图(PDOS)

Fig.12 Density of states of kaolinite (a), illite (b) and pyrophyllite (c) (PDOS)

带, 态密度图(PDOS)差别明显, 反映了 3 种不同晶体电子结构的差异。整体上, 高岭石和叶蜡石的最低能区组以 s 成分为主, 同时有少量的 p 成分; 伊利石的 6 个能量区间中, 最低能区组只有 s 成分; 在 $-14 \text{ eV} \sim$

-13.5 eV 的能量区间只有 p 成分。由表 1 可知, 叶蜡石的能隙平均值最小, 高岭石的能隙平均值最大, 即叶蜡石的反应活性可能最大。由此可推知各研究体系的宏观性质, 如反应活性等应该存在明显不同, 其

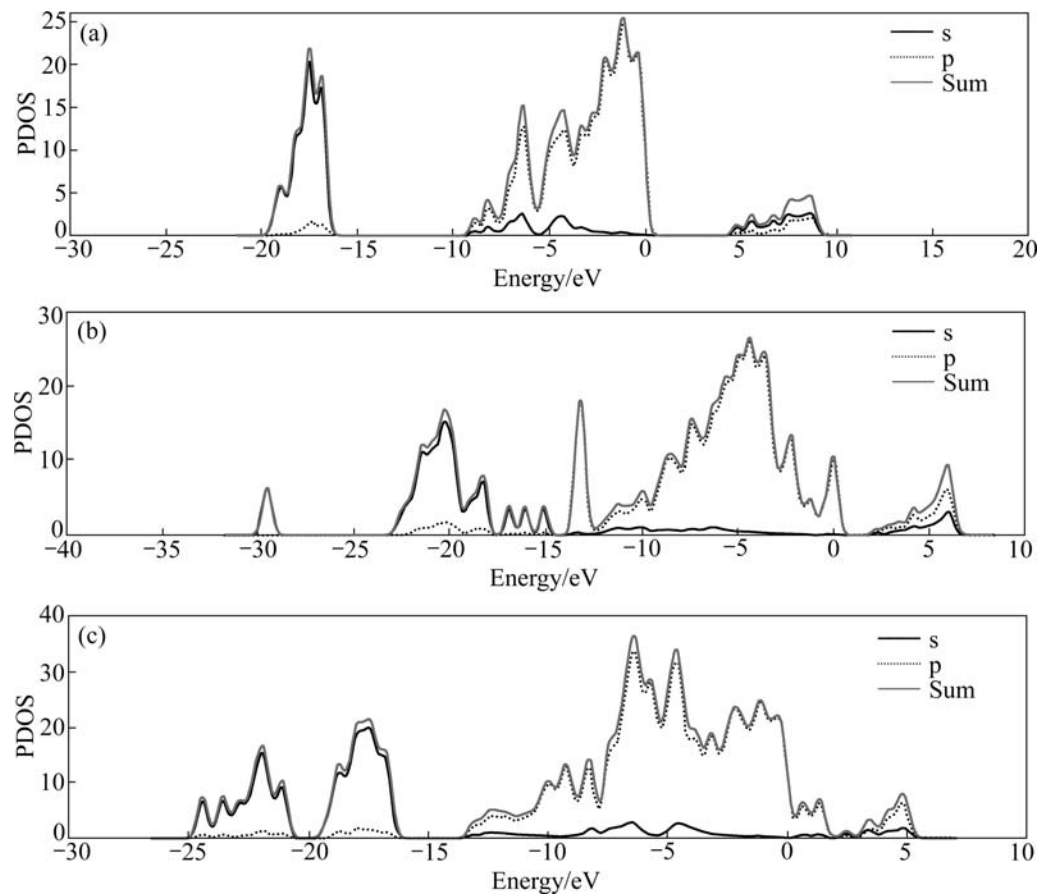


图 13 高岭石(a)、伊利石(b)、叶蜡石(c)(001)面 slab 的态密度图(PDOS)

Fig.13 Density of stages of slab of kaolinite (a), illite (b) and pyrophyllite (c) at (001) plane

表 1 高岭石、伊利石、叶蜡石最高占据带和最低非占据带在第一布里渊区各 k-point 点的能量及能隙值(Ha)

Kaolinite (k-points is 12)			Illite (k-points is 6)			Pyrophyllite (k-points is 6)		
Energy band		Energy gap, ΔE	Energy band		Energy gap, ΔE	Energy band		Energy gap, ΔE
Number 72	Number 73		Number 104	Number 105		Number 148	Number 149	
2.080 9	8.752 0	6.571 1	4.705 2	9.574 3	4.869 0	0.730 4	3.475 5	2.745 1

中高岭石较稳定，而叶蜡石的活性较高。

由图 13 可见，高岭石、伊利石和叶蜡石(001)面的真空 slab 的态密度图(PDOS)同样差别明显，反映了 3 种不同晶体的完全解理面(001)面微观电子结构性质的差异。计算结果说明高岭石、伊利石和叶蜡石(001)表面活性较体相内部要高一些；在各研究体系中，叶蜡石(001)表面的活性最高。

实际上，高岭石在铝土矿中的赋存形态不同，其在铝酸钠溶液中的脱除能力不同，但总体上高岭石形态的铝土矿结晶均很好，常压预脱硅效果不好，有的脱硅率只有 25%~30%。纯高岭石的结晶完整，有较好的结晶度，使其晶体破裂需要较高的能量，即纯高岭石是较稳定的。实验结果表明，叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应活性明显高于伊利石，上述计算结果与实验事实吻合，说明了研究体系稳定性差异的微观机理。

4.3 高岭石、伊利石、叶蜡石及其(001)面 slab 中 Si—O 键和 Al—O 键的键布居分析

用 CASTEP 程序对高岭石、伊利石、叶蜡石及其(001)面 slab 模型进行了几何优化，得到了各体系中

Si—O 键和 Al—O 键的键布居数。

根据表 2 计算结果, 各研究体系表面 Si—O 键的强度均略小于体相内部的 Si—O 键, 表面 Si—O 键的结合力较体相内部稍小。高岭石、伊利石和叶蜡石中, 伊利石的 Si—O 键的键布居数平均值最大, 其 Si—O 键结合力最强, 而叶蜡石 Si—O 键的键布居数平均值最小, 其 Si—O 键结合力相对最弱, 即说明叶蜡石中的 Si 更容易脱除。计算结果与实验结果是一致的, 从微观键力角度说明了高岭石、伊利石和叶蜡石在铝酸钠溶液中反应活性的差异。

4.3 碱性条件下高岭石、伊利石和叶蜡石(001)面 slab 反应性质的理论计算

为了进一步分析碱性条件对高岭石、伊利石和叶蜡石(001)面微观性质的影响规律, 在各研究体系(001)

面 slab 理论计算基础上, 建立 OH⁻与各体系(001)表面作用模型(见图 14)。

采用超软赝势(USP)处理电子-离子相互作用, 能量计算收敛精度为总能 2.0×10^{-5} eV/原子, 平面波截止能量 E_{cut} 取为 300.00 eV。

图 15 所示为高岭石、伊利石、叶蜡石(001)面 slab 与 OH⁻作用模型的态密度(PDOS)计算结果。表 3 所列为高岭石、伊利石、叶蜡石(001)面 slab 与 OH⁻作用模型的最高占据带和最低非占据带在第一布里渊区各 k-point 点的能量及计算的能隙值。

计算结果说明, OH⁻的存在对高岭石、伊利石、叶蜡石完全解理面的微观电子结构均影响显著, 其中 OH⁻对高岭石表面性质产生的影响最大。

比较存在 OH⁻与不存在 OH⁻时, 各研究体系的最 高占据带和最低非占据带在第一布里渊区各 k-point

表 2 高岭石、伊利石和叶蜡石及其(001)面 slab 的键布居数(平均值)

Table 2 Bond population of kaolinite, illite, pyrophyllite and their (001) planes

Si—O band						Al—O band					
Kaolinite	Kaolinite (001)	Illite	Illite (001)	Pyrophyllite	Pyrophyllite (001)	Kaolinite	Kaolinite (001)	Illite	Illite (001)	Pyrophyllite	Pyrophyllite (001)
0.558 1	0.547 5	0.602 5	0.591 3	0.526 5	0.523 3	0.290 8	0.293 8	0.303 3	0.295 4	0.292 1	0.295 0

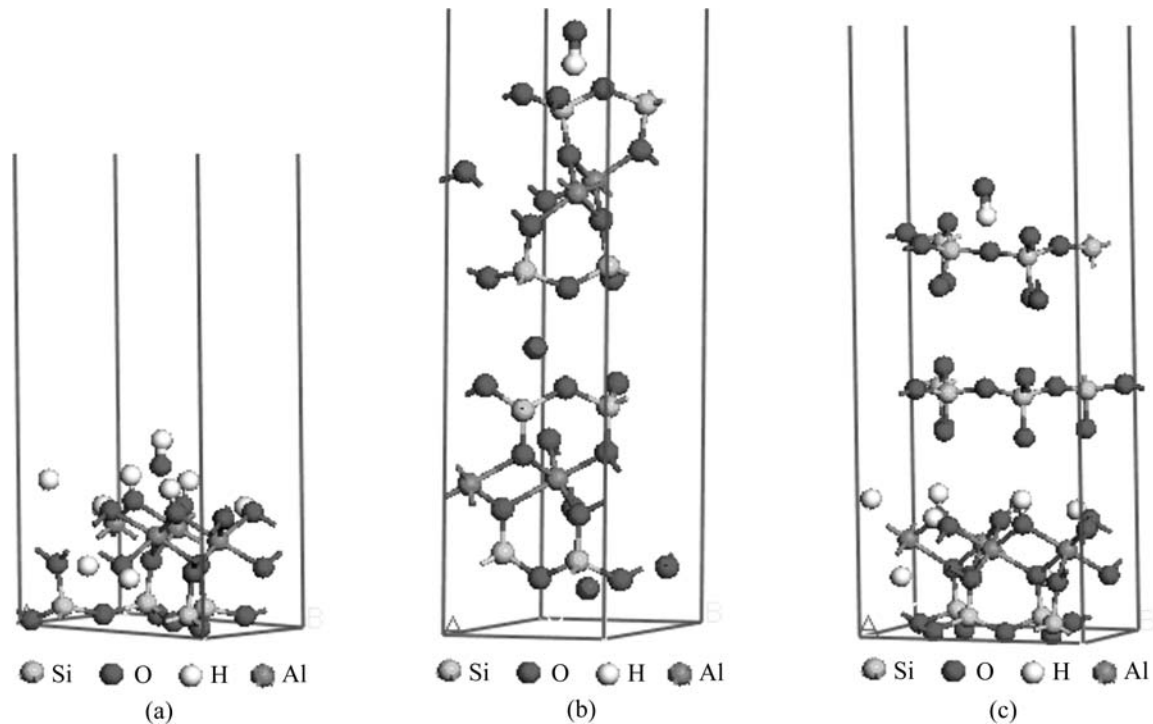


图 14 高岭石(a)、伊利石(b)、叶蜡石(c)(001)面 slab 与 OH⁻作用的计算结构模型

Fig.14 Calculated structure models of (001) slab of kaolinite(a), illite(b) and pyrophyllite(c) reacting with hydroxy

点的能量及能隙值,也可得出与上面相同的分析结果。 岭石 Si—O 键产生的影响最大。

表 4 的计算结果说明, OH⁻的存在对高岭石、伊利石、叶蜡石 Si—O 键的结合力影响明显, OH⁻对高岭石 Si—O 键的结合力影响最大。

上述计算结果均反映和解释了 OH⁻对高岭石的反应影响较大的实验事实;也说明了与伊利石、叶蜡石

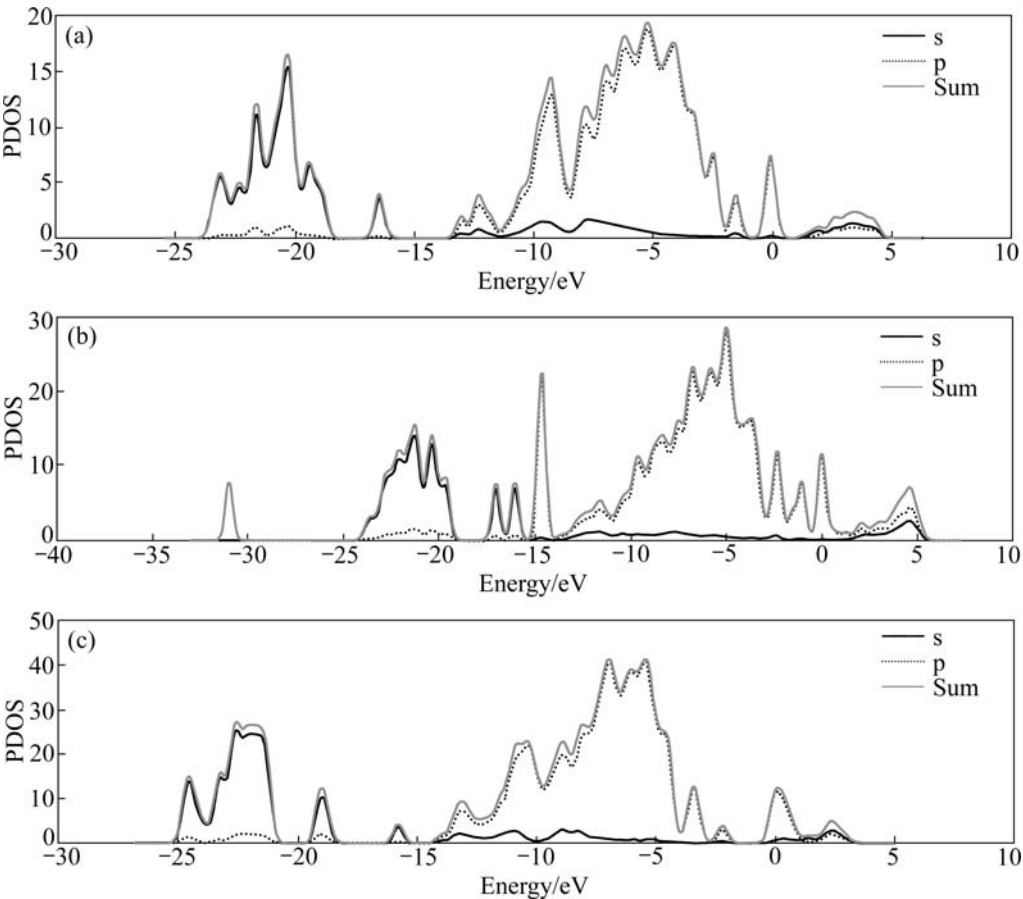


图 15 高岭石(a)、伊利石(b)、叶蜡石(c)(001)面 slab 与 OH⁻作用模型的态密度图(PDOS)

Fig.15 Density of stages of (001) slab of kaolinite (a), illite (b) and pyrophyllite (c) reacting with hydroxyl

表 3 高岭石、伊利石、叶蜡石(001)slab 与 OH⁻作用模型的最高占据带和最低非占据带在第一布里渊区各 k-point 点的能量及能隙值 (Ha)

Table 3 HOMO and LUMO of (001) slab of kaolinite, illite and pyrophyllite reacting with hydroxyl (Ha)

Kaolinite (k-points is 6)			Illite (k-points is 10)			Pyrophyllite (k-points is 6)		
Energy band		Energy gap, ΔE	Energy band		Energy gap, ΔE	Energy band		Energy gap, ΔE
Number 72	Number 73		Number 104	Number 105		Number 148	Number 149	
0.817 8	0.975 4	0.162 1	2.446 0	2.529 9	0.083 9	1.359 3	1.612 1	0.252 8

表 4 高岭石、伊利石、叶蜡石(001)面 slab 与 OH⁻作用模型(平均值)

Table 4 Model of kaolinite, illite, pyrophyllite and their slabs of (001) plane reacting with hydroxy

Kaolinite			Illite		Pyrophyllite	
Population	Band length/ Å		Population	Band length/Å	Population	Band length/Å
0.510 8	1.586 9		0.572 5	1.611 7	0.514 1	1.600 6

比较,虽然高岭石的能量稳定性较高,但 OH^- 存在对其表面性质,如电子结构和 $\text{Si}-\text{O}$ 键的键布居数影响相对却是最大的,解释了高岭石在相对较低温度下较易在碱性溶液中脱硅的实验结果。

5 结论

1) 过对高岭石、伊利石、叶蜡石等几种单体硅矿物系统分析,并模拟工业生产条件研究了这几种矿物在铝酸钠溶液中的溶出行为,结果表明,高岭石、伊利石、叶蜡石等单体硅矿物在铝酸钠溶液中的溶出速率受温度等反应条件的影响。在相同的苛性碱浓度下,高岭石在氢氧化钠溶液中的反应速率要远大于在铝酸钠溶液中的反应速率。

2) 采用量子化学理论计算,用CASTEP程序模块,在GGA-PW91基组水平,对高岭石、伊利石、叶蜡石及其常见完全解理面(001) slab模型进行几何优化,揭示了高岭石、伊利石、叶蜡石在铝酸钠溶液中反应活性差异的微观本质。

高岭石、伊利石和叶蜡石的微观电子结构及前线能带特征差异显著,叶蜡石的能隙平均值最小,即叶蜡石的反应活性最大。从前线轨道的角度分析,高岭石、伊利石和叶蜡石的反应活性存在较明显的不同,其中叶蜡石的反应活性最大。

键布居数的计算结果表明,伊利石的 $\text{Si}-\text{O}$ 键结合力最强, $\text{Al}-\text{O}$ 键结合力相对最弱,相对最难反应脱Si;叶蜡石 $\text{Si}-\text{O}$ 键结合力相对最弱,相对较容易反应脱除Si。

OH^- 的存在对高岭石、伊利石、叶蜡石完全解理面的微观电子结构、 $\text{Si}-\text{O}$ 键的结合力等均影响显著,其中 OH^- 对高岭石表面性质及 $\text{Si}-\text{O}$ 键结合力的降低产生的影响最大,因此高岭石在相对较低温度下较易在碱性溶液中反应脱硅。

REFERENCES

- [1] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 85-87.
- [2] 肖亚庆. 中国铝工业技术发展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 37-38.
- [3] 黄国智, 方启学, 崔吉让, 等. 铝土矿选矿方法及其研究的进展[J]. 轻金属, 1999(5): 16.
- [4] 赵世民, 王淀佐, 胡岳华, 等. 铝土矿预脱硅研究现状[J]. 矿业研究与开发, 2004(10): 37-44.
- [5] 毕诗文, 于海燕, 杨毅宏, 等. 拜耳法生产氧化铝[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 69-74.
- [6] 毕诗文, 于海燕. 氧化铝生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 65-69.
- [7] 殷振国, 赵清杰, 陈启元, 等. 伊利石在铝酸钠溶液中的反应脱硅过程研究[J]. 轻金属, 2005(12): 40-44.
- [8] 尹中林, 毕诗文, 顾松青. 铝土矿中含钛矿物在矿浆预热过程中反应动力学研究[J]. 矿冶工程, 2005(4): 23-27.
- [9] 殷振国. 几种单体矿物在铝酸钠溶液中的反应行为研究[D]. 长沙: 中南大学, 2005: 25-29.
- [10] ROACH G I D, WHITE A J. Dissolution kinetics of kaolin in caustic liquors [J]. Light Metals, 1988: 41-47.
- [11] 刘桂华, 何伯泉. 高岭石与氢氧化钠溶液反应动力学研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 1998(4): 30-32.
- [12] 许启梨. 不同地区铝土矿及溶液中杂质对拜耳溶出时硅钛行为的影响[C]//刘全朴. 首届轻金属冶金学术会议论文集. 郑

XIAO YA-qing. Technology development of China's aluminum industry [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 37-38.

HUANG Guo-zhi, FANG Qi-xue, CUI Ji-rang, et al. Beneficiation ways and research progress of bauxite ore [J]. Light Metals in Chinese, 1999(5): 16.

ZHAO Shi-min, WANG Dian-zuo, HU Yue-hua, et al. Current study status of the pre-desilicification for bauxite [J]. Mining R&D, 2004(10): 37-44.

BI Shi-wen, YU Hai-yan, YANG Yi-hong, et al. Alumina production by Bayer process [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 69-74.

BI Shi-wen, YU Hai-yan. Technology of alumina production [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 65-69.

YIN Zhen-guo, ZHAO Qing-jie, CHEN Qi-yuan, et al. Study of the desilication process of illite reacted with sodium aluminate solution [J]. Light Metals, 2005(12): 40-44.

YIN Zhong-lin, BI Shi-wen, GU Song-qing. Study of reaction kinetics of Ti-containing minerals in preheating process of bauxite slurry [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005(4): 23-27.

YIN Zhen-guo. Reaction behavior of several monomer minerals in sodium aluminate solution [D]. Changsha: Central South University, 2005: 25-29.

LIU Gui-hua, HE Bo-quan. Study of reaction kinetics of kaolinite and sodium hydroxide [J]. Metallurgy of Nonferrous Metals, 1998(4): 30-32.

XU Qi-li. The influence of impurities in bauxite and solution on the desilication behavior of bauxite [C]//Liu Qianpu. Proceedings of the First National Conference on Light Metal Metallurgy. Zhengzhou: China Light Metal Metallurgy Academic Conference, 2005: 1-5.

- 州: 轻金属冶金学术委员会, 1986: 126–137.
- XU Qi-li. Effect of bauxite ores in different areas and impurity in solution on the behaviors of silicon and ferrous in bayer digestion process [C]// LIU Quan-pu. Symposium of 1st Academic Conference for Metallurgy of Light Metals. Zhengzhou: Academic Committee in Metallurgy of Light Metals, 1986: 126–137.
- [13] 顾松青. 伊利石在铝土矿浆预热过程中反应机理的研究[C]// 尹中林. 第二届轻金属冶金学术会议论文集. 西宁: 中国有色金属学会轻金属冶金学术委员会, 1990: 128–135.
- GU Song-qing. Reaction mechanism of illite in preheating bauxite slurry [C]// YIN Zhong-lin. Symposium of the 2nd Academic Conference of Metallurgy of Light Metals. Xining: Academic Committee of Metallurgy for Light Metals of Society of Chinese Nonferrous Metals, 1990: 128–135.
- [14] 顾松青. 一水硬铝石铝土矿溶出动力学研究[J]. 金属学报, 1987, 6: 269–274.
- GU Song-qing. Study of digestion kinetics of bauxite ore [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1987, 6: 269–274.
- [15] 胡岳华, 王毓华. 铝硅矿物浮选化学与铝土矿脱硅[M]. 北京: 科学技术出版社, 2004: 21.
- HU Yue-hua, WANG Min-hua. Floatation chemistry of aluminium silicate mineral and desilication of bauxite [M]. Beijing: Science and Technology Press, 2004: 21.
- [16] MILMAN V, WINKLER B, WHITE J A, et al. Electronic structure, properties and phase stability of inorganic crystals A pseudopotential plane-wave study [J]. Int J Quant Chem, 2000, 77(6): 895–910.

(编辑 袁赛前)