

高铝粉煤灰综合利用中氯化铝淘洗纯化影响因素的研究

张梓越¹, 陈学青^{1,2}, 梁高峰¹, 赵浩¹, 张继军^{1,2*}

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130;

2. 河北省蒸发结晶及干燥工程技术研究中心, 河北 石家庄 050031)

摘要: 针对高铝粉煤灰综合利用中淘洗纯化氯化铝的影响因素进行研究, 模拟淘洗工艺, 分析 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 P^{5+} 在分离纯化过程中与六水氯化铝饱和溶液形成溶解平衡。结果表明, 较优操作工艺条件为: 固液比为 1:1.1、洗涤次数 2 次、洗液温度为 70℃, 此时, 六水氯化铝中杂质去除率可达到 91.51% 左右, 对应含量达到 0.05% 以下, 该实验结果为高铝粉煤灰的综合利用提供了数据基础。

关键词: 粉煤灰; 六水氯化铝; 除杂; 纯化

中图分类号: TQ09

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)03-0103-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.023

Study on influencing factors for purifying aluminum chloride in comprehensive utilization of high alumina fly ash

ZHANG Zi-yue¹, CHEN Xue-qing^{1,2}, LIANG Gao-feng¹, ZHAO Hao¹, ZHANG Ji-jun^{1,2*}

(1. School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 2. Evaporation Crystallization and Drying Engineering Technology Research Center in Hebei Province, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: The factors that influence the purification of aluminum chloride in the comprehensive utilization of high alumina fly ash are studied. The purification process is simulated and the dissolution equilibrium between Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , P^{5+} and the saturated solution of aluminum chloride hexahydrate during the purification process is analyzed. The optimized operation conditions are found as follows: the ratio of solid to solution is 1:1.1, washing proves is performed by 2 times and washing temperature is at 70℃. Under these conditions, the removal rate of impurities from aluminum chloride hexahydrate can reach around 91.51%, and the corresponding contents left in aluminum chloride hexahydrate can be below 0.05%. The experimental results provide a data basis for the comprehensive utilization of high alumina fly ash.

Key words: fly ash; aluminum chloride hexahydrate; impurity removal; purification

截止 2018 年, 粉煤灰的年排放量已近 6 亿 t。大量的排放粉煤灰会造成水和土壤污染, 破坏生态平衡甚至危害人类生命健康^[1], 而粉煤灰的综合利用率保持在 70% 左右, 主要用在建筑、道路和水泥上, 经济价值不高^[2]。粉煤灰中的氧化铝质量分数在 15%~40% 之间, 最高可达 50%, 极具开发利用价值^[3-4]。目前国内外从粉煤灰中提取氧化铝的方法较多^[5-17], 其中酸溶法包括溶出、沉降分离、结晶、焙烧、酸回收等工艺。溶出的 Al^{3+} 以 AlCl_3 的形式存在, 而氧化铝由六水氯化铝焙烧得到, 六水氯化铝的纯度直接影响到产品氧化铝的品质。目前对于酸溶法中氯化铝的分离纯化, 主要是通过调整酸配量和操作温度等工艺参数提高纯化效果^[18], 而对于淘洗纯化影响因素相关研究较少。淘洗过程中使用二效蒸发液, 不但可以减少废水的排放, 还可以提高结晶氯化铝的纯度, 减少因其他工艺调整产生的成本, 因

此, 确定其影响因素及其变化规律对于淘洗工艺的设计和参数采集具有重要的意义。

笔者针对高铝粉煤灰综合利用中氯化铝的淘洗纯化进行研究。通过实验分析不同粒径的结晶氯化铝中杂质含量变化, 并对淘洗六水氯化铝的固液比、洗涤次数和洗液温度对纯化效果的影响进行研究, 采集六水氯化铝淘洗的相关试验数据, 分析该工艺下结晶氯化铝的除杂影响因素, 为高铝粉煤灰的综合利用提供数据基础。

1 实验部分

1.1 材料、试剂及仪器

材料: 六水氯化铝, 取自内蒙古某粉煤灰制备氧化铝中试厂, 黄白色; 洗液、六水氯化铝饱和液, 由中试厂的精制液制备, 浓缩至接近饱和, 其成分质量分数如表 1、表 2 所示。

收稿日期: 2019-04-30; 修回日期: 2020-01-08

基金项目: 国家重点研发计划子课题: 高盐废水杂质深度处理与蒸发技术(2016YFB0600504)

作者简介: 张梓越(1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为工业污水处理, zifenglingzhiyue1@163.com; 张继军(1967-), 男, 博士, 教授, 研究方向为化学工程领域的科研与教学工作, 通讯联系人, zhangji2888@163.com。

表 1 洗液的成分组成(以氧化物计)

成分	AlCl ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
质量分数/%	28.21	0.00036	0.00057	0.066
成分	P ₂ O ₅	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
质量分数/%	0.011	1.82	0.12	0.11

表 2 六水氯化铝的组成成分分析(以氧化物计)

成分	AlCl ₃ ·6H ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅
质量分数/%	95.072	0.002	0.003	0.071	0.038
成分	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	水分	
质量分数/%	0.009	0.260	0.905	3.640	

试剂:乙二胺四乙酸二钠、六次甲基四胺,天津市博迪化工有限公司生产;二甲酚橙,天津市欧博凯化工产品销售有限公司生产;氟化钾,天津津科生物科技有限责任公司生产;醋酸锌,天津市江天化工技术有限公司生产;乙酸,盐酸(质量分数为 31%),均为分析纯,利安隆博华(天津)医药化学有限公司生产;氨水($\rho=0.9$),盘锦研峰科技有限公司生产;去离子水。

仪器:标准筛(GB/T 6003.1—2012);数显黏度计,NDJ-5S 型($\pm 5\%$ 牛顿液体),上海力辰生产;电感耦合等离子光谱仪(ICP),OPTIMA 8000DV 型(重复性 $RSD < 0.6\%$),美国 Perkin Elmer 生产;数显恒温磁力搅拌器,HJ-3 型(精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$),常州新航生产;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9023A-T 型(分辨率 0.1°C),上海丙林生产。

1.2 实验方法

热重分析实验结果表明,100℃ 时出现热失重^[19],因此为保证六水氯化铝结晶水的保留,在 90℃ 下用电热恒温鼓风干燥箱干燥 50 min,可得到干燥的六水氯化铝,将六水氯化铝干燥至恒重,冷却后密封保存于干燥器中,用 ICP 发射光谱分析法测量其杂质质量分数,氯化铝质量分数的测量采用返滴定法。

称取 150 g 结晶氯化铝原料,置于 500 mL 烧杯中,加入等量的洗液,调整磁力搅拌转速 700 r/min 搅拌 2 min,抽滤 2 min,在 90℃ 电热恒温鼓风干燥箱中干燥 50 min,对得到的固体进行称量,并检验其中杂质的含量,与洗涤前的值进行对比。杂质的去除率(R)计算式为:

$$R = (M_0 W_0 - M_1 W_1) / (M_0 W_0)$$

式中: M_0 、 M_1 分别为未除杂、除杂后六水氯化铝晶体的质量, g; W_0 、 W_1 分别为未除杂、除杂后六水氯化铝晶体中杂质的质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 六水氯化铝提纯杂质去除率和粒径的关系

实验条件与 1.2 相同,用等体积洗液过滤,将原料六水氯化铝经标准筛筛分出不同粒径大小的六水氯化铝,根据不同粒径分别进行杂质含量的测定。对六水氯化铝的杂质的去除影响如图 1 所示。

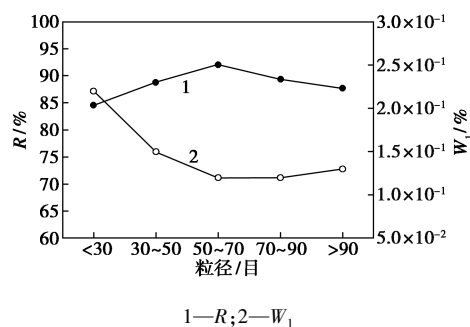


图 1 颗粒粒度对杂质去除规律的影响

由图 1 可以看出,随着粒径的减小,除杂后的六水氯化铝中杂质呈下降趋势,杂质的去除率在 50~70 目时达到极值;而 W_1 随着粒径的减小降幅较缓,甚至有轻微上升趋势,去除率在 92.13% 左右,杂质质量分数 $< 0.15\%$ 。由于离子的热运动使得离子之间互相碰撞,杂质离子也会随机的与晶核发生碰撞,在粒径过大的晶体中杂质离子很可能会夹藏在晶粒间,影响产品纯度^[20]。

2.2 杂质去除规律的单因素实验

2.2.1 固液比对杂质去除规律的影响

称取 150 g 结晶氯化铝原料,置于 500 mL 烧杯中,按照不同固液比分别加入洗液,调整磁力搅拌转速于 700 r/min 搅拌 2 min,抽滤 2 min,在 90℃ 电热恒温鼓风干燥箱中干燥 50 min,对得到的固体进行称量,并检验其中杂质的含量,与洗涤前的值进行对比,得到固液比对去除规律的影响,结果如图 2 所示。

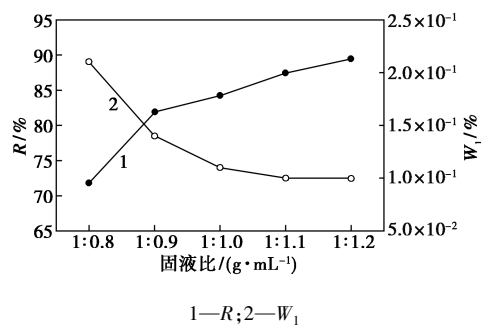


图 2 固液比对杂质去除规律的影响

由图 2 中可以看出,随着固液比的增加,杂质残留会相应减小,固液比大于 1:0.9 时,去除率明显上

升,随着固液比的上升,去除率不断升高,1:1.2时去除率达到了89.47%。除杂后,杂质的质量分数在固液比为1:1.1之后降幅缓慢。

2.2.2 洗涤次数对杂质去除规律的影响

称取150 g 结晶氯化铝原料,置于500 mL 烧杯中,固液比为1:1,调整磁力搅拌转速于700 r/min 搅拌2 min,抽滤2 min,在90℃ 电热恒温鼓风干燥箱中干燥50 min,对得到的固体进行称量,并检验其中杂质的含量,与洗涤前的值进行对比。按照上述过程将样品洗涤第3遍。洗涤次数对杂质去除规律的影响如图3所示。

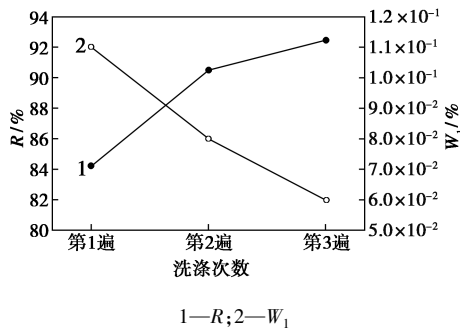


图3 洗涤次数对杂质去除规律的影响

由图3可以看出,随着洗涤次数的增加,杂质的去除率R升高,从第2次后上升缓慢,而W₁随着洗涤次数的增加而减小。

2.2.3 洗液温度对杂质去除规律的影响

称取150 g 结晶氯化铝原料,置于500 mL 烧杯中,固液比为1:1,控制洗液在不同温度下混合混匀,调整磁力搅拌转速于700 r/min 搅拌2 min,抽滤2 min,在90℃ 电热恒温鼓风干燥箱中干燥50 min,对得到的固体进行称量,并检验其中杂质的含量,与洗涤前的值进行对比。测量洗液黏度随温度的变化情况如图4所示。由图4可以看出,溶液的黏度随温度的升高而下降,40℃ 时出现拐点,溶液的黏度较低。因此考察了不同洗液温度对杂质去除规律的影响,结果如图5所示。

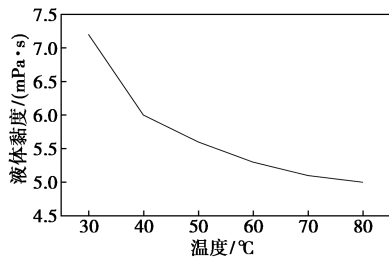


图4 洗液黏度随温度的变化

由图5可以看出,在温度在大于60℃ 时,杂质的去除率升高较为缓慢,在70℃ 时,去除率可达到

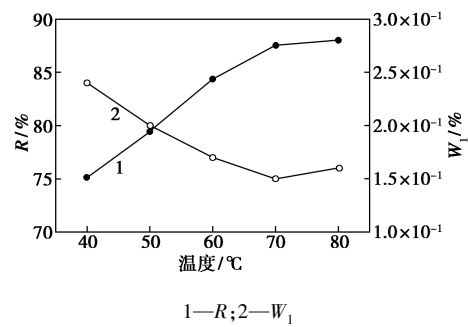


图5 洗液温度对杂质去除规律的影响

87.53%,此时W₁为0.15%。

2.3 正交实验

以固液比、洗涤次数和洗液温度为影响因素,以六水氯化铝的去除率为指标,对溶液法除杂性能进行正交实验,因素水平如表3所示,正交实验结果如表4所示,方差分析结果如表5所示。

表3 因素水平表

水平	固液比(A)/(g·mL ⁻¹)	洗涤次数(B)	洗液温度(C)/°C
1	1:0.9	1	50
2	1:1	2	60
3	1:1.1	3	70

表4 L₉(3⁴) 除杂正交实验结果

实验号	A	B	C	去除率/%
1	1	1	1	84.21
2	1	2	2	88.39
3	1	3	3	91.12
4	2	1	2	84.36
5	2	2	3	89.89
6	2	3	1	86.57
7	3	1	3	86.01
8	3	2	1	91.17
9	3	3	2	90.63
K ₁	263.72	254.58	261.95	
K ₂	260.82	269.45	263.38	
K ₃	267.81	268.32	267.02	
R	6.99	14.87	5.07	

表5 方差分析表

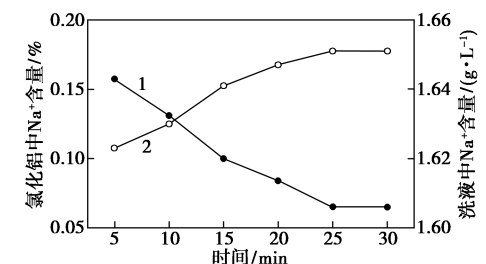
水平	SS	df	MS	F	F _{0.05(2,2)}
A	8.22	2.00	4.11	1.48	19
B	45.69	2.00	22.84	8.21	
C	4.56	2.00	2.28	0.82	
误差	5.57	2.00	2.78		

由表4和表5可以看出,通过F检验法计算,3个因素对氯化铝的纯化影响能力相当。由于各因素对六水氯化铝除杂影响相当,不必再进行各因素水

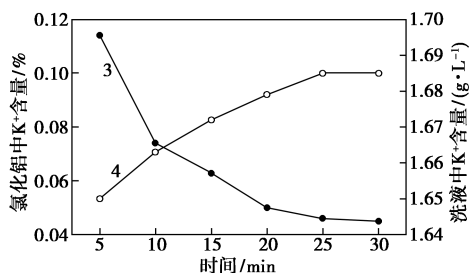
平间的多重比较。此时,可从表 5 中选择平均数大的水平 A_3 、 B_2 、 C_3 组合成最优水平组合,即 $A_3B_2C_3$, 即固液比为 1:1.1, 洗涤次数 2 次, 洗液温度为 70℃。对 $A_3B_2C_3$ 组合进行 3 次验证试验,得到六水氯化铝的去除率为 91.52%、91.31%、91.69%, 平均值为 91.51%,符合 F 检验法结果。

2.4 六水氯化铝和洗液中的不同杂质含量分布变化

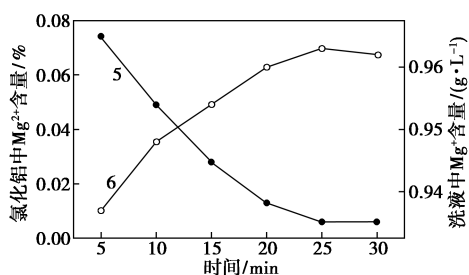
在 70℃、固液比 1:1.1 条件下,测定六水氯化铝和洗液混合过程中主要杂质随着时间的变化情况,结果如图 6 所示。



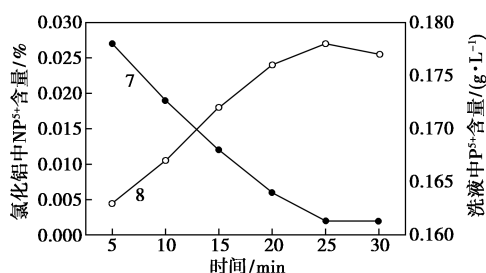
1—氯化铝中钠离子含量;2—洗液中钠离子含量
(a)六水氯化铝和洗液中钠离子的杂质含量分布



3—氯化铝中钾离子含量;4—洗液中钾离子含量
(b)六水氯化铝和洗液中钾离子的杂质含量分布



5—氯化铝中镁离子含量;6—洗液中镁离子含量
(c)六水氯化铝和洗液中镁离子的杂质含量分布



7—氯化铝中磷离子含量;8—洗液中磷离子含量
(d)六水氯化铝和洗液中磷离子的杂质含量分布

图 6 六水氯化铝和洗液中的杂质含量分布

由图 6 可以看出,当反应时间到达 25 min 时,氯化铝与洗液中的各离子含量达到平衡。由于离子具有扩散作用,随着时间的增加各离子在氯化铝与洗液之间形成动态平衡^[21]。

3 结论

在高铝粉煤灰的综合利用中,对于过程中的六水氯化铝选用 50~70 目的六水氯化铝进行除杂处理,淘洗 25 min 左右时杂质离子达到溶解平衡;为淘洗停留时间提供了参考数据。结果表明,较优操作工艺条件为:固液比为 1:1.1、洗涤次数 2 次、洗液温度为 70℃,此时,六水氯化铝中杂质去除率可达到 91.51%左右,对应含量达到了 0.05%以下,该实验结果为高铝粉煤灰的综合利用提供了数据基础。

参考文献

- [1] 郑峰伟,孙成,陈富金,等.粉煤灰中氧化铝提取的研究进展[J].现代化工,2018,38(3):37-41.
- [2] 蒲维,梁杰,雷泽明,等.粉煤灰提取氧化铝现状及工艺研究进展[J].无机盐工业,2016,48(2):9-12.
- [3] 王丹妮.粉煤灰提取氧化铝技术发展综述[J].中国煤炭,2014,(S1):58-60.
- [4] Ma B, Li Y, Gui S, et al. Preparation and sintering properties of zirconia-mullite-corundum composites using fly ash and zircon[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(12):2331-2335.
- [5] 张金山,彭艳荣,李志军.粉煤灰提取氧化铝工艺方法研究[J].粉煤灰综合利用,2012,(1):52-54.
- [6] 刘素萍.浅谈电厂粉煤灰的再利用[J].内蒙古石油化工,2012,(23):93-94.
- [7] 李来时.粉煤灰中提取氧化铝研究新进展[J].轻金属,2011,(11):12-16.
- [8] 张风平,徐本军,黄彩娟,等.粉煤灰焙烧预处理对微波碱熔法溶出硅、铝的影响[J].湿法冶金,2014,33(5):378-380.
- [9] 佚名.石灰石烧结新工艺打通全流程粉煤灰制氧化铝示范工程投产[J].江苏氯碱,2015,(1):18-19.
- [10] 王佳东,翟玉春,申晓毅.碱石灰烧结法从脱硅粉煤灰中提取氧化铝[J].轻金属,2009,(6):14-16.
- [11] Dowell W J, Seeley F G. Salt-soda sinter process for recovering aluminum from fly ash; US, 4254088[P]. 1981-03-03.
- [12] Decarlo V A, Seeley F G, Canon R M, et al. Evaluation of potential processes for the recovery of resource[R]. Nashville, T.N.: Oak Ridge National Laboratory, 1978.
- [13] 陈朝轶,吕莹璐,李军旗,等.用硫酸从粉煤灰中直接浸出氧化铝[J].湿法冶金,2013,32(5):309-311.
- [14] 孙秀君.活化-酸浸法提取粉煤灰中的氧化铝[J].轻金属,2014,(11):15-18.

(下转第 111 页)

分子筛的酸量和强酸的酸强度降低,从而影响了脱烷基反应,导致 BTX 在产物中的占比降低。

(2) 酸处理使 ZSM-5 分子筛的比表面积和孔体积增加,显著降低芳烃等大分子从孔道内向外扩散的阻力,提高芳烃的选择性,导致芳烃收率升高。

(3) 与未处理的 ZSM-5 分子筛相比,酸处理的 ZSM-5 分子筛的总芳烃收率和 BTX 收率均有明显提高。其中 E-ZSM-5 的总芳烃收率从 24.64% 升高到 49.23%, T-ZSM-5 的 BTX 的收率从 19.6% 升高至 38.76%, 催化性能得到明显改善。

参考文献

- [1] Shen Xinquan, Kang Jincan, Niu Wei, *et al.* Impact of hierarchical pore structure on catalytic performances of MFI zeolites modified by ZnO for the conversion of methanol to aromatics[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(16): 3598-3612.
 - [2] Yang Lingzhi, Liu Zhiyuan, Liu Zhi, *et al.* Product distribution and catalytic performance of nano-sized H-ZSM-5 zeolites in the methanol-to-aromatics (MTA) reaction[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2017, 35(10): 955-962.
 - [3] Liu Bei, Lu Siwu, Liu Enzhou, *et al.* Methanol aromatization over CrZn-modified HZSM-5 catalysts[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35(4): 867-874.
 - [4] Jia Yanming, Wang Junwen, Zhang Kan, *et al.* Catalytic conversion of methanol to aromatics over nanosized HZSM-5 zeolite modified by $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(8): 1776-1791.
 - [5] 于跃, 张玲, 徐玉林, 等. Zn 改性 SAPO-34/ZSM-5 复合分子筛及其催化甲醇芳构化性能研究[J]. *应用化工*, 2015, 44(4): 44-47.
 - [6] 何英萍, 刘民, 代成义, 等. 四丙基氢氧化铵改性纳米 HZSM-5 分子筛及其在甲醇制汽油中的催化性能[J]. *催化学报*, 2013, 34(6): 1148-1158.
 - [7] Ni Youming, Peng Weiye, Sun Aiming, *et al.* High selective and stable performance of catalytic aromatization of alcohols and ethers over La/Zn/HZSM-5 catalysts[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16(4): 503-505.
 - [8] Bjørgen Morten, Joensen Finn, Holmb Martin Spangsborg, *et al.* Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 345(1): 43-50.
 - [9] Ni Youming, Sun Aiming, Wu Xiaoling, *et al.* The preparation of nano-sized H[Zn, Al]ZSM-5 zeolite and its application in the aromatization of methanol[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 143(2-3): 435-442.
 - [10] Kim Sungtak, Kim Yongtae, Hwang Ahron, *et al.* Coke-tolerant gadolinium-promoted HZSM-5 catalyst for methanol conversion into hydrocarbons[J]. *Chem Cat Chem*, 2017, 9(9): 1569-1573.
 - [11] Huang Jun, Jiang Yijiao, Marthala V R Reddy, *et al.* Effect of pore size and acidity on the coke formation during ethylbenzene conversion[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 263: 277-283.
 - [12] Inagaki Satoshi, Shinoda Shoma, Kaneko Yoshihir, *et al.* Facile fabrication of ZSM-5 zeolite catalyst with high durability to coke formation during catalytic cracking of paraffins[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 3(1): 74-78.
 - [13] Wu Guangjun, Hei Fei, Guan Naijia, *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane with nitrous oxide over Fe-MFI prepared by ion-exchange: Effect of acid post-treatments [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(5): 1333-1342.
 - [14] Meng Fanjun, Wang Yaquan, Wang Shuhai, *et al.* Methanol to gasoline over zeolite ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with HF[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(63): 58586-58593.
 - [15] Kumar S, Sinha A K, Hegde S G, *et al.* Influence of mild dealumination on physicochemical acidic and catalytic properties of H-ZSM-5 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 154(1-2): 115-120.
 - [16] Zhou Jian, Teng Jiawei, Ren Liping, *et al.* Full-crystalline hierarchical monolithic ZSM-5 zeolites as superiorly active and long-lived practical catalysts in methanol-to-hydrocarbons reaction [J]. *Catalysis*, 2016, 340: 166-176.
 - [17] 郭文珪, 辛勤, 张慧, 等. ZSM-5 型沸石的红外光谱结构分析[J]. *催化学报*, 1981, 2(1): 36-41.
 - [18] 赵国良, 滕加伟, 谢在库, 等. 氟硅酸铵改性的 HZSM-5 催化剂的表征及其碳四烯烃裂解催化性能[J]. *催化学报*, 2005, 26(12): 1083-1087.
 - [19] Feng Rui, Yan Xinlong, Hu Xiaoyan, *et al.* Hierarchical ZSM-5 zeolite designed by combining desilication and dealumination with related study of n-heptane cracking performance[J]. *Journal of Porous Materials*, 2018, 25(6): 1743-1756.
 - [20] 吴红, 刘飞, 曹建新, 等. ZSM-5 预晶化时间对 SAPO-34/ZSM-5 复合分子筛物化性质及 MTO 反应的影响[J]. *人工晶体*, 2018, 48(10): 2044-2050.
 - [21] 张金贵, 蹇伟中, 汤效平, 等. 甲醇芳构化中催化剂酸性对脱烷基、烷基化和异构化反应的影响[J]. *物理化学报*, 2013, 29(6): 1281-1288. ■
-
- (上接第 106 页)
- [15] Wu Chengyou, Yu Hongfa, Zhang Huifang. Extraction of aluminum by pressure acid-leaching method from coal fly ash[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, (22): 2282-2288.
 - [16] 钞晓光. 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝残渣资源化利用研究[J]. *当代化工研究*, 2017, (4): 24-25.
 - [17] 钞晓光. 粉煤灰酸法提取氧化铝工艺研究现状[J]. *化工管理*, 2017, (15): 75-77.
 - [18] Pilatau Aliaksandr, Czajka Krzysztof M, Petraconi Filho Gilberto. Evaluation criteria for the assessment of the influence of additives ($AlCl_3$ and $ZnCl_2$) on pyrolysis of sunflower oil cake[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2017, (8): 2595-2607.
 - [19] 李广玉, 李军旗, 徐本军, 等. 从粉煤灰盐酸浸出液中结晶氯化铝[J]. *湿法冶金*, 2016, 35(2): 125-127.
 - [20] 马振国. 粉煤灰酸法提取氧化铝工艺中结晶氯化铝洗涤除杂的研究[J]. *内蒙古石油化工*, 2017, 43(8): 9-11.
 - [21] 李辽沙, 李洪花, 王梅, 等. 含铝废液制备超细硅酸铝中除杂机理探讨[J]. *硅酸盐通报*, 2007, (3): 436-440. ■