doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.09.013

低钙石灰烧结法处理粉煤灰高效提取氧化铝研究

杨再明[1],吕中阳[2],潘晓林[2],于海燕[2]

(1. 东北大学设计研究院(有限公司),沈阳 110013;
2. 东北大学 冶金学院,沈阳 110819)

摘要:为解决石灰烧结法配钙量高、渣量大和氧化铝回收率低等问题,提出了低钙石灰烧结法从脱硅粉煤灰提取氧化铝的新工艺,并研究了不同配钙比和碱铝比对熟料烧结行为、粉化性能和氧化铝浸出性能的影响。结果表明:低钙石灰烧结法处理粉煤灰烧结熟料主要物相组成为 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 和 γ-$2CaO \cdot SiO_2$,并含有少量 $CaO \cdot Al_2O_3$、$2Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5Al_2O_3$、$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 和 β-$2CaO \cdot SiO_2$;提高钙铝比有助于 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 向 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 和 γ-$2CaO \cdot SiO_2$ 的转化,从而提高氧化铝浸出性能和熟料粉化性能;提高碱铝比促进 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 向 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 和 $2Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5Al_2O_3$ 的转化,有利于提高氧化铝的浸出性能,但过高的碱铝比增加熟料中的 β-$2CaO \cdot SiO_2$ 含量,从而降低熟料粉化性能;在1 350 ℃烧结1 h的条件下,当钙铝比为1.20、碱铝比为0.15时,脱硅粉煤灰烧结熟料氧化铝浸出率达到90%左右。

关键词:粉煤灰;低钙烧结;铝酸钙;氧化铝;浸出;粉化

中图分类号:TQ133.1;X758 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2020)09-0064-05

Extraction of Alumina from Desiliconized Fly Ash by Low-calcium Lime Sinter Process

YANG Zai-ming[1], LÜ Zhong-yang[2], PAN Xiao-lin[2], YU Hai-yan[2]

(1. Northeastern University Engineering and Research Institute Co., Ltd., Shenyang 110013, China;
2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: To address large amount of calcium addition and residue and low alumina recovery of lime sinter process, a new process to extract alumina from desiliconized fly ash by low-calcium lime sinter process was proposed. Effects of different ratios of calcium oxide to alumina (C/A) and alkali to alumina (N/A) on sintering behavior, pulverization and alumina leaching performance of clinker were investigated. The results show that main phases of fly ash clinkers by low-calcium lime sinter process are $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ and γ-$2CaO \cdot SiO_2$, with some $CaO \cdot Al_2O_3$, $2Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5Al_2O_3$, $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ and β-$2CaO \cdot SiO_2$. Increasing C/A ratio is helpful for conversion of $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ to $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ and γ-$2CaO \cdot SiO_2$, which improves alumina leaching and pulverization performance of clinker. Increasing N/A ratio can promote conversion of $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ to $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ and $2Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5Al_2O_3$, which improves leaching performance of alumina, but over N/A ratio rises β-$2CaO \cdot SiO_2$ content in clinker and reduces pulverization performance of clinker. Alumina leaching efficiency of clinker sintered at 1 350 ℃ for

收稿日期:2020-04-01

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1901903);国家自然科学基金资助项目(51674075)

作者简介:杨再明(1974-),男,贵州石阡人,工程师;**通信作者**:潘晓林(1981-),男,山东平度人,博士,副教授,博士生导师

1 h is 90% with C/A=1.20 and N/A=0.15, and clinker possesses a good pulverization.

Key words: fly ash; low-calcium sintering; calcium aluminate; alumina; leaching; pulverization

粉煤灰是目前世界上排放量最大的工业固废，长期堆放对生态环境会造成严重污染[1-3]，同时粉煤灰中所含的大量铝资源得不到有效利用而造成资源的浪费。另外，我国铝土矿资源日渐匮乏，需要大量进口国外铝土矿。因此，从高铝粉煤灰中回收氧化铝资源，不仅能解决粉煤灰堆存带来的环境污染等问题，更能增强我国铝资源保障能力，促进我国氧化铝工业可持续发展。

目前，国内外从粉煤灰中回收氧化铝的方法主要可以分为三种：酸法[4-6]、碱法[7-10]以及酸碱联合法[11-12]。虽然以上三种方法均可从粉煤灰中提取氧化铝，但由于氧化铝提取率低、能量资源消耗高、废渣排放量大、对工业生产设备要求苛刻等问题很难实现全面工业化生产。近年来，于海燕等[13]提出了一种低钙石灰烧结法处理低品位铝资源的新技术：将低铝硅比铝资源，如低品位铝土矿、赤泥、粉煤灰等，与石灰(或石灰石)和少量钠盐添加剂进行干法混合配料，经预热后在 1 250～1 350 ℃进行干法烧结；烧结后的熟料进行常压浸出，浸出液经脱硅后进行碳酸化分解生产氢氧化铝，最后焙烧制成氧化铝；浸出渣用于生产水泥或高值硅酸钙粉体；碳酸化分解后的母液用于浸出下一批熟料。该法能够实现干法配料和干法烧结等节能技术，较传统碱石灰烧结法降低烧结能耗 30%以上；同时，通过添加少量钠盐，较传统石灰烧结法可大幅降低配钙量和渣量，同时获得 85%以上的氧化铝回收率；火法系统和湿法系统相对独立，互不影响；熟料能够自粉或半自粉，大幅降低磨矿成本；产生的尾渣含碱量非常低，可用来生产水泥或高值硅酸钙粉体材料，实现无废弃渣排出的环保要求。为了能有效利用粉煤灰资源，本文以某脱硅粉煤灰为原料，研究了不同钙比和碱比条件下烧结熟料的物相组成、粉化性能和氧化铝浸出性能，从而为低钙石灰烧结法处理粉煤灰工艺、降低石灰烧结法配钙量提供理论依据。

1　试验

以脱硅粉煤灰和分析纯试剂 $CaCO_3$、Na_2CO_3 为原料，采用低钙石灰烧结法按不同钙比(C/A，CaO 与 Al_2O_3 的摩尔比)和碱比(N/A，Na_2O 与 Al_2O_3 的摩尔比)制备铝酸钙熟料，配料方法见式(1)和(2)。将试验物料装进聚乙烯混料罐，采用氧化锆球(直径 10 mm)混合 3 h，并放置于箱式硅钼炉 1 350 ℃烧结 1 h，烧结结束后空冷至室温。

$$C/A = (n_{CaO} - n_{SiO_2} \times 2)/n_{Al_2O_3} \tag{1}$$

$$N/A = n_{Na_2O}/n_{Al_2O_3} \tag{2}$$

式中：n_{CaO}、n_{SiO_2}、n_{Na_2O} 和 $n_{Al_2O_3}$ 分别为生料中 CaO、SiO_2、Na_2O 和 Al_2O_3 的摩尔数。

铝酸钙熟料采用碳酸钠溶液进行标准浸出，浸出条件：碳碱浓度(以 Na_2O 计)80 g/L、液固比 10∶1、浸出温度 80 ℃、浸出时间 30 min，浸出结束后过滤，滤饼用 80 ℃热水洗涤至中性后烘干。采用 XRF 分析熟料和浸出渣中 Al_2O_3 和 SiO_2 含量，氧化铝标准浸出率按式(3)计算：

$$\eta_{AO} = \frac{(w_A/w_C)_{熟料} - (w_A/w_C)_{浸出渣}}{(w_A/w_C)_{熟料}} \tag{3}$$

式中：$(w_A/w_C)_{熟料}$、$(w_A/w_C)_{浸出渣}$ 分别为铝酸钙熟料和浸出渣中 Al_2O_3 和 CaO 的质量分数之比。

对烧结熟料和浸出渣分别进行 XRD(Philips X'Pert PW3040-60)检测分析。在烧结熟料中混入 10%的 MgO 作为内标，根据 XRD 谱线计算熟料中物相含量[14]。

2　结果与讨论

2.1　脱硅粉煤灰结构表征

试验所用脱硅粉煤灰的主要化学成分(%)：Al_2O_3 57.24、SiO_2 25.59、CaO 7.12、Na_2O 3.04、TiO_2 1.86。其中 A/S(Al_2O_3 和 SiO_2 的质量比)为 2.24。粉煤灰筛分后进行 XRD 测试，图 1 为不同粒度脱硅粉煤灰的 XRD 分析结果。当脱硅粉煤灰的粒度为 +100 μm 时，主要含有的物相为莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、石英(SiO_2)和刚玉(Al_2O_3)；当脱硅粉煤灰的粒度为 −100 μm 时，主要含有的物相为莫来石、钠硅渣和刚玉。同时从图 1 可见，当粉煤灰粒度为 −100 μm 时，莫来石和刚玉的衍射峰强度要比粒度 +100 μm 时大得多，说明脱硅粉煤灰中的莫来石矿物和刚玉矿物的粒度较细，普遍小于 100 μm。

2.2　钙比对熟料烧结和浸出的影响

在固定 N/A=0.10、1 350 ℃烧结 1 h 的条件下，研究 C/A 对脱硅粉煤灰熟料烧结和浸出性能的影响，不同 C/A 烧结熟料 XRD 分析结果如图 2 所示。由图 2 可知，铝酸钙熟料中主要含有 12CaO·

$7Al_2O_3$($C_{12}A_7$)和 γ-$2CaO \cdot SiO_2$(γ-C_2S),另外还包括少量的 $CaO \cdot Al_2O_3$(CA)、$2Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5Al_2O_3$($N_2C_3A_5$)、$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$($C_2AS$)和 β-$2CaO \cdot SiO_2$(β-C_2S)。随着 C/A 的逐渐提高,C_2AS 的特征峰强度逐渐减弱;$C_{12}A_7$ 和 γ-C_2S 的特征峰强度逐渐增强。

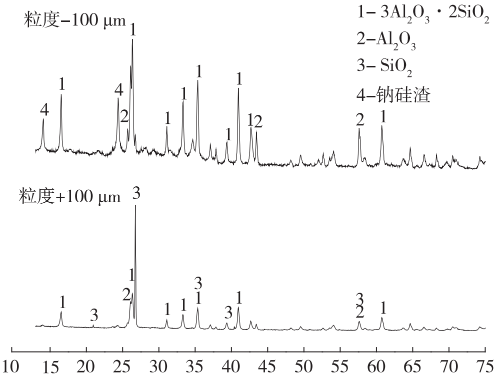

图 1　不同粒度脱硅粉煤灰 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of desiliconized fly ash with different particle sizes

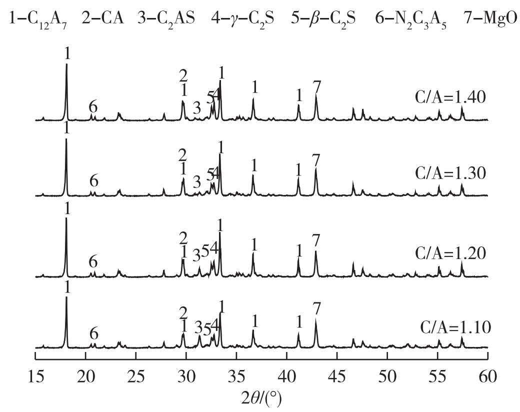

图 2　N/A=0.10 时不同 C/A 烧结熟料 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of clinkers sintered with different C/A ratios when N/A=0.10

根据 XRD 数据计算其中物相 $C_{12}A_7$ 和 C_2AS 的含量,结果见图 3。当 C/A 由 1.10 逐渐提高至 1.40 时,C_2AS 含量从 7.13%降至 1.06%,$C_{12}A_7$ 含量从 22.17%升高至 25.53%。由此可见,随着 C/A 的逐渐提高,可以减少难溶物质 C_2AS 的生成,相应的 $C_{12}A_7$、CA 和 γ-C_2S 的含量逐渐增加,同时逐渐增多的 CaO 也会与 CA 相结合生成 $C_{12}A_7$,从而进一步提高熟料中 $C_{12}A_7$ 的含量。由于 γ-C_2S 的含量随 C/A 的提高而增加,因此提高 C/A 有利于改善烧结熟料的粉化性能。

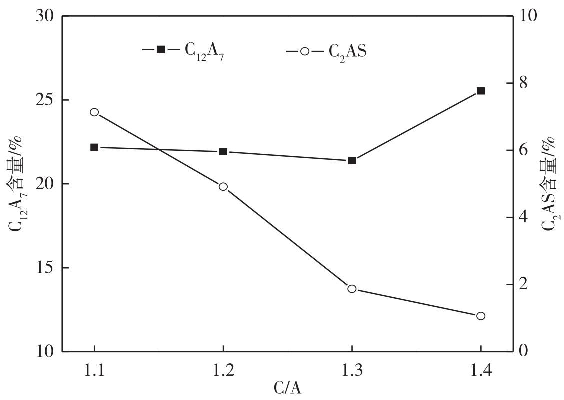

图 3　N/A 为 0.10 时不同 C/A 烧结熟料中 $C_{12}A_7$ 和 C_2AS 含量

Fig. 3　Contents of $C_{12}A_7$ and C_2AS in clinkers with different C/A ratios when N/A=0.10

C/A 影响铝酸钙熟料矿物组成、含量和氧化铝浸出性能。铝酸钙在碳碱溶液中的浸出反应见式(4)和(5)。

$$12CaO \cdot 7Al_2O_3 + 12Na_2CO_3 + 33H_2O = 12CaCO_3 + 14NaAl(OH)_4 + 10NaOH \tag{4}$$

$$CaO \cdot Al_2O_3 + Na_2CO_3 + 4H_2O = CaCO_3 + 2NaAl(OH)_4 \tag{5}$$

不同钙比的铝酸钙熟料浸出结果如表 1 所示。由表 1 分析可得,在 N/A=0.10、C/A 为 1.10~1.40 时,氧化铝的标准浸出率随 C/A 的升高而逐渐提高。结合 XRD 的数据分析,这是由于随着 C/A 的升高,熟料成分逐渐脱离 C_2AS 的初晶区域,使 C_2AS 的含量逐渐减少[8],从而导致 $C_{12}A_7$ 和 γ-C_2S 的含量增高。当 N/A=0.10、C/A=1.40 时,烧结熟料氧化铝浸出率达到 93.29%。

表 1　N/A 为 0.10 时不同 C/A 烧结熟料的浸出结果

Table 1　Leaching results of clinker with different C/A ratios when N/A=0.10　　/%

C/A	熟料成分			浸出渣成分		η_{AO}
	CaO	Al_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	Al_2O_3	
1.10	47.40	32.33	1.97	8.82	8.82	72.49
1.20	48.32	31.76	1.93	5.23	5.23	83.71
1.30	49.21	31.22	1.90	3.24	3.24	89.78
1.40	50.06	30.69	1.87	2.12	2.12	93.29

2.3　碱比对熟料烧结和浸出的影响

在固定 C/A=1.20、1 350 ℃烧结 1 h 的条件下,研究 N/A 对脱硅粉煤灰熟料烧结和浸出性能的影响,不同 N/A 烧结熟料 XRD 分析结果如图 4 所示。由图 4 可知,不同碱比条件下所得铝酸钙熟料的物相组成与不同钙比条件下的物相组成相同。当

N/A＝0.18 时，物相 $C_{12}A_7$ 的特征峰强度最强，随着 N/A 的逐渐升高，物相 β-2C_2S 的特征峰强度逐渐增强，而物相 C_2AS 的特征峰强度逐渐减弱。

根据图 5 物相含量计算结果得出，熟料中 $C_{12}A_7$ 和 C_2AS 的物相含量变化与物相特征峰强度变化相同，$C_{12}A_7$ 的含量先增多后减少，并在 N/A＝0.18 时含量最大为 30.18%；C_2AS 的含量则随 N/A 的升高从 4.91%减少至 1.08%。由此可见，随着 N/A 的逐渐提高，可使难溶物质 C_2AS 的生成量逐渐减少，相应的 $C_{12}A_7$、β-C_2S 以及 $N_2C_3A_5$ 的含量逐渐增加，同时过高的 N/A 可使生成的 $C_{12}A_7$ 与 Na_2O 发生反应生成 $N_2C_3A_5$，从而减少了 $C_{12}A_7$ 的含量，游离的 CaO 继续结合 SiO_2 生成 C_2S。由于 Na_2O 含量增加阻碍了 β-C_2S 向 γ-C_2S 的转化，从而使熟料自粉性能恶化，这与相关文献[15]研究结果一致。

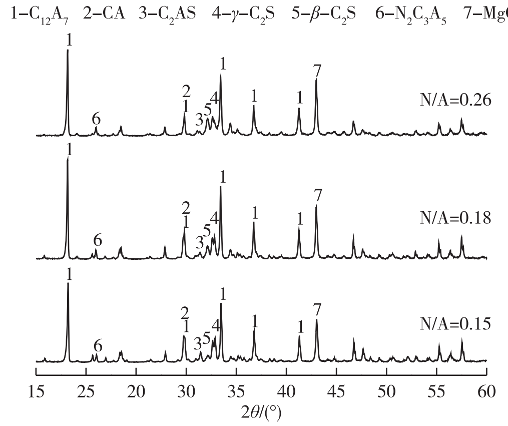

图 4　C/A＝1.20 时不同 N/A 烧结熟料 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of clinkers sintered with different N/A ratios when C/A＝1.20

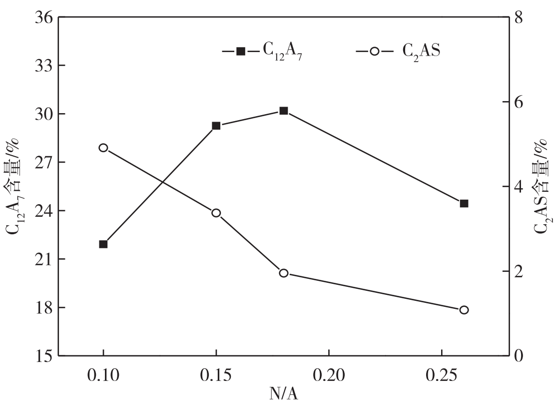

图 5　C/A 为 1.20 时不同 N/A 烧结熟料中 $C_{12}A_7$ 和 C_2AS 含量

Fig. 5　Contents of $C_{12}A_7$ and C_2AS in clinkers with different N/A ratios when C/A＝1.20

不同碱比时铝酸钙熟料浸出结果如表 2 所示。由表 2 分析可得，在 C/A＝1.20、N/A 为 0.10～0.26 时，氧化铝的标准浸出率随 N/A 的升高而逐渐提高。结合 XRD 的数据分析，这是由于随着 N/A 的升高，使 $N_2C_3A_5$ 含量逐渐增加。$N_2C_3A_5$ 在碳碱溶液中的浸出反应如式(6)所示。田勇攀等[16]研究表明，$N_2C_3A_5$ 的浸出性能优于 $C_{12}A_7$ 和 CA，因此 N/A 的升高有利于氧化铝浸出率的提高。根据张迪等[17]对铝酸钙熟料粉化性能对氧化铝浸出性能的影响的研究，熟料粉化性能越差氧化铝浸出率越低，因此 N/A 的升高导致熟料粉化性能恶化，进而降低了氧化铝浸出率增幅。

$$2Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5Al_2O_3 + 3Na_2CO_3 + 20H_2O = 3CaCO_3 + 10NaAl(OH)_4 \qquad (6)$$

表 2　C/A 为 1.20 时不同 N/A 烧结熟料浸出结果

Table 2　Leaching results of clinker rate with different N/A ratios when C/A＝1.20　　/%

N/A	熟料成分			浸出渣成分		η_{AO}
	CaO	Al_2O_3	Na_2O	CaO	Al_2O_3	
0.10	48.32	31.76	1.93	48.84	5.23	83.71
0.15	47.86	31.00	2.87	52.94	3.48	89.85
0.18	47.59	30.82	3.42	50.78	3.22	90.21
0.26	46.87	30.37	4.87	50.26	2.81	91.37

由表 2 可知，当 C/A＝1.20、N/A＝0.15 时，脱硅粉煤灰烧结熟料的氧化铝浸出率接近 90%，浸出渣中的碱含量在 1%以下。与石灰烧结法相比，当配入少量的碱时，可将 C/A 由 1.71 降至 1.20 以下，配钙量和尾渣量大幅度降低。同时，硅钙尾渣能够用来水热法制备硅酸钙粉体材料[18]。硅酸钙粉体是一种新型工业节能材料和绿色环保建材，具有导热系数低、体积密度小、抗压抗折强度高等优异性能，广泛用于化工、冶金、电力、石油、纺织等工业领域的保温材料和建筑装修材料等。

3　结论

1）不同粒度脱硅粉煤灰物相组成不同，粒度－100 μm的粉煤灰主要为莫来石、铝硅酸钠化合物和刚玉，粒度＋100 μm 的粉煤灰主要为石英以及少量的莫来石和刚玉。

2）提高熟料钙比 C/A 和碱铝比 N/A 均可提高熟料中氧化铝浸出率，同时提高钙比也可改善熟料粉化性能，但是提高碱铝比会抑制β-2CaO · SiO_2 向γ-2CaO · SiO_2 的转化，从而降低熟料粉化性能。

3)低钙石灰烧结法烧结熟料主要物相组成为 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 和 γ-$2CaO \cdot SiO_2$,并含有少量的 $CaO \cdot Al_2O$、$2Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5Al_2O_3$、$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 和 β-$2CaO \cdot SiO_2$。在 1 350 ℃烧结 1 h的条件下,当 C/A=1.20、N/A=0.15 时,脱硅粉煤灰烧结熟料氧化铝浸出率达到 90%左右;并且在 C/A=1.40、N/A=0.10 时,脱硅粉煤灰烧结熟料氧化铝浸出率可达 93.29%。

参考文献

[1] 石川.脱硅粉煤灰碱石灰烧结法熟料配方优化研究[D].沈阳:东北大学,2014.
SHI C. Clinker formula optimization of desilicated fly ash by soda-lime sinter process [D]. Shenyang: Northeastern University,2014.

[2] PENGTHAMKEERATI P, KRAEWONG W, MEESUK L. Green synthesis of nano-silicalite-1: Biomass fly ash as a silica source and mother liquid recycling[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy,2015,34(1):188-193.

[3] HE Y, LUO Q M, HU H L. Situation analysis and countermeasures of China's fly ash pollution prevention and control[J]. Procedia Environmental Sciences,2012,16:690-696.

[4] 郭昭华.粉煤灰"一步酸溶法"提取氧化铝工艺技术及工业化发展研究[J].煤炭工程,2015,47(7):5-8.
GUO Z H. Study on process technology and industrialization of alumina extraction by fly ash "one step acid dissolving method"[J]. Coal Engineering, 2015,47(7):5-8.

[5] BAI G H, QIAO Y H, SHEN B, et al. Thermal decomposition of coal fly ash by concentrated sulfuric acid and alumina extraction process based on it[J]. Fuel Processing Technology,2011,92:1213-1219.

[6] 王焱,江熠,姜传宁,等.高铝粉煤灰钙矿相转化行为研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(3):85-90.
WANG Y, JIANG Y, JIANG C N, et al. Phase transformation behavior of calcium-bearing minerals in high-alumina fly ash[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2020(3):85-90.

[7] BAI G H, TENG W, WANG X G, et al. Alkali desilicated coal fly ash as substitute of bauxite in lime-soda sintering process for aluminum production[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010,20(S1):169-175.

[8] 王波,于海燕,孙会兰,等.物料配比对铝酸钙炉渣浸出和自粉性能的影响[J].东北大学学报(自然科学版),2008,29(11):1593-1596.
WANG B, YU H Y, SUN H L, et al. Effect of raw material mixture ratio on leaching and self-disintegrating behavior of calcium aluminate slag[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2008,29(11):1593-1596.

[9] 赵喆,孙培梅,薛冰,等.石灰石烧结法从粉煤灰提取氧化铝的研究[J].金属材料与冶金工程,2008,36(2):16-18.
ZHAO Z, SUN P M, XUE B, et al. Study on the influence of sintering condition in alumina leaching process in extracting alumina from fly ash by the way of limestone sinter[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering,2008,36(2):16-18.

[10] 苏双青,马鸿文,邹丹.高铝粉煤灰两步碱溶法提取氢氧化铝的实验研究[J].矿物学报,2010,30(增刊1):176.
SU S Q, MA H W, ZOU D. Study on extraction of alumina hydroxide from high-alumina fly ash by two-step alkali solution[J]. Journal of Minerals,2010,30(S1):176.

[11] 蒋训雄,蒋开喜,汪胜东,等.酸碱联合综合回收高铝粉煤灰中氧化铝和氧化硅[J].有色金属(冶炼部分),2019(9):28-32.
JIANG X X, JIANG K X, WANG S D, et al. Recovery of alumina and silicon oxide from high-alumina fly ash by acid and alkali combination method[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2019(9):28-32.

[12] 吕子剑.粉煤灰提取氧化铝研究进展[J].轻金属,2010(7):12-14.
LV Z J. Research progress in extraction of alumina from fly ash[J]. Light Metals,2010(7):12-14.

[13] 于海燕,潘晓林,王波,等.采用低铝硅比铝资源干法或半干法生产氧化铝的方法:CN102583475A[P].2012-07-18.
YU H Y, PAN X L, WANG B, et al. Production of alumina by dry or semi dry process with low alumina silica ratio:CN102583475A[P].2012-07-18.

[14] ZHOU X, LIU D, BU H L, et al. XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, rietveld, and full pattern summation methods: A critical review[J]. Solid Earth Sciences,2018,3(1):16-29.

[15] FENG X J, LONG S Z. Investigation of the effect of minor ions on the stability of β-C_2S and the mechanism of stabilization[J]. Cement and Concrete Research, 1986,16(4):587-601.

(下转第 96 页)

2015,48(7):8-12.

[29] 李多.微生物诱导碳酸钙沉淀固化沙漠风积砂的研究[D].陕西咸阳:西北农林科技大学,2018.
LI D. Study on microorganism induced calcium carbonate precipitation to solidify eolian sand in desert [D]. Xianyang: Northwest Agriculture & Forestry University,2018.

[30] 胡海详.矿物加工试验理论与方法[M].北京:冶金工业出版社,2012.
HU H X. Experimental theory and method of mineral processing [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.

[31] BEECH I,HANJAGSIT L,KALAJI M,et al. Chemical and structural characterization of exopolymers produced by *Pseudomonas sp*. NCIMB 2021 in continuous culture[J]. Microbiology,1999,145(6):1491-1497.

[32] 王敏,赵兴青,汤鼎,等.混合菌株诱导碳酸钙沉淀修复Cd污染水[J].环境工程学报,2019,13(7):1541-1549.
WANG M, ZHAO X Q, TANG D, et al. The mixed strain induced calcium carbonate precipitation to repair Cd contaminated water [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2019,13(7):1541-1549.

[33] 夏威夷.新型羟基磷灰石基固化剂修复铅锌镉复合污染土的机理与应用研究[D].南京:东南大学,2018.
XIA W Y. Immobilization mechanisms and field evaluation of a new hydroxyapatite based binder for solidification and stabilization of heavy metal contaminated site soil[D]. Nanjing:Southeast University,2018.

(上接第68页)

[16] 田勇攀,潘晓林,于海燕,等. $Na_4Ca_3(AlO_2)_{10}$的合成和浸出行为[J].过程工程学报,2016,16(2):228-232.
TIAN Y P, PAN X L, YU H Y, et al. Synthesis and leaching behavior of $Na_4Ca_3(AlO_2)_{10}$[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2016, 16(2): 228-232.

[17] 张迪,于海燕,潘晓林,等.氧化铝赋存形式对低钙烧结熟料矿相转化的影响[J].中国有色金属学报,2015,25(12):3497-3504.
ZHANG D, YU H Y, PAN X L, et al. Effect of alumina existing formation on mineralogical transformation of sintered clinker with low lime dosage[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2015,25(12):3497-3504.

[18] 潘晓林,于海燕,毕诗文,等.一种利用硅酸二钙碱法合成硅酸钙的方法:CN107857276B[P]. 2019-09-10.
PAN X L, YU H Y, BI S W, et al. A method of preparing calcium silicate by alkali-thermal synthesis fromdicalcium silicate:CN107857276B[P]. 2019-09-10.