

矿物材料

磷石膏制备高纯碳酸钙的试验研究

刘禄, 乔静怡, 刘卓齐, 肖家琴, 丁文金, 孙红娟

西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010

中图分类号: TD177.3; TD985 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)05-0126-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.05.015

摘要 基于磷石膏的资源化利用, 采用化学浸出一碳化的方法制备了一种球霏石型轻质碳酸钙。以工业固废磷石膏为原料, 进行了磷石膏浸出和碳化的单因素试验。试验结果表明, 最优的磷石膏浸取工艺条件为: 乙酸钠溶液浓度 4 mol/L, 液固比 25 : 1 mL/g, 盐浸温度 50 °C, 盐浸时间 30 min; 最优碳化工艺条件为: 氨水添加量 15 mL, CO₂ 气体流速 80 mL/min, 碳化温度 30 °C, 碳化时间 60 min。产物轻质碳酸钙经表征后, 得出产物为球霏石型碳酸钙。乙酸钠助剂经过 8 次循环后仍可制备出轻质碳酸钙, 助剂两次循环后, 轻质碳酸钙产率为 57.8%。该研究为磷石膏的综合利用和轻质碳酸钙的生产提供了一种新的方法。
关键词 磷石膏; 乙酸钠; 高纯碳酸钙; 循环利用

引言

磷石膏是湿法生产磷酸工艺的副产物, 每生产 1 t 磷酸产生 4~5 t 的磷石膏。磷石膏主要成分为硫酸钙(CaSO₄·2H₂O), 此外还含有 Si、P、F、Mg、Al 和 Fe 等杂质^[1]。据统计, 我国磷石膏年排放量现已高达 5×10⁸ t, 尽管近年来我国磷石膏利用率稳步提高, 但磷石膏的利用量与产排量仍差距较大, 使得大量磷石膏被露天堆存, 侵占了土地资源^[2]; 其中包含的微量有害元素, 如 Se、As、Pb 等, 对环境也有着难以估量的危害^[3]。

轻质碳酸钙是一种重要的无机化工原料, 主要作为填料, 广泛应用于塑料、造纸、橡胶等行业与领域。截至 2019 年底, 我国轻质碳酸钙年产能达 850 万 t, 实际产量达 720 万 t^[4]。但随着国民经济的发展, 轻质碳酸钙的需求量仍呈逐年上升趋势, 亟需增大生产规模, 改进生产工艺来满足轻质碳酸钙的应用市场^[5]。而传统的碳化法制备轻质碳酸钙, 需要将石灰石或大理石, 经过煅烧、加水消化、通入 CO₂ 生成沉淀、脱水、干燥、粉碎制得^[6], 不仅能耗大, 且所得的轻质碳酸钙的品质受石灰石原料、煅烧燃料、工艺用水等因素的影响较大^[7]。因此以富含钙离子的固体废弃物磷石膏为原料制备轻质碳酸钙, 不但减少了天然矿产资源石灰石和大理石的消耗, 而且为磷石膏的资源化利用提供了新思路。

目前, 有关磷石膏制备轻质碳酸钙的试验研究已经建立起基本体系, 刘健等^[8]以磷石膏钙渣为原料, 通过高温煅烧、热水消化得到精制氢氧化钙乳液, 再通入 CO₂ 制得轻质碳酸钙。张天毅等^[9]将磷石膏钙渣经盐酸处理后, 再加入碳酸盐制得轻质碳酸钙。赵红涛等^[10]将磷石膏用硫酸高效除杂后得净化石膏, 再由净化石膏制得轻质碳酸钙。梁亚琴等^[11-12]以氯化铵为助剂, 先将磷石膏中的钙离子浸出, 再由浸出液碳化制得轻质碳酸钙。Y Baojun 等^[13]以磷石膏为原料, 以 SG 为相转移剂, 通过“相转移-沉淀”途径, 合成了轻质碳酸钙。苏文康等^[14]以乙酸钠为转晶剂, 在一定的反应条件下, 由磷石膏制备出半水硫酸钙。

上述研究存在着强酸废液难以处理、试验试剂腐蚀试验设备以及对磷石膏全组分利用不充分等问题。本试验首先以醋酸钠为原料, 提取出磷石膏中的钙, 再以富含钙离子的浸出液为原料进行碳酸钙的制备; 试验过程中醋酸钠并未直接参与反应, 一直以离子的形式存在于溶液中, 碳酸化反应完成后经固液分离, 可分离出富含醋酸钠的溶液, 可进一步循环用于原料中钙离子的浸出, 从而实现助剂的循环利用。原料中的硫酸钙经醋酸钠提取可与石英等杂质组分分离, 进而有利于高纯碳酸钙的制备与浸出渣组分的资源化利用, 从而有利于实现磷石膏的全组分资源化利用。

收稿日期: 2022-04-11

基金项目: 四川省大学生创新创业训练计划项目创新训练项目(S202110619021)

作者简介: 刘禄(2000-), 男, 河北张家口人, 本科生, 主要研究方向为固体废弃物的资源化利用。

通信作者: 丁文金, 男, 博士后, 硕士生导师, 主要研究方向为固体废弃物的评价与资源化利用。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

本试验所用磷石膏样品, 采自四川省某磷化工厂, 样品呈灰黑色, 将样品在 45 °C 下烘干 24 h 后球磨过 100 目筛(约 150 μm), 备用。

磷石膏样品的化学组成(质量分数)见表 1, X 射线衍射(XRD)分析结果如图 1 所示。

表 1 磷石膏的化学成分及含量 /%

CaO	SO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Others
29.60	39.36	5.03	1.6	1.85	20.74	1.82

注: 磷石膏中的化学元素以氧化物的形式表示。

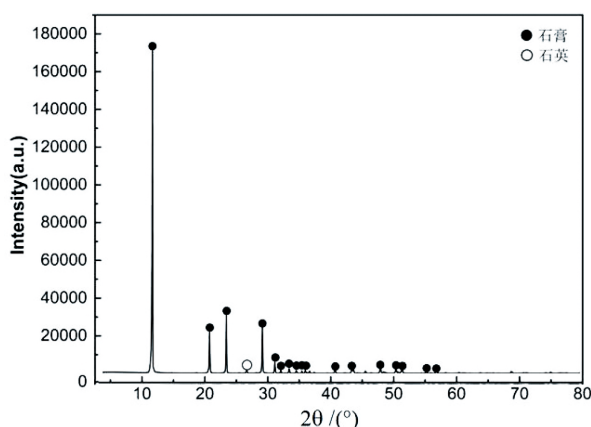


图 1 磷石膏原料 XRD 图谱

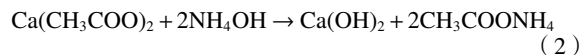
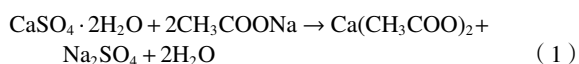
Fig. 1 XRD pattern of phosphogypsum

由表 1 可知, 磷石膏样品中主要的化学成分为 CaO 和 SO₃, 另外还含有 SiO₂ 等少量杂质。由图 1 可知磷石膏中主要的物相为石膏, 且特征峰衍射尖锐, 表明结晶程度良好。另外还含有一定量的石英, 石英的衍射峰强度低, 表明其含量较低, 与化学成分分析结果一致。

试验试剂主要有无水乙酸钠, 购于成都市科隆化学品有限公司, 分析纯; 氨水, 购于成都市科隆化学品有限公司, 分析纯; CO₂ 气体, 纯度 99.9%, 绵阳昌俊气体有限公司; 试验中的溶液全部采用去离子水配制。

1.2 试验方法

本试验主要包括磷石膏的浸出和浸出液的碳化两个反应阶段, 反应过程如式(1)~(3)所示。试验根据磷石膏浸出后所产生的滤饼的质量来判断浸出效果, 通过单因素试验, 确定最优的磷石膏乙酸钠浸取工艺参数以及最优的轻质碳酸钙制备工艺参数。



(1)磷石膏浸出试验: 准确称取 20 g 的磷石膏样品, 置于锥形瓶中, 按一定的液固比加入一定浓度的乙酸钠溶液, 将锥形瓶置于带搅拌的恒温水浴锅中, 在一定温度下搅拌反应一段时间后(搅拌速度 240 r/min), 抽滤, 滤饼洗净后于 45 °C 下烘干; 滤液收集用于后续的碳化反应。通过单因素试验系统考察了乙酸钠溶液的摩尔浓度、乙酸钠溶液与磷石膏的液固比、盐浸温度和盐浸时间对磷石膏浸出效果的影响。

(2)浸出液碳化试验: 准确量取 400 mL 的浸出液, 倒入烧杯中, 加入一定量的氨水, 将烧杯置于带搅拌的恒温水浴锅中, 按一定的流速通入 CO₂ 气体, 并在一定温度下搅拌反应一段时间后(搅拌速度 240 r/min), 抽滤, 滤饼洗净后于 45 °C 下烘干; 滤液收集用于后续的循环反应。通过单因素试验系统考察了氨水添加量、CO₂ 气体流速、碳化温度、碳化时间对浸出液碳化效果的影响。

2 结果与讨论

2.1 浸出条件对乙酸钠浸取磷石膏的影响

由图 2a 可知, 乙酸钠溶液浸取磷石膏后滤饼的质量呈下降趋势。当乙酸钠浓度为 5 mol/L 时, 滤饼的质量最小为 7.25 g, 在试验过程中, 5 mol/L 的乙酸钠溶液过饱和, 不易配制, 所以为了达到良好的浸出效果, 取乙酸钠浓度为 4 mol/L 为最优反应浓度。

由图 2b 可知, 随着液固比的增大, 滤饼质量呈先下降后趋于平缓的趋势。当液固比为 25 : 1 mL/g 时, 滤饼质量最小为 2.88 g, 且继续增大液固比, 通过观察, 试验结束后的滤饼厚度和滤饼质量无明显变化。综合考虑乙酸钠的有效利用率, 取液固比 25 : 1 mL/g 为最优液固比。

由图 2c 可知, 随着温度的升高, 滤饼质量呈先下降后上升的趋势。当温度为 50 °C 时, 滤饼质量为 2.82 g, 且继续升高温度, 滤饼质量有增加趋势, 因为温度升高加快了溶液中溶剂的挥发, 使得溶液的浓度发生改变, 从而对试验结果造成一定的影响。综合考虑能源的消耗, 取温度 50 °C 为最优盐浸温度。

由图 2d 可知, 随着反应时间的增长, 滤饼质量呈不规则变化。当时间为 30 min 时, 滤饼质量为 2.78 g, 且延长反应时间, 滤饼质量在一定的试验误差范围内波动, 无明显变化。综合考虑能源的消耗, 取时间 30 min 为最优盐浸时间。

综合图 2a、2b、2c、2d, 得出磷石膏浸出的最优条件: 乙酸钠溶液浓度 4 mol/L, 液固比 25 : 1 mL/g, 盐浸温度 50 °C, 盐浸时间 30 min。

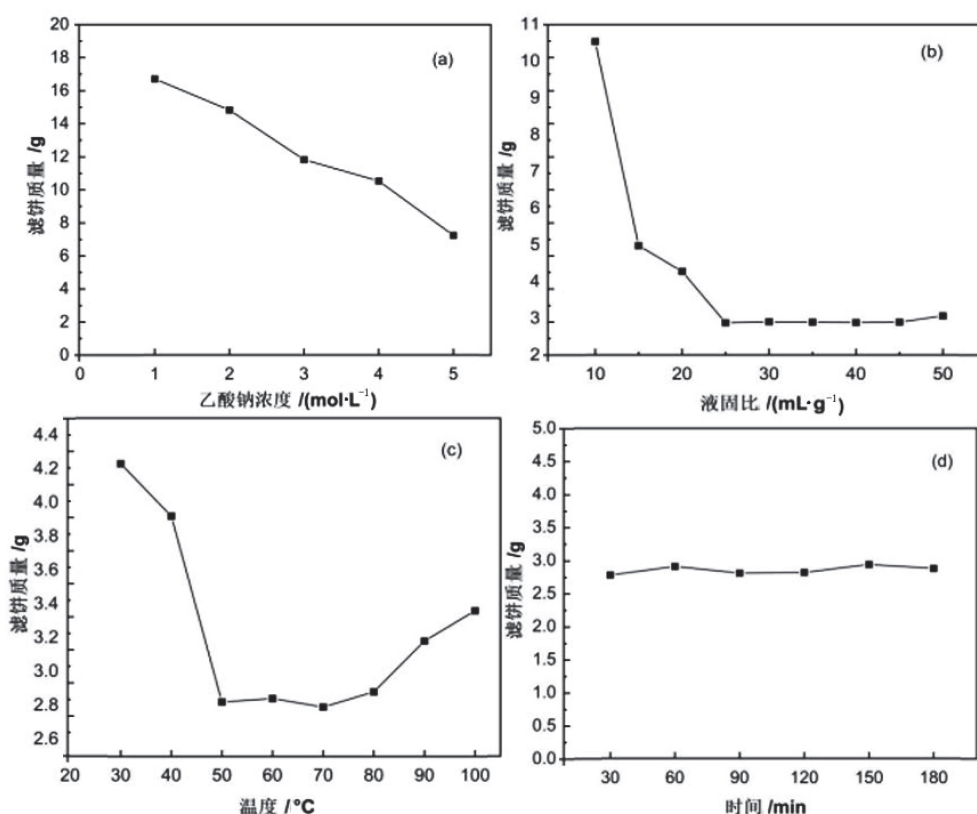


图2 磷石膏乙酸钠浸取后滤饼质量与试验条件的关系
Fig. 2 Relationship between quality of filter cake after sodium phosphogypsum acetate leaching and experimental conditions

2.2 碳化条件对浸出液制备轻质碳酸钙的影响

2.2.1 氨水添加量的影响

浸出液制备出的轻质碳酸钙的质量与氨水添加量的关系见图3。

由图3可知,随着氨水添加量的增加,碳酸钙质量呈先上升后下降的趋势。因为乙酸钠溶液为中性盐溶液,浸出液中存在Ca²⁺、SO₄²⁻、CH₃COO⁻、Na⁺等,

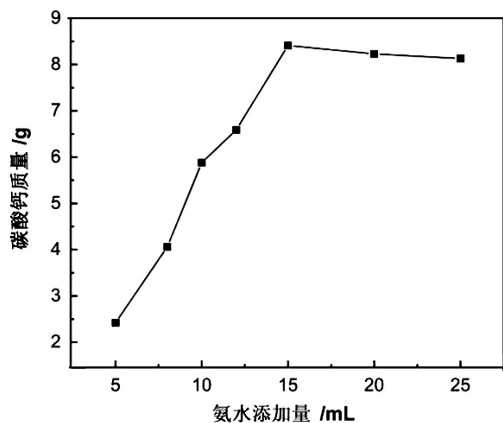


图3 浸出液制备出的轻质碳酸钙的质量与氨水添加量的关系
Fig. 3 Relationship between the quality of light calcium carbonate prepared by leaching solution and the amount of ammonia added

加入氨水并通入CO₂后,经过反应又增加了NH₄⁺、OH⁻、CO₃²⁻、HCO₃⁻等,随着氨水的加入,溶液由中性变为碱性,而在碱性溶液中,当高浓度的CO₃²⁻和Ca²⁺的浓度的乘积大于CaCO₃浓度积时,首先在溶液中形成CaCO₃的晶核,然后溶液中的CO₃²⁻和Ca²⁺扩散至晶核表面,从而完成CaCO₃晶体的生长^[15]。当氨水添加量为15 mL时,碳酸钙质量为8.41 g,且增加氨水用量,碳酸钙质量减少,取15 mL为最优氨水添加量。

2.2.2 气体流速的影响

浸出液制备出的轻质碳酸钙的质量与CO₂气体流速的关系,见图4。

由图4可知,随着CO₂气体流速的增大,碳酸钙质量呈先上升后下降趋势。因为CO₂流速的增大,使得体系中反应速率增大,形成晶核的速度大于晶核生长的速度,以致碳酸钙质量增大;当CO₂流速高于一定值时,体系中CO₂浓度趋于饱和,使得体系的pH值下降,有碳酸氢钙的生成,生成的碳酸钙质量下降。当流速为80 mL/min时,碳酸钙质量为8.49 g,且增大流速碳酸钙质量减少,取80 mL/min为最优CO₂流速。

2.2.3 碳化温度的影响

浸出液制备出的轻质碳酸钙的质量与碳化温度的关系见图5。

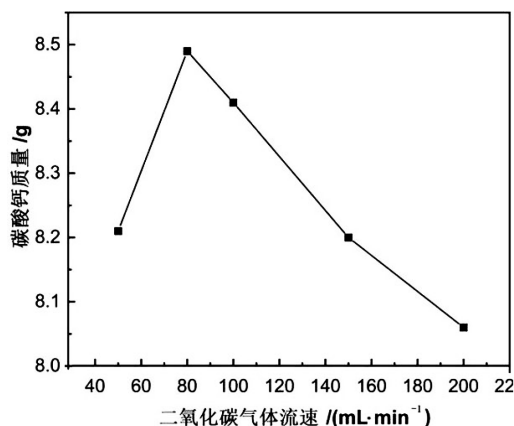


图 4 浸出液制备出的轻质碳酸钙的质量与二氧化碳气体流速的关系

Fig. 4 Relationship between the mass of light calcium carbonate prepared from leach solution and the flow rate of carbon dioxide gas

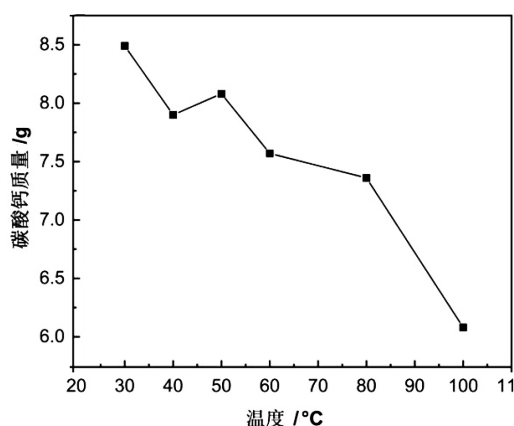


图 5 浸出液制备出的轻质碳酸钙的质量与碳化温度的关系

Fig. 5 Relationship between the quality of light calcium carbonate prepared from leach solution and carbonization temperature

由图 5 可知, 随着碳化温度的升高, 碳酸钙质量总体呈下降趋势。一方面因为温度会影响 CO_2 气体在溶液中的溶解度, 以及影响气液接触时间进而对碳化反应造成影响; 另一方面温度升高, 碳酸钙的溶解度增加, 碳酸钙在溶液中的过饱和度减小, 不利于碳酸钙的形成。当温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 碳酸钙质量为 8.49 g , 且继续升高温度碳酸钙质量减少, 取 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 为最优碳化温度。

2.2.4 碳化时间的影响

浸出液制备出的轻质碳酸钙的质量与碳化时间的关系见图 6。

由图 6 可知, 随着反应时间的延长, 碳酸钙质量呈先上升后下降趋势。因为氨水添加量、 CO_2 流速、碳化温度确定后, Ca^{2+} 全部碳化成 CaCO_3 的时间就会有一个固定值, 并且延长碳化时间会生成 CaHCO_3 , CaCO_3 的质量减少。当时间为 60 min 时, 碳酸钙质量为 8.49 g , 且延长反应时间碳酸钙质量减少, 取 60 min

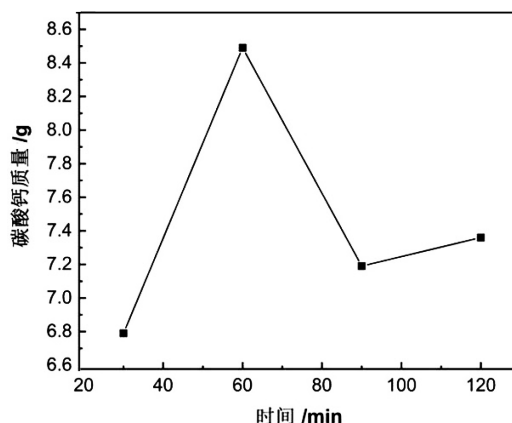


图 6 浸出液制备出的轻质碳酸钙的质量与碳化时间的关系

Fig. 6 Relationship between the quality of calcium carbonate and carbonization time

为最优碳化时间。

综合图 3~图 6, 得出浸出液碳化的最优条件: 氨水添加量 15 mL , CO_2 气体流速 80 mL/min , 碳化温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 碳化时间 60 min 。

2.3 产物 CaCO_3 的表征

在最优的磷石膏浸出和浸出液碳化的条件下, 制得的轻质碳酸钙表征图如图 7 所示, 由图 7 可知产物主要物相为球霏石相的 CaCO_3 , 球霏石相 CaCO_3 的衍射峰较尖锐, 表明结晶程度良好, 无其他杂质衍射峰, 所得产物中碳酸钙的含量为 99.34% , 样品的白度为 99.2% , 表明所制备出的轻质碳酸钙纯度较高。由图 8 可知 CaCO_3 的形状为实心球形, 与赵历等^[6]通过碳化法制备球霏石碳酸钙的形貌相似, 肯定了由磷石膏制备碳酸钙的可行性。碳酸钙的晶粒尺寸为 $2\sim 9\text{ }\mu\text{m}$, 基本呈软团聚和无团聚状态, 在后续的造纸、塑料、橡胶等领域有着较高的应用价值。

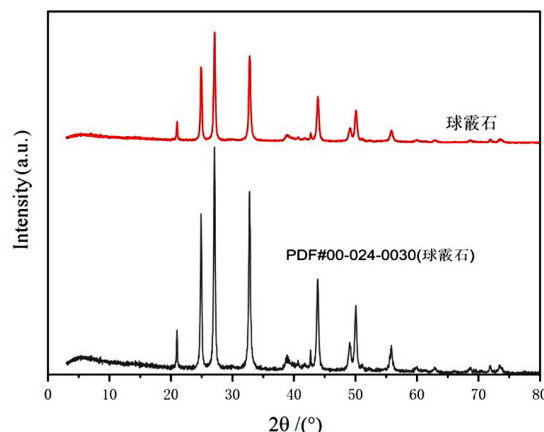


图 7 产物 CaCO_3 的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of product CaCO_3

2.4 乙酸钠助剂有效循环次数与滤饼和轻质碳酸钙质量的关系

将最优碳化条件下的溶液直接过滤, 滤液中仍有

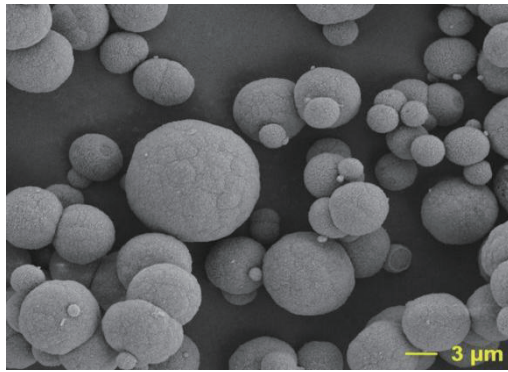


图 8 产物 CaCO₃ 的 SEM 照片
Fig. 8 SEM image of product CaCO₃

乙酸钠成分,所以可用滤液继续进行磷石膏浸出试验。在最优的浸出和碳化条件下,助剂循环利用 8 次,结果如表 2 所示。

表 2 助剂循环利用结果
Table 2 Results of recycling of auxiliaries

循环次数	1	2	3	4	5	6	7	8
滤饼质量/g	6.17	6.89	7.4	7.91	8.15	9.2	9.51	9.41
碳酸钙质量/g	7.49	4.91	3.09	2.82	2.15	1.83	0.95	0.49
碳酸钙产率/%	88.2	57.8	36.4	33.2	25.3	21.6	11.2	5.8

由表 2 可知,随着循环次数的增加,滤饼质量逐渐增大,碳酸钙质量逐渐减少。乙酸钠助剂循环一次后滤饼质量为 6.17 g,碳酸钙产率为 88.2%,助剂循环两次后滤饼质量为 6.89 g,碳酸钙产率为 57.8%,乙酸钠助剂在循环 8 次后,对磷石膏的浸出和浸出液的碳化仍有一定效果,且助剂循环两次后,碳酸钙产率为 57.8%,具有较高的经济价值。

3 结论

本研究采用乙酸钠为助剂,成功地将磷石膏中的硫酸钙提取出来作为钙源,并以此为原料进行碳化试验,制备出高纯碳酸钙。成功探索出磷石膏浸出的最优条件以及浸出液碳化的最优条件,并对制备出的轻质碳酸钙进行了表征,得出如下结论:

(1) 磷石膏乙酸钠盐浸最优工艺条件为乙酸钠盐溶液浓度 4 mol/L,液固比 25 : 1 mL/g,盐浸温度 50 °C,盐浸时间 30 min。

(2) 浸出液制备轻质碳酸钙最优工艺条件为氨水添加 15 mL,CO₂ 气体流速 80 mL/min,碳化温度 30 °C,碳化时间 60 min。

(3) 制备出的轻质碳酸钙为球霏石型碳酸钙,碳酸钙的纯度为 99.34%,白度为 99.2%。

(4) 乙酸钠助剂循环两次后,轻质碳酸钙的反应产率为 57.8%。

参考文献:

- [1] 李铭,梁欢,随婕斐,等.我国磷石膏资源化利用进展及前景展望[J].磷肥与复肥,2020,35(7):30-36.
LI M, LIANG H, SUI J F, et al. Progress and prospect of comprehensive utilization of phosphogypsum in China[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(7): 30-36.
- [2] 李纯,薛鹏丽,张文静,等.我国磷石膏处置现状及绿色发展对策[J].化工环保,2021,41(1):102-106.
LI C, XUE P L, ZHANG W J, et al. Disposal status of phosphogypsum in China and countermeasures for green development[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2021, 41(1): 102-106.
- [3] SILVA L, OLIVEIRA M, CRISSIEN T J, et al. A review on the environmental impact of phosphogypsum and potential health impacts through the release of nanoparticles[J]. Chemosphere, 2021, 286(1): 131513.
- [4] 刘宝树,郝志刚,马永山,等.中国碳酸钙行业60年发展历程回顾及趋势分析[J].无机盐工业,2021,286(1):131513-131543.
LIU B S, HAO Z G, MA Y S, et al. Trend analysis and review of calcium carbonate production in China for the past 60 years[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 286(1): 131513-131543.
- [5] 韩金荣.轻质碳酸钙的应用及其发展前景[J].石油化工应用,2009(2):4-5.
HAN J R. The Application and foreground of light calcium carbonate[J]. Petrochemical Industry Application, 2009(2): 4-5.
- [6] 王琦,郭德琪.轻质碳酸钙制备工艺参数研究[J].无机盐工业,2018,50(3):43-45.
WANG Q, GUO D Q. Research on manufacture process parameters of light calcium carbonate[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(3): 43-45.
- [7] 王小龙.轻质碳酸钙及其生产工艺[J].上海建材,1999(1):24-25.
WANG X L. Light calcium carbonate and its production process[J]. Shanghai Building Materials, 1999(1): 24-25.
- [8] 刘健,朱必学,朱云勤,等.高温烧结磷石膏渣制备轻质碳酸钙[J].化工环保,2011,31(1):69-72.
LIU J, ZHU B X, ZHU Y Q, et al. Preparation of light calcium carbonate from phosphogypsum calcium slag by high-temperature sintering[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2011, 31(1): 69-72.
- [9] 张天毅,胡宏,何兵兵,等.磷石膏制硫酸铵与副产碳酸钙工艺研究[J].化工矿物与加工,2017,46(2):31-34.
ZHANG T Y, HU H, HE B B, et al. Study on process for producing ammonium sulfate from phosphogypsum and its byproduct calcium carbonate[J]. Industrial Minerals & Processing, 2017, 46(2): 31-34.
- [10] 赵红涛,王树民,刘志江,等.磷石膏矿化固定CO₂制备高纯高白CaCO₃[J].材料导报,2019,33(18):3031-3034.
ZHAO H T, WANG S M, LIU Z J, et al. Preparation of high-purity and high-white CaCO₃ by phosphogypsum mineralization for CO₂ capture[J]. Materials Review, 2019, 33(18): 3031-3034.
- [11] 梁亚琴,孙红娟,彭同江.氯化铵溶液浸取磷石膏中硫酸钙的实验研究[J].非金属矿,2014,37(4):69-72.
LIANG Y Q, SUN H J, PENG T J. Study of The Leaching Calcium sulfate from phosphogypsum with ammonium chloride solution[J]. Non-Metallic Mines, 2014, 37(4): 69-72.
- [12] 梁亚琴,孙红娟,彭同江.磷石膏铵盐浸取物制备CaCO₃晶型和形貌的影响因素研究[J].人工晶体学报,2014,43(11):2987-2993.
LIANG Y Q, SUN H J, PENG T J. Study on the preparation influencing factor of the crystal form and morphology of CaCO₃ using filtrate of ammonium salt leaching phosphogypsum[J]. Journal of

- Synthetic Crystals, 2014, 43(11): 2987–2993.
- [13] BAOJUN Y, MENGMEG Y, BAINIAN W, et al. A new route to synthesize calcium carbonate microspheres from phosphogypsum[J]. Materials Research Express, 2018, 6(4): 045042.
- [14] 苏文康, 赵波, 郭文程, 等. 不同羧酸钠盐对磷石膏转晶制备 α -CaSO₄·0.5H₂O的影响[J]. 安徽化工, 2019, 45(5): 47–49.
- SU W K, ZHAO B, GUO W C, et al. Effect of different sodium carboxylates on the preparation of α -CaSO₄·0.5H₂O by phosphogypsum crystallization[J]. Anhui Chemical Industry, 2019, 45(5): 47–49.
- [15] SHANG QING LU, PEI QIANG LAN, SU FANG WU. Preparation of nano-CaCO₃ from phosphogypsum by gas-liquid-solid reaction for CO₂ sorption[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55: 10172-10177.
- [16] 赵历, 卓民权, 龚福忠, 等. 碳化法制备球霏石碳酸钙微球及形成机理[J]. 无机盐工业, 2021, 53(3): 38–43.
- ZHAO L, ZHUO M Q, GONG F Z, et al. Synthesis of vaterite CaCO₃ microspheres by carbonization method and its formation mechanism[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(3): 38–43.

Experimental Study on Preparation of High-purity CaCO₃ from Phosphogypsum

LIU Lu, QIAO Jingyi, LIU Zhuoqi, XIAO Jiaqin, DING Wenjin, SUN Hongjuan

Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China

Abstract: Based on the resource utilization of phosphogypsum, a kind of spherical calcium carbonate was prepared by chemical leaching-carbonization method. The single factor experiment of leaching and carbonization of phosphogypsum was carried out. The experimental results showed that the optimal extraction conditions of phosphogypsum were as follows: sodium acetate concentration of 4 mol/L, liquid-to-solid ratio of 25 : 1 mL/g, salt leaching temperature of 50 °C, salt leaching time of 30 min. The optimal carbonization conditions were as follows: ammonia concentration 15 mL, CO₂ flow rate 80 mL/min, carbonization temperature 30 °C, carbonization time 60 min. The crystal phase of the product was vaterite, and the morphology of the product was spherical. After 8 cycles of sodium acetate auxiliaries, the reaction efficiency of calcium carbonate production was 57.8% after two cycles of sodium acetate auxiliaries. This study provides a new method for phosphogypsum comprehensive utilization and calcium carbonate production.

Keywords: phosphogypsum; sodium acetate; high-purity CaCO₃; recycling utilization

引用格式: 刘禄, 乔静怡, 刘卓齐, 肖家琴, 丁文金, 孙红娟. 磷石膏制备高纯碳酸钙的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(5): 126–131.

LIU Lu, QIAO Jingyi, LIU Zhuoqi, XIAO Jiaqin, DING Wenjin, SUN Hongjuan. Experimental study on preparation of high-purity CaCO₃ from phosphogypsum[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(5): 126–131.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn