

火电厂脱硫石膏制备硫酸钙晶须的研究

田雨^{1,2}, 赵玉², 詹华², 王虹^{2*}, 李翠清², 宋永吉²

(1.北京工业大学环境与生命学部,北京 100124; 2.北京石油化工学院化学工程学院,北京 102617)

摘要:以火电厂脱硫石膏为原料,采用常压酸化法制备高品质硫酸钙晶须。利用 XRD、TG、显微图像仪等对其进行表征,系统分析了原料预处理前后硫酸浓度、脱硫石膏质量浓度和硫酸循环使用对硫酸钙晶须的影响。结果表明,脱硫石膏进行预处理可将部分杂质(如 CaCO₃、Al₂O₃ 等)脱除,预处理后的脱硫石膏颜色明显变浅,制备的硫酸钙晶须长径比增加、形貌均匀。当硫酸浓度为 2 mol/L、脱硫石膏质量浓度为 10 g/L 时,硫酸钙晶须呈纤维状、尺寸均匀、长径比较大。硫酸循环使用 2 次,硫酸钙晶须形貌依然较好、尺寸均匀。

关键词:烟气脱硫石膏;常压酸化法;硫酸钙晶须

中图分类号:TQ132.32;O784

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)01-0173-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2022.01.035

Experimental study on preparation of calcium sulfate whisker from desulfurization gypsum in thermal power plant

TIAN Yu^{1,2}, ZHAO Yu², ZHAN Hua², WANG Hong^{2*}, LI Cui-qing², SONG Yong-ji²

(1.Faculty of Environment and Life, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2.School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: High quality calcium sulfate whisker is prepared via atmospheric acidification method with desulfurization gypsum from thermal power plant as raw material, and characterized by XRD, TG and microscope images. Effects of the concentration of sulfuric acid before and after raw material pretreatment, desulfurization gypsum dosage and sulfuric acid recycling on calcium sulfate whisker are systematically analyzed. It is shown that some impurities (including CaCO₃, Al₂O₃, etc.) in desulfurization gypsum can be removed by pretreatment. After pretreatment, the color of desulfurization gypsum becomes obviously lighter, the length-diameter ratio of prepared calcium sulfate whisker is therefore increased, and the morphology is relatively uniform. The prepared calcium sulfate whisker is fibrous, uniform in size and large in length-diameter ratio when the concentration of sulfuric acid is 2 mol·L⁻¹ and the dosage of desulfurization gypsum is 10 g·L⁻¹. After sulfuric acid has been used for two cycles, calcium sulfate whisker remains good morphology and uniform size.

Key words: gypsum from flue gas desulfurization; atmospheric acidification method; calcium sulfate whisker

脱硫石膏是火电厂烟气脱硫工业副产物^[1],年产量近亿 t^[2-3],是火电厂第 2 大固废。现阶段脱硫石膏主要用作建筑材料、水泥缓凝剂、墙板材料、土壤改良与修复等附加值低产品,利用率只有 60%~70%,导致脱硫石膏大量堆贮,存量近 3 亿 t,不仅占用土地资源,而且破坏生态环境,危害人类健康^[4-6]。目前,德国脱硫石膏综合利用率达到 100%,日本综合利用率在 90%左右,与发达国家相比,我国脱硫石膏综合利用还有很大的差距,火电厂脱硫石膏减量和资源化综合利用已成为人们关注的热点和难点问题之一。

硫酸钙晶须作为特殊的晶体材料,具有高强度、高模量等优异性能^[7-9],广泛应用于造纸、橡胶和塑料等领域^[10-13]。传统硫酸钙晶须生产方式以天然

石膏为原料,开采、生产成本高。脱硫石膏主要成分、性能和可操作性与天然石膏类似,以其替代天然石膏生产硫酸钙晶须,既能减少天然石膏开采导致的生态环境破坏,又能实现火电厂固废脱硫石膏减量和资源化利用,生产高附加值产品^[5]。硫酸钙晶须的制备方法主要有水热法^[14]和常压酸化法^[15]。水热法对设备的抗压、耐温性能要求严格,生产过程复杂、生产成本低;与水压热法相比,常压酸化法工艺流程简单、生产成本低且易于实现工业化生产。由于我国的脱硫石膏纯度太低、杂质质量分数较高^[16]、品质参差不齐,导致硫酸钙晶须品质如纯度、长径比和白度等不稳定,同时,硫酸的大量使用容易造成二次污染。

笔者以脱硫石膏为原料,采用常压酸化法制备

收稿日期:2021-02-04;修回日期:2021-11-08

基金项目:国家自然科学基金项目(21673290)

作者简介:田雨(1995-),男,硕士研究生,研究方向为水处理,1583610160@qq.com;王虹(1964-),女,博士,教授,研究方向为环境化学,通讯联系人,wanghong@bipt.edu.cn。

硫酸钙晶须,利用 XRD、TG、显微图像仪等手段对硫酸钙晶须的理化性质进行表征,考察原料预处理、硫酸浓度、脱硫石膏质量浓度和硫酸循环利用对硫酸钙晶须的影响,探讨火电厂脱硫石膏生产高附加值产品的途径。

1 实验部分

1.1 原料及预处理

实验用脱硫石膏取自国华定州电厂,其主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,含有少量的 SiO_2 和 Al_2O_3 等杂质,其杂质的主要来源为湿法脱硫时卷入的粉煤灰。脱硫石膏经粉碎机破碎 1 min 后备用。

脱硫石膏预处理:量取 200 mL 稀硫酸溶液(浓度为 3.55 mmol/L),称取 100 g 脱硫石膏加入硫酸溶液中,常温下搅拌 30 min,直至无气泡产生,然后静置 10 min,过滤,滤饼用去离子水洗涤数次后,在烘箱中 80℃ 干燥 6 h,经过粉碎机破碎 1 min,筛分得到小于 100 目的预处理后的脱硫石膏,分装备用。

1.2 脱硫石膏制备硫酸钙晶须

采用常压酸化法制备硫酸钙晶须,典型制备过程:量取 300 mL 硫酸溶液(硫酸浓度分别为 1、1.5、2、2.5 mol/L 和 3 mol/L),加入三口圆底烧瓶中,置于 80℃ 水浴中,加入一定质量浓度(6.7、10、13.3 g/L 和 16.7 g/L)的预处理后的脱硫石膏,恒温搅拌 1 h,趁热过滤,30℃ 下将滤液置于烧杯中陈化 3 h,完成硫酸钙重结晶,再过滤,滤饼用去离子水多次洗涤后,在烘箱中 90℃ 干燥 2 h,得到硫酸钙晶须,滤液(硫酸溶液)回收循环使用。

1.3 脱硫石膏和硫酸钙晶须表征方法

X 射线衍射光谱测试(XRD)在日本 Rigaku 公司生产的 D/max-2600/PC 型 X 射线衍射仪上进行。以 Cu-K α 靶为激活光源,工作电压为 40 kV,工作电流为 100 mA,设置扫描范围 10~70°、扫描速度为 4(°)/min、步长为 0.02°。

利用 JX-2000 型显微图像仪观测硫酸钙晶须形貌。实验条件为:成像为黑白图,分辨率为 1 024×768,自动曝光,自动白平衡。

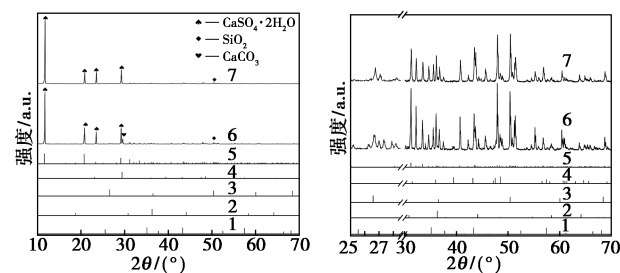
热失重(TG)分析在美国 TA 公司生产的 SDT-Q600 型热重仪上进行。高纯氮气为载气,气体流速为 100 mL/min,升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 脱硫石膏预处理对硫酸钙晶须的影响

预处理前后脱硫石膏的 XRD 图谱如图 1 所示。

由图 1 可知,在 2θ 为 11.6、20.7、23.4、29.1、31.1、33.3、43.3° 和 47.9° 处出现归属于 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF#70-0982) 的特征衍射峰, 2θ 为 29.4、48.5、39.4° 和 47.5° 处出现归属于 CaCO_3 (PDF#99-0022) 的特征衍射峰, 2θ 为 26.6、50.4、60.0° 和 68.4° 处出现归属于 SiO_2 的特征衍射峰(PDF#02-0459), 2θ 为 36.3、44.1° 和 64.1° 处出现归属于 MgAl_2O_4 的特征衍射峰(PDF#75-0713), 2θ 为 25.5、35.1、43.3° 和 57.4° 处出现归属于 Al_2O_3 的特征衍射峰(PDF#04-0875)。根据衍射峰强度可知,脱硫石膏主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,含有少量的 CaCO_3 、 Al_2O_3 和 SiO_2 等杂质。由图 1(b) 中可以看出,脱硫石膏预处理后虽然还含有杂质,但杂质衍射峰数量减少,衍射峰强度减弱,表明预处理后脱硫石膏中杂质数量明显减少。



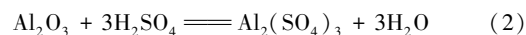
(a) 全图

(b) 局部放大图

1— Al_2O_3 ; 2— MgAl_2O_4 ; 3— SiO_2 ; 4— CaCO_3 ;
5— $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 6—未预处理; 7—预处理后

图 1 预处理前后脱硫石膏 XRD 谱图

利用稀硫酸溶液对脱硫石膏进行预处理,一方面是将脱硫石膏中的 CaCO_3 转化为 CaSO_4 [见式(1)],提高 CaSO_4 含量;另一方面将 Al_2O_3 等杂质转化为可溶性的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [见式(2)],将其从脱硫石膏中去除,改善脱硫石膏品质。



未预处理的脱硫石膏为棕黄色,预处理后脱硫石膏为浅灰色,根据 XRD 表征结果可知,其原因由于杂质含量减少。

脱硫石膏预处理前后的 TG 曲线如图 2 所示。由图 2 中可以看出,脱硫石膏原料的 TG 曲线主要有 3 个失重阶段:第 1 阶段(<100℃)脱硫石膏中自由水的失重率为 1.64%;第 2 阶段(100~400℃)质量损失 11.49%,为脱硫石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶水脱除^[17];第 3 阶段(500~1000℃)质量损失 3.54%,为脱硫石膏中 CaCO_3 分解^[2]。根据《烟气脱硫石膏》(GB/T 37785—2019)对脱硫石膏含水量测定和

计算,脱硫石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为 54.98%, CaCO_3 的质量分数为 6.84%, 另外还包含 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 等杂质。由图 2 中还可以看到,预处理后的脱硫石膏 TG 曲线只有 1 个热失重阶段 (100~200℃), 质量损失为 17.8%, 为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶水脱除, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量分数为 85.00%, 与未预处理脱硫石膏相比,预处理后脱硫石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数提高了约 30.02%。

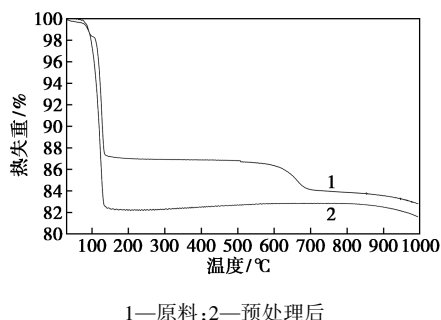


图 2 预处理前后的脱硫石膏 TG 曲线

脱硫石膏预处理前后样品照片及其制备的硫酸钙晶须的显微镜图片如图 3 所示。由图 3 中可以看出,预处理后脱硫石膏制备的硫酸钙晶须白度明显增加,硫酸钙晶须尺寸较为均一,且长径比显著增加;未经预处理脱硫石膏制备的硫酸钙晶须长径比小,且有结块现象,原因是未预处理的脱硫石膏中硫酸钙质量分数较低,杂质质量分数较高,抑制晶须沿 c 轴的一维生长,导致晶须的长径比较短^[12]。

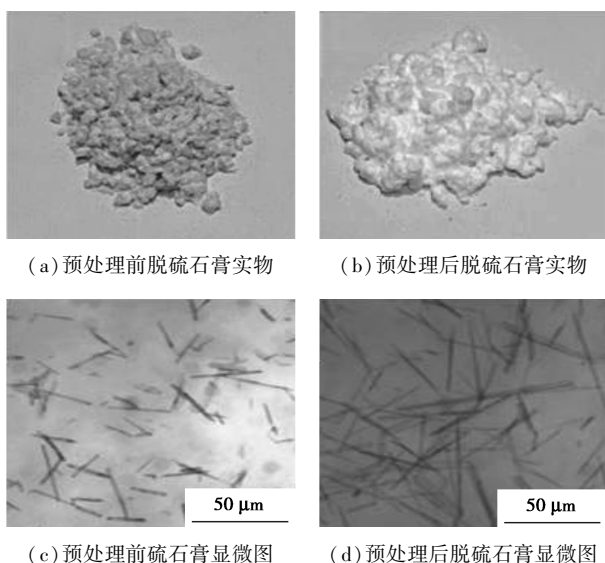
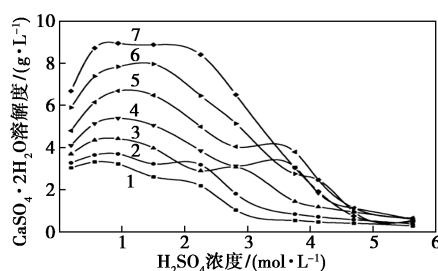


图 3 脱硫石膏预处理前后制备的硫酸钙晶须实物和显微镜照片

2.2 硫酸浓度对硫酸钙晶须的影响

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解度与硫酸浓度和温度的关系

曲线如图 4 所示^[18]。由图 4 中可以看出,随着硫酸浓度增加, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解度先增加再降低;随着温度升高, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解度增加,温度为 80℃、硫酸浓度为 0.5~2.5 mol/L 时, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解度较大。硫酸浓度为 1~3 mol/L, 温度由 80℃ 降低到 30℃ 时, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解度随温度变化幅度较大,此时产品收率较高,因此,选取硫酸钙溶解温度为 80℃, 重结晶温度为 30℃, 脱硫石膏质量浓度为 13.3 g/L, 在硫酸浓度为 1~3 mol/L 范围, 考察硫酸浓度对硫酸钙晶须的影响。不同硫酸浓度制备的硫酸钙晶须显微镜照片如图 5 所示。



1—20℃; 2—30℃; 3—40℃; 4—50℃; 5—60℃; 6—70℃; 7—80℃

图 4 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解度与硫酸浓度和温度的关系曲线^[18]

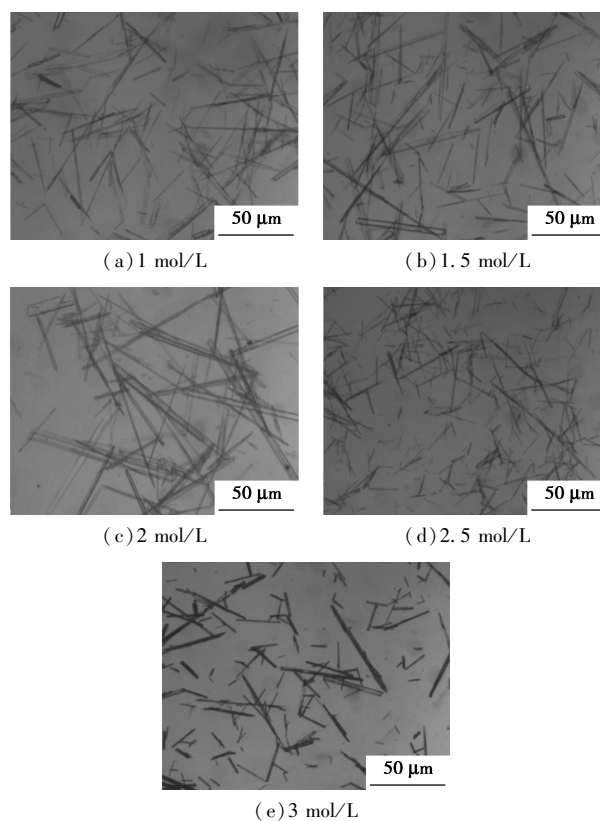
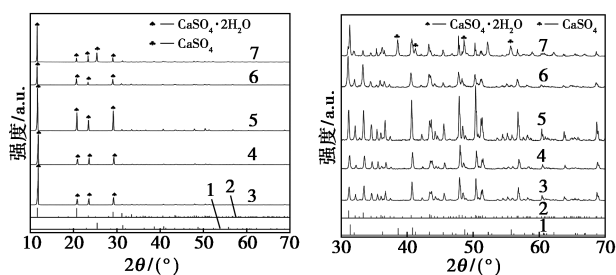


图 5 不同硫酸浓度制备的硫酸钙晶须显微镜图 (放大倍数为 50 倍)

由图 5 可知,随着硫酸浓度的增加,硫酸钙晶须的长径比先升高后下降。硫酸浓度为 1 mol/L 时,形成长度较短的硫酸钙晶须,形貌不均一,品质较差,长径比较低,约为 20~40;硫酸浓度为 2 mol/L 时,硫酸钙晶须的长度增加,直径基本不变,形貌尺寸较为均一,长径比较长,约为 30~100,在 Ca^{2+} 浓度一定的情况下,适当增加 SO_4^{2-} 浓度, SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 的碰撞机率增加,硫酸钙晶须的生长速率增加,晶须的长径比增大;硫酸浓度增加到 2.5 mol/L 时,硫酸钙晶须的直径变化不明显,但长度明显减小,硫酸钙晶须的长径比下降到 10~30;硫酸浓度为 3 mol/L 时,晶须直径变粗,出现大量短柱状晶须,晶须长径比的差异增大。硫酸浓度过高,溶液中含有大量的 SO_4^{2-} 离子,根据同离子效应, SO_4^{2-} 抑制 CaSO_4 电离产生更多 Ca^{2+} ,导致硫酸钙晶须的长径比下降。

不同硫酸浓度制备的硫酸钙晶须的 XRD 图谱如图 6 所示。由图 6 可知,不同硫酸浓度制备的硫酸钙晶须主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,但衍射峰强度不同。硫酸浓度为 2 mol/L 时,衍射峰强度较强,其结晶度高;硫酸浓度为 3 mol/L 时, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰强下降,且在 2θ 为 25.5、38.6、40.8、48.7、55.8° 处出现归属于 CaSO_4 的特征衍射峰 (PDF#99-0010),硫酸浓度较高导致部分 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 向 CaSO_4 转变。



(a) 全图

(b) 局部放大图

1— CaSO_4 (PDF#99-001); 2— $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF#70-0982);
3—1 mol/L; 4—1.5 mol/L; 5—2 mol/L; 6—2.5 mol/L; 7—3 mol/L

图 6 不同硫酸浓度制备硫酸钙晶须的 XRD 图谱

2.3 脱硫石膏质量浓度对硫酸钙晶须的影响

过饱和度是影响硫酸钙晶须结晶的重要因素。在硫酸浓度为 2 mol/L 条件下,考察脱硫石膏质量浓度对硫酸晶须的影响,结果如图 7 所示。由图 7 可知,随着脱硫石膏质量浓度的增加,硫酸钙晶须的长径比先升高后降低。脱硫石膏质量浓度为 6.7 g/L 时,晶须直径较小,长度较短,长径比较低,约为 40~100;脱硫石膏质量浓度为 10 g/L 时,硫酸钙晶须形貌尺寸较为均一,直径略有变长,长度明显增加,长

径比较大,为 60~110;脱硫石膏质量浓度达 13.3 g/L 时,部分硫酸钙晶须的直径增加,长径比下降,长度差异变大,约为 30~100;脱硫石膏质量浓度为 16.7 g/L 时,硫酸钙晶须的品质变差,长径比明显下降,为 20~50。脱硫石膏质量浓度过大导致硫酸钙离子的迁移率下降,晶须成型驱动力增大,单位成核数量增加,离子间聚合速率增加,容易将晶核和尺寸较小晶体包裹在晶须中,导致硫酸钙晶须纯度、均匀性以及长径比下降^[19-20]。

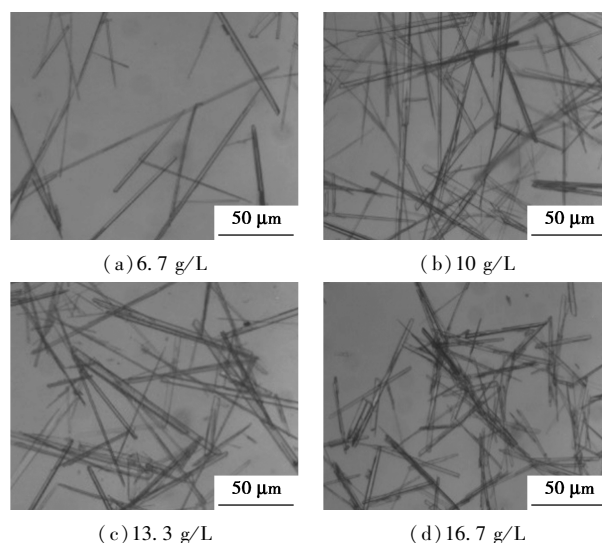


图 7 不同脱硫石膏质量浓度制备的硫酸钙晶须显微镜 (放大倍数为 50 倍)

2.4 硫酸溶液循环次数对硫酸钙晶须的影响

不同硫酸溶液循环次数制备的硫酸钙晶须的显微镜照片如图 8 所示。由图 8 可知,使用新鲜硫酸溶液制备的硫酸钙晶须尺寸分布较为均匀,长径比较大;硫酸溶液第 1 次循环使用,硫酸钙晶须形貌尺

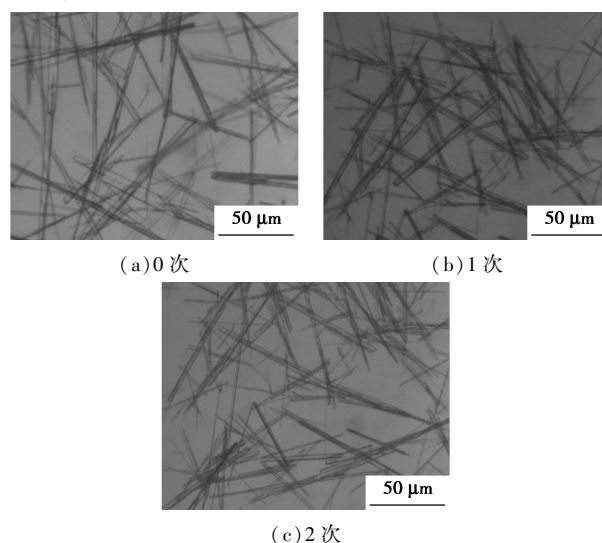
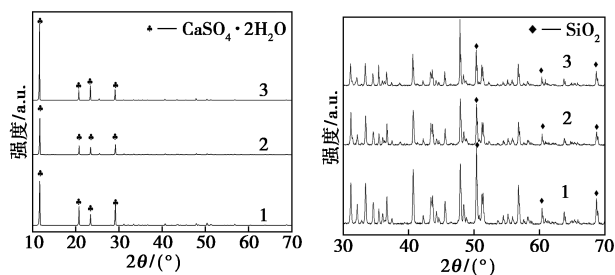


图 8 不同硫酸循环次数制备的硫酸钙晶须显微镜 50 倍图

寸无显著变化;硫酸溶液第 2 次循环使用,硫酸钙晶须形貌整体依然较好,但长径比短的硫酸钙晶须数量略有增加。

不同硫酸溶液循环次数的硫酸钙晶须的 XRD 图如图 9 所示。由图 9 可知,在实验范围内,硫酸溶液循环使用对晶须无显著影响,硫酸钙晶须主要成分仍然是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。但是与新鲜硫酸溶液制备的硫酸钙晶须的 XRD 图谱相比,随着硫酸溶液循环使用次数的增加,由于溶液中的杂原子数量增加,导致产物中杂质衍射峰强度增加,硫酸钙晶须纯度降低。随着硫酸溶液循环次数增加,其中杂原子含量增加,当杂原子含量增加到一定程度,将影响硫酸钙晶须的成核和生长,即影响硫酸钙晶须的长径比,影响硫酸钙晶须纯度,因此控制溶液中杂原子数量是影响硫酸钙晶须纯度和长径比的重要因素。



(a) XRD 图

(b) 局部放大图

1—新鲜硫酸溶液;2—循环 1 次;3—循环 2 次

图 9 不同硫酸溶液循环次数的硫酸钙晶须的 XRD 图

3 结论

以火电厂固废脱硫石膏为原料,采用常压酸化法制备硫酸钙晶须,考察脱硫石膏预处理、硫酸浓度、脱硫石膏质量浓度和硫酸循环使用次数对脱硫石膏性质和硫酸钙晶须的影响。结果表明,经过预处理后的脱硫石膏中杂质部分脱除,脱硫石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数提高,制备的硫酸钙晶须纯度、白度和长径比等品质得到改善。硫酸浓度和脱硫石膏质量浓度均影响硫酸钙晶须品质,硫酸溶液浓度为 2 mol/L、脱硫石膏质量浓度为 10 g/L 时,制备的硫酸钙晶须品质较好,晶须的形貌尺寸均一,长径比较高,为 60~110。在实验范围内,硫酸溶液循环使用对晶须形貌无显著影响,但其杂质质量分数增加。

参考文献

[1] Wu S, Wang W, Ren C, *et al.* Calcination of calcium sulphoaluminate cement using flue gas desulfurization gypsum as

whole calcium oxide source [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 228: 116676.

- [2] Sun H, Tan D, Peng T, *et al.* Preparation of calcium sulfate whisker by atmospheric acidification method from flue gas desulfurization gypsum [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2016, 31: 621-626.
- [3] Fu H, Huang J, Shen L, *et al.* Role and fate of the lead during the conversion of calcium sulfate dihydrate to α -hemihydrate whiskers in ethylene glycol-water solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 74-81.
- [4] 何玉鑫, 万建东, 华苏东, 等. 磷石膏晶须多元化应用进展 [J]. *现代化工*, 2013, 33(7): 43-45.
- [5] Gao J, Li Q, Liu F. Calcium sulfate whisker prepared by flue gas desulfurization gypsum: A physical-chemical coupling production process [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(8): 2221-2226.
- [6] Guan Q, Sun W, Hu Y, *et al.* A facile method of transforming FGD gypsum to α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ whiskers with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and KCl in glycerol-water solution [J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 7085.
- [7] Yang Y, Zhang Q, Cai W, *et al.* Formation and application of hierarchical calcium silicate-calcium sulfate whiskers [J]. *Materials & Design*, 2018, 146: 172-179.
- [8] Yang J, Nie S. Effects of calcium sulfate whisker on the mechanical property, morphological structure and thermal degradation of poly (lactic acid) composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 144: 270-280.
- [9] 吴叶, 高建明, 唐永波. 脱硫石膏制备纳米级硫酸钙晶须的试验研究 [J]. *新型建筑材料*, 2018, 45(1): 96-100.
- [10] Fan H, Song X, Xu Y, *et al.* Insights into the modification for improving the surface property of calcium sulfate whisker: Experimental and DFT simulation study [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 594-600.
- [11] Zhang Q, Ma P, Yang Y, *et al.* Reinforcement of recycled paint slag hybrid-filled lightweight calcium sulphate whisker/PVC foam composites [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(1): 520-526.
- [12] Fan H, Song X, Liu T, *et al.* Effect of Al^{3+} on crystal morphology and size of calcium sulfate hemihydrate: Experimental and molecular dynamics simulation study [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2018, 495: 29-36.
- [13] 王钢领, 冯欣, 苗苗, 等. 脱硫石膏重结晶过程控制生长高纯硫酸钙晶须 [J]. *现代化工*, 2014, 34(4): 61-65.
- [14] Zhang X, Wang X, Jin B, *et al.* Crystal structure formation of hemihydrate calcium sulfate whiskers (HH-CSWs) prepared using FGD gypsum [J]. *Polyhedron*, 2019, 173: 114140.
- [15] Zhou D, Wei R, Zhu Y, *et al.* Calcium sulfate whisker one-step preparation using semi-dry flue gas desulfurization ash and directional growth control [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 290: 125754.
- [16] Teng W, Wang J, Wu J, *et al.* Rapid synthesis of alpha calcium sulfate hemihydrate whiskers in glycerol-water solution by using flue-gas-desulfurization gypsum solid waste [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2018, 496-497: 24-30.
- [17] Ma B, Xing P, Wang C, *et al.* A novel way to synthesize calcium sulfate whiskers with high aspect ratios from concentrated calcium nitrate solution [J]. *Materials Letters*, 2018, 219: 1-3.
- [18] 陈晓娟. 重结晶法制备硫酸钙晶须及其除砷性能研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2013.
- [19] 郑绍聪, 朱丽苹, 谢刚, 等. 高纯天然石膏水热法制备硫酸钙晶须研究 [J]. *无机盐工业*, 2019, 51(7): 39-42.
- [20] 徐伟, 李梅, 张栋梁, 等. 稀土石膏常压酸化法制备硫酸钙晶须的研究 [J]. *无机盐工业*, 2020, 52(8): 66-71. ■