

氨循环法制备纤维状碳酸钙及其影响因素研究

凡远洋^{1,2,3}, 郑强^{1,2,3*}, 刘海利^{1,2,3}, 曲笑原^{1,2,3}, 邢润^{1,2,3}, 岳岩^{1,2,3}, 李雪^{1,2,3}

(1. 沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 辽宁省化工应用技术重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 3. 辽宁省镁钙无机功能材料工程研究中心, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:以含轻烧白云石和氨废液为原料, 采用含氨废液循环法制备碳酸钙晶须。利用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 以及白度仪对碳酸钙样品进行表征, 考察了循环次数、循环液中 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 浓度对制备的碳酸钙晶须回收率以及技术指标的影响。结果表明, 采用循环法生产碳酸钙晶须能够使碳酸钙晶须总回收率由 50% 左右提高到 70% 左右, 白度达到 98, 纯度 (以 CaCO_3 计) 也达到了 98% 以上。在不补加氨盐溶液的基础上循环 4 次之后, 碳酸钙晶须长径比变小、形貌变差。

关键词: 循环法; 白云石; 氨循环废液; 碳酸钙晶须

中图分类号: TQ132.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)08-0115-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.023

Preparation of fibrous calcium carbonate by ammonia circulation method and study on influencing factors

FAN Yuan-yang^{1,2,3}, ZHENG Qiang^{1,2,3*}, LIU Hai-li^{1,2,3}, QU Xiao-yuan^{1,2,3},
XING Run^{1,2,3}, YUE Yan^{1,2,3}, LI Xue^{1,2,3}

(1. College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;
2. Liaoning Provincial Key Laboratory of Chemical Application Technology, Shenyang 110142, China;
3. Liaoning Provincial Engineering Research Center for Magnesium Calcium Inorganic Functional Materials, Shenyang 110142, China)

Abstract: Calcium carbonate whisker is prepared from light burnt dolomite and spent ammonia liquid by recycling method. The samples are characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and whiteness meter. The effects of the number of cycles, and the concentrations of NH_4^+ and Ca^{2+} in the circulating liquid on the recovery rate and technical indexes of calcium carbonate whisker are investigated. It is found that total recovery rate of calcium carbonate whisker can be increased from 50% to 70%, the whiteness is 98, and the purity (measured by CaCO_3) exceeds 98%. After cycling for 4 times without adding ammonia salt solution, the ratio of length to diameter of calcium carbonate whisker decreases and its morphology deteriorates.

Key words: cyclic method; dolomite; ammonia circulation waste liquid; calcium carbonate whisker

白云石是一种较为优质的矿产资源, 由于白云石中含有丰富的钙镁元素, 广泛用于冶金材料、耐火材料、建筑材料、化工生产、农业、环境保护等领域。但目前白云石的利用率较低, 而且产品多为初级产品, 这就造成了白云石中钙镁资源的浪费。因此要想充分利用白云石资源, 并且提高其工业价值, 就需要对白云石进行精深加工来制备阻燃型氢氧化镁、碳酸钙晶须等高端产品^[1-6]。

碳酸钙晶须是一种形态上呈针状的无机晶须, 自身晶体结构比较完整, 内部缺陷较少, 是一种性能十分优异的新型复合材料添加剂, 在填充剂、增强塑料、摩擦材料、造纸等领域具有广阔的应用前景。

目前国内关于从白云石中提取制备碳酸钙晶须有较为系统的研究。报道较多的制备工艺包括酸溶法、碳化法、卤水法、白云石转化法等。但是这些方法普遍存在生产周期长 (一般为 1~7 d)、回收率低 (一般在 10% 左右)、污染严重等问题, 极大限制了碳酸钙晶须的广泛应用^[7-8]。

为了提高白云石资源利用率, 开发了一种从白云石中提取制备碳酸钙晶须的方法。以白云石为原料, 经煅烧、铵盐浸取, CO_2 作沉淀剂, 采用气液接触法制备碳酸钙晶须^[9-10]。但是该流程会产生含有铵盐的废液, 为了解决废液排放及资源回收利用等问题, 笔者采用循环利用含氨废液的方法制备碳酸钙

收稿日期: 2022-09-19; 修回日期: 2023-05-31

基金项目: 国家重点研发计划 (2020YFC1909300); 辽宁省教育厅青年研究项目 (LQ2020003)

作者简介: 凡远洋 (1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为无机钙镁功能材料, 2291699326@qq.com; 郑强 (1989-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为无机钙镁功能材料, 通讯联系人, zhengq_neu@163.com。

晶须,并且对其影响因素进行研究^[11-12]。

1 实验部分

1.1 原料与实验过程

原料:氨循环废液(NH_4NO_3)、白云石生粉 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ 均由工厂提供; CO_2 气体,高纯度;氨气(NH_3),工业级。

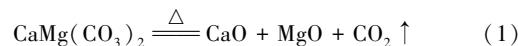
实验过程:首先将白云石生粉放入马弗炉中,850℃高温煅烧4 h。然后将工厂产生的氨循环废液与白云石煅烧粉混合,再向其中通入 CO_2 ,抽滤之后得到滤渣与滤液(含氨废液)。

1.2 工艺流程及其原理分析

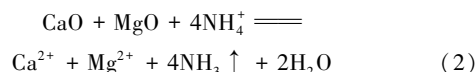
白云石经过煅烧分解为氧化钙、二氧化碳和氧化镁。当向其中加入氨循环废液后加热进行蒸氨浸出反应生成硝酸钙、硝酸镁和氨气。当向蒸氨反应后溶液中通入 NH_3 除去镁离子,经过抽滤后,得到沉镁后溶液和氢氧化镁。其原理主要为通入 NH_3 控制溶液的pH,在碱性条件下,由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-11}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-6}$,根据沉

淀的先后顺序,溶度积小的先沉淀,即 Mg^{2+} 会先于 Ca^{2+} 沉淀,首先形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。其反应式如下:

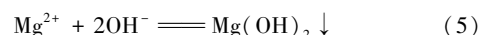
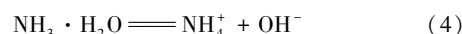
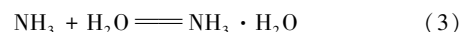
煅烧反应:



蒸氨反应:

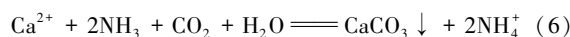


沉镁反应:



向沉镁液中通入 CO_2 后,将发生碳酸化沉淀反应生成碳酸钙。经过抽滤分离碳酸钙后的硝酸铵母液可返回蒸氨反应,浸取白云石煅烧粉中的钙、镁,通过适当调节溶液浓度实现母液反复循环使用。其反应式如下:

沉钙反应:



工艺流程如图1所示。

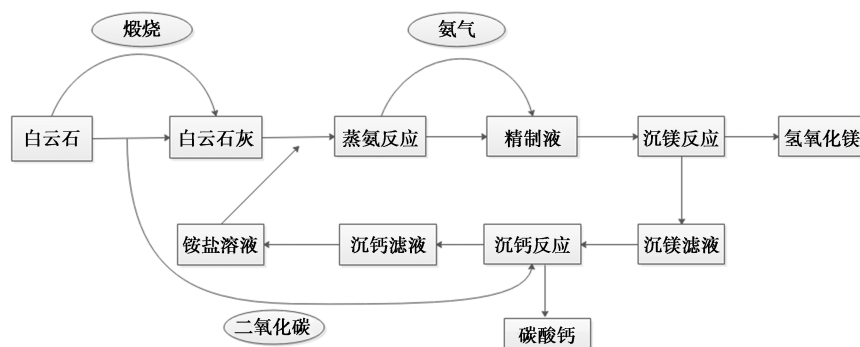


图1 循环法制备碳酸钙晶须流程

1.3 表征与分析

仪器:SGM28 人工智能箱式电阻炉;D07 系列质量流量控制器(表征分析);DELSA440SX 粒度分析仪,北京普析通用仪器有限公司生产;利用德国 Bruker 公司生产的 D8 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer)测定样品的晶体结构;利用日本生产的 JSM-6360LV 扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)测定样品的形貌;利用上海昕瑞仪器仪表有限公司生产的 WSB-2 型号白度计测量碳酸钙样品的白度;利用德国 Bruker 公司生产的 D8 型 X 射线衍射仪(XRD)测定样品物相组成,测试条件:Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线,步长是 0.05°/s,扫描范围为 5~90°,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA;利用日立生产的 SU8010N 型扫描电子显微镜(SEM)测定样品微观

形貌。

1.4 产品回收率计算

以钙为标准,利用电感耦合等离子光谱法(ICP)测定碳酸钙产品中钙的含量以及 EDTA 滴定法测定投加原料白云石中钙的含量^[13],计算实验的回收率:

单程回收率:

$$\gamma(\%) = (m_n \times X_n) / (M_n \times \omega) \quad (7)$$

式中: m_n 为第 n 次循环碳酸钙产品质量,g; X_n 为第 n 次循环碳酸钙产品中钙的含量,%; M_n 为第 n 次循环反应中投加的白云石质量,g; ω 为白云石中钙的含量,%。

总回收率:

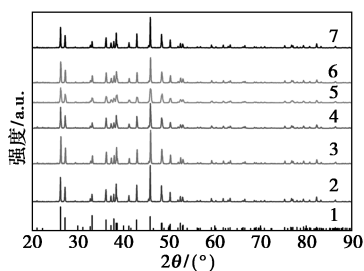
$$\gamma(\%) = (\sum m \times \bar{x}) / (\sum M \times \bar{\omega}) \quad (8)$$

式中: Σm 为得到的碳酸钙产品总质量, g; \bar{x} 为碳酸钙产品中钙的含量均值, %; ΣM 为投加的白云石总质量, g; $\bar{\omega}$ 为白云石中钙的含量均值, %。

2 结果与讨论

2.1 循环次数对碳酸钙产品的影响

从第1次循环开始, 经过蒸氨、沉镁、沉钙反应得到氨循环废液进入下一次循环。在第4次循环结束后, 向其中补加硝酸铵, 使第5次循环和第6次循环保持和第1次循环硝酸铵浓度相同。对循环制备的碳酸钙进行 XRD 分析, 如图2所示。从图2可见, 循环6次所得到的产品均为文石型碳酸钙晶须, 第1~4次循环制得的4个样品的 XRD 峰强度呈现逐渐变弱的趋势, 即随着反应过程循环次数的增加, 产品的结晶度有所下降。其中第5、第6次循环再次向其中补加相应的硝酸铵, 使其浓度达到第1次循环开始浓度, 故第5、第6次循环制得样品的峰强度和结晶度都有所提高。



1—CaCO₃ 标准谱图; 2—第1次循环; 3—第2次循环;
4—第3次循环; 5—第4次循环; 6—第5次循环; 7—第6次循环

图2 循环制得碳酸钙晶须 X 射线衍射图谱

不同循环次数所制得的碳酸钙晶须样品的 SEM 照片如图3所示。从图3中可以看出, 母液循环1次制备得到的碳酸钙晶须样品呈长针状, 长径比在15左右, 且形貌较为均一; 2次循环得到的样品仍保持有较好的针状形貌, 但也出现了一些长径比较小的针状结构碳酸钙, 与第1次相比长度略短, 但基本均一; 母液循环3次得到的样品也基本保持了较好的针状形貌, 但出现了较多散碎棒状, 直径相差较大、长短不一; 循环4次时得到的样品虽然形貌仍是碳酸钙晶须, 但长径比与第1次相差较大, 大多数为短棒状, 长径比仅为7~10左右。随后第5次循环和第6次循环通过补加硝酸铵后, 再次进行循环可以明显看到碳酸钙晶须的长径比得到了提升, 可以达到12~15左右。原因是在不补加任何物质的情况下, 循环4次后 NH₄⁺ 离子逐渐降低以及其他杂质离子的不断增多使溶液的内在化学组分发生变

化, 导致碳酸钙晶须结晶环境发生改变, 对晶核的形成以及晶体的生长产生负面影响。其作用机理是结晶环境发生改变后, 导致在结晶时累积的杂质离子吸附在结晶中心位点, 对后续 Ca²⁺ 与中心位点的结合产生竞争作用, 从而对碳酸钙晶须一维方向上的结晶速率产生了相应的抑制作用。在第5次循环和第6次循环补加铵盐溶液后, 将会消耗一部分杂质离子, 从而使碳酸钙晶须结晶环境得到改善, 进而使得碳酸钙晶须一维方向上的结晶速率得到增加, 因而碳酸钙晶须的长径比得到了提高。

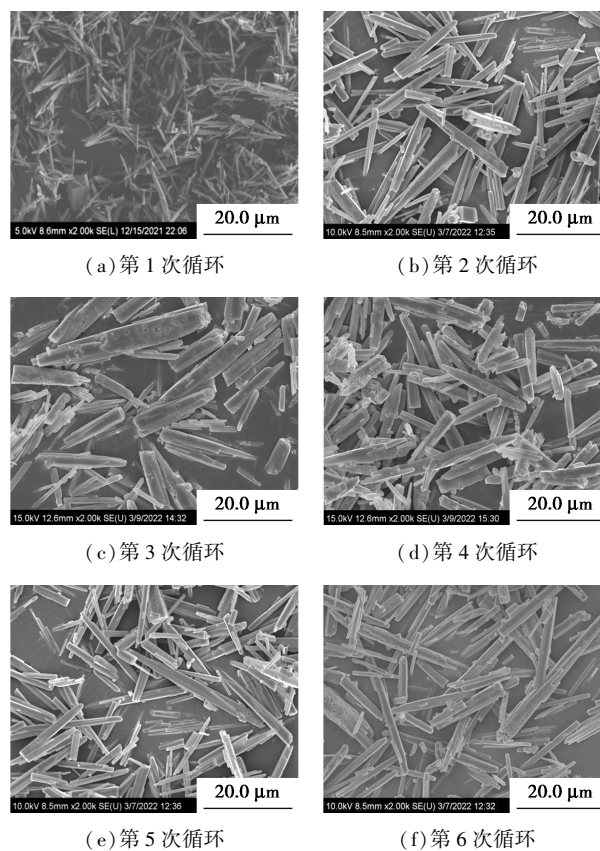


图3 循环法制备碳酸钙晶须样品的扫描电镜图

2.2 循环过程对碳酸钙晶须回收率的影响

循环过程的单程回收率及总回收率的计算结果如表1所示。从表1中可以看出, 在前4次循环实验中, 未补加硝酸铵其他条件保持一致, 单程回收率在下降, 总回收率在上升。原因是随着循环次数的增加, NH₄⁺ 离子的减少导致白云石铵浸提取率降低, 以及对晶核的形成和晶体的生长产生的影响。从第5次循环到第6次循环, 补加硝酸铵使其条件保持与第1次循环一致。单程回收率轻微浮动, 稳定在50%左右。但总回收率先增加后保持稳定, 总回收率由近50%提高到了近70%。通过对比试验可以看出, 当向其中补加硝酸铵溶液后, 能够改善碳

酸钙产品的形貌和提高回收率,进一步利用母液循环,增加了母液利用率,提高了其工业价值。

表 1 循环法制备碳酸钙晶须回收率计算结果

项目	单程回收率/%	总回收率/%
第 1 次循环	51.93	51.93
第 2 次循环	46.70	52.24
第 3 次循环	46.11	53.65
第 4 次循环	45.95	55.89
第 5 次循环	50.83	69.79
第 6 次循环	50.53	69.98

2.3 NH_4^+ 对碳酸钙的影响

2.3.1 NH_4^+ 对蒸氨过程的影响

循环过程中白云石提取率随 NH_4^+ 浓度变化情况如表 2 所示。由表 2 可见,随着氨循环废液中 NH_4^+ 的浓度从 2.3 mol/L 到 1.1 mol/L 不断减小,氨浸白云石中的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的提取率先升高后降低,即随着 NH_4^+ 浓度的不断降低,氨循环废液提取白云石中的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 能力在增强。但随着氨循环废液中 NH_4^+ 的浓度下降到低于 1.1 mol/L 后,氨循环废液浸取白云石资源的能力在急速下降。为验证该规律,将氨循环废液中 NH_4^+ 补加到 1.3 mol/L 和 1.4 mol/L, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的提取率又继续升高。即循环法制备碳酸钙晶须的过程中,氨循环废液中 NH_4^+ 的浓度稳定在 1.3~1.8 mol/L 之间能够更为高效利用白云石资源。

表 2 循环过程白云石提取率随 NH_4^+ 浓度变化

NH_4^+ 浓度/(mol·L ⁻¹)	2.3	1.8	1.3	1.1	1.3	1.4
Mg^{2+} 提取率/%	71.87	90.05	89.40	25.34	88.64	90.05
Ca^{2+} 提取率/%	72.20	91.32	92.56	85.56	91.58	92.35

2.3.2 NH_4^+ 对沉钙过程的影响

NH_4^+ 对沉钙过程的影响主要体现在对碳酸钙晶须形貌的影响,如图 4 所示。循环过程沉钙反应液 NH_4^+ 浓度变化情况如表 3 所示。由表 3 可知,随着循环的进行, NH_4^+ 的浓度不断降低。 NH_4^+ 浓度的增加有助于增加 CO_2 气体的溶解度,即 CO_3^{2-} 浓度增加,溶液过饱和度增加。过高的溶液饱和度有利于不稳定的球霏石相的成核和生长。但当溶液过饱和度达不到球霏石稳定存在的要求时,晶型会转化成较为稳定的方解石相和文石相(针状晶须)。由图 4(a)和表 3 可以看出,当第 1 次循环沉钙反应液

中 NH_4^+ 的浓度为 1.2 mol/L 时,方解石相出现立方体相。随着循环次数的增加,第 2~4 次循环 NH_4^+ 的浓度不断降低,即溶液过饱和度在不断降低,此时产生的碳酸钙均为文石型晶须,如图 4(b)~图 4(d)所示。第 5 次循环和第 6 次循环向循环母液中补加硝酸铵后,导致沉钙反应液中 NH_4^+ 的浓度增加,但仍在 1.2 mol/L 以下,其产生的碳酸钙晶须仍为文石型,如图 4(e)、图 4(f)所示。因此,在循环过程中 NH_4^+ 的浓度在 1.2 mol/L 以下时,制备的碳酸钙均为文石型。当 NH_4^+ 的浓度在 1.2 mol/L 以上时,制备的碳酸钙为文石型和方解石型的混合物。工业上可以根据实际需求控制 NH_4^+ 的浓度,进而得到所需要的碳酸钙晶型。

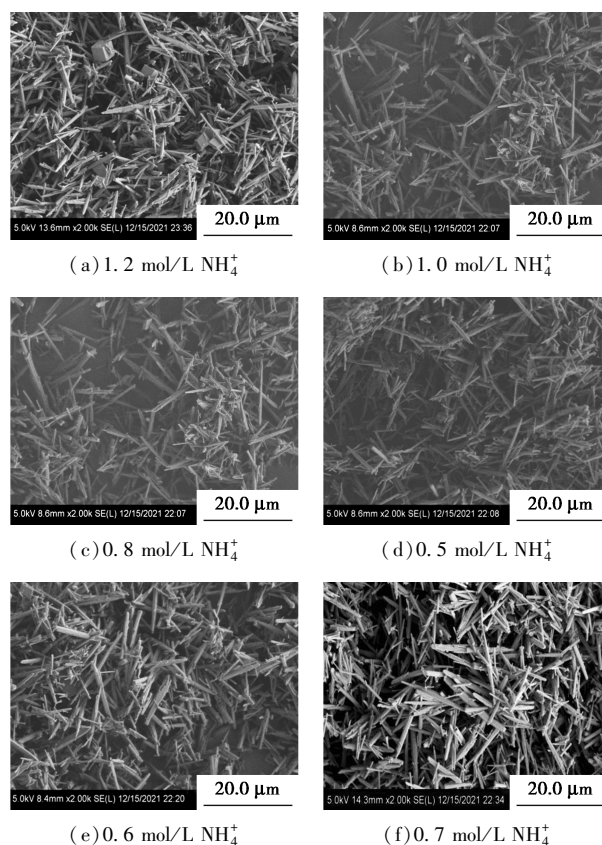


图 4 不同 NH_4^+ 浓度制备碳酸钙的扫描电镜图

表 3 循环过程沉钙反应液 NH_4^+ 浓度变化情况

项目	NH_4^+ 浓度/(mol·L ⁻¹)	项目	NH_4^+ 浓度/(mol·L ⁻¹)
第 1 次循环	1.2	第 4 次循环	0.5
第 2 次循环	1.0	第 5 次循环	0.6
第 3 次循环	0.8	第 6 次循环	0.7

2.4 Ca^{2+} 对循环过程的影响

Ca^{2+} 在沉钙过程中作为反应物,随着循环进程

的进行,浓度在不断变化,如表4所示。 Ca^{2+} 对循环过程的影响主要体现在沉钙过程。随着循环的进行, Ca^{2+} 的浓度在不断降低,所制得的碳酸钙晶须形貌SEM如图5所示。

表4 循环过程沉钙反应液 Ca^{2+} 浓度变化和粒径大小

项目	Ca^{2+} 浓度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	粒径/ μm	长径比/ μm
第1次循环	0.62	23.14	9~10
第2次循环	0.58	39.21	10~11
第3次循环	0.49	40.56	8~10
第4次循环	0.40	42.58	9~10
第5次循环	0.48	41.26	12~15
第6次循环	0.50	40.05	14~17

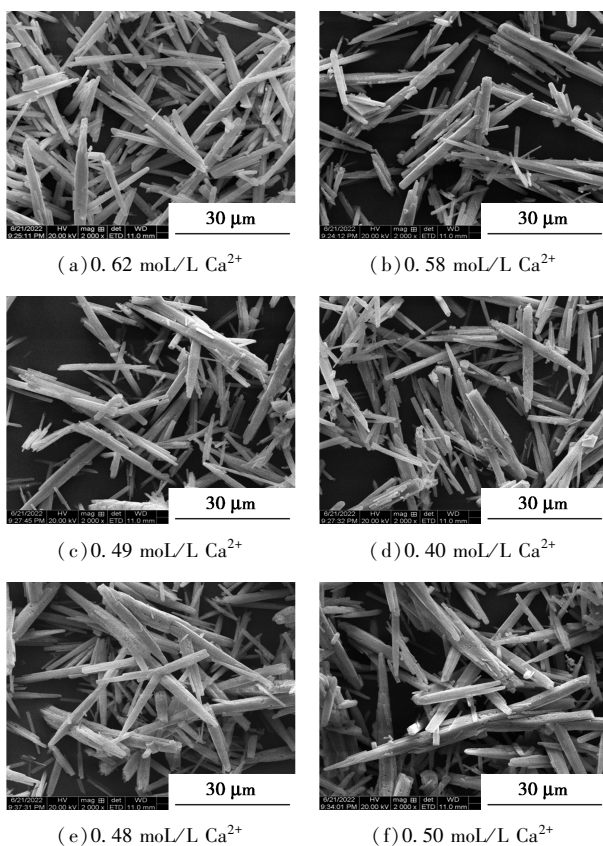


图5 不同 Ca^{2+} 浓度制备的碳酸钙的扫描电镜图

由表4、图5(a)~图5(d)中可以看出,随着循环的进行,第1次循环液 Ca^{2+} 的浓度由 0.62 mol/L 降低到第4次循环时的 0.40 mol/L ,该过程碳酸钙形貌均为针状晶须,但长径比由 10 左右增加到 15 左右。由图5(e)和图5(f)中可以看出,第5次和第6次循环补加硝酸铵后,蒸氨过程对 Ca^{2+} 的浸取率增加,因此导致沉钙反应液中 Ca^{2+} 的浓度有所增加,但其形貌仍为针状晶须。即循环过程中 Ca^{2+} 浓度的变化不会对碳酸钙形貌产生较大的变化。由表4可

知,粒径大小随着 Ca^{2+} 浓度的增大而减小,随着 Ca^{2+} 浓度的减小而增大。原因是当 Ca^{2+} 的浓度增大时,碳化反应产生的 CO_3^{2-} 浓度也在增大,此时造成了溶液过饱和度的增加^[14-17],过饱和度的增加有利于晶体的生长和成核速率,相对来说成核速率更为迅速,故此时更易生成粒径较小的碳酸钙晶须。反之,当 Ca^{2+} 的浓度减小时,碳化反应的速率就越慢,碳化反应产生的 CO_3^{2-} 浓度也就越小,其过饱和度也就越小,此时晶体的生长速率更快,最终得到粒径较大的碳酸钙晶须。第5次和第6次循环补加硝酸铵后,由于蒸氨过程对 Ca^{2+} 的浸取率增加,因此导致沉钙反应液中 Ca^{2+} 的浓度有所增加,而碳酸钙晶须粒径减小,进一步验证了这一规律。在工业上可以根据市场需求选择 Ca^{2+} 的浓度制备相应粒径的碳酸钙晶须。

2.5 产品质量

按国家标准(HGT 2226—2019)对实验制得的样品各项指标进行测定,结果如表5所示。

表5 碳酸钙样品技术指标

项目	工业优质碳酸钙	实验制备碳酸钙
$w(\text{CaCO}_3)/\%$	≥ 97	≥ 98
pH(10%悬浮物)	9.0~10.5	9.6~10.3
$w(105^\circ\text{C挥发物})/\%$	≤ 0.5	≤ 0.3
$w(\text{盐酸不溶物})/\%$	≤ 0.20	≤ 0.05
沉降体积/($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	≥ 2.6	≥ 3.2
$w(\text{Mn})/\%$	≤ 0.008	≤ 0.004
$w(\text{Fe})/\%$	≤ 0.08	≤ 0.05
白度	≥ 93.0	≥ 98

从表5中可以看出,实验室制备的碳酸钙产品在按照国家标准测定后,其杂质质量分数远低于国家标准,而且其白度达到了98以上。

3 结论

(1)以氨循环废液和白云石为原料,通过循环法制备出高纯、高白、纤维状碳酸钙晶须。该研究采用循环工艺,通过硝酸铵母液的循环利用,既高效利用了工业循环废液,又提高了白云石的利用率。通过 CO_2 气体的回收降低了能耗且不会污染环境。

(2)通过循环法先后进行多次实验,并通过分析测定均稳定得到了纤维状碳酸钙晶须。循环法使纤维状碳酸钙晶须的回收率由 50% 提高到 70%。该方法具有较高的经济价值和重要的环保意义。

(下转第 125 页)

- [3] Sreekanth S P, Alodhayb A, Assaifan A K, *et al.* Multi-walled carbon nanotube-based nanobiosensor for the detection of cadmium in water[J]. *Environmental Research*, 2021, 197: 111148.
- [4] Seichepine F, Rothe J, Dudina A, *et al.* Dielectrophoresis-assisted integration of 1024 carbon nanotube sensors into a CMOS microsystem[J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2017, 29(17): 1606852.
- [5] Ashrafi S D, Safari G H, Sharafi K, *et al.* Adsorption of 4-Nitrophenol on calcium alginate-multiwall carbon nanotube beads: Modeling, kinetics, equilibriums and reusability studies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 185: 66-76.
- [6] Abiko Y, Yamada Y, Hayasaki T, *et al.* Adsorption immobilization of biomolecules from subphase on Langmuir monolayers of organo-modified single-walled carbon nanotube[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 621: 126559.
- [7] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications[J]. *Catalysis Today*, 1991, 11: 173-301.
- [8] Burange A S, Gopinath C S. Catalytic applications of hydrotalcite and related materials in multicomponent reactions: Concepts, challenges and future scope[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2021, 22: 100458.
- [9] Xue R L, Sun Z P, Su L H, *et al.* Large-scale synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes by chemical vapor deposition using a Co-based catalyst from layered double hydroxides [J]. *Catalysis Letters*, 2010, 135(3-4): 312-320.
- [10] 杨淑倩, 刘玉娟, 刘进博, 等. 焙烧温度对甲醇水蒸气重整制氢 Ce/Cu/Zn-Al 水滑石衍生催化剂的影响[J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(12): 1482-1490.
- [11] Karthikeyan K R, Michel G, Heather J, *et al.* Role of calcination temperature on the hydrotalcite derived MgO-Al₂O₃ in converting ethanol to butanol[J]. *Topics in Catalysis*, 2016, 59(1): 46-54.
- [12] Shadpour M, Masoud H. Highly capable and cost-effective chitosan nanocomposite films containing folic acid-functionalized layered double hydroxide and their in vitro bioactivity performance[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 250(C): 123044.
- [13] Li Q Y, Wei G T, Yang Y J, *et al.* Mechanochemical synthesis of Fe₂O₃/Zn-Al layered double hydroxide based on red mud[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122566.
- [14] Yu Y K, Zhang J L, Chen C W, *et al.* Effects of calcination temperature on physicochemical property and activity of CuSO₄/TiO₂ ammonia-selective catalytic reduction catalysts[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 5: 237-245.
- [15] Xu L T, Niu S L, Lu C M, *et al.* Influence of calcination temperature on Fe_{0.8}Mg_{0.2}O₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. *Fuel*, 2018, 219: 248-258.
- [16] Pinthong P, Praserttham P, Jongsomjit B. Effect of calcination temperature on Mg-Al layered double hydroxides (LDH) as promising catalysts in oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde [J]. *Journal of Oleo Science*, 2019, 68(1): 95-102.
- [17] 刘彪, 莫文龙, 陈丽娟, 等. 助剂 MgO 对 CO 甲烷化 Ni-Al₂O₃ 催化剂结构和性能影响[J]. *化学工程*, 2020, 48(3): 62-67.
- [18] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, *et al.* Surface area and pore texture of catalysts[J]. *Catalysis Today*, 1998, 41(1-3): 207-219.
- [19] Li H F, Wang C, Liu L F, *et al.* Facile one-step synthesis of N-doped carbon nanotubes/N-doped carbon nanofibers hierarchical composites by chemical vapor deposition [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2020, 22(1): 10. ■

(上接第 119 页)

(3) 为工业生产中氨循环废液的处理以及提高白云石利用提供一定的参考价值。

参考文献

- [1] 杨涛. 碳酸钙晶须制备、表面改性及应用[J]. *塑料助剂*, 2017, (1): 18-20, 34.
- [2] 刘润静, 胡永琪, 胡庆福. 白云石钙镁分离技术进展[C]//2012年全国镁盐行业年会暨镁化合物分会成立大会专辑, 2012: 70-72.
- [3] 侯进, 陈国华, 李玫, 等. 超细碳酸钙粒子形态控制研究进展[J]. *现代化工*, 2003, (S1): 75-77, 79.
- [4] 朱万诚, 陈建峰. 晶须碳酸钙的合成进展[J]. *现代化工*, 2004, (S1): 21-22, 24.
- [5] 颜鑫, 刘跃进, 王佩良. 生产超细碳酸钙的连续鼓泡碳化新工艺[J]. *现代化工*, 2003, (1): 46-48.
- [6] 李丽匣. 碳酸钙晶须的一步碳化法制备及应用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [7] 白云山, 刘太宏, 刘振. 铵浸法由白云石制备高纯度碳酸钙和氧化镁[J]. *无机盐工业*, 2005, (2): 27-29.
- [8] 钱军民, 金志浩. 填料碳酸钙的制备及其形状与晶型控制研究进展[J]. *化工矿物与加工*, 2002, (4): 1-4, 10.
- [9] 王东意, 郑强, 于亚杰, 等. 白云石精制液中不同离子对碳酸钙晶须的影响[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(5): 908-914.
- [10] 李会杰, 黄娜娜, 仇龙, 等. 白云石制备碳酸钙晶须及其机理的研究[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(1): 119-124, 137.
- [11] 王志远, 窦泽伟, 熊莉佳, 等. 铵(氨)循环工艺的原理及应用[J]. *无机盐工业*, 2022, 54(8): 47-53.
- [12] 冯冬梅, 刘渊, 汤升亮, 等. 电石渣制备轻质碳酸钙循环工艺条件的优化[J]. *现代化工*, 2014, 34(5): 117-121.
- [13] 王艳红, 张瑞峰. EDTA 滴定法测定白云石中氧化钙和氧化镁含量方法的改进[J]. *有色矿冶*, 2017, 33(2): 53-56.
- [14] Hammad Saulat, Cao Mingli, Muhammad Masood Khan, *et al.* Preparation and applications of calcium carbonate whisker with a special focus on construction materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 236: 1-16.
- [15] Meng Guangyuan, Xu Jiali, Cheng Rui, *et al.* Controllable synthesis and characterization of high purity calcium carbonate whisker-like fibers by electrochemical cathodic reduction method[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 342: 130923.1-130923.9.
- [16] 邓晓阳, 郑强, 曲笑原, 等. 白云石制备似立方体状方解石型碳酸钙晶体及其机理研究[J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(4): 704-715.
- [17] 胡克伟. 文石型碳酸钙晶须制备工艺及其形成机理研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2006. ■