

磷石膏制备纳米 CaCO_3 的 碳化工艺条件研究

涂新悦, 杨保俊, 王琦, 王百年*, 张如
(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽合肥 230009)

摘要:以工业固废磷石膏、 CO_2 为原料, 采用“相转移-沉淀法”制备纳米 CaCO_3 并考察其碳化工艺条件。结果表明, 适宜的复合晶形控制剂及其配比为 2.5% STPP+0.5% PDS; 适宜的碳化沉淀反应工艺条件为: 复合晶形控制剂添加质量分数为 3%、碳化终点 pH 为 12.40、碳化反应温度为 15°C 、陈化时间为 0 min。该条件下所制备的纳米 CaCO_3 样品为纯相方解石型 CaCO_3 , 样品的平均粒径约 30 nm, 分散性好且粒度较为均匀。晶形控制剂在纳米 CaCO_3 形成的作用机制为 PDS 的模板诱导作用, 以及 Ca^{2+} 与晶形控制剂水解产生的磷酸根间螯合、电离所形成的 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 离子在 CaCO_3 晶核上的选择性吸附等的协同作用, 有效抑制了 CaCO_3 晶粒的生长及其颗粒间团聚, 促进了粒径小、粒度均匀、分散性好的纳米 CaCO_3 的形成。

关键词: 磷石膏; 纳米 CaCO_3 ; 晶形控制剂; 相转移-沉淀法

中图分类号: TQ132.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)10-0214-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.039

Study on carbonization process conditions for preparation of nano- CaCO_3 from phosphogypsum

TU Xin-yue, YANG Bao-jun, WANG Qi, WANG Bai-nian*, ZHANG Ru

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: A “phase transfer-precipitation method” is employed to prepare nano- CaCO_3 from phosphogypsum, an industrial solid waste, and CO_2 , and study the carbonization process conditions. It is found through screening experiments that the formula of suitable compound crystal shape control agent is 2.5% STPP+0.5% PDS. Through the single factor experiment, the optimum carbonation precipitation reaction conditions are determined as follows: the adding amount of compound crystal shape control agent is 3%, the final pH value of carbonation is 12.40, the carbonization reaction temperature is 15°C , and the aging time is 0 min. The nano CaCO_3 sample prepared under these conditions is pure phase calcite CaCO_3 , and has an average particle size of about 30 nm, showing a good dispersion and uniform particle size. It is concluded that the mechanism of the crystal control agent in the formation of nano- CaCO_3 may be the synergistic effects formed by the template induction of PDS, the chelation between Ca^{2+} and phosphate radical generated in the hydrolysis of crystal control agent, and the selective adsorption of $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ions formed by ionization on the nucleus of CaCO_3 , which can effectively inhibit the growth of CaCO_3 grains and the agglomeration between grains, and promote the formation of nano- CaCO_3 with small particle size, uniform particle size and good dispersion.

Key words: phosphogypsum; nano- CaCO_3 ; crystal shape control agent; phase transfer-precipitation method

磷石膏是硫酸法湿法磷酸工艺产生的固体废渣, 其主要成分为二水硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 既是化工行业排出量和堆积量最多的固态废渣, 又是重要的钙、硫资源^[1-5]。目前, 磷石膏的综合处理方式多以建筑材料为主^[6-8], 产品附加值低、综合利用成本高。因此, 如何利用磷石膏中的钙、硫资源制备较高附加值的化工产品具有重要的研究意义^[9-11]。

CO_2 的捕集利用与封存技术 (CCUS) 是工业烟气实现“双碳”战略目标的有效途径^[12]。2020 年, 我国 CO_2 排放量约 103 亿 t, 采用 CCUS 技术, 理论上能够实现 CO_2 的大规模捕集, 但捕集的 CO_2 如何

处置、利用却是一个难题。

纳米 CaCO_3 具有粒子细、比表面积大、表面活性高等特点^[13-15], 在补强性、透明性、分散性等方面都显示出明显的优势, 是目前广泛应用的纳米无机填料之一, 广泛应用于油墨、造纸、塑料、涂料、橡胶、医药、食品、饲料等行业^[16-18]。

目前, 关于纳米 CaCO_3 的制备主要有 $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ (CO_3^{2-})、 $\text{Ca}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ (CO_3^{2-}) 两类体系^[19-23]。其中, $\text{Ca}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ (CO_3^{2-}) 体系主要以氯化钙、有机钙溶液, 以及可转化为 Ca^{2+} 离子溶液的生石灰、电石渣、磷石膏等为原料, 具有工艺过程简

收稿日期: 2022-11-21; 修回日期: 2023-07-28

作者简介: 涂新悦 (1999-), 女, 硕士生, 研究方向为无机材料的制备, 2900207568@qq.com; 王百年 (1973-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为无机材料的制备与应用, 通讯联系人, 284855884@163.com。

单、能耗相对较低、所制备的纳米CaCO₃产品纯度较高的特点;但由于体系中进行的是溶液中的离子沉淀反应,存在着反应速度快、工艺条件控制难度大、所制备纳米CaCO₃的粒度和均匀性难以控制的主要不足。

因此,笔者在实验室前期研究工作的基础上^[24-26],以所制备纳米CaCO₃的粒径和粒度均匀性为主要考察指标,采用“相转移-沉淀法”,以工业固废磷石膏、工业废气CO₂为原料制备纳米CaCO₃并研究了碳化沉淀反应工序的工艺条件。着重考察并确定碳化沉淀工序较适宜的晶形控制剂、碳化工艺条件,并对晶形控制剂在纳米CaCO₃形成的作用机制进行初步探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂:磷石膏,某企业提供;相转移剂

Na_nY、氢氧化钠、焦磷酸钠、六水氯化镁、淀粉、三乙醇胺、聚丙烯酸钠、二水氯化钡、七水硫酸锌、β-环糊精、六偏磷酸钠、氯化锌、磷酸二氢铵、蔗糖、六水氯化铝、磷酸氢二钠、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、六水氢氧化镁、聚丙烯酰胺(阴离子型)、聚丙烯酰胺(阳离子型)、三聚磷酸钠(STPP),均为分析纯,国药化学试剂有限公司生产,所有试剂使用前未经进一步处理;晶型控制剂PDS、去离子水,实验室自制。

主要仪器设备:场发射扫描电子显微镜(FESEM),SU8020型,日立(Hitachi)生产;X射线衍射仪(XRD),D/MAX2500V型,日本理学生产;场发射透射电子显微镜(FETEM),JEM-2100F型,日本电子公司生产。

1.2 实验方案和实验步骤

采用“相转移-沉淀法”由磷石膏制备纳米CaCO₃的工艺流程如图1所示。

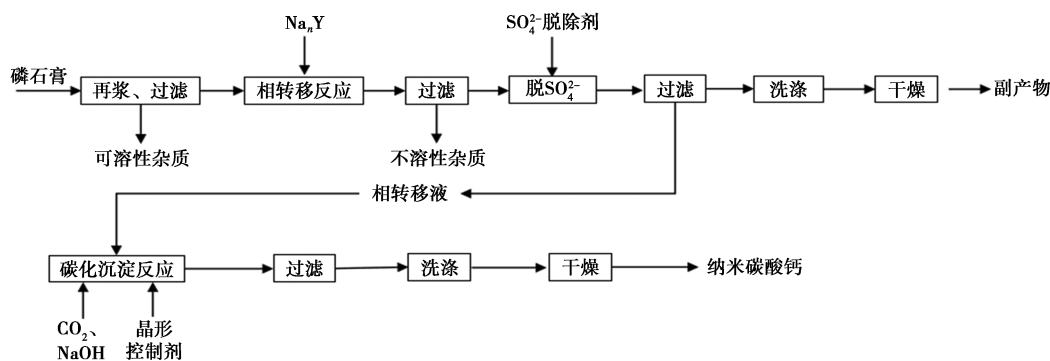
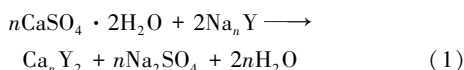


图1 相转移沉淀法由磷石膏制纳米CaCO₃工艺流程

具体实验步骤如下:

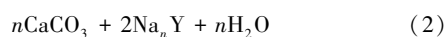
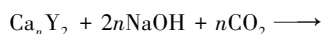
(1) 相转移反应

取计量相转移剂Na_nY加入至100 mL去离子水中,加入计量经预处理去除可溶性杂质的磷石膏,恒温水浴5℃、400 r/min搅拌下反应10 min,过滤、洗涤,所得滤液即为相转移液(主要成分为Ca_nY₂、Na₂SO₄的水溶液),备用。其对应的主要化学反应方程式为:



(2) 碳化沉淀反应

向相转移液中加入化学计量的NaOH和一定量的晶形控制剂,在确定温度、450 r/min搅拌下,通入CO₂反应至体系pH下降为确定值后,过滤、洗涤、干燥,所得粉末状白色样品待测。其对应的主要化学反应方程式为:



1.3 样品表征

利用日本Hitachi公司生产的SU8020型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和日本电子公司生产的JEM-2100F型场发射透射电子显微镜(FE-TEM)观察样品的形貌与结构;利用荷兰帕纳科生产的X-Pert PRO MPD型X-射线衍射仪对样品进行晶体晶型分析,扫描范围2θ为5~70°。

2 结果与讨论

2.1 碳化沉淀反应晶形控制剂

2.1.1 晶形控制剂的筛选

以所制备CaCO₃样品的粒径、粒度均匀性为主要考察指标,在晶形控制剂添加质量分数3%(与理论生成CaCO₃的质量比)、碳化终点pH 12.7、碳化反应温度为15℃、CO₂流速为100 mL/min、搅拌速率为450 r/min、陈化时间为0 min的实验条件下,分

别考察不同晶形控制剂的添加对所制备 CaCO_3 样品粒径、粒度均匀性的影响,结果如表 1 所示。

表 1 晶形控制剂对 CaCO_3 粒径及均匀性的影响

晶形控制剂	所制备 CaCO_3 粒径及均匀性
焦磷酸钠	50~200 nm 小颗粒
六水氯化镁	5 μm 球状
可溶性淀粉	不规则大块状
三乙醇胺	5 μm 球状和 10 μm 花生状混合
聚丙烯酸钠	球状与花生状混合
二水氯化钡	2.5 μm 球状
七水硫酸锌	100 nm 左右小颗粒较团聚,大颗粒较多
β -环糊精	不规则大块状
六偏磷酸钠	5 μm 花生状
氯化锌	100 nm 以内小颗粒,粒径较均一
磷酸二氢铵	花生状和球状混合
蔗糖	粒径不均一颗粒
六水氯化铝	2.5 μm 球状
磷酸氢二钠	5 μm 左右类球状
CTAB	100 nm 以内小颗粒,较均匀
六水氢氧化镁	1 μm 球状与 2 μm 棒状混合
聚丙烯酰胺(阴离子型)	球状和不规则块状混合
聚丙烯酰胺(阳离子型)	不规则块状
STPP	50 nm 左右小颗粒,较均匀
PDS	50~100 nm 小颗粒,较均匀

由表 1 可以看出,当晶形控制剂为 PDS、氯化锌、CTAB、STPP 时,所制备的 CaCO_3 样品粒径较小、粒度均匀性较好,其对应的 FE-SEM 图如图 2 所示。

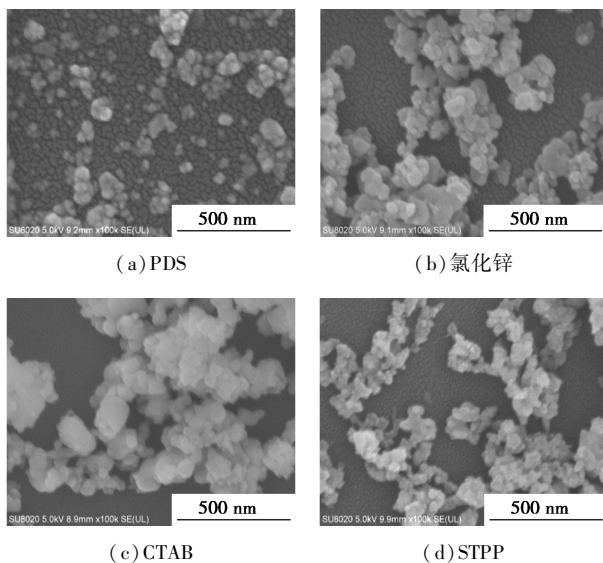
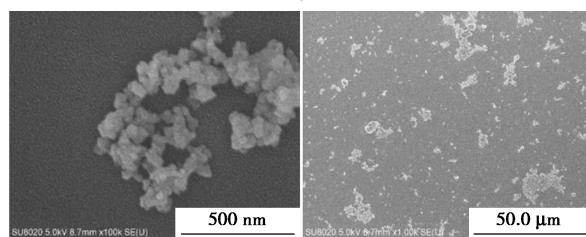


图 2 添加不同单一晶形控制剂时所制备样品的 FE-SEM 图

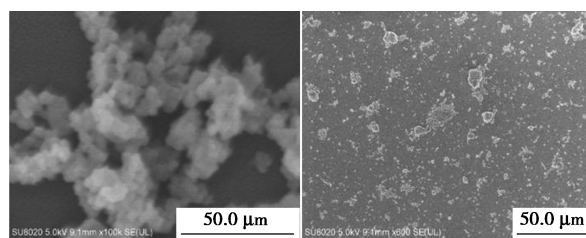
由图 2 和表 1 中可以看出,单独添加 STPP、CTAB、氯化锌、PDS 时所制备 CaCO_3 样品的粒径均在 100 nm 以内,且粒度较均匀;相比较而言,单独添加 STPP 时所制备纳米 CaCO_3 样品的粒径(约 50 nm)较小、粒度均匀性较好。

2.1.2 晶形控制剂的复配

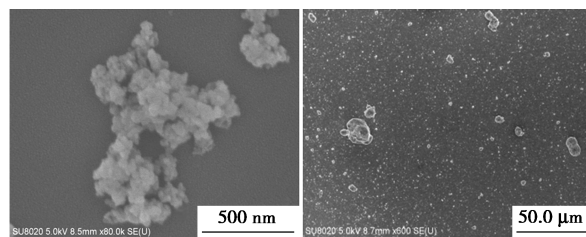
在晶型控制剂筛选实验的基础上,在晶形控制剂总添加质量分数为 3% 的条件下,进一步考察了 STPP 分别与 CTAB、氯化锌、PDS 3 种晶型控制剂复配添加对所制备纳米 CaCO_3 样品粒径、粒度均匀性的影响,所制备纳米 CaCO_3 样品的 FE-SEM 图如图 3



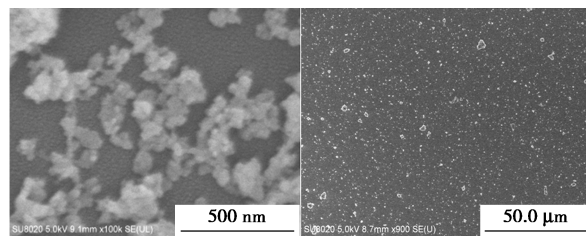
(a) 2% STPP 和 1% CTAB



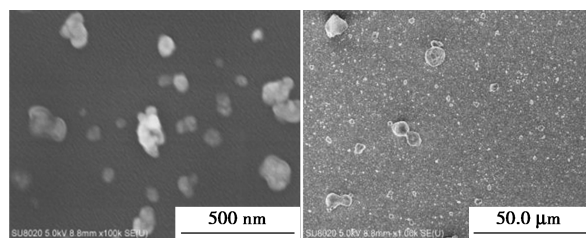
(b) 2.5% STPP 和 0.5% CTAB



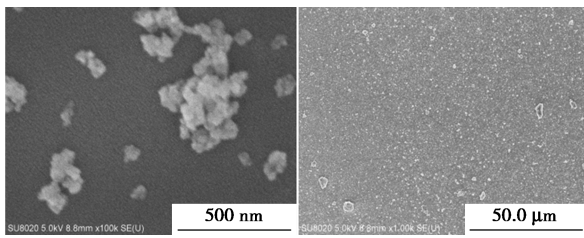
(c) 2% STPP 和 1% 氯化锌



(d) 2.5% STPP 和 0.5% 氯化锌



(e) 2% STPP 和 1% PDS



(f) 2.5% STPP 和 0.5% PDS

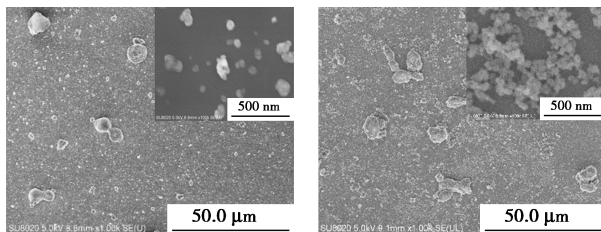
图 3 添加不同复合晶形控制剂所制备纳米 CaCO_3 样品的 FE-SEM 图

所示,采用 Nano Measurer 软件分析所得样品的平均粒径如表 2 所示。

表 2 添加不同复合晶形控制剂时所制备纳米 CaCO_3 样品的平均粒径

复合晶形控制剂	所制备 CaCO_3 的平均粒径/nm
2% STPP 和 1% CTAB	50
2.5% STPP 和 0.5% CTAB	54
2% STPP 和 1%氯化锌	46
2.5% STPP 和 0.5%氯化锌	55
2% STPP 和 1% PDS	60
2.5% STPP 和 0.5% PDS	37

由图 3、表 2 中可以看出,添加 2.5% STPP 和 0.5% PDS 复合晶型控制剂时所制备纳米 CaCO_3 样品的粒径(约 37 nm)较小,且粒度均匀性较好,因此,选择 STPP+PDS 为较适宜的复合晶型控制剂。并进一步考察复合晶型控制剂 STPP+PDS 的质量比对所制备纳米 CaCO_3 样品粒径、粒度均匀性的影响,所制备纳米 CaCO_3 样品的 FE-SEM 图如图 4 所示,采用 Nano Measurer 软件分析所得样品的平均粒径如图 5 所示。

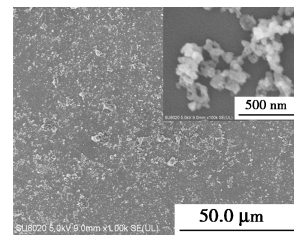


(a) 2:1

(b) 3:1

(c) 4:1

(d) 5:1



(e) 6:1

图 4 STPP+PDS 不同质量比下所制备纳米 CaCO_3 样品的 FE-SEM 图

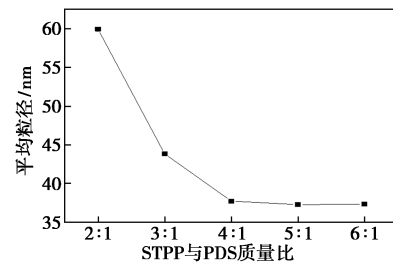


图 5 STPP+PDS 不同质量比与样品平均粒径的关系

由图 4、图 5 中可以看出,不同质量比的 STPP 与 PDS 的添加所制备 CaCO_3 样品均为纳米 CaCO_3 ;随着 STPP 与 PDS 质量比的增加,所制备纳米 CaCO_3 样品的粒径呈现较明显的减小趋势;当 STPP 与 PDS 的质量比分别为 4:1、5:1、6:1 时,所制备的纳米 CaCO_3 样品的平均粒径均约为 37 nm。相比较而言,STPP 与 PDS 的质量比为 5:1 时,所制备纳米 CaCO_3 样品的粒度均匀性较好。因此,实验确定较适宜的复合晶形控制剂及其质量比为 2.5% STPP+0.5%。

2.2 碳化沉淀反应工艺条件

在复合晶形控制剂 STPP 与 PDS 质量比 5:1、 CO_2 流速为 100 mL/min、搅拌速率为 450 r/min 的条件下,通过单因素条件实验分别考察复合晶形控制剂添加量、碳化终点 pH、碳化反应温度、陈化时间等因素对所制备纳米 CaCO_3 样品粒径、粒度均匀性的影响。

2.2.1 复合晶形控制剂添加量

在碳化终点 pH12.7、碳化反应温度为 15℃、陈化时间为 0 min 的条件下,考察复合晶形控制剂添加质量分数分别为 1%、2%、3%、4%、5% 时所制备纳米 CaCO_3 样品粒径、粒度均匀性,并采用 Nano Measurer 软件对样品进行粒度分析,结果分别如图 6、图 7 所示。

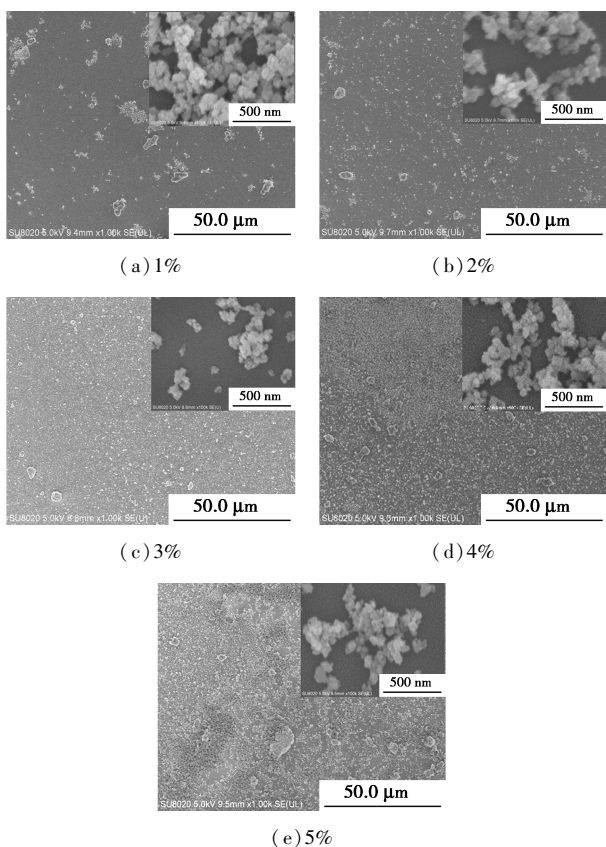


图 6 不同复合晶型控制剂质量分数下所制备纳米 CaCO₃ 样品的 FE-SEM 图

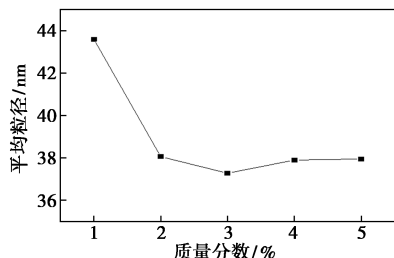


图 7 复合晶型控制剂质量分数和样品平均粒径的关系

由图 6、图 7 中可以看出,当复合晶形控制剂添加质量分数小于 3% 时,所制备的纳米 CaCO₃ 样品的平均粒径随添加质量分数的增加而明显减小;当复合晶形控制剂添加质量分数大于 3% 时,所制备的纳米 CaCO₃ 样品的平均粒径随添加质量分数的增加而缓慢增大;当复合晶形控制剂添加质量分数为 3% 时,所制备的纳米 CaCO₃ 样品的平均粒径相对较小(约 37 nm)。因此,选择较适宜的复合晶形控制剂添加质量分数为 3%。

2.2.2 碳化终点 pH

在复合晶形控制剂添加质量分数为 3%、碳化反应温度为 15℃、陈化时间为 0 min 条件下,考察碳

化终点 pH 分别为 12.7、12.4、12.1、11.8、11.5 时所制备纳米 CaCO₃ 样品粒径、粒度均匀性,并采用 Nano Measurer 软件对样品进行粒度分析,结果分别如图 8、图 9 所示。

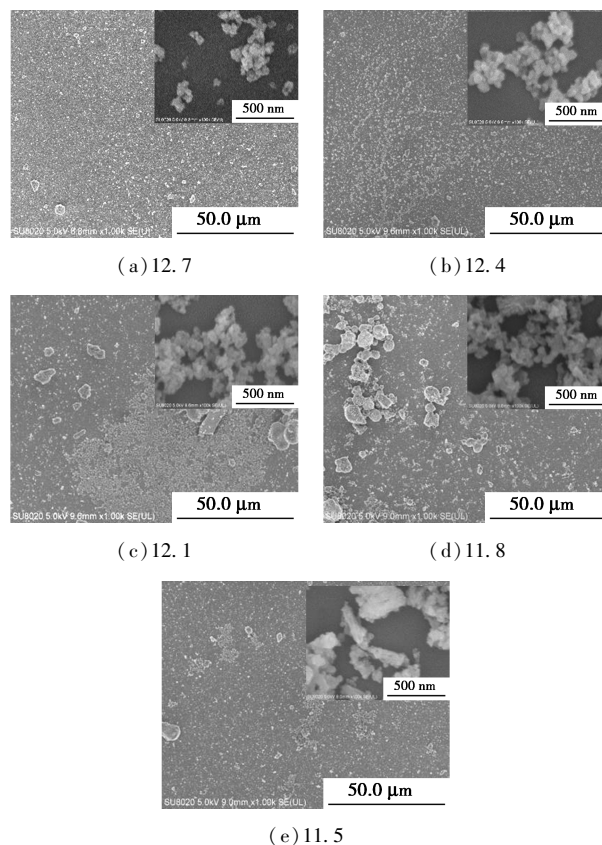


图 8 不同碳化终点 pH 制备纳米 CaCO₃ 样品 FE-SEM 图

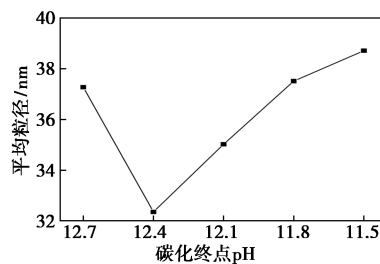


图 9 碳化终点 pH 和样品平均粒径的关系

由图 8、图 9 中可以看出,当碳化终点 pH 为 12.4 时,所制备的纳米 CaCO₃ 样品的平均粒径约 32 nm,颗粒均匀性好、较大的颗粒较少。因此,选择较适宜的碳化终点 pH 为 12.4。

2.2.3 碳化反应温度

在复合晶形控制剂添加质量分数为 3%、碳化终点 pH 为 12.4、陈化时间为 0 min 的条件下,考察碳化反应温度分别为 5、10、15、20、25℃ 时所制备纳米 CaCO₃ 样品粒径、粒度均匀性,并采用 Nano

Measurer 软件对样品进行粒度分析,结果分别如图 10、图 11 所示。

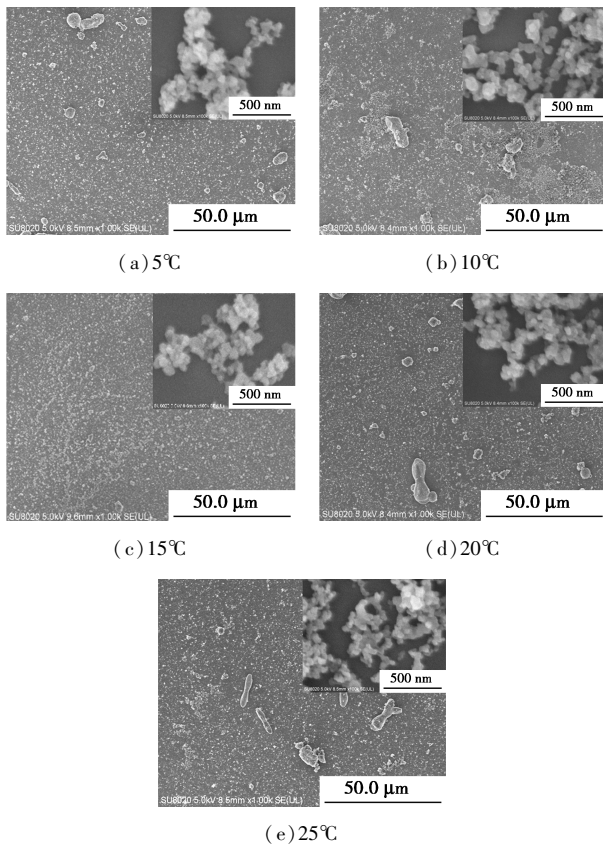


图 10 不同碳化反应温度制备纳米 CaCO_3 样品 FE-SEM 图

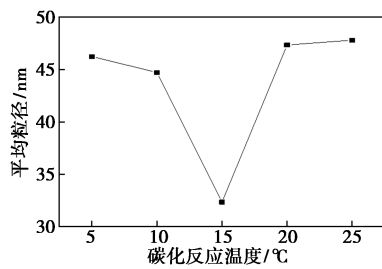


图 11 碳化反应温度和样品平均粒径的关系

由图 10、图 11 中可以看出,当碳化反应温度小于 15°C 时,所制备纳米 CaCO_3 样品的平均粒径随温度升高而减小,但出现较多的不均匀大颗粒;当碳化反应温度大于 15°C 时,所制备纳米 CaCO_3 样品的平均粒径随温度升高而增大,且出现较多的不均匀大颗粒;当碳化反应温度为 15°C 时,所制备纳米 CaCO_3 样品的平均粒径较小(约 32 nm)、颗粒均匀性好。因此,选择较适宜的碳化反应温度为 15°C 。

2.2.4 陈化时间

在复合晶形控制剂添加质量分数 3%、碳化终点 pH 为 12.40、碳化反应温度为 15°C 的条件下,考

察陈化时间分别为 0、15、30、45、60 min 时所制备纳米 CaCO_3 样品粒径、粒度均匀性,并采用 Nano Measurer 软件对样品进行粒度分析,结果分别如图 12、图 13 所示。

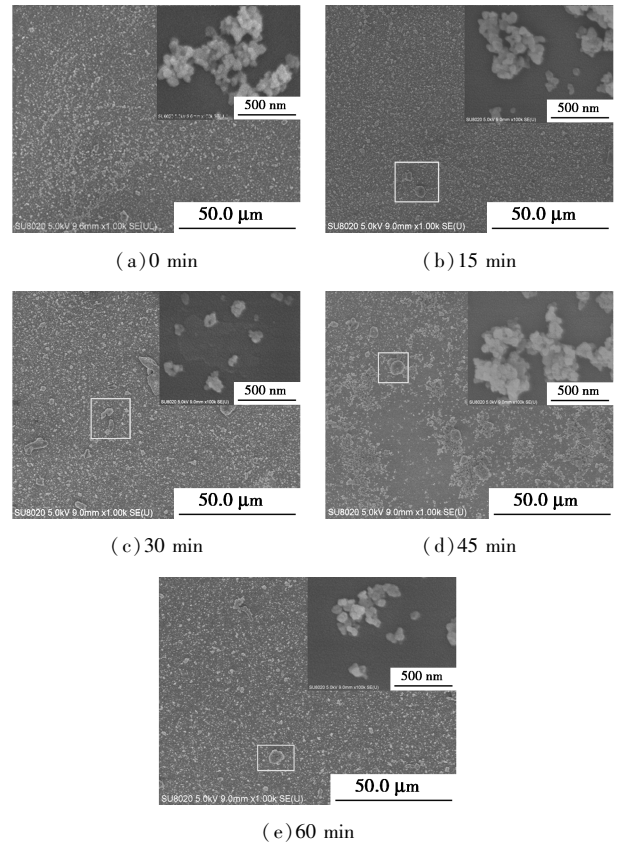


图 12 不同陈化时间制备纳米 CaCO_3 样品 FE-SEM 图

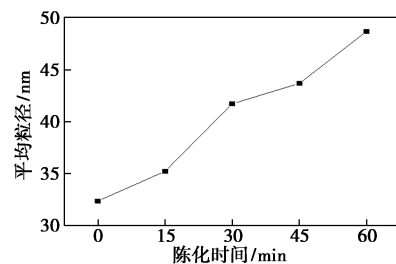


图 13 陈化时间和样品平均粒径的关系

由图 12、图 13 中可以看出,当陈化时间为 0 min 时,所制备纳米 CaCO_3 样品的平均粒径约 32 nm ,颗粒均匀性好;随着陈化时间的延长,所制备纳米 CaCO_3 样品的平均粒径不断增大,且随着陈化时间的延长,出现较多的球状和块状等不均匀大颗粒。分析其原因是:一方面,随着陈化时间的延长,体系中形成的 CaCO_3 小晶粒不断溶解,并在较大颗粒表面沉积,导致颗粒粒径的增大,同时,由于颗粒间的集聚逐步生成较大的团聚体;另一方面,随

着陈化时间的延长,所形成的大颗粒及其团聚体进行表面重排、熟化,一些形貌不规整、凹凸形貌等表面能高的结构会向低表面能的结构转变,从而导致不规则结构消失,形貌变得规整^[27-28],从而导致球状及块状等结构的形成。因此,选择较适宜的陈化时间为 0 min。

2.2.5 优化条件下的重复实验

单因素条件实验所确定的碳化沉淀反应较适宜的工艺条件为:STPP 与 PDS 质量比为 5:1、复合晶形控制剂添加质量分数为 3%、碳化终点 pH 为 12.4、碳化反应温度为 15℃、陈化时间为 0 min,此条件下所制备的纳米 CaCO₃ 样品的 FE-SEM 图、FE-TEM 图分别如图 14 所示。从图 14 中可以看出,所制备的纳米 CaCO₃ 样品的粒径约为 30 nm,分散性好且粒度较为均匀。

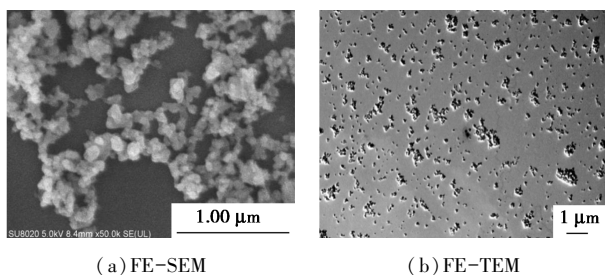


图 14 所制备纳米 CaCO₃ 样品的 FE-SEM、FE-TEM 图

所制备的纳米 CaCO₃ 样品的 XRD 图如图 15 所示。从图 15 中可以看出,强而尖锐的衍射峰均可指标化为方解石型 CaCO₃ (JCPDS 05-0586),未发现明显的其他杂质的衍射峰,表明该条件下所制备的样品为纯相,由谢乐公式计算所制备纳米 CaCO₃ 样品的平均晶粒为 20.5 nm。

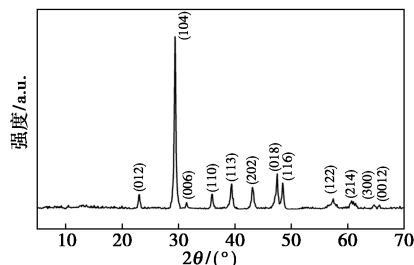


图 15 所制备纳米 CaCO₃ 样品 XRD 图

2.3 晶型控制剂作用机制初探

据文献^[29-30]中报道,当 STPP 加入反应体系中时,Ca²⁺离子首先与 STPP 水解产生的磷酸根生成磷酸钙的絮状物,以磷酸钙为模板来调控 CaCO₃ 的晶型,为 CaCO₃ 的成核提供生长位点。同时,STPP

可与 Ca²⁺离子螯合形成六配位的八面体结构,如图 16 所示。每个 STPP 分子的 3 个磷酸基团各提供 1 个 O 原子与 Ca²⁺离子配位,其电离产生的 P₃O₁₀⁵⁻离子可选择性地吸附在 CaCO₃ 的晶面上或进入 CaCO₃ 的正离子晶格位置,从而改变 CaCO₃ 的表面能,使 CaCO₃ 晶体生长的活性部位减小,抑制 CaCO₃ 晶粒生长,并降低晶粒间集聚的可能性。

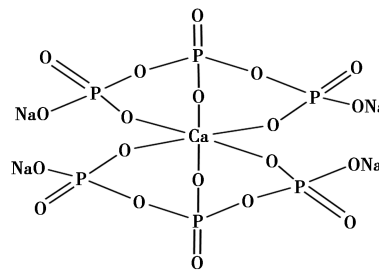


图 16 STPP 分子与 Ca²⁺离子的螯合示意图

关于 PDS 对纳米 CaCO₃ 粒径和粒度均匀性的影响,是由于 PDS 和 STPP 和两者之间存在某种协同效应:一方面,PDS 也是一种磷酸盐类化合物,在碳化沉淀反应初期,易与 Ca²⁺结合生成磷酸钙细小晶核,由于其模板诱导作用,促进并提高 CaCO₃ 晶核的形成和成核速率;同时,大量 CaCO₃ 晶核的形成、Ca²⁺与体系中水解产生的磷酸根间的六配位螯合作用、电离所形成的 P₃O₁₀⁵⁻离子在 CaCO₃ 晶核上的选择性吸附等作用,降低了 CaCO₃ 晶粒的表面能,从而有效抑制 CaCO₃ 晶粒生长及其颗粒间团聚,得到粒径小、粒度均匀、分散性好的纳米 CaCO₃。

3 结论

(1) 以所制备的纳米 CaCO₃ 样品粒径、粒度均匀性为考察指标,并结合 Nano Measurer 粒度软件分析,通过筛选实验考察并确定“相转移-沉淀法”由磷石膏、工业废气 CO₂ 制备纳米 CaCO₃ 的碳化沉淀反应工序较适宜的复合晶形控制剂及其配比为 2.5% STPP+0.5% PDS。

(2) 以所制备纳米 CaCO₃ 样品的粒径、粒度均匀性为考察指标,通过单因素条件实验考察并确定碳化沉淀反应工序较适宜的工艺条件为:复合晶形控制剂添加质量分数为 3%、碳化终点 pH 为 12.40、碳化反应温度为 15℃、陈化时间为 0 min;该条件下所制备的纳米 CaCO₃ 样品为纯相方解石型 CaCO₃,样品的平均粒径约 30 nm,分散性好且粒度较为均匀。

(3) 对复合晶形控制剂 STPP、PDS 的作用机制

进行了初步探讨,认为PDS和STPP和两者之间可能存在某种协同效应:一方面,PDS与Ca²⁺生成的磷酸钙细小晶核的模板诱导作用,促进了大量CaCO₃晶核的形成;另一方面,由于Ca²⁺与STPP水解产生的磷酸根的螯合作用,所形成的P₃O₁₀⁵⁻离子在CaCO₃晶核上的选择性吸附等作用,有效抑制CaCO₃晶粒生长及其颗粒间团聚。两者的协同作用,促进了粒径小、粒度均匀、分散性好的纳米CaCO₃的形成。

参考文献

- [1] Wang B, Yang L, Luo T, *et al.* Study on the kinetics of hydration transformation from hemihydrate phosphogypsum to dihydrate phosphogypsum in simulated wet process phosphoric acid[J]. ACS Omega, 2021, 6(11): 7342-7350.
- [2] Korany K A, Masoud A M, Rushdy O E, *et al.* Phosphate, phosphoric acid and phosphogypsum natural radioactivity and radiological hazards parameters [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2021, 329(1): 391-399.
- [3] Chernysh Y, Yakhnenko O, Chubur V, *et al.* Phosphogypsum recycling: a review of environmental issues, current trends, and prospects[J]. Applied Sciences, 2021, 11(4): 1575.
- [4] Bituh T, Petrinc B, Skoko B, *et al.* Phosphogypsum and its potential use in Croatia: challenges and opportunities [J]. Archives of Industrial Hygiene and Toxicology, 2021, 72(2): 93-100.
- [5] 孙天琦, 秦绪江, 闵惜茗, 等. 磷石膏在建材行业的应用研究进展[J]. 广州化工, 2021, 49(10): 20-22, 66.
- [6] Campos M P, Costa L J P, Nisti M B, *et al.* Phosphogypsum recycling in the building materials industry: Assessment of the radon exhalation rate[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2017, 172: 232-236.
- [7] Ma B, Lu W, Su Y, *et al.* Synthesis of alpha-hemihydrate gypsum from cleaner phosphogypsum [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 195: 396-405.
- [8] Huang Y, Qian J, Kang X, *et al.* Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: influence of P₂O₅ and F on the clinker formation and cement performances [J]. Construction and Building Materials, 2019, 203: 432-442.
- [9] Zhou J, Sheng Z, Li T, *et al.* Preparation of hardened tiles from waste phosphogypsum by a new intermittent pressing hydration[J]. Ceramics International, 2016, 22(19): 7237-7245.
- [10] Yang Y, Shu D, Ning P. Kinetics and thermodynamics of Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ adsorption onto microwave-preconditioned phosphogypsum[J]. Zhongnan Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)/Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44(5): 2157-2164.
- [11] Ennaciri Y, Alaoui B H, Bettach M. Comparative study of K₂SO₄ production by wet conversion from phosphogypsum and synthetic gypsum[J]. Journal of Materials Research and Technology-Jmr&t, 2019, 8(3): 2586-2596.
- [12] 朱玲玲, 朱伟, 贾庆, 等. 浅谈“双碳”背景下的二氧化碳捕集利用与封存[J]. 中国水泥, 2022, (6): 17-20.
- [13] Sergeeva A, Vikulina A S, Volodkin D. Porous alginate scaffolds assembled using vaterite CaCO₃ crystals[J]. Micromachines, 2019, 10(6): 357.
- [14] Broecker W S. Wally's quest to understand the ocean's CaCO₃ cycle [J]. Annual Review of Marine Science, 2009, 1: 1-18.
- [15] Trushina D B, Bukreeva T V, Kovalchuk M V, *et al.* CaCO₃ vaterite microparticles for biomedical and personal care applications [J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2014, 45: 644-658.
- [16] Yuan Z, Bin J, Wang X, *et al.* Preparation of a polydimethylsiloxane (PDMS)/CaCO₃ based superhydrophobic coating [J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 254: 97-103.
- [17] Tolba E, Wang S, Wang X, *et al.* Self-healing properties of bioinspired amorphous CaCO₃/polyphosphate-supplemented cement [J]. Molecules, 2020, 25(10): 2360.
- [18] Gu S, Cai J, Wang J, *et al.* Compound method to disperse CaCO₃ nanoparticles to nanosize in water [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(12): 9488-9493.
- [19] Kakaraniya S, Gupta A, Mehra A. Reactive precipitation in gas-slurry systems: The CO₂-Ca(OH)₂-CaCO₃ system [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(10): 3170-3179.
- [20] Cheng X W, Xiong D J, Huo C. Effect of crystal orientation agents on morphology of nano-CaCO₃ [J]. Applied Mechanics and Materials, 2015, 723: 544-547.
- [21] 胡庆福, 胡晓波, 刘宝树. 纳米碳酸钙制造及其应用 [J]. 非金属材料, 2000, 23(4): 24-26, 12.
- [22] Zhu W C, Chen J F, Wang Y H. Synthesis and characterization of ultra-fine calcium carbonate whiskers in high-gravity [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2004, 17(2): 175-117.
- [23] Onimisi J A, Ismail R, Ariffin K S, *et al.* A novel rapid mist spray technique for synthesis of single phase precipitated calcium carbonate using solid-liquid-gas process [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(9): 2756-2760.
- [24] 陈曦. 相转移沉淀法由磷石膏制备超细轻质碳酸钙的工艺条件研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2011.
- [25] 杨蒙蒙. 相转移法由磷石膏制备不同形貌的轻质碳酸钙 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2019.
- [26] 陈小龙. 柠檬酸盐辅助纳米碳酸钙的制备及其在磷石膏处置上应用 [D]. 合肥: 安徽大学, 2022.
- [27] 王超. 由电石渣制备纳米碳酸钙及其改性工艺条件研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
- [28] 成居正, 陈雪梅, 邓捷. NaHCO₃ 对纳米碳酸钙粉末形貌的修饰作用 [J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31(3): 404-408.
- [29] 何春芳, 叶近婷, 高阳, 等. 三聚磷酸钠与柠檬酸钠螯合机理和螯合能力的对比分析 [J]. 分子科学学报, 2015, 31(3): 198-202.
- [30] 周立群, 杨念华, 王驰伟, 等. 纳米CaCO₃的室温固相合成及三聚磷酸钠的控制机理 [J]. 化学与生物工程, 2005, 22(7): 14-16. ■