

针状碳酸钙制备中氯化镁晶型导向剂的套用研究

马 俊, 刘华彦, 陈银飞

(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术省部共建国家重点实验室培育基地, 杭州 310014)

摘 要: 以 MgCl_2 为晶型导向剂制备了形貌规整的文石相针状碳酸钙, 其粒径为 $2.5\sim 5.0\mu\text{m}$, 长径比为 $10\sim 20$. 采用 EDTA 络合滴定碳化后回收滤液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量以确定需补加 MgCl_2 量, 并在相同的碳化工艺条件下逐步改进套用回收液的方法制备针状碳酸钙. 产品用 SEM、XRD 进行形貌观察和晶型组成分析. 结果表明, 随着套用次数的增加, 碳酸钙产品中文石相的含量逐渐降低, 当文石相的含量低于 80% 时, 针状碳酸钙的长径比也大幅下降, 同时生成大量微细立方状方解石相碳酸钙, 将不适合继续套用. 直接套用回收液时只能循环使用 1 次, 而将套用的回收液经补加 Mg^{2+} 、加酸调节 pH 等优化处理后可使套用次数延长至 12 次, 这将大幅降低针状碳酸钙的生产成本.

关 键 词: 针状碳酸钙; 氯化镁; 络合滴定; 套用

中图分类号: TQ132

文献标识码: A

Reuse of MgCl_2 as Crystal Controlling Agent in the Synthesis Process of Needle-like Calcium Carbonate

MA Jun, LIU Hua-Yan, CHEN Yin-Fei

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: MgCl_2 was used as crystal controlling agent for the synthesis of regular needle-like calcium carbonate with diameter of $2.5\sim 5\mu\text{m}$ and aspect ratio of $10\sim 20$. Complexometric titrating method was employed to determine the contents of Ca^{2+} and Mg^{2+} in filtrated solution after carbonization and the fresh MgCl_2 was added to balance the Mg^{2+} content as same as the raw solution. The morphology, particle size and polymorphs of calcium carbonate were characterized by SEM and XRD. The results show that the content of aragonite phase CaCO_3 decreases with the recycle time increasing. When the content of aragonite phase CaCO_3 is lower than 80%, the aspect ratio of needle-like calcium carbonate decreases significantly accompanied with the production of calcite cubic CaCO_3 particles, thus the filtrated MgCl_2 solution is unsuitable to be recycled anymore. The direct recycle filtrate can be used for only once while the reused time by the MgCl_2 filtrate can reach 12 by optimizing the recycle process through the addition of Mg^{2+} and the justification of pH of the filtrate.

Key words: needle-like calcium carbonate; magnesium chloride; complexometric titration; reuse

晶须材料^[1]是指在一定条件下人工培植而成的纤细单晶体, 没有通常材料中普遍存在的缺陷(晶界、位错、空穴等), 其原子排列高度有序、机械强

度近似于邻接原子间力, 接近于完整晶体的理论值. 晶须的强度远高于其它短切纤维, 主要用于制造高强度复合材料, 从 60 年代初至今已开发了近百种晶

须材料^[2], 主要分为金属、氧化物、碳化物、卤化物、氮化物、石墨和分子化合物等。

针状碳酸钙是近年来开发出的新型晶须材料, 作为新型复合材料的增韧补强剂^[3], 具有优良的耐高温、绝缘、阻燃等功能, 以及良好的机械强度、高弹性模量、高硬度等优点, 广泛应用于塑料、尼龙、涂料、造纸等领域。针状碳酸钙生产工艺简单, 价格低廉, 有望替代昂贵的 $\text{SiC}^{[4]}$ 、 $\text{K}_2\text{TiO}_3^{[5]}$ 、 $\text{ZnO}^{[6]}$ 晶须成为改进和提高复合材料力学性能的主要填料, 在市场上具有很强的竞争力。

合成针状碳酸钙的方法有以下几种: $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 溶液法^[7-8]、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 转化法^[9]、尿素水解法^[10]、 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CO}_2^{[11-12]}$ 碳化法, 其中碳化法具有反应体系简单, 制备条件容易控制等优点, 更适合工业化生产。制备针状碳酸钙的晶型导向剂主要有以下几类: 可溶性二价金属盐、可溶性磷酸盐及磷酸。本课题组前期的研究发现^[13], 以氯化镁为晶型导向剂制备的针状碳酸钙的长径比、尺寸均匀性、文石纯度都优于其它晶型控制剂。同时也发现, 该工艺氯化镁用量较大, 导致生产成本变高, 不利于实现工业化生产。

为此, 本工作仍采用以氯化镁为晶型控制剂的碳化法工艺, 在不影响碳酸钙产品的晶型和形貌的前提下, 重点研究了碳化结束后含氯化镁的滤液回收重复套用。这种重复套用次数越多, 将越有利于降低生产成本, 同时还能减少废料的排放, 有利于环境保护。

1 实验部分

1.1 碳化过程

称取 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 太仓美达试剂有限公司) 溶解于适量去离子水中, 加入一定量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (AR, 莲花化工有限公司), 经 3h 机械搅拌预反应后, 置于带搅拌的自制鼓泡碳化釜中, 通入一定流量和浓度比例的 CO_2 (杭州今工特种气体有限公司) 与空气的混合气, 控制碳化温度、搅拌速度进行碳化反应, 同时用 pH 计 (PHS-3C, 上海精科仪器有限公司) 检测碳化过程中 pH 的变化情况, 当反应液 pH 值降到 6.5 时停止反应, 过滤并回收滤液, 对所得固体产品进行洗涤、干燥和粉碎, 即得到 CaCO_3 产品。

1.2 MgCl_2 套用

加热蒸发回收滤液 (~500mL), 将其浓缩至 250mL, 取 10mL 浓缩液加去离子水稀释到 1000 mL, 使用 EDTA 分步络合滴定 50mL 稀释液, 确定其中

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量。对照原反应液中 Mg^{2+} 含量, 在回收液中补加因碳化反应、过滤和 EDTA 滴定实验损失的 Mg^{2+} , 之后使用该回收液在与 1.1 节相同的工艺条件下多次进行碳化反应。

1.2.1 EDTA 络合滴定原理^[14]

EDTA 与 1~4 价的金属离子都能形成络合比为 1:1 的络合物, 且与无色的金属离子形成无色的络合物, 与有色的金属离子形成颜色更深的络合物。EDTA 在 pH 值为 10 时, 主要与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 作用; 在 pH 为 12 时, Mg^{2+} 与 OH^- 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 因此 EDTA 主要与 Ca^{2+} 作用。

1.2.2 钙与镁总含量的测定

以铬黑 T (亨新化工试剂厂) 为指示剂, 用 EDTA 标准溶液 (0.02mol/L) 滴定经过稀释处理的回收液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量。滴定方法: 取 50mL 稀释液, 加入 2 滴 HCl (20%), 使其中的钙镁元素充分离子化, 接着加入适量氨-氯化铵缓冲溶液, 控制溶液 pH 值为 ~10, 再加入 3 滴铬黑 T 指示剂。

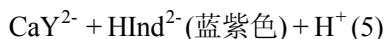
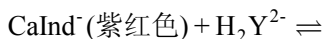
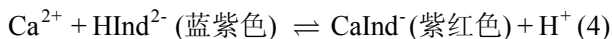
此时铬黑 T 在溶液中的主要形态为 HIn^{2-} , 呈蓝色。在滴定前溶液中加入的铬黑 T 先与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 生成酒红色络合物 (式 1), 其中 M^{2+} 表示 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 。滴定开始后, 滴入的 EDTA 首先与溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 反应生成无色的络合物 (式 2)。由于 CaY^{2-} 、 MgY^{2-} 比 CaIn^- 、 MgIn^- 稳定, 溶液中将会发生铬离子的转移, 此络合平衡极端向右, 当游离的金属离子全被 EDTA 络合之后, 继续滴入的 EDTA 将夺取已与铬黑 T 结合的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 当滴入的 EDTA 把 CaIn^- 、 MgIn^- 中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 全部夺走后, 液色由酒红色转变为 HIn^{2-} 的蓝色时即为滴定终点 (式 3), 此时消耗的 EDTA 标准溶液的体积记为 V_1 。



1.2.3 钙离子的测定

另取 50mL 稀释液, 同理加入 2 滴 HCl (20%), 接着滴加适量 NaOH 溶液 (4mol/L), 调节溶液 pH 值在 ~12, 再加入少量钙-羟酸指示剂 (三爱思试剂有限公司), 此时钙指示剂在溶液中的主要形态为 HInd^{2-} , 呈蓝紫色, 其中 Mg^{2+} 已经在 OH^- 的作用下转化成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 不再参与络合反应。在滴定前溶液中加入的钙指示剂先与 Ca^{2+} 生成紫红色络合物 (式 4)。滴定开始后, 滴入的 EDTA 首先与溶液中的 Ca^{2+} 反应生成络合物 (同式 2)。同理由 CaY^{2-} 比 CaInd^- 稳定, 过量滴加的 EDTA 将夺取已与钙指示

剂结合的 Ca^{2+} , 使钙指示剂还原为原来的形态, 当液色由紫红色变成蓝紫色时即为滴定终点(式 5), 此时消耗的 EDTA 标准溶液的体积记为 V_2 .



1.2.4 确定回收液中 Mg^{2+} 含量

由于 EDTA 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的络合比都为 1:1, 因此可由式 6 计算出回收液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量, 其中, 500 表示回收液稀释倍数.

$$\begin{aligned} m_{\text{Ca}^{2+}} (\text{g}) &= 500 C_{\text{EDTA}} V_2 M_{\text{Ca}} \\ m_{\text{Mg}^{2+}} (\text{g}) &= 500 C_{\text{EDTA}} (V_1 - V_2) M_{\text{Mg}} \end{aligned} \quad (6)$$

1.3 产品表征

用扫描电镜 SEM(S-4700, HITACHI 公司)观测样品形貌及粒径的大小, 用 X 射线衍射仪(XTRA, Thermo 公司)测定 CaCO_3 产品晶型(图 1). 根据式 7 计算碳酸钙产品中文石相的质量分数^[15-16]:

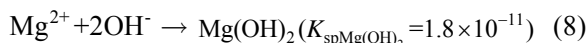
$$y = 1 - \frac{1}{1 + \frac{3.9I_a}{I_c}} \times 100\% \quad (7)$$

式中, y 为文石相的含量百分比, I_a 和 I_c 分别为 XRD 图谱中文石相、方解石相的最强特征峰的积分强度, 衍射面分别为(221)、(104), 在优化工艺条件下制备的针状碳酸钙中文石相含量高达 96%.

2 结果与讨论

2.1 回收液套用可行性分析

碳化工艺中, 反应物 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 按 3:2 的摩尔比投料, 由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数远小于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数, 因此, 该体系存在如下反应过程(式 8), 经过 3h 的搅拌预反应, 大部分 Mg^{2+} 转化成胶状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将溶解转化成 Ca^{2+} .



碳化过程中发生的化学反应如下式(9)所示. 随着碳化反应的进行, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 逐渐溶解转化成 Mg^{2+} , 由于 MgCO_3 的溶度积常数远远大于 CaCO_3 的溶度积常数, MgCO_3 在碳酸钙产品中含量很少. Mg^{2+} 在整个反应过程中很少被消耗, 主要起晶型导向的作用, 同时氯化镁用量大, 因此可以考虑回收再利用.

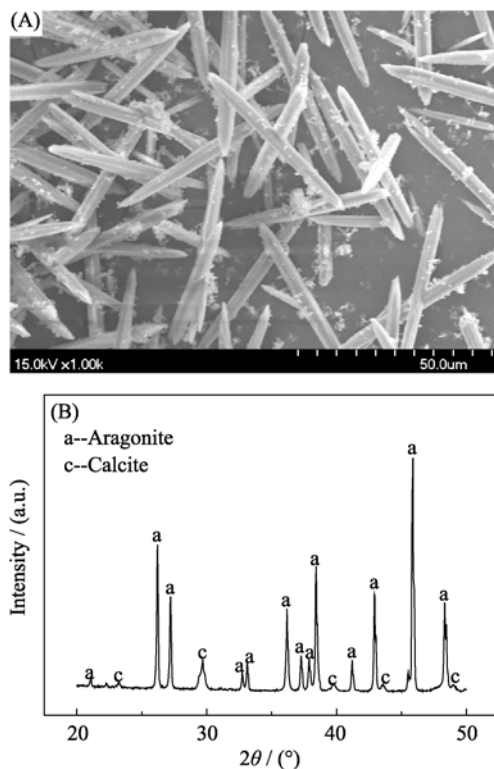
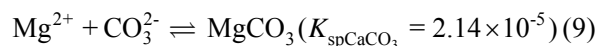
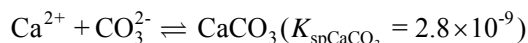
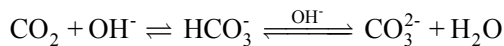
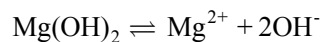


图 1 优化工艺条件下制备的针状碳酸钙的形貌(A)和 XRD 图谱(B)

Fig. 1 Morphology (A) and XRD pattern (B) of needle-like CaCO_3 prepared with the optimal operation parameters



2.2 Mg^{2+} 损失对回收液套用的影响

2.2.1 直接套用回收液

回收碳化反应结束后的滤液(记为回收液 A), 直接在滤液中加入原工艺配比量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 在相同的工艺条件下重复利用制备针状碳酸钙.

通过对比图 2(A)、2(B)和 2(C)发现, 随着套用次数的增加, 碳酸钙产品的平均长径比逐渐降低, 并有大量的细微颗粒状碳酸钙形成. 从图 3 的 XRD 图谱可以看出, 随着套用次数的增加, 碳酸钙的晶相构成发生了较大的变化, (104)晶面所对应的方解石相碳酸钙的积分强度越来越大, 而(221)晶面所对应的文石相碳酸钙的积分强度有所下降. 根据式(7)计算的结果显示, 循环次数增加至 3 次后, 文石晶型的含量从 96%降到了 65%, 方解石晶型的含量逐渐增加, 结合文献[13, 17]可以证实图 2 中的小颗粒为方解石相碳酸钙. 在过滤和洗涤时氯化镁部分损失, 而套用过程中没有补加氯化镁, 原反应物料比



图 2 套用回收液 A 制备针状碳酸钙产品的形貌

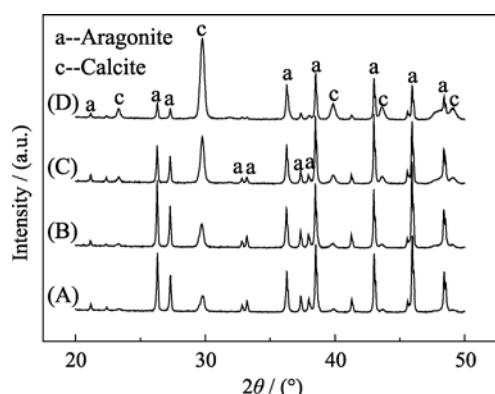
Fig. 2 Morphologies of needle-like CaCO_3 prepared indiscriminately with the recycled solution A
Repetition times (A) 1; (B) 2; (C) 3; (D) 3

图 3 套用回收液 A 制备针状碳酸钙产品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of needle-like CaCO_3 prepared indiscriminately with the recycle solution A

(A) Original preparation; Repetition times (B) 1, (C) 2, (D) 3

发生明显变化, 导致针状碳酸钙产物中杂晶增多、品质下降, 因此在套用实验中必须补加氯化镁, 以消除物料比例变化对实验的影响。

2.2.2 补加 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后套用回收液

通过 EDTA 络合滴定确定回收液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量后, 根据原工艺反应物配比, 向套用的氯化镁溶液中补加损失量的 Mg^{2+} (记为回收液 B), 在相同的工艺条件下循环利用制备针状碳酸钙。

研究表明, 经过 6 次的回收套用, 碳酸钙产品中文石的含量从 96% 逐渐降至 70%, 针状碳酸钙产品长径比的均匀性也逐渐变差, 方解石相的含量逐渐增加。对比图 3 和图 4 发现, 随着套用次数的增多, (104) 晶面所对应的方解石相碳酸钙的积分强度的增长速度有所减缓, 但从图 5 可以看出, 当氯化镁循环利用次数大于 4 次时, 针状碳酸钙产品的平均长径比明显变小, 同时文石相含量骤降到 80% 以下, 此时回收液已经不适合再继续套用。

2.3 其它物质对回收液套用的影响

2.3.1 Ca^{2+} 对回收液套用的影响

上述 6 次补加 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后套用回收液的实

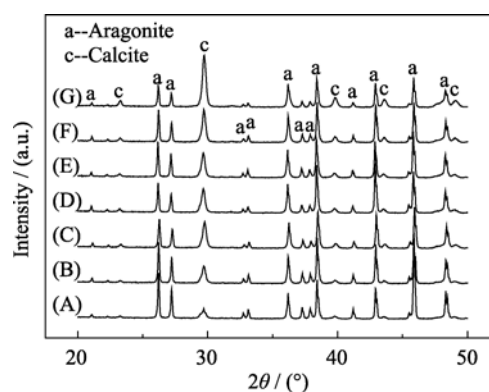


图 4 套用回收液 B 制备针状碳酸钙产品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of needle-like CaCO_3 prepared indiscriminately with the recycle solution B

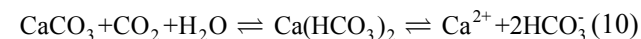
(A) Original preparation; Repetition times (B) 1, (C) 2, (D) 3, (E) 4, (F) 5, (G) 6

验中, 通过 EDTA 络合滴定以及式(6)求得的 Mg^{2+} 含量基本上保持恒定, 损失率保持~4%, 但 Ca^{2+} 的含量随着套用次数的增加而增大, 因此有必要验证碳酸钙产品中文石相含量的降低是否为 Ca^{2+} 含量的增大引起的。

在 1.1 节的碳化过程中, 在 MgCl_2 溶液中先加入适量 CaCl_2 , 使该溶液中 Ca^{2+} 含量与上述第 6 次回收液中 Ca^{2+} 含量相等, 接着加入原工艺配比的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 再次重复碳化过程。通过对比图 1、图 5(F) 和图 6 发现, 添加 CaCl_2 后没有对针状碳酸钙产品的形貌造成影响, 且文石相含量也没有减少, 说明回收液中的 Ca^{2+} 不是导致文石相含量下降的主要因素。

2.3.2 CaCO_3 晶核、 HCO_3^- 对回收液套用的影响

当绝大部分 Ca^{2+} 转化为 CaCO_3 之后, 继续通 CO_2 将存在如下(式 10)平衡反应:



因此, 回收液中除了含有 Ca^{2+} 外, 还存在一定浓度的 HCO_3^- , 同时回收液中存在细微的 CaCO_3 晶核颗

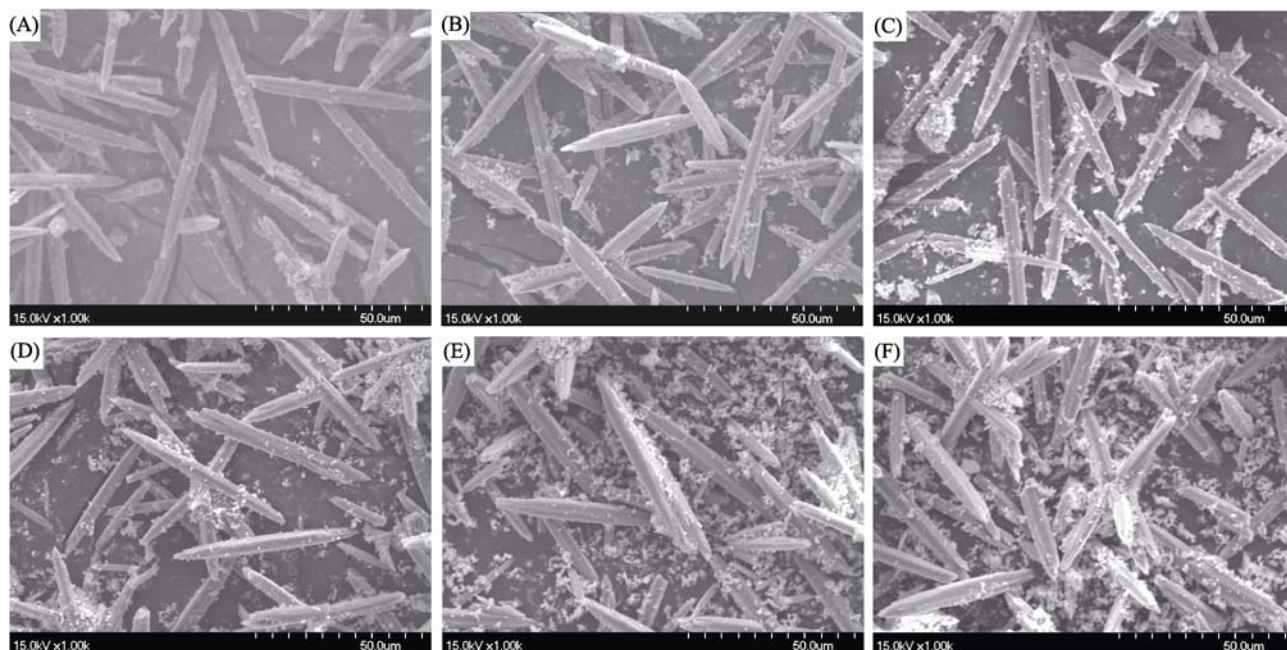
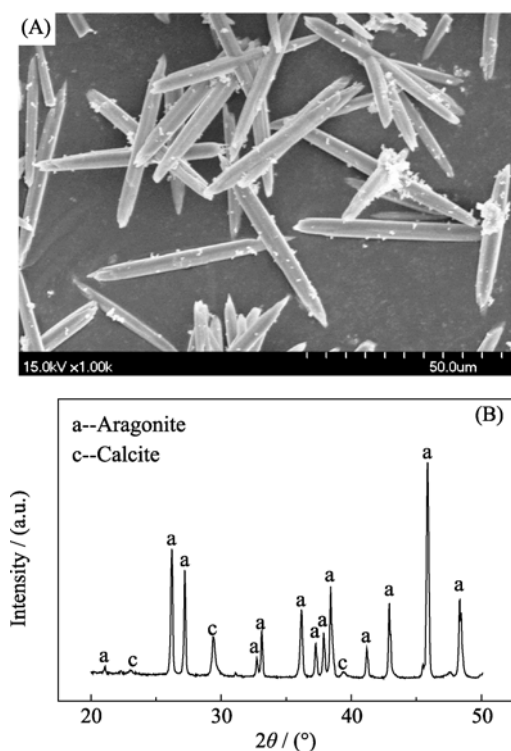


图 5 套用回收液 B 制备针状碳酸钙产品的形貌

Fig. 5 Morphologies of needle-like CaCO_3 prepared indiscriminately with the recycle solution B
Repetition times (A) 1; (B) 2; (C) 3; (D) 4; (E) 5; (F) 6图 6 添加适量 CaCl_2 后制备针状碳酸钙的形貌(A)和 XRD 图谱(B)Fig. 6 Morphology (A) and XRD pattern (B) of needle-like CaCO_3 prepared with CaCl_2

粒不能通过过滤、洗涤等操作除去。从之前表征结果可知, 这些物质的存在不利于针状碳酸钙的套用制备, 因此考虑滴加适量的稀盐酸来调节回收液 B 的 pH 值(此时记为回收液 C), 使 CaCO_3 晶核颗粒在

酸性条件下转化为 Ca^{2+} , 同时 HCO_3^- 被 H^+ 中和, 从而消除这些物质对套用实验的影响。

从图 7、图 8 可知, 在消除 CaCO_3 晶核颗粒和 HCO_3^- 影响之后, 补加损失的 Mg^{2+} , 套用次数能够明显增加, 直到 12 次回收液套用之后, 碳酸钙产品中文石相的含量才降到 80% 以下, 可见通过补加氯化镁、消除 CaCO_3 晶核颗粒和 HCO_3^- 影响等方式, 能有效延长回收液的循环套用次数, 但针状碳酸钙长径比减小、文石相含量下降和细微小颗粒增多的趋势还是存在的, 不能够一直套用下去。这可能是由于原料中的微量可溶性杂质随着套用次数的增加逐步累积, 由于晶体的各向异性, 这些微量杂质能

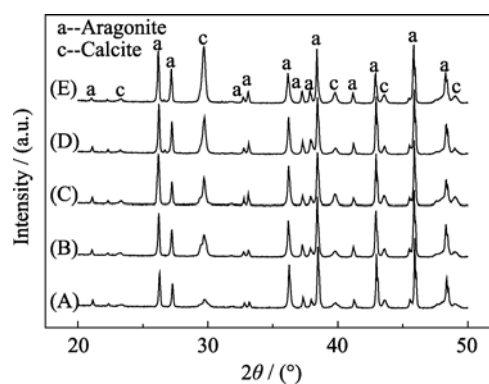


图 7 套用回收液 C 制备针状碳酸钙产品的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of needle-like CaCO_3 prepared indiscriminately with the recycle solution C

(A) Original preparation; Repetition times (B) 3, (C) 6, (D) 9, (E) 12

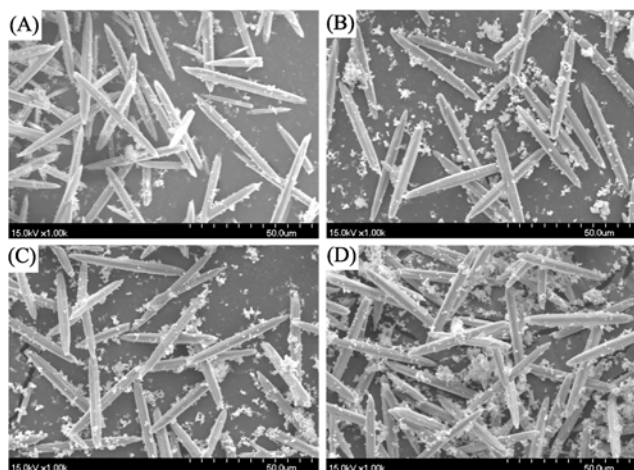


图 8 套用回收液 C 制备针状碳酸钙产品的形貌

Fig. 8 Morphologies of needle-like CaCO_3 prepared indiscriminately with the recycle solution C
Repetition times (A) 3, (B) 6, (C) 9, (D) 12

够在碳酸钙晶体的不同晶面上发生选择性吸附, 这种吸附对碳酸钙晶体的多个晶面都起到限制生长的作用, 而 Mg^{2+} 只对方解石相特征晶面的生长起到限制作用, 在 Mg^{2+} 与这些微量杂质的共同作用下, 晶体的外形趋向于立方状. 因此这些杂质的存在影响了针状碳酸钙文石晶相的形成, 而有利于方解石晶相的形成, 这种微量杂质的影响跟物料的品质和纯度有关, 在工业上无法避免.

3 结论

1) 直接套用回收液 1 次以后, 针状碳酸钙产品中文石相的含量低于 80%, 针状的长径比将大幅下降, 并有大量细微立方状方解石相碳酸钙生成, 不适合继续套用.

2) 通过 EDTA 络合滴定确定回收液中 Mg^{2+} 含量, 并补加损失的 Mg^{2+} , 在相同的工艺条件下碳化可使回收液的套用次数增加到 4 次.

3) 影响 Mg^{2+} 回收再利用的主要因素包括氯化镁的损失、回收液中存在的 CaCO_3 晶核颗粒和 HCO_3^- , 而回收液中的 Ca^{2+} 影响不显著.

4) 经过补加氯化镁, 同时加酸调节回收液 pH 的方式优化后, Mg^{2+} 回收再利用套用次数延长至 12 次, 使针状碳酸钙的生产成本大大降低, 同时氯化镁的回收再利用还能减少废料的排放, 有利于保护环境.

参考文献:

- [1] 袁建君, 方 琪, 刘智恩. 晶须的研究进展. 材料科学与工程, 1996, **14**(4): 1-7.
- [2] 徐兆瑜. 晶须的研究和应用新进展. 化工技术与开发, 2005, **34**(2): 11-17.
- [3] 项久兴, 孙秋菊, 武士威, 等. 碳酸钙晶须的应用研究进展. 精细与专用化学品, 2010, **18**(1): 27-30.
- [4] Hao Y J, Jin G Q, Han X D, *et al.* Synthesis and characterization of bamboo-like SiC nanofibers. *Materials Letters*, 2006, **60**(11): 1334-1337.
- [5] Khalsa H S, Smith M D. Crystal growth and structure determination of K_2TiO_3 : a five coordinate titanate. *Materials Research Bulletin*, 2009, **44**(1): 91-94.
- [6] Xu C X, Sun X W. Characteristics and growth mechanism of ZnO whiskers fabricated by vapor phase transport. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, **42**: 4949-4952.
- [7] Tsuzuki T, Pethick K, McCormick P G. Synthesis of CaCO_3 nanoparticles by mechano-chemical processing. *Journal of Nanoparticle Research*, 2000, **2**(4): 375-380.
- [8] Ahn J W, Kim J H, Park H S, *et al.* Synthesis of single phase aragonite precipitated calcium carbonate in $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$ reaction system. *Korean J. Chem. Eng.*, 2005, **22**(6): 852-856.
- [9] Kojima Y, Sadotomo A, Yasue T, *et al.* Control of crystal shape and modification of calcium carbonate prepared by precipitation from calcium hydrogencarbonate solution. *Journal of Ceramic Society of Japan*, 1992, **100**(9): 1145-1153.
- [10] 许 兢, 陈庆华, 钱庆荣. 尿素水解法制备晶须碳酸钙. 结构化学, 2003, **22**(2): 233-237.
- [11] Hu Z, Shan M, Cai Q, *et al.* Synthesis of needle-like aragonite from limestone in the presence of magnesium chloride. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, **209**(3): 1607-1611.
- [12] Park W K, Ko S J, Lee S W, *et al.* Effects of magnesium chloride and organic additives on the synthesis of aragonite precipitated calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310**(10): 2593-2601.
- [13] 马 俊, 刘华彦, 梁 锦, 等. 两种重要形貌的碳酸钙的可控合成及生长机理探讨. 材料科学与工程学报, 2011, **29**(2): 227-232.
- [14] 程建国. 无机及分析化学. 浙江: 浙江科学技术出版社, 2006: 186-199.
- [15] Bischoff J L, Fyfe W S. Catalysis, inhibition, and the calcite-aragonite problem; [Part] 1, The aragonite-calcite transformation. *American Journal of Science*, 1968, **266**: 65-79.
- [16] Ota Y, Inui S, Iwashita T, *et al.* Preparation of aragonite whiskers. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, **78**(7): 1983-1984.
- [17] 梁 锦, 刘华彦, 陈银飞. 碳化参数对纳米碳酸钙粒径与形貌的影响. 无机盐工业, 2009, **41**(12): 22-24.