

Effects of Si/F/K/Na impurities on the crystallization of calcium sulfate

Xu LI^{1,2}, Ganyu ZHU³, Xiaokang GONG¹, Shaopeng LI³, Bingbing LIU¹, Huiquan LI^{3,4*}

1. Yidu Xingfa Chemical Co., Ltd., Yidu, Hubei 443311, China

2. Hubei Xingfa Chemical Group Co., Ltd., Yichang, Hubei 443007, China

3. Key Lab of Green Process and Engineering, National Engineering Lab for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

4. School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The effects of impurities such as Si, F, K and Na on the crystallization process of calcium sulfate in wet-process phosphoric acid were investigated. The results showed that two types of alkali metals had different effects on the crystallization of calcium sulfate. The addition of K was beneficial for the growth and agglomeration of the crystals, and the increase of Na content inhibited the agglomeration of calcium sulfate. The particle size was barely affected by the amount of silica except the irregular shape, and the addition of H_2SiF_6 can lead to the diversion of the particles. K_2SiF_6 had a synergistic effect on the particles to improve the growth of calcium sulfate crystals.

Key words: crystallization; calcium sulfate; impurity

Si/F/K/Na 杂质对硫酸钙结晶过程的影响

李 绪^{1,2}, 朱干宇³, 宫小康¹, 李少鹏³, 刘兵兵¹, 李会泉^{3,4*}

1. 宜都兴发化工有限公司, 湖北 宜都 443311

2. 湖北兴发化工集团股份有限公司, 湖北 宜昌 443007

3. 中国科学院过程工程研究所绿色过程工程实验室, 湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190

4. 中国科学院大学化学学院, 北京 100049

摘 要: 考察了湿法磷酸生产过程中 Si, F, K 和 Na 等杂质对 CaSO_4 结晶过程的影响规律. 结果表明, 两种碱金属对 CaSO_4 结晶有不同作用, K 有利于 CaSO_4 晶体生长, 而 Na 含量增加则会抑制 CaSO_4 团聚; 不同形式的 K, Si 和 F 对 CaSO_4 结晶的作用不同, SiO_2 对 CaSO_4 粒径影响不大, 但会使其形貌不规则, H_2SiF_6 会造成 CaSO_4 晶体分散, 而 K_2SiF_6 有利于 CaSO_4 晶体生长.

关键词: 结晶; 硫酸钙; 杂质

中图分类号: O782.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)04-0815-06

1 前 言

我国磷矿已探明储量为 135.42 亿吨, 是我国湿法磷酸生产高效磷复肥产业的基本保证. 我国磷矿产地主要集中于云、贵、川、鄂等省份, 但大部分磷矿品质较低, 中低品位的磷矿占 93%, P_2O_5 含量低于 20% 的占 50%, 其中含大量 F, Fe, Mg, Al, Na 和 K 等杂质元素^[1].

磷矿酸解过程中, 杂质对磷酸的品质及 CaSO_4 结晶有较大影响, 而 CaSO_4 晶体的形状和大小直接影响固相的过滤性能及磷夹带量^[2]. 国内外学者对 CaSO_4 结晶过程中杂质的影响规律进行了深入研究^[3-11], Budz^[12]等考察了 Al^{3+} 及顺丁烯二酸等不同物质对 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形貌的影响, 表明固相粒径出现分峰, 且会促进 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体团聚, 而抑制其生长及成核; Sarig 等^[13]研究发现

收稿: 2017-11-24, 修回: 2018-01-05, 网络发表: 2018-03-28, Received: 2017-11-24, Revised: 2018-01-05, Published online: 2018-03-28

基金项目: 中国博士后科学基金与中国科学院联合基金资助项目(编号: 2016LH0008); 内蒙古自治区科技计划项目(编号: 201501059)

作者简介: 李绪(1980-), 男, 湖北省利川市人, 硕士, 副总工程师, 从事工程项目管理和化工装置生产管理工作, E-mail: xulixu01@163.com;

李会泉, 通讯联系人, E-mail: hqli@ipe.ac.cn.

引用格式: 李绪, 朱干宇, 宫小康, 等. Si/F/K/Na 杂质对硫酸钙结晶过程的影响. 过程工程学报, 2018, 18(4): 815-820.

Li X, Zhu G Y, Gong X K, et al. Effects of Si/F/K/Na impurities on the crystallization of calcium sulfate (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(4): 815-820, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217389.

少量 Al^{3+} 会延长 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结晶诱导期, 而添加量增大到一定程度后会使得诱导期缩短. 上述研究仅考察了 Al^{3+} 对 CaSO_4 晶体生长、成核速率及结晶诱导期的影响, 而未考察其它种类无机杂质的影响. Rabizadeh 等^[14]系统分析了微量 Li^+ , Na^+ , K^+ 和 Mg^{2+} 等杂质对 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 成核及生长动力学的影响, Feldmann 等^[15]则全面分析了 K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 和 Al^{3+} 等杂质对 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaSO_4 结晶动力学的影响. 但上述研究均是在 $\text{HCl}-\text{CaCl}_2$ 体系中的, 该体系与典型的湿法磷酸酸解过程有显著区别, 磷酸根及氯离子对 CaSO_4 晶体的过饱和度及结晶的影响方式差异较大. 我国中低品位磷矿中杂质含量较多, 现有研究缺乏湿法磷酸酸解过程特有杂质对 CaSO_4 结晶过程影响规律的探讨分析, 亟需开展该方面研究.

本工作主要研究 Si, F, K 和 Na 等杂质对 CaSO_4 结晶过程的影响规律, 用场发射扫描电子显微镜、激光粒度仪、X 射线荧光光谱仪等考察了杂质对 CaSO_4 形貌、粒径及组成的影响, 为湿法磷酸生产过程中磷矿配比及 CaSO_4 结晶控制提供参考.

2 实验

2.1 实验原料及方法

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 85% 浓磷酸 (AR, 西陇试剂有限责任公司), 98% 浓硫酸 (AR, 北京化工厂), 实验用水为

去离子水.

实验在 1 L 三口烧瓶中进行, 采用水浴加热方式保持反应温度为 80°C , 搅拌转速 300 r/min. 湿法磷酸生产工艺中, 部分反应后的磷酸需重新返回酸解过程用于预反应. 根据实际返酸中各组分的浓度, 按 85% H_3PO_4 60.9 g 及 98% 浓硫酸 4.3 g、去离子水 84.8 g 的比例配制一定量返酸溶液, 将其与去离子水预热至 80°C , 取 60 g 加入 1 L 三口烧瓶中, 再依次加入去离子水 36 g, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 43.2 g, 98% 浓硫酸 16.6 g 及若干杂质, 重复加入 5 次后反应 5 h, 反应结束后过滤, 滤饼用 80°C 的去离子水 500 mL 及乙醇 200 mL 洗涤, 取部分固体湿样立即分析粒度及形貌, 剩余样品在 80°C 下烘干后分析 CaSO_4 组成.

湖北省宜昌市宜都兴发化工有限公司浮选后磷矿及酸解过滤后磷酸的主要杂质如表 1 所示, 可见 Si, F, K 和 Na 为主要杂质. 取现场磷酸静置 48 h 后液相中出现沉淀, 取沉淀过滤、洗涤、干燥, 物相分析结果如图 1 所示. 从图可以看出, 析出固相主要以 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 及 KNaSiF_6 为主. 根据上述组成, 以 KOH, NaOH, SiO_2 (75~150 μm 石英砂), H_2SiF_6 和 K_2SiF_6 为添加物, 每次加入一种杂质考察其对 CaSO_4 结晶的影响, 其中 KOH 和 NaOH 添加量分别为 1, 2, 3 和 4 g, SiO_2 , H_2SiF_6 和 K_2SiF_6 添加量分别为 1, 3, 5 和 7 g, 与原料一起均分为 5 次加入.

表 1 磷矿及过滤后磷酸组成

Table 1 Composition of phosphate rock and phosphoric acid

Oxide in phosphate rock/wt%					Element in phosphoric acid/(g/L)				
CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	F	K ₂ O	Ca	Si	Al	K	Na
45.95	32.24	11.57	2.508	1.193	2.88	3.56	7.07	1.26	1.78

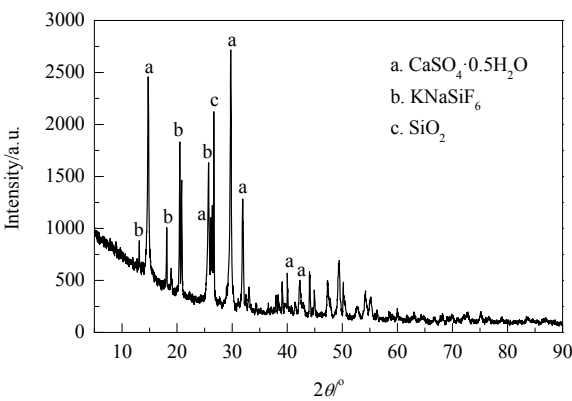


图 1 磷酸沉降过滤后的固体物相

Fig.1 Phase of precipitation from filtrated acid

2.2 分析方法

样品的元素组成采用 AXIOS 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF, 荷兰帕纳科公司) 分析, 样品经乙醇分散后滴至

干净硅片上, 干燥并喷金后用 JSM-7610F 型热场发射扫描电子显微镜 (FESEM, 日本电子株式会社) 观察形貌, 样品粒度用 Mastercizer 2000 型激光粒度仪 (英国马尔文仪器有限公司) 分析, 乙醇为分散剂.

3 结果与讨论

3.1 KOH 的影响

图 2 和 3 为不同 KOH 添加量下 CaSO_4 的晶体形貌及粒径分布. 从图可以看出, 加入 KOH 后 CaSO_4 均是短棒状及针状共存, 形貌基本没有变化. KOH 添加量较小时, CaSO_4 粒径均在 100 μm 以内, K 含量提高, 粒径分布出现峰, 大粒径晶体增加, 但单体粒径没有明显变化, 同时小颗粒的粒径减小, 表明加入 KOH 会略微降低 CaSO_4 单体粒径, 但会加剧颗粒团聚.

用 XRF 分析了固相中的元素分布, 确定 K 元素在

固相中的残留情况, 进一步了解 K 元素对 CaSO_4 结晶的影响方式, 结果如表 2 所示. 从表可以看出, K 含量提高, 固相中 K 含量上升, 但提高速率较慢, 因此大部分 K 进入液相中, 少部分进入 CaSO_4 晶体结构中^[14]. 由

此可见 K 主要是进入液相中影响体系中离子间的相互作用形式, 从而改变 CaSO_4 的结晶过程; 另一方面, 随 KOH 含量提高, P 含量有一定波动但不大, 可以认为 K 含量提高对 CaSO_4 转化率及夹带基本没有影响.

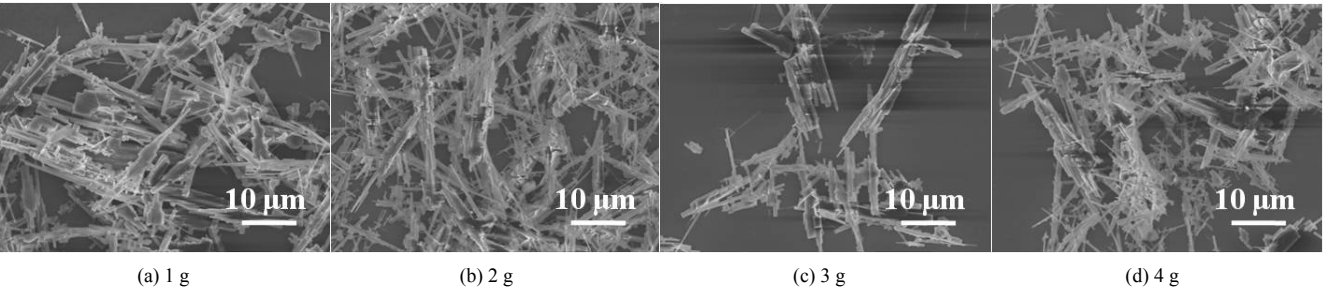


图 2 不同 KOH 添加量下 CaSO_4 的形貌
Fig.2 FESEM images of CaSO_4 with different additions of KOH

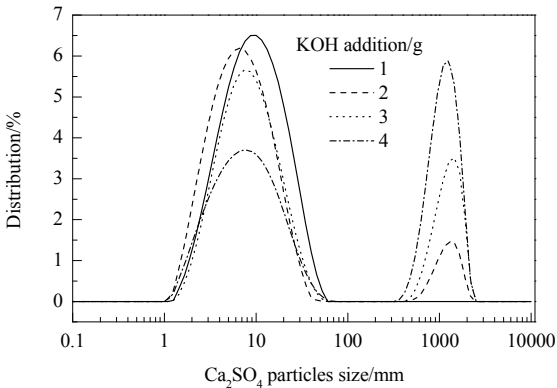


图 3 KOH 添加量对 CaSO_4 粒径分布的影响
Fig.3 Effect of KOH addition on the particle size distribution of CaSO_4

表 2 不同 K/Na 摩尔比下 CaSO_4 的组成
Table 2 Composition of CaSO_4 with different molar ratios of K to Ca

Component /wt%	K/Na 0.022	K/Na 0.044	K/Na 0.066	K/Na 0.088
SO_3	53.27	53.11	52.82	53.95
CaO	42.42	41.37	42.86	41.47
P_2O_5	4.22	5.36	4.15	5.26
SiO_2	0.05	0.05	0.035	0.085
Al_2O_3	0.026	—	—	0.098
K_2O	—	0.099	0.067	0.130

3.2 NaOH 的影响

图 4 和 5 为不同 NaOH 添加量下 CaSO_4 的晶体形貌及粒径分布, 可见 NaOH 添加量为 1 g 时, CaSO_4 同时有棒状及针状结构, 粒径分布分峰较严重, 粒径约 1000 μm 的颗粒较多; NaOH 添加量增加, CaSO_4 晶体以短棒状为主, 且直径变粗, 但大颗粒减少, 原因是 NaOH 增加抑制了 CaSO_4 晶体团聚.

对比 K 和 Na 对 CaSO_4 结晶的影响规律可以发现, 不同 K 和 Na 含量下单体 CaSO_4 的形貌基本相同, 且粒径相差不大, K 含量增加会提高 CaSO_4 的单体粒径. 两种元素对 CaSO_4 结晶的影响显著不同, 原因在于 CaSO_4 粒径增加是由于颗粒间的团聚作用, 而不是晶体生长. K 元素一定程度上会进入 CaSO_4 晶体结构中, 能通过离子间作用促进 CaSO_4 晶体团聚; 而 Na 仅是通过吸附作用附着在 CaSO_4 表面, 其含量提高对 CaSO_4 团聚没有促进作用, 反而会有一定抑制作用^[14].

固相中各元素含量如表 3 所示. 从表可以看出, 随 Na 含量提高, 固相中 Na 含量上升但增加较少, 绝大部分 Na 进入液相中. NaOH 添加量为 1 和 2 g 时, P_2O_5 含量分别为 1.94wt%和 1.62wt%, 低于相同 K 含量时的 P_2O_5 含量; NaOH 添加量提高至 3 和 4 g 时, P_2O_5 含量

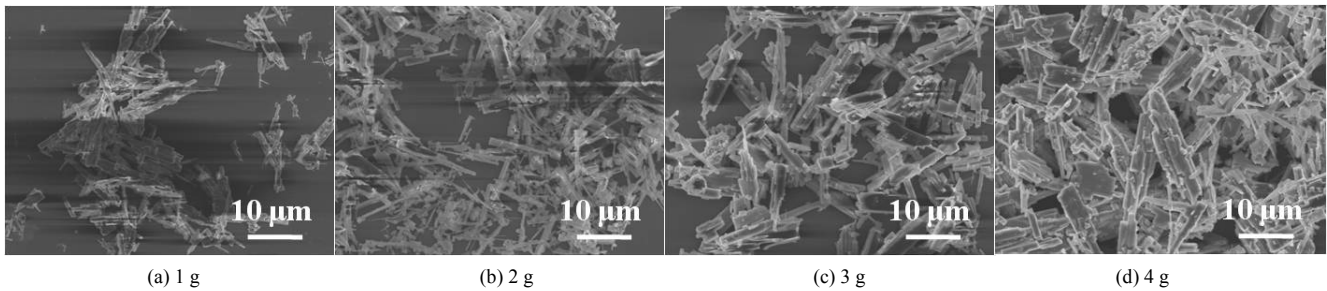


图 4 不同 NaOH 含量下 CaSO_4 的形貌
Fig.4 FESEM images of CaSO_4 with different additions of NaOH

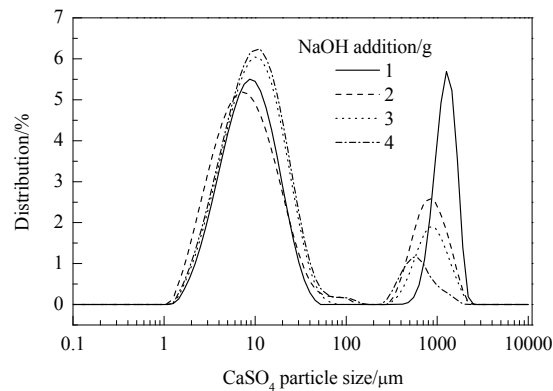


图 5 NaOH 添加量对 CaSO_4 粒径分布的影响
Fig.5 Effect of NaOH addition on the particle size distribution of CaSO_4

提高至 11.81wt%和 13.69wt%. 从图 4 和 5 中可看出, NaOH 添加量从 2 g 增加到 3 g 时, CaSO_4 的粒径有一定程度减小但幅度不大, CaSO_4 形貌亦相似. 因此在相同的过滤、洗涤条件下, CaSO_4 的夹带应该不会造成固相中磷含量显著提升, 推断是 NaOH 含量提高不利于 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 转化.

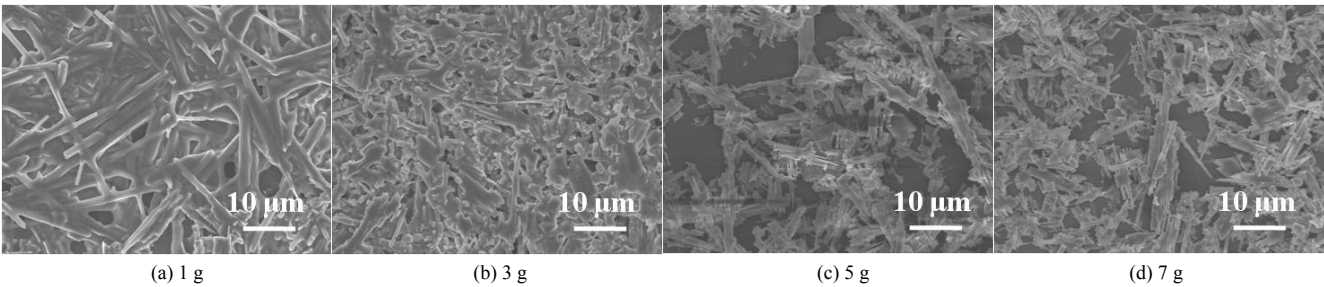


图 6 不同 SiO_2 添加量下 CaSO_4 的形貌
Fig.6 FESEM images of CaSO_4 with different additions of SiO_2

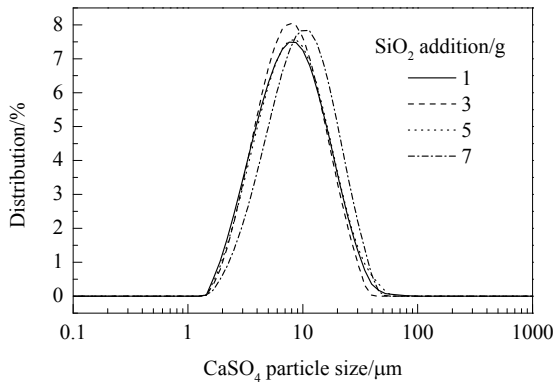


图 7 SiO_2 添加量对 CaSO_4 粒径分布的影响
Fig.7 Effect of SiO_2 addition on the particle size distribution of CaSO_4

固相中各元素含量如表 4 所示. 从表可以看出, Si/Ca 摩尔比较低时固相中 SiO_2 含量较大, 表明 SiO_2

表 3 不同 Na/Ca 摩尔比下 CaSO_4 的组成
Table 3 Composition of CaSO_4 with different molar ratios of Na/Ca

Component/ wt%	Na/Ca 0.022	Na/Ca 0.044	Na/Ca 0.066	Na/Ca 0.088
SO_3	54.83	53.61	49.92	48.45
CaO	43.03	44.3	37.98	37.35
P_2O_5	1.94	1.62	11.81	13.69
SiO_2	0.061	0.071	0.034	0.051
Al_2O_3	0.049	0.16	—	0.057
Na_2O	0.071	0.081	0.255	0.338

3.3 SiO_2 的影响

图 6 和 7 为不同 SiO_2 添加量下 CaSO_4 的晶体形貌及粒径分布. 石英砂加入量为 1 g 时, CaSO_4 为棒状固体, 且相互团聚粘连在一起; 石英砂添加量增加 CaSO_4 晶体间边界逐渐清晰并出现棱角, 最终变为短棒状. CaSO_4 晶体未随石英砂添加出现较大程度团聚, 仅是分布峰有少许右移, 石英砂添加量为 1, 3 和 5 g 时 CaSO_4 的中位粒径 D_{50} 分别为 7.42, 7.24 和 7.62 μm , 添加量为 7 g 时, D_{50} 增至 9.12 μm , 表明加入石英砂使 CaSO_4 单体粒径有一定程度增加, 但不会有较大程度团聚.

主要存在于固相中; SiO_2 浓度提高, 固相中 Si 含量提高, 但远小于 Si 的增加量, 表明新增的 SiO_2 有一部分溶解于酸液而进入液相中. SiO_2 添加量较小时 CaSO_4 主要是棒状固体相粘连, 而液相中 Si 浓度增加, 单体间的边界较清晰, 表明溶液中 Si 浓度增加有利于 CaSO_4 晶体边界生长及晶体间分离.

表 4 不同 Si/Ca 摩尔比下 CaSO_4 的组成
Table 4 Composition of CaSO_4 with different molar ratios of Si/Ca

Component/ wt%	Si/Ca 0.020	Si/Ca 0.061	Si/Ca 0.102	Si/Ca 0.143
SO_3	52.53	52.2	53.67	53.33
CaO	35.73	37.66	39.9	39.33
P_2O_5	5.50	7.45	3.28	3.67
SiO_2	2.02	2.68	3.11	3.62

3.4 H_2SiF_6 的影响

图 8 和 9 为不同 H_2SiF_6 添加量下 CaSO_4 晶体的形

貌及粒径分布. H_2SiF_6 添加量增加, CaSO_4 晶体始终以粗细不一的短棒状为主, 且单体粒径基本相似, 没有出现明显的分峰现象, 表明其粒径分布较集中; 随 H_2SiF_6 添加量增加, CaSO_4 的粒径分布峰整体左移, 峰值由约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 降至约 $5\text{ }\mu\text{m}$, 而单体粒径仅约 $1\text{ }\mu\text{m}$, 表明 H_2SiF_6 增加抑制了 CaSO_4 晶体间团聚.

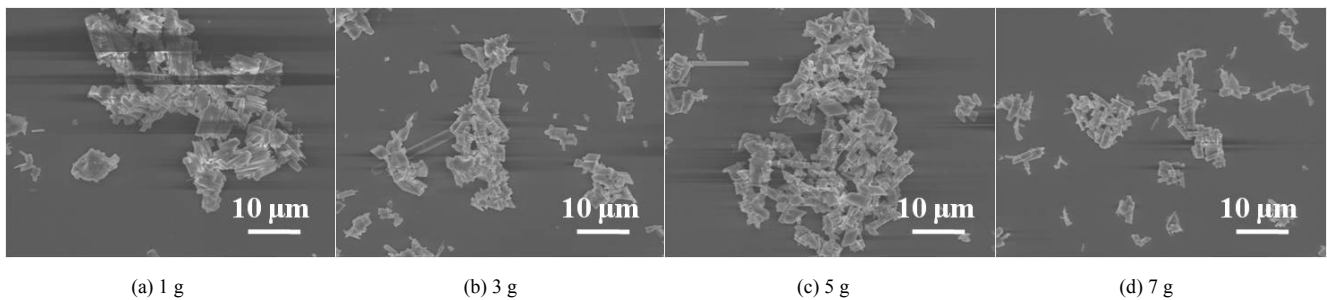


图 8 不同 H_2SiF_6 添加量下 CaSO_4 的形貌
Fig.8 FESEM images of CaSO_4 with different additions of H_2SiF_6

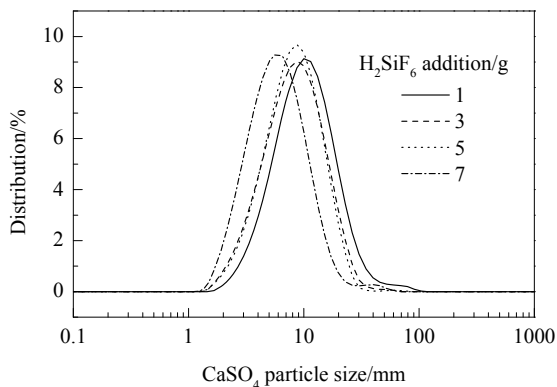


图 9 H_2SiF_6 添加量对 CaSO_4 粒径分布的影响
Fig.9 Effect of H_2SiF_6 addition on the particle size distribution of CaSO_4

固相中各元素的含量如表 5 所示. 可以看出, 不同 H_2SiF_6 浓度下, 固相中的 Si 含量仅为 0.05% 左右, 表明 H_2SiF_6 主要进入液相. 随 H_2SiF_6 浓度提高, 固相中的磷含量升高, 表明 H_2SiF_6 浓度提高不利于提高磷回收率.

表 5 不同 $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{Ca}$ 摩尔比下 CaSO_4 的组成
Table 5 Composition of CaSO_4 with different molar ratios of $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{Ca}$

Component/ wt%	$\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{Ca}$ 0.0088	$\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{Ca}$ 0.027	$\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{Ca}$ 0.044	$\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{Ca}$ 0.062
SO_3	55.23	56.22	56.03	54.79
CaO	44.1	42.66	42.25	42.63
P_2O_5	0.58	1.07	1.65	2.48
SiO_2	0.058	0.04	0.04	0.05

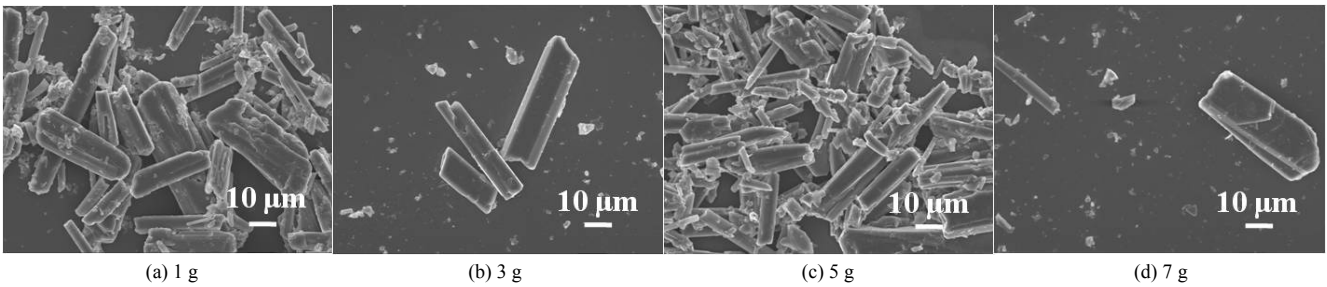


图 10 不同 K_2SiF_6 添加量下 CaSO_4 的形貌
Fig.10 FESEM images of CaSO_4 with different additions of K_2SiF_6

3.5 K_2SiF_6 的影响

图 10 和 11 为不同 K_2SiF_6 添加量下 CaSO_4 的晶体形貌及粒径分布. 加入 K_2SiF_6 后 CaSO_4 晶体以棒状为主, 且比单独加入 KOH 和 H_2SiF_6 时粒径明显增大, 晶体长度均为数十微米. K_2SiF_6 添加量为 1 g 时, CaSO_4 粒度大于 $100\text{ }\mu\text{m}$ 且有较明显的分峰, 表明 CaSO_4 晶体团聚较严重; 增加 K_2SiF_6 添加量, CaSO_4 粒径分布仍有分峰, 但小粒径颗粒增加, 粒径整体减小, 表明 K_2SiF_6 添加量

增加有碍 CaSO_4 晶体生长, 且会抑制 CaSO_4 晶体间团聚. 以上结果表明, 不同杂质对 CaSO_4 的整体形貌及粒径影响较大. 固定添加量为 1 g , 考察不同杂质对 CaSO_4 晶型的影响, 结果如图 12 所示. 添加 H_2SiF_6 , NaOH , KOH 和石英砂时, 反应产物均以无水 CaSO_4 为主, 同时有 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{ H}_2\text{O}$, 形貌主要为细针状; 而添加 K_2SiF_6 时体系中会出现较多 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{ H}_2\text{O}$, 形貌则主要为较短粗的棒状.

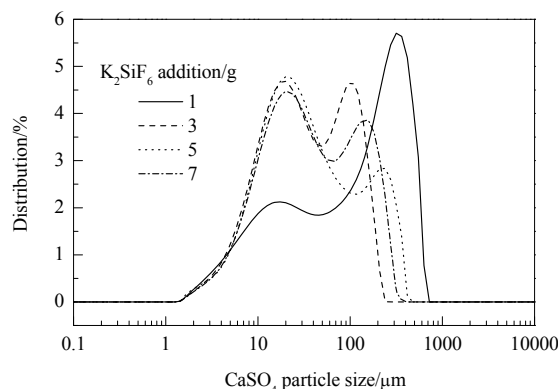


图 11 K_2SiF_6 添加量对 $CaSO_4$ 粒径分布的影响
Fig.11 Effect of K_2SiF_6 addition on the particle size distribution of $CaSO_4$

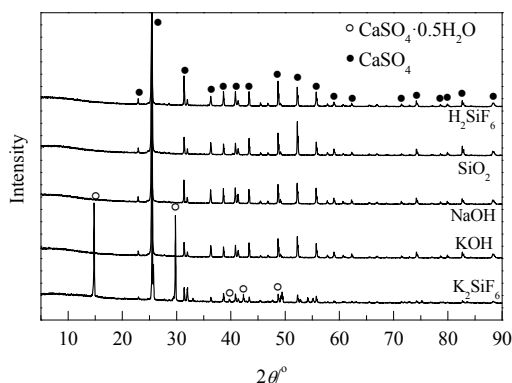


图 12 杂质对 $CaSO_4$ 晶型的影响
Fig.12 Effect of impurity on the phase of $CaSO_4$

4 结 论

针对湿法磷酸生产过程中杂质对 $CaSO_4$ 结晶过程的影响,考察了不同含量的 F、Si、K 和 Na 等杂质对 $CaSO_4$ 形貌、粒径及物相的影响规律,得到如下结论:

(1) 体系中加入 KOH 有益于 $CaSO_4$ 晶体团聚, SiO_2 添加量增加对 $CaSO_4$ 晶体生长及团聚影响不大,而 NaOH、 H_2SiF_6 和 K_2SiF_6 添加量较小时有利于 $CaSO_4$ 团聚及生长,提高添加量对 $CaSO_4$ 结晶不利,实际生产过程中需控制。

(2) 与单独加入 KOH 和 H_2SiF_6 相比,加入 K_2SiF_6 后 $CaSO_4$ 晶体的单体粒径显著增大,表明 K 与 SiF_6^{2-} 对 $CaSO_4$ 结晶有协同作用,会促进 $CaSO_4$ 晶体生长和团聚。

参考文献

- [1] 刘代俊, 钟本和, 张允湘. 磷矿的铁铝杂质物相及其在磷酸中分解速率的实验研究 [J]. 化肥工业, 1998, 25(5): 27-33.
Liu D J, Zhong B H, Zhang Y X. Phases of Iron and aluminum impurities in phosphate rock and experimental study of their decomposition rate in phosphoric acid [J]. Journal of the Chemical Fertilizer Industry, 1998, 25(5): 27-33.
- [2] 吴佩芝. 湿法磷酸 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1987: 40-81.
- [3] Rashad M M, Mahmoud M H H, Ibrahim I A, et al. Crystallization of calcium sulfate dihydrate under simulated conditions of phosphoric acid production in the presence of aluminum and magnesium ions [J]. J. Cryst. Growth, 2004, 267: 372-379.
- [4] Hasson D, Addai-Mensah J, Metcalfe J. Filterability of gypsum crystallized in phosphoric acid solution in the presence of ionic impurities [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1990, 29(5): 867-875.
- [5] 吴佩芝. 湿法磷酸生产中硫酸钙的结晶过程 [J]. 磷肥与氮肥, 1993, 8(4): 16-21.
- [6] 王良士, 龙志奇, 于赢, 等. 湿法磷酸生产过程中控制硫酸钙结晶的研究 [J]. 化工矿物与加工, 2008, (4): 1-4.
Wang L S, Long Z Q, Yu Y, et al. Study on the crystallization of calcium sulfate during the course of phosphoric acid production by wet-process [J]. Industrial Minerals & Processing, 2008, (4): 1-4.
- [7] Amin A B, Larson M A. Crystallization of calcium sulfate from phosphoric acid [J]. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1968, 7(1): 133-137.
- [8] 高晓清, 钟本和, 李军. 磷酸中的 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 对二水硫酸钙结晶习性的影响 [J]. 成都科技大学学报, 1993, 70(3): 34-39.
- [9] Jiang G M, Fu H L, Savino K, et al. Nonlattice cation- SO_4^{2-} ion pairs in calcium sulfate hemihydrate nucleation [J]. Cryst. Growth Des., 2013, 13(11): 5128-5134.
- [10] Li J, Wang J, Zhang Y. Effects of the impurities on the habit of gypsum in wet-process phosphoric acid [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36(7): 2657-2661.
- [11] Gao X, Huo W, Zhong Y, et al. Effects of magnesium and ferric ions on crystallization of calcium sulfate dihydrate under the simulated conditions of wet flue-gas desulfurization [J]. Chem. Res. Chin. Univ., 2008, 24(6): 688-693.
- [12] Budz J, Jones A G, Mullin J W. Effect of selected impurities on the continuous precipitation of calcium sulphate (gypsum) [J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1986, 36(4): 153-161.
- [13] Sarig S, Mullin J W. Effect of trace impurities on calcium sulphate precipitation [J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1982, 32(4): 525-531.
- [14] Rabizadeh T, Stawski T M, Morgan D J, et al. The effects of inorganic additives on the nucleation and growth kinetics of calcium sulfate dihydrate crystals [J]. Cryst. Growth Des., 2017, 17(2): 582-589.
- [15] Feldmann T, Demopoulos G P. Influence of impurities on crystallization kinetics of calcium sulfate dihydrate and hemihydrate in strong HCl- $CaCl_2$ solutions [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52(19): 6540-6549.