

间歇鼓泡碳化法制备立方形纳米碳酸钙工艺条件优化* Optimization of Processing Conditions for the Preparation of Cubic Nano-sized Calcium Carbonate by Intermittent Bubbling Carbonation

童张法^{1,2**}, 胡超^{1,2}, 李立硕^{1,2}, 曾美琪^{1,2}, 韦藤幼¹

TONG Zhang-fa^{1,2}, HU Chao^{1,2}, LI Li-shuo^{1,2}, ZENG Mei-qi^{1,2}, WEI Teng-you¹

(1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004; 2. 广西碳酸钙产业化工程院, 广西南宁 530004)

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Guangxi Engineering Academy of Calcium Carbonate Industrialization, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】探讨制备晶型均一且粒度分布窄的立方形纳米碳酸钙的最优工艺条件。【方法】采用改进的间歇鼓泡碳化法优化制备立方形纳米碳酸钙工艺, 研究碳化温度、Ca(OH)₂浓度、CO₂流率、晶型控制剂(NaPO₃)₆用量及加入时间、搅拌速率等因素对碳化反应时间及纳米碳酸钙粒径的影响, 并对所制备的纳米碳酸钙进行粒度分布、FESEM和XRD表征。【结果】合成立方形纳米碳酸钙的最优工艺条件: 在碳化温度10℃, Ca(OH)₂初始浓度为3.8%(W/W), CO₂流率为300 mL·min⁻¹, 搅拌速率800 r·min⁻¹, 碳化反应开始后5 min加入2%(NaPO₃)₆(占CaCO₃理论产量的质量百分数)时, 制备出粒径约为40 nm且粒度分布均匀的立方形纳米碳酸钙。XRD结果表明, 所制备的纳米CaCO₃为方解石六方晶系。【结论】本方法操作简单且无需二次碳化, 产品重复性好。

关键词: 纳米碳酸钙 间歇鼓泡碳化法 六偏磷酸钠 工艺优化

中图分类号: TQ132.3⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2015)01-0053-07

Abstract: 【Objective】The optimal process conditions were explored for preparing cubic nano-sized calcium carbonate with uniform morphology and narrow particle size distribution. 【Methods】An improved intermittent bubbling carbonization method was adopted to synthesize cubic nano-sized calcium carbonate. Many significant operational conditions were investigated, including carbonation temperature, the initial concentration of calcium hydroxide, the injection flow rate of carbon dioxide, sodium hexametaphosphate additive and the stirring rate which have important effects on the particle size and reaction time. In addition, size distribution, field emission scanning electron microscopy and X-ray diffraction were applied to characterize the particle. 【Results】The optimum conditions were as follows: The carbonization temperature was 10℃, the initial Ca(OH)₂ concentration was 3.8%(W/W), the flow rate of CO₂ was 300 mL·min⁻¹, 2% sodium hexametaphosphate was added after 5 min of reaction time, and the stirring rate was 800 r·min⁻¹. The cubic nano-sized calcium carbonate was obtained with an average particle size of 40 nm. XRD results showed that

收稿日期: 2014-09-10

修回日期: 2014-10-20

作者简介: 童张法(1963-), 男, 教授, 博士研究生导师, 主要从事化学工程和精细化工方面的研究。

* 广西科技攻关项目(桂科攻14122007-28)资助。

** 通讯作者。

the cubic nano-sized calcium carbonate was identified as calcite with hexagonal structure. **【Conclusion】**This method is simple with a stable and reliable quality of product. Moreover, there is no need for the secondary carbonation. Thus the research has a great significance to industrial production.

Key words: nano-sized calcium carbonate, intermittent bubbling carbonization, sodium hexameta-phosphate, process optimization

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20150126.010

0 引言

【研究意义】碳酸钙是一种重要的无机填料^[1],由于其具有价格低廉、无毒、无刺激性、色泽好、白度高等优点,被广泛应用于橡胶、造纸、涂料、油墨、印刷、电缆、食品和医药等行业^[2]。近年来,随着纳米技术研究的不断深入,纳米碳酸钙已成为材料学研究的热点之一^[3~6]。由于纳米碳酸钙应用在聚合物领域时可增白、扩容和降低成本,同时又可以对复合材料起到很好的补强作用,这就使得纳米碳酸钙在一定程度上可替代白炭黑和钛白粉等价格昂贵的白色填料。然而,要使纳米碳酸钙能够更好地和复合材料进行相溶、键合,最大程度地发挥其补强作用,要求所填充的纳米碳酸钙形貌尺寸规整、晶型均一、分散性良好^[3]。立方形纳米碳酸钙填充在聚合物中有较好的增韧效果^[7],且性能较稳定,已成为目前应用量最大的纳米碳酸钙。因此,制备晶型均一、粒度分布窄的立方形纳米碳酸钙具有十分重要的意义。**【前人研究进展】**碳化法制备立方形纳米碳酸钙已引起国内外众多研究人员的关注。成居正等^[8]采用碳化-陈化法,在碳化率为96%时停止通入CO₂,加入4%的晶形修饰剂NaHCO₃,在60℃下陈化16 h后再次通气碳化,直至反应完全,得到形貌规整、粒径为100~110 nm的立方状纳米碳酸钙。乔叶刚等^[9]在一定Ca(OH)₂乳液浓度下,加入质量分数为0.5%~5%的晶形控制剂,通过控制碳化反应温度、搅拌速率以及不同碳化阶段的CO₂通入速率,并在碳化反应结束时加入少量分散剂,制备得到立方形纳米碳酸钙。梁锦等^[10]以ZnSO₄为晶形导向剂,在碳化温度15~30℃,氢氧化钙质量分数6%~11%,二氧化碳流量0.08~0.15 L·min⁻¹,搅拌速度200~400 r·min⁻¹的反应条件下,获得粒径为30~80 nm的立方形纳米碳酸钙。Xiang等^[1]采用MgCl₂作晶型控制剂,在碳化温度为40℃,Ca(OH)₂悬浮液浓度为26 g·L⁻¹,CO₂体积分数为25%的条件下制备得到粒径0.3~0.8 μm、团聚体直径1.3 μm的分散性立方形方解石CaCO₃颗粒。**【本研究切入点】**以(NaPO₃)₆作为晶型控制剂制备立方形的纳米碳酸钙,此方法还未见文献报道,且

操作简单,产品的重复性好,无需二次碳化,对工业生产具有一定的指导意义。**【拟解决的关键问题】**采用改进的低温间歇鼓泡碳化法,以CaCO₃形貌及其尺寸为考察目标,对碳化温度、Ca(OH)₂浓度、CO₂流率及体积分数、晶型控制剂(NaPO₃)₆的用量及加入时间、搅拌速率等工艺条件进行研究,通过对工艺条件进行优化,制备出粒径分布均匀、形貌规整的立方形纳米碳酸钙。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

试剂:氧化钙(分析纯,南京化学试剂有限公司);六偏磷酸钠(分析纯,天津市光复精细化工研究所);氮气、二氧化碳(纯度99.5%,广西国信气体研究有限公司)。

仪器:碳化反应器(自制);DFY-5L/20型低温恒温反应浴(巩义市予华仪器有限责任公司);LZB-3WB玻璃转子流量计(常州奥凯电子有限公司);PHS-3C型pH计(上海仪电科学仪器股份有限公司);S212-40型恒速搅拌器(上海申顺生物科技有限公司);DZF-6050型真空干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司);LD5-10型低速离心机(北京医用离心机厂)。

1.2 方法

称取一定质量的CaO按一定的灰水比投入到85~90℃蒸馏水中,密封搅拌消化4 h,将所得的Ca(OH)₂悬浮液过200目标标准筛滤去少许没有完全消化的CaO颗粒,密封静置陈化20 h待用。

将配制好的一定浓度的体积为150 mL的Ca(OH)₂悬浮液加入到自制玻璃碳化反应器中(实验装置如图1所示),将CO₂及N₂(作为稀释气体)按一定比例通入碳化反应釜底部的气体分布器进行碳化反应,N₂流率定为600 mL·min⁻¹。实验过程中添加适量的晶型控制剂(NaPO₃)₆,并对气体流量、搅拌转速及碳化温度进行控制,采用数显pH计跟踪碳化反应全过程,每隔30 s记录1次pH值。当反应浆液pH值为7时,停止通气,碳化反应结束。将碳化后浆液进行离心、用去离子水洗涤,重复2次,倒掉上清液,100℃真空干燥24 h,碾磨、过筛、装样。

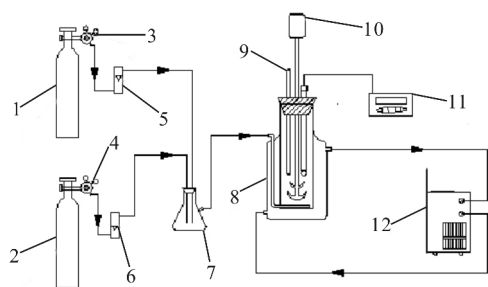


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Scheme of the experimental apparatus

1. N_2 steel cylinder; 2. CO_2 steel cylinder; 3, 4. Pressure reducing valve; 5, 6. Rotameter; 7. Buffer; 8. Carbonation reactor; 9. Thermometer; 10. Constant speed blender; 11. pH meter; 12. Water bath.

1.3 表征

用 Nano-S 型激光纳米粒度仪(英国 Malvern 仪器公司)测量所制备的 $CaCO_3$ 样品的粒度及其分布; 利用 SU-8020 场发射扫描电子显微镜(日立高新技术公司)观察不同工艺条件下 $CaCO_3$ 的形貌及其粒径; 用 Smartlab 型 X 射线衍射仪(日本理学公司)测定产品晶型及参数。

2 结果与分析

2.1 碳化过程 pH 值变化特征

如图 2 曲线 a 所示, 悬浮液 pH 值的变化分为 3 个阶段, 即缓慢下降阶段、快速下降阶段和渐趋完全阶段。碳化初期 $Ca(OH)_2$ 为过饱和状态, 此时 $Ca(OH)_2$ 的溶解速率大大高于 CO_2 的吸收速率, 反应消耗的 Ca^{2+} 与 OH^- 能够迅速通过 $Ca(OH)_2$ 微粒的溶解得到补充, 因而在这一阶段, 整个体系的 pH 值维持在一个相对较稳定的状态。随着 Ca^{2+} 与 OH^- 不断消耗及 $Ca(OH)_2$ 微粒溶解补充这一过程的不断进行, $Ca(OH)_2$ 过饱和度不断降低直至微粒完全溶解。此后, 消耗的 Ca^{2+} 与 OH^- 得不到补充, pH 值急剧下降。最后, pH 值缓慢下降至 7.0, 碳化反应结束。

图 2 曲线 b 表示碳化过程中有凝胶化出现时体系 pH 值随碳化时间变化的曲线。这种现象是由于碳化初期大量成核, 生成的 $CaCO_3$ 粒子粘附在未溶解的 $Ca(OH)_2$ 微粒表面, 形成线束状中间体, 使得 $Ca(OH)_2$ 的溶解受阻, 从而导致 pH 值显著下降^[11]。由于这种线束状中间体在热力学上不稳定, 随着碳化继续进行而溶解转变为晶态的 $CaCO_3$ 粒子, pH 值很快回升。

2.2 $Ca(OH)_2$ 悬浮液浓度的影响

从图 3 可看出, CO_2 流率及体积百分数一定时, 随着 $Ca(OH)_2$ 初始浓度的增加, 碳化反应时间逐渐

增加, 而所制备的 $CaCO_3$ 粒径呈现先减小后增加的趋势。

纳米碳酸钙的生成包括晶核的生成与晶体的长大。成核速率的增加, 使晶体粒径变小; 与之相反, 生长速率增加, 使晶体粒度变大。由 Gibbs-Thomson 关系式可知, 溶液的过饱和度越大, 晶核形成速度越大, 越有利于晶体颗粒的减小^[12]; 然而 $Ca(OH)_2$ 浓度增加将使得反应体系的粘度随之增加, 液相的扩散系数和 CO_2 在液膜的扩散速率变小, 导致晶核的形成速率减小, 晶体的长大速率增大。 $Ca(OH)_2$ 浓度对粒径的影响是这两方面相互作用的结果, 当 $Ca(OH)_2$ 浓度小于 3.8% 时, 前者的影响大于后者, 随着浓度的增加, $CaCO_3$ 粒径有一定的减小趋势; 当 $Ca(OH)_2$ 浓度大于 3.8% 时, 后者的影响占主导作用, 随着浓度的渐增, 传质阻力加大, 这也极大的减小了晶体的成核速率, 导致所制备的 $CaCO_3$ 粒径逐渐增大。如图 4 所示, 当 $Ca(OH)_2$ 浓度为 3.8% 时, 制备出平均粒径约为 45 nm 形貌规整的立方碳酸钙; 当 $Ca(OH)_2$ 浓度为 7.4% 时制备的碳酸钙为典型的纺锤形。

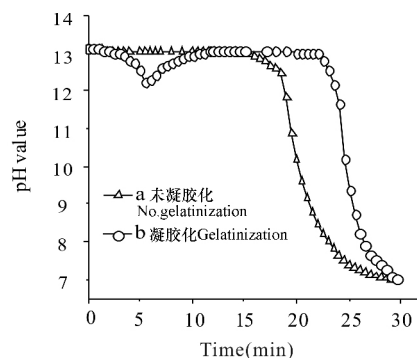


图2 悬浮液 pH 值随碳化时间的变化曲线

Fig. 2 Changes of pH in the suspension with the carbonation time

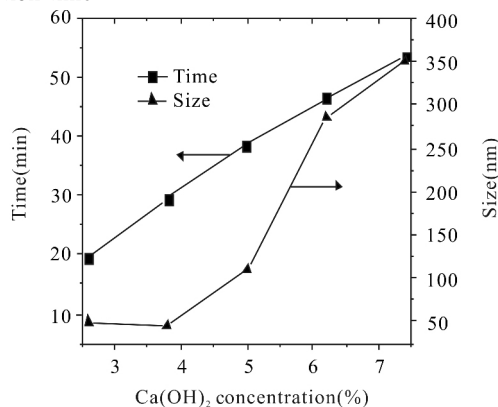
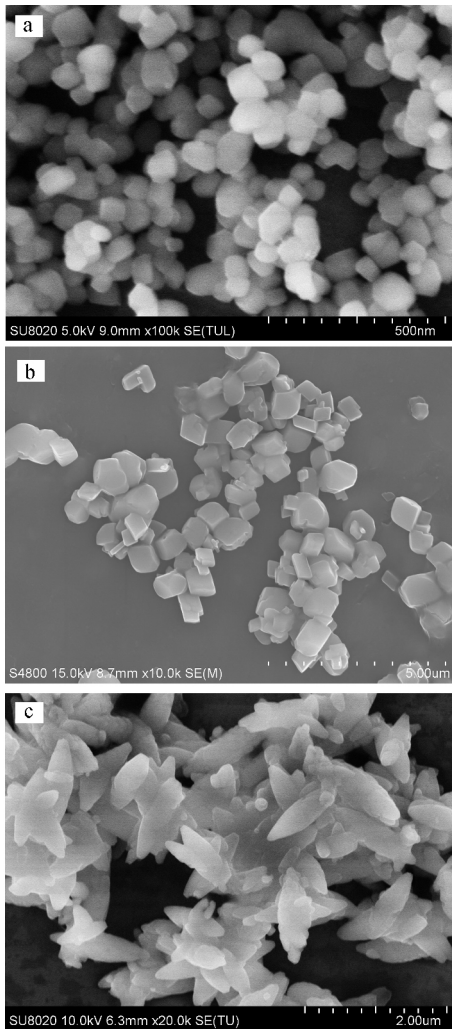


图3 氢氧化钙初始浓度对粒径及反应时间的影响

Fig. 3 Effect of the initial $Ca(OH)_2$ concentration on the particle size and the reaction time



a; 3.8%, b; 5.0%, c; 7.4%

图4 不同 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度下制备的碳酸钙 FESEM 照片

Fig. 4 FESEM photographs of CaCO_3 with various concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$

2.3 碳化温度的影响

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 反应属放热反应,碳化反应所放出的热量一方面使反应速度加快;另一方面温度过高对晶核的快速生成、粒径的大小和形貌控制等均不利。选择低温碳化,更利于制备粒度小的纳米碳酸钙产品,故本研究对碳化温度的考察范围为 $10\sim 30^\circ\text{C}$ 。

如图 5 所示,在所考察的温度范围内, CaCO_3 粒径随着温度的升高呈渐增趋势。而反应时间随着温度的升高,呈现先降低后基本持平的趋势。如图 6 所示, 10°C 时所制备的样品为规整的立方形纳米碳酸钙,平均粒径约为 40 nm ;当碳化温度为 30°C 时,所制备的碳酸钙形貌为典型的纺锤形,且团聚严重。

常压下, CO_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在水中的溶解度均随着温度的升高而降低,可知降低温度有利于碳化反应的快速进行。但是,低温状况下,体系的粘度较大,气液传质效率低,影响反应的快速进行。碳化反应的快

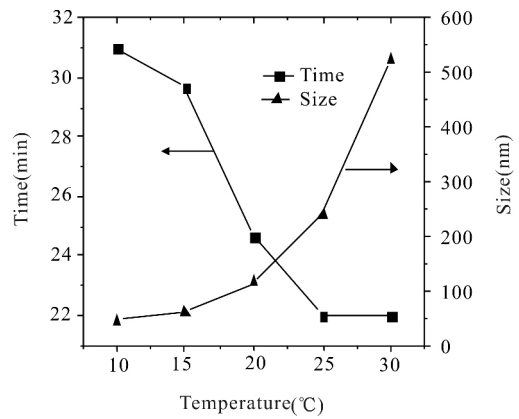
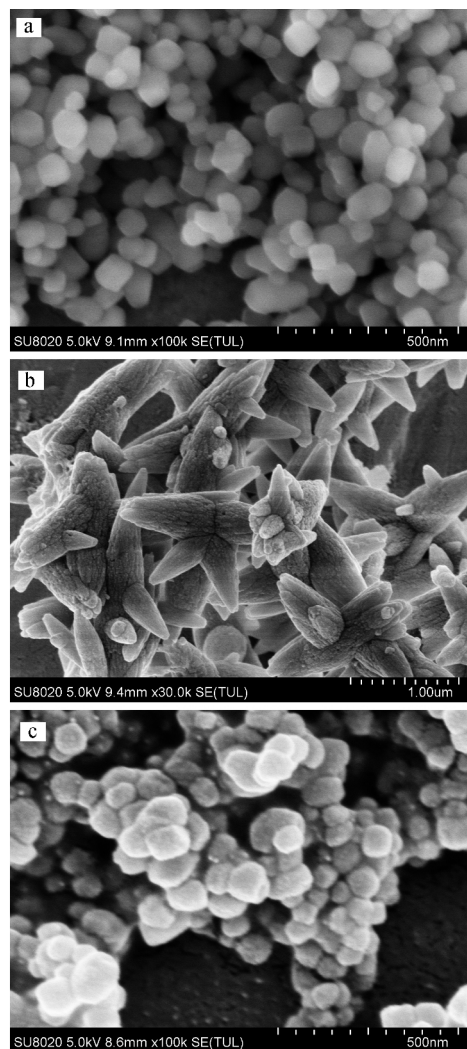


图5 碳化温度对粒径及反应时间的影响

Fig. 5 Effect of the carbonization temperature on the particle size and the reaction time



a; 10°C , b; 20°C , c; 30°C

图6 不同碳化温度下制备的碳酸钙 FESEM 照片

Fig. 4 FESEM photographs of CaCO_3 with various carbonation temperature

慢是上述两种因素相互作用的结果。在 $10\sim 25^\circ\text{C}$ 范围内,后者对碳化反应速率的影响占主导作用,温度越低,碳化反应所需要的时间越长,当碳化温度到达

25℃后,上述两个因素相互抵消,温度对反应时间影响不大。实验结果表明,低温碳化更有利于所制备的碳酸钙产品粒径的细化。但是温度过低,悬浮液的粘度很大,体系传质极大恶化,凝胶化现象严重且持续时间过长。

2.4 CO₂流率的影响

由图7可以看出,随着CO₂流率的增加,碳化反应时间明显降低。这是由于CO₂流率增加,一方面使得CO₂组分分压增大,导致CO₂在水中的溶解度增大;另一方面导致气液界面上CO₂平衡浓度增加,气液传质速率加快。两方面因素共同作用,使得碳化反应时间减短。

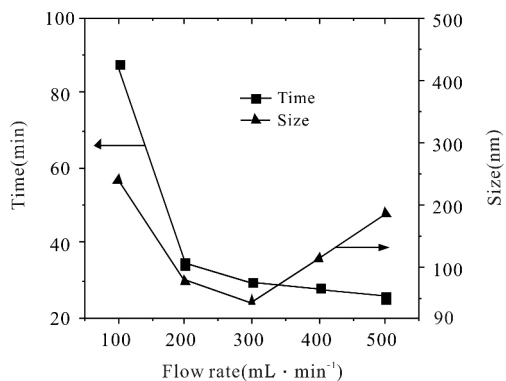


图7 CO₂流率对粒径及反应时间的影响

Fig. 7 Effect of the flow rate of CO₂ on the particle size and the reaction time

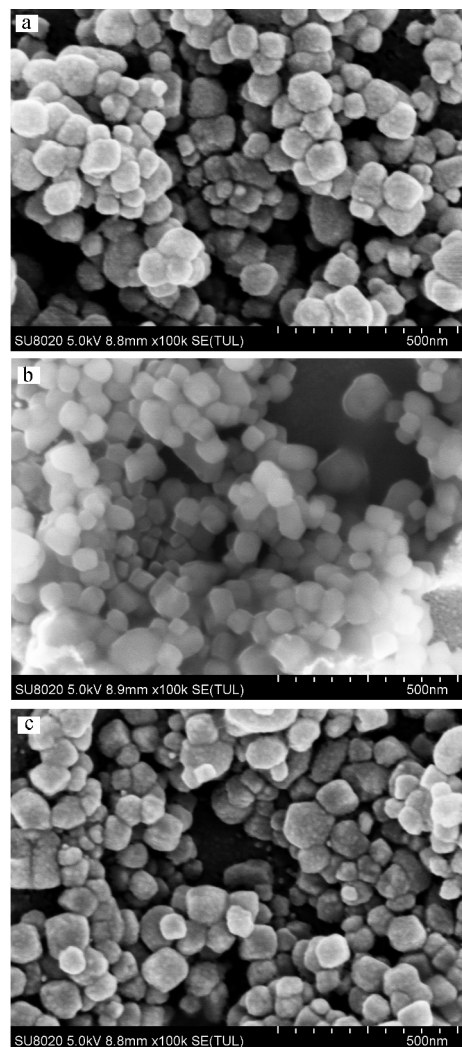
在一定的范围内,随CO₂流率的增加,所制备的CaCO₃平均粒径减小,但当流量超过这一范围后,随着CO₂流率增加,CaCO₃平均粒径逐渐增大。这是由于随着CO₂流率增加,气液传质速率加快,大大提高晶体的成核速率,使得所制备的CaCO₃晶粒粒径减小;但是CO₂流率过大,大量形成的线束中间体向晶态的CaCO₃粒子的转变过程受到破坏,宏观上表现为pH值变化第一阶段,pH值下降后恢复至初始值这一过程耗费的时间较长,即凝胶化现象持续时间长,且易出现二次凝胶化现象,传质严重恶化,造成所制备的CaCO₃粒径增大。图8(a~c)分别显示CO₂流率为200 mL · min⁻¹、300 mL · min⁻¹、500 mL · min⁻¹时碳酸钙的粒径大小及晶体结构。

2.5 晶型控制剂的影响

如图9所示,在没有晶型控制剂的作用下,得到的碳酸钙晶体形貌极不规整,且团聚严重;而添加2%的(NaPO₃)₆(占CaCO₃理论产量的质量百分数),得到形貌规整、分散性良好的立方形纳米碳酸钙。这是由于(NaPO₃)₆自身电离产生的离子选择性地吸附在CaCO₃的晶面上,降低了CaCO₃的表面能,抑制其生长,诱导其成形,达到晶型控制的目的^[13]。添加量

过小,诱导作用不充分;添加量过大,诱导作用达到饱和。故选择2%为晶型控制剂(NaPO₃)₆最佳添加量。

此外,在不同的碳化阶段加入晶型控制剂(NaPO₃)₆的实验结果表明,(NaPO₃)₆加入时间越早,悬浮液体系的凝胶化现象越严重,碳化反应时间延长,这为晶体的凝聚生长提供了条件,使得产物粒径变大;若加入晶型控制剂时间过晚,则对整个碳化反应起不到诱导作用;在碳化反应开始5 min加入(NaPO₃)₆,效果最佳。



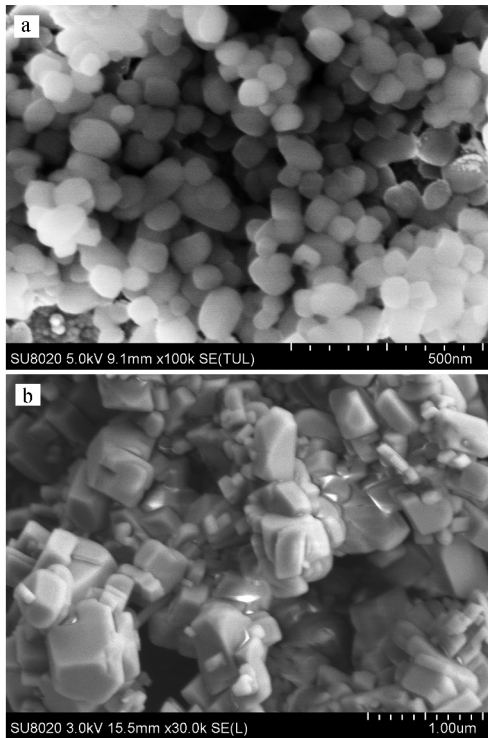
a; 200 mL · min⁻¹, b; 300 mL · min⁻¹, c; 500 mL · min⁻¹

图8 不同二氧化碳流率下制备的碳酸钙FESEM照片

Fig. 8 FESEM photographs of CaCO₃ with various flow rate of carbon dioxide

2.6 搅拌速率的影响

研究发现,在一定程度上,搅拌转速越高,碳化反应时间越短,所制备出的CaCO₃晶体粒径也越小。因为大气泡表面张力较小,在浮力的作用下很快就从



a: 2% (NaPO₃)₆, b: 无晶型控制剂 Without additive

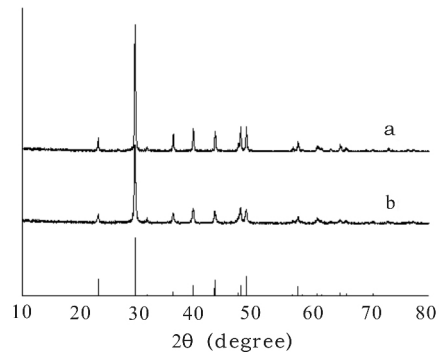
图9 碳酸钙 FESEM 照片

Fig. 9 FESEM photographs of CaCO₃

液相逸出;小气泡由于具有较大的表面张力,反而可以在液相中停留较长的时间^[14]。当搅拌速度较低时,通入的 CO₂ 没有经过搅拌桨的充分击碎,形成的气泡较大,大部分气体没参与反应就很快逸出,碳化反应只是局部进行且速度较慢,故而碳化反应需要的时间也较长,所制备的 CaCO₃ 晶体粒径较大。而在高速搅拌下,通入的 CO₂ 气泡在双叶搅拌桨的搅拌作用下被充分击碎成很小的泡沫,从而使 CO₂ 与 Ca(OH)₂ 悬浮液的接触面积大大增加,气泡在液相中的停留时间更长,反应更加充分,使得气液传质效率极大提高,碳化反应速率也成倍地加快,更加有利于 CaCO₃ 晶体粒径的细化。考虑到工程放大等因素,本研究采用的转速为 800 r · min⁻¹。

2.7 XRD 表征

图 10(a)和(b)分别为无晶型控制剂和添加 2% (NaPO₃)₆ 时所制备碳酸钙的 X 射线衍射图谱。将其与方解石标准谱图对照可知,所有衍射峰均与标准谱图中的衍射峰相对应,表明无论是否添加晶型控制剂 (NaPO₃)₆,所制备的碳酸钙产品只有一种晶型,即方解石型,属六方晶系。同时也说明,在碳化过程中添加 (NaPO₃)₆ 只是影响碳酸钙的粒径及形貌,对所制备的纳米碳酸钙晶型并无影响。



a: 无晶型控制剂 Without additive, b: 2% (NaPO₃)₆

图 10 CaCO₃ 的 X 射线衍射图谱

Fig. 10 XRD pattern of CaCO₃

3 结论

本研究采用改进的间歇鼓泡碳化法,在碳化温度 10℃, Ca(OH)₂ 浓度为 3.8%, CO₂ 流率为 300 mL · min⁻¹, 搅拌速率 800 r · min⁻¹, 碳化反应开始后 5 min 加入 2% (NaPO₃)₆ 时,制备出粒径为 40 nm 且粒度分布均匀的立方纳米碳酸钙。CO₂ 气体在双叶搅拌桨的高速搅拌作用下被击碎成很小的气泡,小气泡具有更大的表面张力,能够在液相中停留更长的时间,使得气液传质速率更快,晶体成核速率也更加迅速,有利于晶体细化。根据碳化过程 pH 值变化特征,将其分为 3 个阶段,分别为缓慢降低阶段,快速下降阶段和渐趋稳定阶段。凝胶化现象发生在第一阶段,温度、CO₂ 流率、(NaPO₃)₆ 加入时间和搅拌速率等对凝胶化程度均有一定的影响。在碳化前期添加晶型控制剂,达到碳酸钙形貌及粒径晶型控制目的的同时,对所制备的纳米碳酸钙晶型并无影响,即无论是否添加晶型控制剂 (NaPO₃)₆,所制备的碳酸钙产品晶型均为单一的方解石型晶体,属六方晶系。

参考文献:

- [1] Xiang L, Wen Y, Wang Q, et al. Synthesis of dispersive CaCO₃ in the presence of MgCl₂ [J]. Mater Chem Phys, 2006, 98: 236-240.
- [2] Fang Q H, Song B, Tee T T, et al. Investigation of dynamic characteristics of nano-size calcium carbonate added in natural rubber vulcanizate [J]. Compos Part B-Eng, 2014, 60: 561-567.
- [3] Wen Y, Xiang L, Jin Y. Synthesis of plate-like calcium carbonate via carbonate route [J]. Mater Lett, 2003, 57: 2565-2571.
- [4] 伊昌, 朱银燕, 安学勤. 蔗糖柠檬酸及其复配对合成纳米碳酸钙的影响 [J]. 功能材料, 2011, 4(41): 589-592.
Yin C, Zhu Y Y, An X Q. Effect of sucrose, citric acid and their mixture on formation of nano-sized calcium carbonate [J]. Journal of Functional Materials, 2011, 4

(41):589-592.

- [5] 王农,王兴权,杨利娟,等. 添加剂对纳米碳酸钙形貌与粒度的影响[J]. 无机盐工业,2013,45(2):23-26.
Wang N,Wang X Q,Yang L J, et al. Influence of additives on morphology and size of nano-sized calcium carbonate[J]. Inorg Chem Ind,2013,45(2):23-26.
- [6] 朱万诚,王玉红,陈建峰. 超重力反应结晶法合成微细针状碳酸钙研究[J]. 高校化学工程学报,2002,16(5):560-564.
Zhu W C,Wang Y H,Chen J F. Synthesis of ultra-fine needle-like calcium carbonate particles by high-gravity reactive precipitation [J]. J Chem Eng of Chinese Univ, 2002,16(5):560-564.
- [7] 赵东清,刘家祥. 碳化工艺参数对纳米碳酸钙形貌和颗粒尺寸的影响[J]. 非金属矿,2007,30(2):5-7.
Zhao D Q,Liu J X. Effect of experimental parameters on shape and particle size of nano-CaCO₃ [J]. Non-Met Mines,2007,30(2):5-7.
- [8] 成居正,陈雪梅,邓婕. 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.
Cheng J Z,Chen X M,Deng J. NaHCO₃ modification of morphology of nanosized calcium carbonate powder[J]. J Mater Sci Eng,2013,31(3):404-408.
- [9] 乔叶刚,陈刚,吴秋芳. 立方形纳米碳酸钙的制备工艺研究[J]. 海湖盐与化工,2005,34(1):17-19.
Qiao Y G,Chen G,Wu Q F. The study of nano-CaCO₃ preparing craft[J]. Sea-Lake Salt ChemInd,2005,34(1):17-19.

- [10] 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[J]. 无机盐工业,2009,41(12):22-24.
Liang J,Liu H Y,Chen Y F. Effect of carbonation parameters on particle size and morphology of nano-sized calcium carbonate[J]. Inorg Chem Ind,2009,41(12):22-24.
- [11] 陈建峰,刘润静,沈志刚,等. 超重力反应沉淀法制备碳酸钙的过程与形态控制[J]. 过程工程学报,2002,2(4):309-313.
Chen J F,Liu R J,Shen Z G, et al. High-gravity reactive precipitation process and morphology control for precipitated calcium carbonate[J]. Chin J Process Eng, 2002,2(4):309-313.
- [12] 姜鲁华,张瑞社,杜芳林,等. 针状纳米碳酸钙的制备研究[J]. 功能材料,2002,33(5):545-547.
Jiang L H,Zhang R S,Du F L, et al. Study on synthesis of needle-like nanometer calcium carbonate[J]. Journal of Functional Materials,2002,33(5):545-547.
- [13] 林荣毅,张家芸,张培新. 纳米CaCO₃的生长和控制机理[J]. 中国有色金属学报,2002,12(2):358-362.
Lin R Y,Zhang J Y,Zhang P X. Growth characteristics and controlling mechanism of nanometer CaCO₃ [J]. Chin J Nonferrous Met,2002,12(2):358-362.
- [14] Bang J H,Jang Y N, Kim W B, et al. Precipitation of calcium carbonate by carbon dioxide microbubbles[J]. Chem Eng J,2011,174:413-420.

(责任编辑:陆雁)

(上接第52页 Continue from page 52)

- [19] Polz M F,Cavanaugh C M. Bias in template to product ratios in multitemplate PCR[J]. Applied and Environmental Microbiology,1998,64(10):3724-3730.
- [20] Thompson J D,Gibson T J,Plewniak F, et al. The CIUSTAL_X windows interface:Flexible strategies for multiple sequence alignment aided by quality analysis tools[J]. Nucleic Acids Research,1997,25(24):4876-4882.
- [21] Kumar S,Tamura K,Nei M. MEGA3:Integrated software for molecular evolutionary genetics analysis and sequence alignment [J]. Briefings in Bioinformatics, 2004,5(2):150-163.
- [22] 蔡磊,尹峻峰,杨丽萍,等. 几种简便的木质素降解真菌定性筛选方法[J]. 微生物学通报,2002,29(1):67-69.
Cai L, Yin J F, Yang L P, et al. Several qualitative methods for the screening of Fungi to decompose lignin [J]. Microbiology,2002,29(1):67-69.
- [23] Ramachandra M,Crawford D L,Hertel G. Characterization of an extracellular lignin peroxidase of the lignocellulolytic actinomycete *Streptomyces viridosporus* [J].

Applied and Environmental Microbiology,1998(54):3057-3063.

- [24] 彭木,王秋玉,訾晓雪. 褐腐菌在木质纤维素降解中的研究进展[J]. 中国农学通报,2014,30(10):287-293.
Peng M,Wang Q Y,Zi X X. Research progress of brown rot Fungi in lignocellulose degradation[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin,2014,30(10):287-293.
- [25] Wan C X,Li Y B. Fungal pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. Biotechnology Advances,2012,30:1447-1457.
- [26] 谢益民,瞿方,王磊,等. 制浆造纸废水深度处理新技术与应用进展[J]. 中国造纸学报,2012,27(3):56-61.
Xie Y M,Qu F,Wang L, et al. Development and application of new technology of pulping & papermaking wastewater treatment[J]. Transactions of China Pulp and Paper,2012,27(3):56-61.

(责任编辑:陆雁)