

水合二氧化钛掺加盐处理剂对金红石转化率的的影响研究

马维平 孙科 成朝艳 石瑞成

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 向水合二氧化钛中分别单独添加氢氧化钾、磷酸、硫酸锌, 或者同时添加以上三种盐处理剂, 然后将制备好的样品放入马弗炉中煅烧, 利用拉曼光谱仪检测煅烧后样品的金红石转化率。结果表明: 单独添加氢氧化钾或者磷酸时, 随着加入量的增多, 对金红石转化率的抑制作用越强, 且温度越低表现出的抑制效果越明显。加入量越多, 金红石转化率对温度越敏感。但当温度较高时, 温度将成为影响金红石转化率的主因。单独添加硫酸锌时, 随着硫酸锌加量的增加, 对金红石转化率的促进作用越强, 高于 820 °C 时, 温度转变为促进金红石转化的主要因素。正交试验结果显示对金红石转化率影响主次为: 磷酸>硫酸锌>氢氧化钾, 利用正交试验建立了加量、温度和金红石转化率的关系式: $Y(Y \geq 97) = 90.9 + 0.09X_1 - 5.30X_2 + 0.42X_3 + 0.0096X_4$ 。

关键词: 水合二氧化钛; 盐处理剂; 煅烧温度; 金红石转化率

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)04-0045-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.05.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of Salt Treating Agent on Conversion Rate of Rutile for Titanium Dioxide Hydrate

Ma Weiping, Sun Ke, Cheng Chaoyan, Shi Ruicheng

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Potassium hydroxide, phosphoric acid and zinc sulfate were separately or overall added to the titanium dioxide hydrated for calcination, and the rutile conversion rate of the samples after calcination was detected by Raman spectrometer. The results show that with increase in the addition of single potassium hydroxide or phosphoric acid, the inhibition effect on rutile conversion is stronger, and the inhibition is more obvious at lower temperatures. Furthermore, the conversion rate of rutile is more sensitive to the calcination temperature at higher addition amount of potassium hydroxide or phosphoric acid, while it is mainly determined by the temperature at higher calcination temperatures. Using zinc sulfate as the agent, the conversion rate of rutile increases with increase in the addition amount. When it is higher than 820 °C, the temperature becomes the main factor for promoting the conversion of rutile. The orthogonal test results show that the influence order of the factors on rutile conversion is phosphoric acid>zinc sulfate>potassium hydroxide. A relationship between the conversion rate of rutile and addition amount of salt treating agent, calcination temperature, i. e. $Y(Y \geq 97) = 90.9 + 0.09X_1 - 5.30X_2 + 0.42X_3 + 0.0096X_4$, is established via the orthogonal tests.

Key words: titanium dioxide hydrated, salt treating agent, calcination temperature, conversion rate of rutile

收稿日期: 2020-04-06

作者简介: 马维平(1982—)女, 山东青岛人, 硕士, 高级工程师, 主要从事钛化工方面研究。E-mail: maweiping927@163.com。

0 引言

二氧化钛作为全球第三大无机化学品,广泛用于涂料、塑料、造纸和油墨等领域^[1]。二氧化钛生产方法主要有硫酸法、氯化法和盐酸法^[2],目前我国主要以硫酸法生产为主。硫酸法能够制备锐钛型和金红石型两种二氧化钛,其中金红石型二氧化钛更稳定且应用更广。生产金红石型二氧化钛的影响因素很多,但金红石转化率是产品质量的第一指标,盐处理和煅烧是决定金红石转化率的关键步骤,对钛白制备起着至关重要的作用^[3]。马昭以水洗后工业偏钛酸为原料,探讨了氧化锌、氢氧化钾及硫酸镁三种盐处理剂对金红石钛白粉亮度、白度及金红石转化率的影响^[4]。梁安兵等以低浓度工业钛液水解所得偏钛酸为原料,采用正交试验考察了盐处理剂对消色力、蓝相、亮度和粒度的影响^[5]。邓贤桦等同样以水洗后工业偏钛酸为原料,采用正交试验考察了二氧化钛凝胶、硼酸、氧化锌、硫酸镁、氢氧化锂和煅烧温度对金红石转化率的影响^[6]。近年来许多研究学者,认识到了向水合二氧化钛中添加盐处理剂对颜料级二氧化钛质量的较大影响,投入大量精力研究水合二氧化钛中掺加不同体系盐处理剂对二氧化钛的影响。笔者采用传统的浓缩后钛液水解获得的水合二氧化钛为原料,氢氧化钾、磷酸及硫酸锌作为盐处理剂,分别量化了三种盐处理剂对金红石转化率的影响,并利用正交试验对三种盐处理剂同时作用展开研究,建立了三种盐处理剂添加量和温度对金红石转化率的相关关系式。为钛白生产提供了理论支撑,同时也为采用其他体系进行盐处理提供了研究思路。

1 试验部分

1.1 试验原料及仪器

试验原料:水合二氧化钛(俗称偏钛酸,加入煅烧晶种并洗涤干净的偏钛酸,取自攀枝花某钛白厂)、氢氧化钾(分析纯,天津市大茂化学试剂厂)、磷酸(分析纯 AR,成都金山化学试剂有限公司)、硫酸铝(分析纯 AR,成都市科龙化学试剂厂)、硫酸锌(分析纯 AR,成都市科龙化学试剂厂)。

试验仪器:马弗炉(P型,北京盈安美诚科学仪器有限公司);三头研磨机(XPM-120×3,武汉洛克粉磨设备制造有限公司);拉曼光谱仪(Smart DXR,美国赛默飞世尔科技有限公司)。

1.2 试验方法

首先开展单因素试验,向水合二氧化钛中分别掺加氢氧化钾、磷酸及硫酸锌三种盐处理剂,研究不同盐处理剂对金红石转化率的影响;其次为了研究三种盐处理剂同时添加对金红石转化率的影响,以及氢氧化钾、磷酸、硫酸锌三个因素的主次关系,设计了正交试验。具体操作方法如下:

1) 从攀枝花某钛白粉厂取同一批次水合二氧化钛,称量若干批次 200 g 水合二氧化钛置入烧杯中,然后加入去离子水打浆成 300 g/L(以 TiO_2 计)的浆料,分别向烧杯中添加盐处理剂,搅拌均匀待用。搅拌均匀的浆料移入氧化铝坩埚中,然后放入马弗炉选用合适的温度煅烧,煅烧结束后冷却至常温,取 10 g 采用三头研磨机研磨 60 min,然后检测金红石转化率。

2) 煅烧方法:马弗炉设置用 60 min 从室温升温至 420 °C,在 420 °C 温度下保温 30 min,再用 180 min 从 420 °C 升温至 760 °C,在 760 °C 温度下保温 30 min;最后用 120 min 从 760 °C 升温至试验设计温度 y ,并在该温度下保温 30 min。

3) 计量方法:水合二氧化钛掺加氢氧化钾的计量是以初品中氧化钾与二氧化钛比例计算,水合二氧化钛掺加磷酸的计量是以初品中五氧化二磷与二氧化钛比例计算,水合二氧化钛掺加硫酸锌的计量是以初品中氧化锌与二氧化钛比例计算。

2 试验结果与讨论

2.1 氢氧化钾对金红石转化率的影响

水合二氧化钛掺加氢氧化钾其作用是作为金红石型钛白粉的晶粒调整剂,可以显著提高产品的颜料性能并利于脱硫。但是氢氧化钾会抑制金红石的转化,为研究其对金红石转化率的抑制效果,试验选同一批次的水合二氧化钛称取质量相同的若干份,分别加入不同量的氢氧化钾,其煅烧温度与金红石转化率的关系如图 1 所示。

由图 1 可知,在煅烧温度相同的条件下,水合二氧化钛中掺加的氢氧化钾越多,金红石转化率越低,氢氧化钾阻止了金红石转化,这是因为在锐钛型向金红石晶型转变的过程中,“ K^+ ”吸附在颗粒表面,从而阻碍了二氧化钛表面的 Ti-O 构晶离子通过表面迁移,控制了晶粒逐步长大,进而抑制了金红石转化速率。温度越低,氢氧化钾加量对金红石转化率影响越大;随着温度的增加,氢氧化钾对金红石转化

率的影响逐渐降低。当温度高于 970 °C 金红石转化率全部大于 99% ,此时氢氧化钾加量对金红石转化率影响不显著。造成此现象的原因是通常温度每升高 10 °C ,反应速度就增加 2 ~ 4 倍^[7] ,因此随着温度的升高 ,金红石转化率就快速增加 ,温度作用大于添加的氢氧化钾作用 ,当温度高于 970 °C ,温度成为金红石转化率的主导因素。

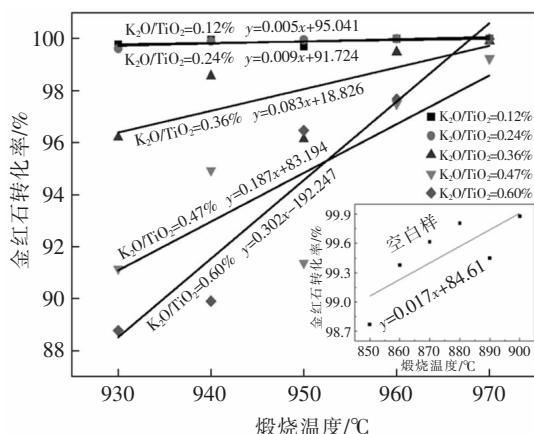


图1 添加氢氧化钾的样品煅烧温度与金红石转化率关系
Fig.1 Relationship between calcination temperature and conversion rate of rutile with potassium hydroxide added

氢氧化钾加量相同条件下 ,煅烧温度 x 与金红石转化率 y 呈正线性相关关系 ,随着煅烧温度的提高 ,样品金红石转化率不断提升。通过煅烧温度与金红石转化率的相关关系式可以看出 ,氢氧化钾加量越多 ,煅烧温度与金红石转化率关系式的斜率系数越大 ,即随着氢氧化钾加入量的增加 ,样品金红石转化率对煅烧温度敏感度也越强 ,因此氢氧化钾越多 ,对金红石转化率的影响越大。没有添加盐处理剂的空白样在 860 °C 时 ,其金红石转化率高达 99% 以上 ,而加入氢氧化钾的样品煅烧温度在 930 ~ 970 °C ,其煅烧温度显著提高。

2.2 磷酸对金红石转化率的影响

磷酸掺加到水合二氧化钛中可以与铁离子结合成磷酸铁而显淡黄色 ,从而屏蔽了显红色的氧化铁 ,提高产品的白度。但是水合二氧化钛掺加磷酸同样会抑制金红石的转化率 ,为研究其对金红石转化的影响 ,试验选同一批次的水合二氧化钛称取质量相同的若干份 ,分别加入不同量的磷酸 ,其煅烧温度与金红石转化率的关系如图 2 所示。

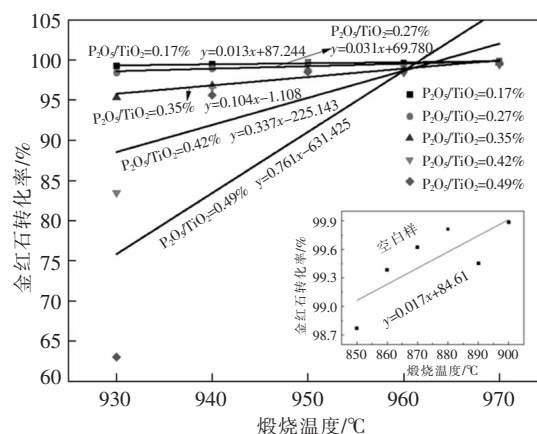


图2 添加磷酸的样品煅烧温度与金红石转化率关系
Fig.2 Relationship between calcination temperature and conversion rate of rutile with phosphoric acid added

由图 2 可以看出 ,煅烧温度相同条件下 ,磷酸加入量越多 ,金红石转化率越低。磷酸根在偏钛酸体系中与阳离子结合成沉淀 ,附着在二氧化钛颗粒表面 ,在煅烧过程限制二氧化钛晶粒生长抑制了金红石的转化^[8]。随着温度的增加 ,磷酸对金红石转化率的影响逐渐降低。在 930 ~ 960 °C 范围内 ,磷酸加量对金红石转化率的影响较大。当温度高于 960 °C 金红石转化率较高 ,磷酸加量对影响不显著 ,这是因为随着温度的上升 ,温度成为了影响金红石转化率的主因。

由图 2 可知 ,磷酸加量相同的条件下 ,煅烧温度 x 与金红石转化率 y 呈正线性相关关系 ,即随着煅烧温度的提高 ,样品金红石转化率不断提升。加入磷酸的样品与空白样相比 ,为保证金红石转化率 ,其煅烧温度显著提高。由煅烧温度与金红石转化率的相关关系式可以看出 ,煅烧温度与金红石转化率关系式的斜率系数 a 越大 ,即随着磷酸加入量的增加 ,样品金红石转化率对煅烧温度敏感度也越强 ,因此磷酸越多 ,对金红石转化率的影响越大。

2.3 硫酸锌对金红石转化率的影响

水合二氧化钛中掺加的氢氧化钾和磷酸主要是提高产品的颜料性能 ,不利于金红石转化 ,水合二氧化钛中通常会掺加促进金红石转化的盐处理剂 ,本研究掺加硫酸锌作为金红石促进剂 ,为研究硫酸锌对金红石转化率的促进作用 ,试验选同一批次的水合二氧化钛称取质量相同的若干份 ,分别加入不同量的硫酸锌 ,其煅烧温度与金红石转化率的关系如图 3 所示。

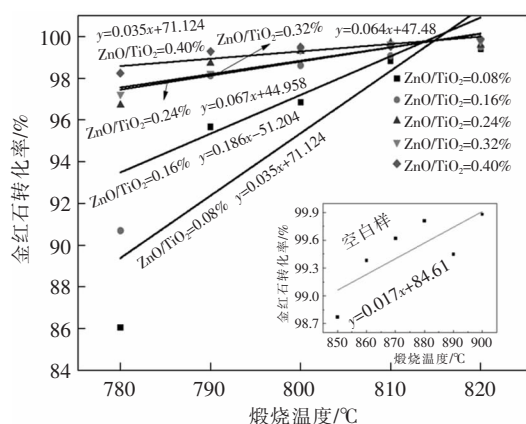


图3 添加硫酸锌的样品煅烧温度与金红石转化率关系
Fig.3 Relationship between calcination temperature and conversion rate of rutile with zinc sulfate added

由图3可见,在煅烧温度相同条件下,硫酸锌添加量越多,金红石转化率越高,硫酸锌显著提高了金红石的转化率。锌盐是很强的金红石促进剂,也是最常用的金红石型盐处理剂^[9]。随着煅烧温度的增加,硫酸锌对金红石转化率的影响逐渐降低。当温度高于820℃时,金红石转化率全部大于99%,此时硫酸锌加量对金红石转化率影响减弱,温度起主要作用。与空白样对比,加入硫酸锌的样品煅烧温度明显降低。

硫酸锌加量相同条件下,煅烧温度 x 与金红石转化率 y 呈正线性相关关系,随着煅烧温度的提高,样品金红石转化率不断提升。由煅烧温度与金红石转化率的相关关系式可以看出,加入硫酸锌的样品,相关关系式系数 a 全都大于空白样系数 0.017,表示加入硫酸锌样品对温度的敏感度均高于空白样,也可以说添加硫酸锌显著降低了煅烧温度,利于节能。

2.4 同时添加三种盐处理剂对金红石转化率的影响
为了研究氢氧化钾、磷酸、硫酸锌三个因素的主次关系,设计了正交试验,试验考察因素和水平见表1。

表1 正交试验考察因素及水平
Table 1 Factors and levels of orthogonal tests

序号 因素水平	1 氢氧化钾/%	2 磷酸/%	3 硫酸锌/%
水平1	0.12	0.14	0.06
水平2	0.18	0.24	0.17
水平3	0.26	0.34	0.26
水平4	0.38	0.44	0.38

1) 极差分析

忽略添加剂的交互作用,正交试验极差分析见表2。

根据表2极差分析知,三因素对金红石转化率的影响主次为:磷酸>硫酸锌>氢氧化钾。

表2 极差分析
Table 2 Range analysis

	氢氧化钾/%	磷酸/%	硫酸锌/%	空列	空列	890℃煅烧 金红石转化率/%
试验1	1	1	1	1	1	99.51
试验2	1	2	2	2	2	97.16
试验3	1	3	3	3	3	82.69
试验4	1	4	4	4	4	52.55
试验5	2	1	2	3	4	98.90
试验6	2	2	1	4	3	87.38
试验7	2	3	4	1	2	78.85
试验8	2	4	3	2	1	38.43
试验9	3	1	3	4	2	99.55
试验10	3	2	4	3	1	95.50
试验11	3	3	1	2	4	27.70
试验12	3	4	2	1	3	23.55
试验13	4	1	4	2	3	100
试验14	4	2	3	1	4	89.38
试验15	4	3	2	4	1	37.68
试验16	4	4	1	3	2	17.86
均值1	82.98	99.49	58.11	72.82	67.78	
均值2	75.89	92.36	64.32	65.82	73.36	
均值3	61.58	56.73	77.51	73.74	73.41	
均值4	61.23	33.10	81.73	69.29	67.13	
极差	21.75	66.39	23.62	7.92	6.28	

2) 方差分析

水合二氧化钛中加入氢氧化钾、磷酸、硫酸锌三种物质设计的正交试验方差分析如表 3 所示。

表 3 方差分析
Table 3 Analysis of variance

因素	偏差平方和	自由度	F 值	$F_{0.05}$
氢氧化钾	1 401. 21	3	9. 41	4. 760
磷酸	11 626. 38	3	78. 04	4. 760
硫酸锌	1 467. 04	3	9. 85	4. 760
误差	297. 97	6		

由表 3 分析知,磷酸、氢氧化钾、硫酸锌三因素对金红石转化率的影响主次为:磷酸>硫酸锌>氢氧化钾。通过方差分析知,三因素对金红石转化率的影响较显著。

3) 回归分析

将正交试验的样品选择不同的温度煅烧,直至金红石转化率 97% 以上,盐处理剂加量、煅烧温度及金红石转化率见表 4。

氢氧化钾、磷酸、硫酸锌和煅烧温度对金红石转化率影响均显著。利用 Minitab 软件将表 4 中金红石转化率引入反应变量,将氢氧化钾、磷酸、硫酸锌、温度依次引入预报变量。 X_1 表示初品中氧化钾与二氧化钛质量比,%; X_2 表示初品中五氧化二磷与二氧化钛质量比,%; X_3 表示初品中氧化锌与二氧化钛质量比,%; X_4 表示样品煅烧最高温度,℃; Y 表示金红石转化率, %。根据生产要求,金红石型钛白粉金红石转化率大于 97% 以上,产品才合格。由大量试验统计得出,其 $Y \geq 97$ 的系列试验数据回归方程是: $Y = 90. 9 + 0. 09X_1 - 5. 30X_2 + 0. 42X_3 + 0. 009 6X_4$ 。

表 4 回归分析数据
Table 4 Regression analysis data

试验编号	氢氧化钾/%	磷酸/%	硫酸锌/%	煅烧温度/℃	金红石含量/%
1	0. 12	0. 14	0. 06	870	99. 21
2	0. 12	0. 24	0. 17	890	97. 16
3	0. 12	0. 34	0. 26	930	99. 19
4	0. 12	0. 44	0. 38	940	97. 68
5	0. 18	0. 14	0. 17	890	98. 90
6	0. 18	0. 24	0. 06	930	97. 88
7	0. 18	0. 34	0. 38	930	97. 96
8	0. 18	0. 44	0. 26	950	97. 57
9	0. 26	0. 14	0. 26	890	99. 55
10	0. 26	0. 24	0. 38	905	98. 53
11	0. 26	0. 34	0. 06	1000	97. 68
12	0. 26	0. 44	0. 17	995	98. 04
13	0. 38	0. 14	0. 38	870	97. 33
14	0. 38	0. 24	0. 26	930	99. 28
15	0. 38	0. 34	0. 17	970	99. 40
16	0. 38	0. 44	0. 06	1040	98. 61

3 结论

1) 在煅烧温度相同的条件下,水合二氧化钛中氢氧化钾添加量越多,二氧化钛的金红石转化率越低,氢氧化钾明显阻止了金红石晶型的转化,提高了样品的煅烧温度。即随着氢氧化钾加入量的增加,样品金红石转化率对煅烧温度敏感度也越强。当温度高于 970 ℃,温度成为金红石转化率的主导因素。

2) 煅烧温度相同的条件下,水合二氧化钛掺加磷酸越多,金红石转化率越低,在煅烧过程中,它限制二氧化钛晶粒生长,抑制了金红石的转化,提高了

样品的煅烧温度。随着磷酸加入量的增加,样品金红石转化率对煅烧温度敏感度也增强。当温度高于 960 ℃,温度成为金红石转化率的主导因素。

3) 在煅烧温度相同的条件下,水合二氧化钛掺加硫酸锌越多,金红石转化率越高,硫酸锌显著提高了金红石的转化率,降低了煅烧温度。硫酸锌样品对温度的敏感度均高于空白样。当温度高于 820 ℃时,温度成为金红石转化率的主导因素。

4) 由正交试验的极差和方差分析知,三因素对金红石转化率影响主次为:磷酸>硫酸锌>氢氧化钾,由方差分析知,三因素对金红石转化率的影响较

显著。

据得到的回归方程为 $Y = 90.9 + 0.09X_1 - 5.30X_2 +$

5) 当金红石转化率 $\geq 97\%$ 时,通过试验所得数 $0.42X_3 + 0.0096X_4$ 。

参考文献

- [1] Chen Hua, Tian Congxue, Liu Haibo *et al.* Effects of pre-adding water on structure of metatitanic acid [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2018, 39(3): 22.
(陈华,田从学,刘海波,等.低水量对偏钛酸结构的影响[J].钢铁钒钛 2018, 39(3): 22.)
- [2] Ni Yueqin. The study on crystal conversion of hydrated titanium dioxide [D]. Tianjin: Tianjin University Chemical Engineering Institute 2006.
(倪月琴.偏钛酸晶型转化的研究[D].天津:天津大学化工学院 2006.)
- [3] Yu Wenjun, Pu Dong. Salt treatment and calcination optimization for titanium dioxide production [J]. Chemical Industry Magnesium 2015(18): 169.
(于文军,卜冬.钛白粉生产的盐处理及煅烧工艺优化[J].化工管理 2005(18): 169.)
- [4] Ma Zhao. Influence of salt processing on rutile titanium dioxide [J]. Guangdong Chemical Industry 2016, 43(19): 40.
(马昭.盐处理对金红石钛白粉的影响[J].广东化工 2016, 43(19): 40.)
- [5] Liang Anbing, Tian Congxue, Chen Hua. Orthogonal mutual influences of processing and calcination on rutile titanium white pigment [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2014, 35(4): 37.
(梁安兵,田从学,陈华.盐处理煅烧正交交互作用对金红石钛白制备影响研究[J].钢铁钒钛 2014, 35(4): 37.)
- [6] Deng Xianju, Huang Huijuan, Hu Xiaohong *et al.* The effect of salt treatment on rutile transformation of titanium dioxide [J]. Guangdong Chemical Industry 2017, 44(14): 121-125.
(邓贤举,黄慧娟,胡晓洪,等.盐处理对钛白粉金红石型转化的影响[J].广东化工 2017, 44(14): 121-125.)
- [7] Fu Xiancai, Shen Wenxia, Yao Tianyang. Physical chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 1990: 742.
(傅献彩,沈文霞,姚天扬.物理化学[M].北京:高等教育出版社,1990: 742.)
- [8] Ma Weiping, Wang Bin, Wu Jianchun. Effect of phosphoric acid on preparation of rutile titanium dioxide [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2019, 40(3): 32.
(马维平,王斌,吴健春.磷酸对制备金红石型钛白粉的影响[J].钢铁钒钛 2019, 40(3): 32.)
- [9] Pei Run, Shen Zongqi, Wu Yongbao *et al.* Production of titanium dioxide by sulfuric acid process [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982: 153.
(裴润,沈宗琦,吴永宝,等.硫酸法钛白生产[M].北京:化学工业出版社,1982: 153.)

编辑 杨冬梅

(上接第 40 页)

- (彭雪枫,张洋,郑诗礼,等.溶液中钒铬分离方法的研究进展[J].中国有色金属学报 2019, 29(11): 2620-2634.)
- [3] Gao Guanjin. Vanadium extraction from vanadium-chromium solution by hydrothermal-hydrolysis precipitation [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2017, 38(5): 15-19.
(高官金.钒铬液水热水解法提钒技术研究[J].钢铁钒钛 2017, 38(5): 15-19.)
- [4] Jiang Lin, Fu Zibi, Wu Zhenxiu. Research on application of acidic precipitation of vanadium with ammonium salt in the solution containing vanadium and chromium [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2019, 40(3): 21-25.
(蒋霖,付自碧,伍珍秀.酸性铵盐沉钒在钒铬溶液中的应用研究[J].钢铁钒钛 2019, 40(3): 21-25.)
- [5] Luo Xiang. Purification of vanadium-chromium containing solution and separation of vanadium and chromium [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology 2016: 43-56.
(罗翔.钒铬溶液的净化与钒铬分离的研究[D].昆明:昆明理工大学 2016: 43-56.)
- [6] Ding Yi. Production and application of chromium compounds [M]. Beijing: Chemical Industry Press 2002.
(丁翼.铬化合物生产与应用[M].北京:化学工业出版社 2002.)
- [7] Zhao Chu, Zheng Shili, Wang Shaona *et al.* Preparation of calcium vanadate by calcification of potassium orthovanadate [J]. The Chinese Journal of Process Engineering 2013, 13(3): 442-446.
(赵楚,郑诗礼,王少娜,等.钒酸钾钙化沉钒法制备钒酸钙[J].过程工程学报 2013, 13(3): 442-446.)
- [8] Liao Shiming, Bo Tanlun. Vanadium metallurgy abroad [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985.
(廖世明,柏谈论.国外钒冶金[M].北京:冶金工业出版社,1985.)
- [9] Wang Tianguai, Li Zuohu. Dissolution kinetics of calcium chromate and its solubilities measurement [J]. Chemical Engineering, 2005, 33(6): 48-50.
(王天贵,李佐虎.铬酸钙溶解动力学研究及溶解度测定[J].化学工程 2005, 33(6): 48-50.)

编辑 杨冬梅