

冶金工程

三元体系 $\text{Rb}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 298 K 稳定相平衡研究^{*}

陈瑜¹, 孙洪波³, 曾英^{1, 2*}, 于旭东^{1, 2}, 李陇岗³

(1. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059; 2. 攀西战略矿产资源综合利用四川省协同创新中心, 四川 成都 610059; 3. 硫酸盐型盐湖资源综合利用青海省重点实验室, 青海 格尔木 816000)

摘要:采用等温溶解平衡法研究了三元体系 $\text{Rb}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 298 K 下的稳定相平衡, 测定了该体系平衡液相组成和密度, 确定了平衡固相组成及存在形式。根据试验数据绘制了该三元体系的稳定相图和密度-组成图。结果表明:该三元体系在 298 K 时有复盐 $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 生成, 为复杂三元体系。其稳定相图包含有 2 个三元共饱点、3 条单变量曲线和 3 个结晶区。2 个共饱点均为相称共饱点;3 个结晶区分别为单盐 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 Rb_2SO_4 和复盐 $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区。此外, 采用经验方程式计算了该三元体系的密度, 计算值与试验值显示了良好的吻合度, 相对误差小于 1%。

关键词:稳定相平衡;硫酸铷;硫酸镁;铷镁复盐

中图分类号:TF01 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2019)01-0073-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.01.015

Stable Phase Equilibrium in the Ternary System $\text{Rb}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 298 K

CHEN Yu¹, SUN Hongbo³, ZENG Ying^{1, 2*}, YU Xudong^{1, 2}, LI Longgang³

(1. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. Sichuan Collaborative Innovation Center of Panxi Strategic Mineral Resources Multipurpose Utilization, Chengdu 610059, China; 3. Qinghai Key Laboratory of Sulfate Salt Lakes Multipurpose Utilization, Golmud 816000, China)

Abstract: Isothermal dissolution method was employed to study the ternary system $\text{Rb}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 298 K, the composition and density of the equilibrium liquid phase as well as the composition and existing form of the equilibrium solid phases were determined. According to the experimental data, the stable phase diagram and the density versus composition diagram in the ternary system were plotted. The results show that the ternary system $\text{Rb}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 298 K is a complex one in which the double salt $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is formed. The stable phase diagram contains two invariant points (commensurate type saturation points), three univariant curves, and three crystallization fields corresponding to single salt $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Rb_2SO_4 and commensurate double salt $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Moreover, the density of the solution in the ternary system was calculated using the classical equation, and the calculated value shows good agreement with the experimental value with the relative error less than 1%.

* 收稿日期:2018-08-22

基金项目:国家自然科学基金(No. U1607121)

作者简介:陈瑜(1993-), 女, 四川广安人, 硕士研究生, 化学工程专业, 主要研究方向为相平衡与相分离技术, E-mail: 1182114086@qq.com。

通信作者:曾英, 教授, 博士导师, 应用化学专业, 主要研究方向为矿产资源综合利用, E-mail: zengyster@163.com。

Key words: stable phase equilibrium; rubidium sulfate; magnesium sulfate; double salt for rubidium and magnesium

前言

铷是一种重要的稀有碱金属,广泛地应用于国防、航空航天、基因工程、生物化学、能源、医药、环境科学等众多领域^[1~4],被称为“空间时代金属”^[5]。全球铷的总储量(不包括海水中的铷)约有1 077万t,其中92%以上(约1 000万t)存在于盐湖中^[6]。由于盐湖卤水中多种碱(土)金属元素处于共存状态,离子间相互作用关系复杂,使得铷的提取分离困难。含铷体系相平衡与相图的研究可为盐湖卤水中铷的分离提取工艺制定提供科学依据。

从已有文献来看,目前有关含铷体系的相图研究主要集中在氯化物体系^[8~11]和硼酸盐体系^[12~15],而铷的硫酸体系鲜有报道^[16~18]。本文开展了三元体系 Rb^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ - H_2O 298 K 稳定相平衡研究,探讨铷、镁硫酸盐共存时的盐类析出规律,为硫酸盐型卤水中铷、镁的提取分离提供基础热力学数据。

1 试验部分

1.1 试验试剂

试验用水均为去离子水($\text{pH}=6.6$,电导率 $<1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$); $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR,成都市科龙化工试剂厂); Rb_2SO_4 (AR,江西东鹏新材料有限责任公司)。

1.2 仪器和设备

恒温水浴振荡器(HZS - HA型,哈尔滨市东联电子技术开发有限公司);电子分析天平(BSA124S型,Sartorius科学仪器(北京)有限公司);阿贝折射仪(WYA型,上海精密仪器仪表有限公司);X-ray衍射仪(DX - 2700型,丹东方圆仪器有限公司)。

1.3 试验方法

该三元体系的相平衡研究采用等温溶解法。以298 K 温度下单盐的溶解度数据为基础,按照一定梯度向其中一种盐的饱和溶液中加入另一种盐,配制试液于100 mL 蓝玻瓶中。蓝玻瓶置于恒温水浴振荡器中,控制温度为 $298 \pm 0.5 \text{ K}$,充分振荡。定

期取上层清液测定组分含量,当组分含量不变时体系达到平衡,静置。分别取液相和湿渣分析其化学组成,同时测定平衡液相的密度。平衡固相的组成用 Schreinemakers 湿渣法^[19]确定,并且采用 X - ray 粉晶衍射法进行固相鉴定。

1.4 平衡液相及湿固相组成分析测定方法^[20]

Mg^{2+} :EDTA 容量法;

Rb^+ :四苯硼钠(STPB)-季胺盐(CTAB)返滴定法;

SO_4^{2-} : BaCl_2 容量法。

2 结果与讨论

2.1 三元体系 Rb^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ - H_2O 298 K 稳定相平衡试验结果

试验测定的三元体系 Rb^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ - H_2O 298 K 下的平衡液相及湿固相组成、平衡液相的密度列于表 1,其中 $w(M)$ 为 M 的质量分数, M 为 Rb_2SO_4 或 MgSO_4 。由表 1 数据绘制了三元体系 Rb^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ - H_2O 298 K 的稳定相图及其局部放大图,见图 1。

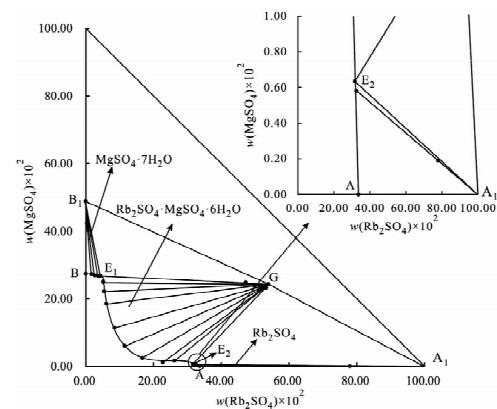


图 1 三元体系 Rb^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ - H_2O 298 K 稳定相图及其局部放大图

Fig. 1 Stable phase diagram and partial enlarged drawing of the ternary system Rb^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ - H_2O at 298 K

三元体系 Rb^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ - H_2O 在 298 K 时有复盐 $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 生成,是一个复杂体系。该体系稳定相图由2个三元共饱点(E₁,

表1 三元体系 $\text{Rb}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 298 K 稳定相平衡数据Table 1 Stable phase equilibrium data of the ternary system $\text{Rb}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 298 K

序号	密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	平衡液相组成/%		湿固相组成/%		平衡固相
		$w(\text{Rb}_2\text{SO}_4)$	$w(\text{MgSO}_4)$	$w(\text{Rb}_2\text{SO}_4)$	$w(\text{MgSO}_4)$	
1, B	1.293 0	0.00	27.43	—	—	Eps
2	1.303 4	1.70	27.30	0.32	42.25	Eps
3	1.308 0	2.67	26.92	0.65	40.83	Eps
4	1.318 6	3.70	26.76	1.05	41.01	Eps
5, E ₁	1.326 1	4.31	26.75	10.60	37.23	Eps + RM
6	1.318 8	5.18	24.97	46.98	25.25	RM
7	1.292 1	5.41	22.23	47.25	24.74	RM
8	1.247 7	6.09	18.51	51.44	23.82	RM
9	1.193 6	8.50	11.43	49.91	23.68	RM
10	1.168 6	11.47	6.05	51.86	23.59	RM
11	1.187 1	16.70	2.44	51.12	22.44	RM
12	1.243 2	22.78	1.18	52.44	23.19	RM
13	1.290 7	26.18	1.63	53.26	23.22	RM
14, E ₂	1.352 4	31.69	0.63	67.80	16.22	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{RM}$
15	1.360 4	32.55	0.58	77.97	0.19	Rb_2SO_4
16, A	1.363 1	33.65	0.00	—	—	Rb_2SO_4

注:Eps 为 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;RM 为 $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

E_2 , 3 条单变量曲线 ($E_1\text{B}$, $E_1\text{E}_2$, $E_2\text{A}$) 以及 3 个结晶区组成。3 个结晶区分别对应于单盐 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 Rb_2SO_4 和复盐 $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区, 结晶区大小依次为 $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{Rb}_2\text{SO}_4$ 。

共饱点 E_1 , E_2 均为相称共饱点, 它们对应的平衡固相盐的 X 射线粉晶衍射谱图分别见图 2 和图 3。结果表明, 共饱点 E_1 处对应的平衡固相为 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 液相组成为 $w(\text{Rb}_2\text{SO}_4) = 4.31\%$, $w(\text{MgSO}_4) = 26.75\%$; 共饱点 E_2 处对应的平衡固相为 $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 液相组成为 $w(\text{Rb}_2\text{SO}_4) = 31.69\%$, $w(\text{MgSO}_4) = 0.63\%$ 。

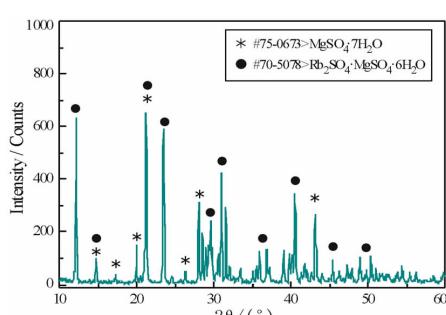
图2 共饱点 E_1 对应的平衡固相盐 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the solid phases corresponding to the invariant point E_1

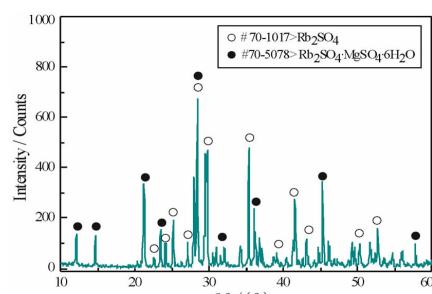
图3 共饱点 E_2 对应的平衡固相盐 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of the solid phases corresponding to the invariant point E_2

2.2 平衡液相密度的测定结果及计算

以 $w(\text{Rb}_2\text{SO}_4)$ 为横坐标、密度为纵坐标, 绘制了三元体系 $\text{Rb}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 298 K 密度 - 组成图, 见图 4。由图 4 可以看出, 在单变量曲线 BE_1 上, 平衡溶液的密度随 Rb_2SO_4 质量分数的增大而增大。在单变量曲线 E_1E_2 上, 随着 Rb_2SO_4 质量分数的增大, 密度呈先减小后增大的趋势。 E_1 点到密度最低点, MgSO_4 质量分数的降幅远大于 Rb_2SO_4 质量分数的增幅, MgSO_4 是影响平衡溶液密度变化的主要因素, 因此溶液密度随 MgSO_4 质量分数的减小而减小; 同理, 从密度最低点至 E_2 点, Rb_2SO_4 的质量分数的增幅大于 MgSO_4 的质量分数的降幅, Rb_2SO_4 是影响平衡溶液密度变化的主要因素, 因此密度随 Rb_2SO_4 质量分数的增大而增大。在单变量

曲线 E_2A 上, 平衡溶液的密度随 Rb_2SO_4 质量分数的增大而减小。

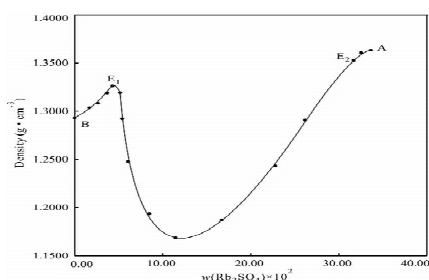


图4 三元体系 Rb^+ , Mg^{2+}/SO_4^{2-} - H_2O 298 K 密度 - 组成图

Fig. 4 Density vs composition diagram of the ternary system Rb^+ , Mg^{2+}/SO_4^{2-} - H_2O at 298 K

基于溶液密度模型^[21], 用经验方程式(式1)计算了该三元体系平衡液相的密度 ρ_n :

$$\ln \frac{\rho_n}{\rho_0} = \sum A_i \times w_i \quad (1)$$

其中, ρ_0 为相应温度下蒸馏水的密度, g/cm^3 , 298 K 时 ρ_0 等于 $0.997\ 07\ g/cm^3$; A_i 为相应温度下体系中组分 i 的不变常数, 在 298 K 时, Rb_2SO_4 和 $MgSO_4$ 的不变常数分别为 $0.009\ 293$ 和 $0.009\ 475$; w_i 为组分 i 在平衡液相中的质量分数, %。

将平衡液相密度的计算值和试验值进行比较, 结果列于表2。对比发现, 该三元体系平衡溶液密度的试验值和计算值吻合较好, 相对误差均小于 1%。

表2 三元体系 Rb^+ , Mg^{2+}/SO_4^{2-} - H_2O 298 K 密度的计算值和试验值的比较

Table 2 Comparison of the calculated and experimental values of density in the ternary system Rb^+ , Mg^{2+}/SO_4^{2-} - H_2O at 298 K

序号	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$		相对误差	序号	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$		相对误差
	试验值	计算值			试验值	计算值	
1, B	1.293 0	1.293 0	0.000 0	9	1.193 6	1.202 4	0.007 4
2	1.303 4	1.312 0	0.006 5	10	1.168 6	1.174 7	0.005 2
3	1.308 0	1.319 1	0.008 4	11	1.187 1	1.191 7	0.003 9
4	1.318 6	1.329 8	0.008 4	12	1.243 2	1.246 0	0.002 2
5, E_1	1.326 1	1.337 2	0.008 3	13	1.290 7	1.291 5	0.000 6
6	1.318 8	1.325 5	0.005 1	14, E_2	1.352 4	1.346 5	-0.004 4
7	1.292 1	1.294 3	0.001 7	15	1.360 4	1.356 7	-0.002 7
8	1.247 7	1.257 4	0.007 7	16, A	1.363 1	1.363 1	0.000 0

注: 相对误差 = (计算值 - 试验值)/计算值。

3 结论

(1) 三元体系 Rb^+ , Mg^{2+}/SO_4^{2-} - H_2O 在 298 K 时为复杂体系, 有复盐 $Rb_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 生成。

(2) 三元体系 Rb^+ , Mg^{2+}/SO_4^{2-} - H_2O 298 K 时的稳定相图由 2 个三元共饱点、3 条单变量曲线和 3 个结晶区构成。3 个结晶区的大小依次为: $Rb_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O > MgSO_4 \cdot 7H_2O > Rb_2SO_4$ 。2 个共饱点均为相称共饱点。

(3) 采用经验方程式对该体系平衡液相的密度进行了计算, 计算值与试验值吻合良好, 相对误差均小于 1%。

参考文献:

- [1] Slobodin B V, Ishchenko A V, Samigullina R F, et al. Preparation and luminescent properties of rubidium and cesium vanadates[J]. Inorganic materials, 2014, 50 (2): 179 -

183.

- [2] 郭宁, 赵武壮, 任卫峰, 等. 钷铯行业开辟新纪元[J]. 中国有色金属, 2013 (15): 44 - 45.
- [3] 刘昊, 刘亮明. 铷和铯的应用前景及其制约因素[J]. 南方国土资源, 2015 (11): 31 - 33.
- [4] 闫明, 钟辉, 张艳. 卤水中分离提取铷、铯的研究进展[J]. 盐湖研究, 2006, 14 (3): 67 - 72.
- [5] 陈尚清, 石健, 史振, 等. 溶剂萃取法从卤水中提取铷、铯研究进展[J]. 盐业与化工, 2017, 46 (6): 45 - 49.
- [6] 冯光熙. 无机化学丛书: 第一卷, 稀有气体、氢、碱金属 [M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [7] 牛自得, 程芳琴. 水盐体系相图及其应用[M]. 天津: 天津大学出版社, 2002.
- [8] 陈杰, 曾英, 程兴龙, 等. 四元含锂铷氯化物水盐体系 298.2 K 介稳相平衡研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2018 (3): 579 - 584.
- [9] 刘舟, 曾英, 于旭东. 三元体系 $Rb^+ // Cl^-$, Borate - H_2O 348 K 稳定相平衡研究[J]. 稀有金属, 2013, 37 (1): 104 - 107.
- [10] Zeng Y, Xie G, Wang C, et al. Stable phase equilibrium in the aqueous quaternary system Rb^+ , Mg^{2+}/Cl^- , borate -

- H_2O at 323 K [J]. Journal of chemical & engineering data, 2016, 61(7):2419–2425.
- [11] Yin Q, Mu P, Tan Q, et al. Phase equilibria for the aqueous reciprocal quaternary system $\text{Rb}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, borate - H_2O at 348 K [J]. Journal of chemical & engineering data, 2014, 59(7):2235–2241.
- [12] Li H, Liu L, Yu X, et al. The phase diagram and physico-chemical properties of the quaternary system $\text{Li}^+, \text{Rb}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{borate}$ - H_2O at 348 K [J]. Russian journal of physical chemistry A, 2015, 89(9):1572–1577.
- [13] Yan F, Yu X, Yin Q, et al. The solubilities and physico-chemical properties of the aqueous quaternary system $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+/$ borate - H_2O at 348 K [J]. Journal of chemical & engineering data, 2013, 59(59):110–115.
- [14] Duan X, Zeng Y, Luo J, et al. Stable phase equilibrium of aqueous quaternary system $\text{Li}^+, \text{Rb}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{borate}$ - H_2O at 298.2 K [J]. Journal of chemical engineering of Japan, 2017, 50(7):470–475.
- [15] Yu X, Zeng Y, Guo S, et al. Stable phase equilibrium and phase diagram of the quinary system $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$,
- $\text{Mg}^{2+}/\text{borate}$ - H_2O at T = 348.15 K [J]. Journal of chemical & engineering data, 2016, 61(3):1246–1253.
- [16] F. Wang and B. Hu. Solubility prediction of $\text{RbCl} - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C using pitzer ion – interaction model [J]. Russ. j. inorg. chem., 2010, 55 (3):441–443.
- [17] Kalinkin A M, Vasin S K, Antropova O V. Solubility diagram of (lithium sulfate + sodium sulfate + rubidium sulfate)_(aq) at the temperature 298.15 K [J]. J. chem. thermodyn., 1994, 26(1):91–100.
- [18] Wang F Y. Thermodynamic simulation on $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{CS}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C [J]. Asian j. chem., 2013, 25(13):7631–7632.
- [19] 宋彭生. 湿渣法在水盐体系相平衡研究中的应用 [J]. 盐湖研究, 1991(1):15–23.
- [20] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法 [M]. 北京:科学出版社, 1988.
- [21] 房春晖. 一个预测盐湖卤水密度的新的理论模型:盐湖化学基础理论研究之一 [J]. 盐湖研究, 1990(2):15–20.

引用格式:陈瑜,孙洪波,曾英,等.三元体系 $\text{Rb}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ - H_2O 298 K 稳定相平衡研究 [J].矿产保护与利用,2019,39(1):73–77.

CHEN Yu, SUN Hongbo, ZENG Ying, et al. Stable phase equilibrium in the ternary system $\text{Rb}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ - H_2O at 298 K [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(1):73–77.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第 72 页)

- [2] 罗仙平,邱廷省,胡玖林,等.某复杂铅锌硫化矿选矿工艺试验研究 [J].有色金属(选矿部分),2003(4):1–3,27.
- [3] 肖巧斌.某难选复杂铅锌矿石选矿工艺研究 [J].有色金属(选矿部分),2010(3):26–28,32.
- [4] 赵福刚.我国铅锌矿选矿技术现状 [J].有色矿冶,2007(6):20–25.
- [5] 杨进忠,陈晓青,毛益林,等.复杂难选硫化—氧化混合铅锌矿选矿分离技术 [J].矿产综合利用,2012(5):11–14.
- [6] 尤腾胜,文书明,胡天喜,等.某低品位铅锌矿的选矿工艺试验研究 [J].矿产保护与利用,2008(1):26–29.

引用格式:聂琪,武俊杰.新型捕收剂在青海某混合铅锌矿分选中的应用 [J].矿产保护与利用,2019,39(1):69–72,77.

NIE Qi, WU Junjie. Experimental research on mineral processing of lead-zinc ore in Qinghai Province [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(1):69–72,77.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn

- [7] 陈锦全,魏宗武,陈晔.越南某难选铅锌矿石浮选分离试验研究 [J].矿业研究与开发,2008,28(6):44–46.
- [8] 喻连香.低品位铅锌矿选矿工艺的研究 [J].广东有色金属学报,2003(1):13–17.
- [9] 江冠男,孙体昌,纪军.复杂多金属银铅锌矿渣选矿研究 [J].有色金属(选矿部分),2007(1):20–23.
- [10] 罗仙平,严群,谢明辉,等.某氧化铅锌矿浮选工艺试验研究 [J].有色金属(选矿部分),2005(1):7–10,6.
- [11] 周强.云南某铅锌矿选矿工艺试验研究 [J].矿冶工程,2005(6):41–44.