

改性粉煤灰吸附十二烷基硫酸钠的研究^{*}

付凯^{1,2,3}, 刘志红^{1,2,3}, 耿超^{1,2,3}, 贾子龙^{1,2,3}, 肖域^{1,2,3}

(1. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘 要:通过对粉煤灰改性,研究改性粉煤灰对磷矿浮选药剂十二烷基硫酸钠的吸附性能,为磷矿浮选废水中有机药剂的去除提供依据。采用X射线衍射仪分析粉煤灰焙烧前后的成分,扫描电镜观察改性前后表面形貌,粉煤灰在350℃焙烧后形成更多的孔道。改性后的粉煤灰吸附十二烷基硫酸钠,进行用量、pH、温度 and 时间的吸附试验。采用准一级动力学模型、准二级动力学模型、Bangham孔道扩散模型和Weber and Morris (W-M)动力学模型进行吸附动力学分析,可知该吸附符合准二级动力学和W-M动力学模型。采用Langmuir和Freundlich等温模型对吸附等温线进行分析,可知粉煤灰表面具有不均匀性,该吸附属于优惠吸附。

关键词:改性粉煤灰;吸附;废水;十二烷基硫酸钠

中图分类号:X752 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2019)01-0090-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.01.018

Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate by Modified Fly Ash

FU Kai^{1,2,3}, LIU Zhihong^{1,2,3,*}, GENG Chao^{1,2,3}, JIA Zilong^{1,2,3}, XIAO Yu^{1,2,3}

(1. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, China; 3. Guizhou Province Key Laboratory of Non-metallic Mineral Resources Comprehensive Utilization, Guiyang 550025, China)

Abstract: The adsorption performance of modified fly ash on sodium dodecyl sulfate which is a flotation reagent for phosphate rock was studied. It could provide a basis for the removal of organic reagents from phosphate ore floatation wastewater. The chemical composition of fly ash before and after calcination was analyzed by X-ray diffractometer. The surface morphology of fly ash before and after modification was observed by scanning electron microscope. It was found that more pores were formed after roasting of fly ash in 350℃. Sodium dodecyl sulfate was adsorbed by modified fly ash, and the adsorptive experiments of dosage, pH, temperature and time were carried out. Pseudo-first-order dynamic model, pseudo-second-order dynamic model, Bangham pore diffusion model and Weber and Morris (W-M) dynamic model were used to analyze the adsorption kinetics. It was found that the adsorption conformed to the pseudo-second-order dynamic model and the W-M dynamic model. And the adsorption isotherms were analyzed by Langmuir and Freundlich isothermal models. It was found that the surface of fly ash was inhomogeneous, and the adsorption was a preferential adsorption.

* 收稿日期:2018-10-30

基金项目:国家科技支撑计划项目(2013BAC15B01)

作者简介:付凯(1993-),男,四川眉山人,硕士研究生,主要研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用,E-mail:kai_fu66@163.com。

通信作者:刘志红(1963-),女,教授,硕士生导师,主要研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用,E-mail:582693371@qq.com。

Key words: modified fly ash; adsorption; waste water; sodium dodecyl sulfate

引言

粉煤灰是燃煤电厂在煤燃烧后收集下来的废弃物^[1],主要成分为二氧化硅和三氧化二铝^[2]。粉煤灰粒度较细,容易随风飞扬,使空气中的悬浮颗粒增多,能见度降低,影响空气质量,造成粉尘污染。因此,粉煤灰的处理已经成了必不可少的部分。随着电力工业的发展,粉煤灰的排放量逐渐增加,而粉煤灰的利用率在 50% 左右^[3],主要应用于建材、建筑和道路等基础设施建设的原料上^[4]。粉煤灰中含有少量具有交换特性的微粒,使其具有一定物理吸附和化学吸附性能,对有机物具有一定的吸附能力^[5],因此可以用来处理选矿废水中的有机药剂。

贵州某磷矿的脉石矿物主要有石英和白云石,采用反浮选工艺进行选矿^[6]。在选矿后的废水中残留有大量的浮选药剂,循环 5 次后的废水中 COD 含量在 100 mg · L⁻¹ 左右,这样的废水直接回用会对浮选指标产生一定的影响^[7]。阴离子捕收剂十二烷基硫酸钠是浮选白云石的药剂^[8],在磷矿反浮选白云石的工艺中,十二烷基硫酸钠常用作浮选起泡剂和白云石的捕收剂。在本研究中,以改性粉煤灰作为吸附剂,十二烷基硫酸钠作为吸附质,采用“以废治废”的思路,为粉煤灰处理实际废水中的有机药剂提供依据。

1 试验

1.1 试验设备及药剂

粉煤灰取自新疆某电厂,主要含有二氧化硅、三氧化二铝和氧化钙等。所用十二烷基硫酸钠、盐酸、氢氧化钠等试剂均为分析纯。水为实验室所制去离子水,有机物含量小于 2 mg · L⁻¹。

主要试验设备:岛津总有机碳分析仪(TOC - L)、马弗炉、恒温水槽、X 射线衍射分析仪、扫描电镜(SEM)、pH 计等。

1.2 试验方法

1.2.1 粉煤灰改性

称取 500 g 粉煤灰,放入瓷坩埚中,在马弗炉中焙烧 2 h,焙烧温度为 350 ℃;将焙烧后的粉煤灰筛分为多个粒级,进行吸附试验。

1.2.2 分析方法

日本岛津总有机碳分析仪(TOC - L)测定吸附量;荷兰帕纳科 X'Pert POR - X 射线衍射仪分析粉煤灰中的成分和形态;日本日立场发射扫描电镜 SU8010 观察吸附前后粉煤灰表面形貌的变化。

1.2.3 吸附量和去除率的计算

试验中采用岛津总有机碳分析仪测定溶液中有机的含量,计算粉煤灰的吸附量和溶液中十二烷基硫酸钠的去除率,见式(1)和式(2):

$$n = \frac{(c_0 - c_1)V}{m}$$
(1)

式中, n 为吸附量,mg · g⁻¹; c_0 为吸附前溶液中的浓度,mg · L⁻¹; c_1 为吸附后溶液中的浓度,mg · L⁻¹; V 为溶液体积,L; m 为粉煤灰用量,g。

$$q = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\%$$
(2)

式中, q 为去除率,%; c_0 为吸附前溶液中的浓度,mg · L⁻¹; c_1 为吸附后溶液中的浓度,mg · L⁻¹。

1.3 样品表征

1.3.1 粉煤灰 XRD 表征

测定焙烧前后粉煤灰的 XRD 图谱,采用 Jade 软件分析结果如图 1。可知在焙烧前粉煤灰中主要含有二氧化硅、氧化钙和钙的铝酸盐等,在焙烧后的粉煤灰中含有二氧化硅、钙长石和氧化钙等。新生成的钙长石是一种无机吸附剂,具有一定的吸附作用。

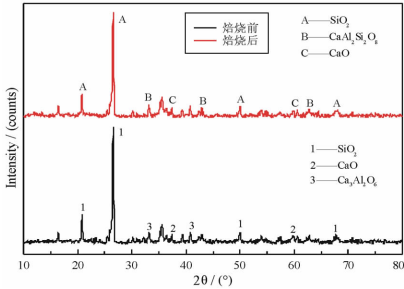


图 1 粉煤灰焙烧前后 XRD 图
Fig. 1 XRD diagram of fly ash before and after roasting

1.3.2 粉煤灰扫描电镜表征

通过扫描电镜观察焙烧前后粉煤灰的形貌如图 2。从图中可以看出,焙烧前多为大颗粒球状结构,含有少量网状形貌结构;350 ℃ 焙烧后网状结构物增多,具有明显的孔隙。

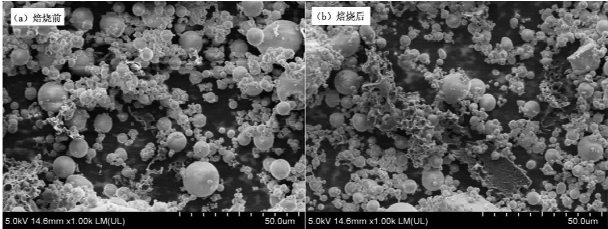


图2 粉煤灰焙烧前后 SEM 图

Fig.2 SEM photo of fly ash before and after roasting

表 1 粉煤灰焙烧后的粒度分布

Table 1 Particle size distribution after roasting of fly ash

粒度/mm	+0.075	-0.075 +0.061	-0.061 +0.048	-0.048 +0.040	-0.040
含量/%	16.29	5.40	13.11	11.92	53.28

2 结果与讨论

2.1 不同粒度粉煤灰去除率

分别取不同粒度的焙烧粉煤灰 1.0 g,处理 100 mL 100 mg · L⁻¹ 的十二烷基硫酸钠溶液,去除率试验结果见图 3。从图中可以看出,粒度在 0.061 mm 以上的粉煤灰对十二烷基硫酸钠的去除率较低。综合考虑焙烧后的粉煤灰在 -0.048 +0.040 mm 粒度(占 11.92%)相对 -0.040 mm 粒度(占 53.28%)较少,同时具有较高的去除率,因此将这两个粒度混合使用,以提高筛分效率和利用率。综合考虑,取 -0.048 mm 以下的粉煤灰作为最佳的吸附剂。

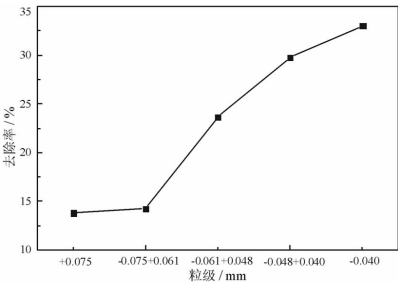


图3 焙烧粉煤灰不同粒度下十二烷基硫酸钠的去除率

Fig.3 Removal rate of sodium dodecyl sulfate from roasted fly ash with different grain sizes

2.2 不同类型粉煤灰用量试验

将未处理的粉煤灰(原粉煤灰)、焙烧后的粉煤灰(B-粉煤灰)和焙烧后筛分得到 -0.048 mm 的粉煤灰(S-粉煤灰)处理 100 mL 100 mg · L⁻¹ 的十二烷基硫酸钠,三种粉煤灰不同用量处理结果见图 4。可以看出,随着粉煤灰用量的增加,十二烷基硫酸钠的去除率逐渐增加。对于未处理的粉煤灰,在用量为 8.0 g 时去除率基本达到平衡;焙烧后的粉

1.3.3 粉煤灰粒级分布

粉煤灰在 350 ℃ 焙烧后,将其筛分为 +0.075、-0.075 +0.061、-0.061 +0.048、-0.048 +0.040、-0.040 mm 5 个不同粒级,各个粒级的含量见表 1。焙烧粉煤灰中 -0.040 mm 含量占 53.28%, +0.075 mm 含量占 16.29%,可知焙烧粉煤灰中细粒含量较多。

煤灰和焙烧后 -0.048 mm 的粉煤灰,在用量为 5.0 g 左右吸附基本达到平衡,去除率分别在 71.5% 和 73.7%。焙烧后的粉煤灰比未处理粉煤灰的去除率高,由于粉煤灰中粗粒占少数,导致在焙烧后 -0.048 mm 的粉煤灰比焙烧后粉煤灰的去除率略高。因此,焙烧后 -0.048 mm 的粉煤灰具有较好的去除效果。

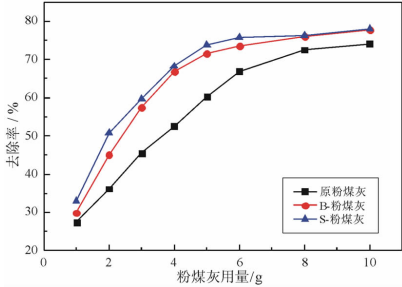


图4 不同类型粉煤灰的去除率

Fig.4 Removal rate of different types fly ash

2.3 pH 值对吸附的影响

用盐酸和氢氧化钠调节溶液 pH 分别为 3、5、7、9、11,焙烧后 -0.048 mm 的粉煤灰用量 5.0 g,处理 100 mL 100 mg · L⁻¹ 的十二烷基硫酸钠溶液,处理结果见图 5。

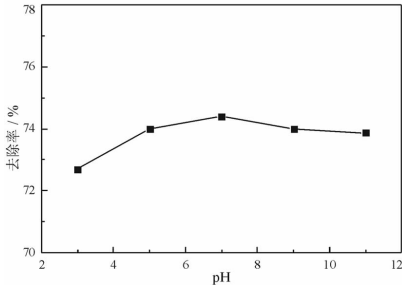


图5 不同 pH 对去除率的影响

Fig.5 The effect of different pH on the removal rate

由图 5 可以看出,在酸性和碱性条件下,粉煤灰对十二烷基硫酸钠的去除率都有所降低,酸性比碱性条件下影响大。在 pH = 7 时,去除率最高为 74.41%,总体看来 pH 对去除率的影响不大。

2.4 粉煤灰吸附动力学

焙烧后 -0.048 mm 的粉煤灰用量 5.0 g,处理 100 mL 100 mg · L⁻¹ 的十二烷基硫酸钠,测定不同处理时间下的吸附量如图 6。可以看出,随着时间的增加,吸附量逐渐增加,在粉煤灰吸附 10 min 后,吸附量变化不大,吸附基本达到平衡状态,取平衡吸附量为 1.43 mg · g⁻¹。

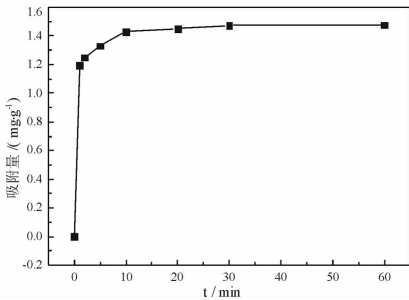


图 6 焙烧后 -0.048 mm 粉煤灰在不同时间的吸附量
Fig. 6 The amount of adsorption of -0.048 mm fly ash after roasting at different time

对图 6 采用准一级动力学模型、准二级动力学模型、Bangham 孔道扩散模型和 Weber and Morris (W - M) 动力学模型^[9] 进行分析,分析结果如下。

2.4.1 准一级动力学模型

准一级动力学是基于固体吸附量的 Lagergren 一级速率方程,应用于液相的吸附动力学方程,该模型的表达式为式(3)。以 lg(n₀ - n_t) 对时间 t 作图,拟合得到图 7(a)。由图可知,曲线拟合程度不高,该吸附不满足准一级动力学模型。

lg(n₀ - n_t) = lg n₀ - $\frac{K_f}{2.303}t$ (3)

式中,n₀ 为吸附达到平衡时的吸附量(取 n₀ = 1.43 mg · g⁻¹);t 为时间,min;n_t 为吸附时间在 t 时的吸附量,mg · g⁻¹;K_f 为平衡速率常数。

2.4.2 准二级动力学模型

该模型是基于假定吸附速率受化学吸附机理的控制,公式如式(4)。以 t/n_t 对时间 t 作图,拟合得到图 7(b)。计算得出 K_s = 8.25, n₀ = 1.46 mg · g⁻¹,与实际平衡浓度 1.43 mg · g⁻¹ 接近,符合准二级动力学模型,说明吸附量取决于粉煤灰表面的活

性位,该吸附可能存在电子共用或电子转移。

$\frac{t}{n_t} = \frac{1}{K_s n_0} + \frac{1}{n_0}t$ (4)

式中,n₀ 为吸附达到平衡时的吸附量,mg · g⁻¹;t 为时间,min;n_t 为吸附时间在 t 时的吸附量,mg · g⁻¹;K_s 为平衡速率常数。

2.4.3 Bangham 孔道扩散模型

在吸附过程中 Bangham 方程常被用来描述孔道扩散机理,该模型公式为式(5)。以 ln ln(n₀/(n₀ - n_t)) 对 lnt 作图,拟合得到图 7(c)。可知该吸附不符合 Bangham 模型,吸附过程中不存在孔道吸附的过程。

ln ln $\frac{n_0}{n_0 - n_t}$ = ln K_b + Z ln t (5)

式中,n₀ 为吸附达到平衡时的吸附量,mg · g⁻¹;t 为时间,min;n_t 为吸附时间在 t 时的吸附量,mg · g⁻¹;K_b、Z 为常数。

2.4.4 W - M 动力学模型

该模型常用来分析反应中的控制步骤,求出吸附剂的颗粒内扩散速率常数,该动力学模型公式为式(6)。以 n_t 对 t^{1/2} 作图,拟合得到图 7(d)。计算得出内扩散速率常数 K_{ip} = 0.910 69, C = 1.094 09。粉煤灰吸附十二烷基硫酸钠为缓慢扩散吸附,拟合直线不经过原点,说明内扩散不是控制吸附过程的唯一步骤,边界层对吸附影响较大。

n_t = K_{ip} t^{1/2} + C (6)

式中,n_t 为吸附时间在 t 时的吸附量,mg · g⁻¹;K_{ip} 为内扩散率常数;t 为时间,min;C 为涉及到吸附厚度、边界层数的常数。

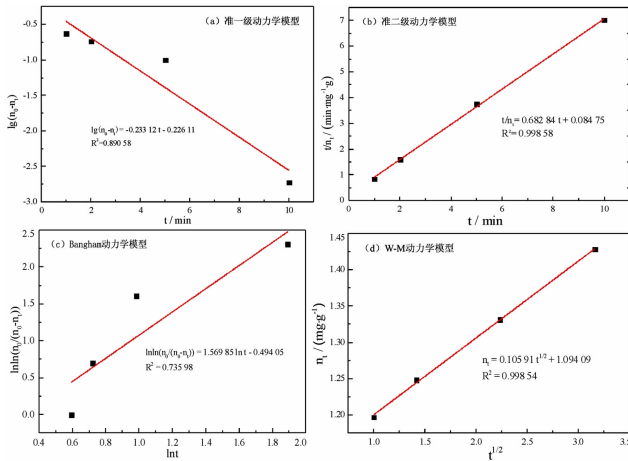


图 7 动力学模型拟合曲线
Fig. 7 Dynamic model fitting curve

2.5 吸附等温线

吸附等温曲线是指在一定温度下溶质分子在两相界面上进行吸附过程达到平衡时,它们在两相中浓度之间的关系曲线,吸附等温线有助于理解吸附的本质^[10]。配制浓度 20、60、100、140、180 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的十二烷基硫酸钠各 100 mL,在恒温水槽中控制温度为 298、223、238 K 条件下,分别加入 5.0 g 焙烧后 -0.048 mm 的粉煤灰,处理结果见图 8。可以看出,随着十二烷基硫酸钠浓度的增加,粉煤灰的吸附量逐渐增加;温度升高,粉煤灰的吸附量有所降低,降低不明显,温度对粉煤灰吸附十二烷基硫酸钠的影响不明显。

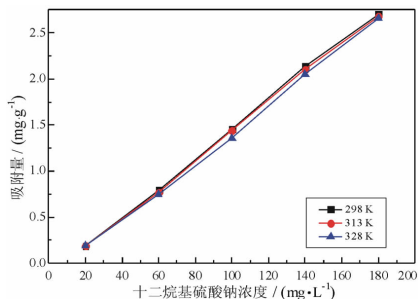


图 8 粉煤灰吸附等温线

Fig. 8 Adsorption isotherm of fly ash

对图 8 采用 Langmuir 和 Freundlich 两种等温式模型,对 298 K 下粉煤灰的吸附进行分析,分析结果如下。

2.5.1 Langmuir 等温式

Langmuir 等温式假设吸附是单分子层的,体相溶液和吸附层均可视为理想溶液,溶质与溶剂分子体积相等或有相同的吸附位^[11]。其方程式为式(7),无量纲常数的分离因子 R_L 由式(8)得出。 R_L 用于表示吸附的类型, $0 < R_L < 1$ 为优惠吸附, $R_L = 0$ 为不可逆吸附, $R_L = 1$ 为线性吸附^[12]。采用 Langmuir 模型拟合,以 $1/n_0$ 对 $1/c_2$ 作图得到拟合曲线如图 9(a)。计算得出 $R_L = (1.02 \sim 8.47) \times 10^{-2}$,粉煤灰吸附十二烷基硫酸钠属于优惠吸附。

$$\frac{1}{n_0} = \frac{1}{n_m} + \frac{1}{n_m b} \times \frac{1}{c_2} \quad (7)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + n_m b c_1} \quad (8)$$

式中, n_0 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; n_m 为极限吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_2 为吸附平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_1 为初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; b 为常数。

2.5.2 Freundlich 等温式

Freundlich 吸附等温方程式见式(9),以 $\lg n_0$ 对 $\lg c_2$ 作图,得到拟合曲线如图 9(b),拟合度较高,计算得出 $e = 0.52$, $a = 2.2 \times 10^{-3}$ 。粉煤灰表面具有不均匀性,不同类型的吸附活性中心对分子的亲和力不同,一个活性中心能吸附多个分子^[13]。

$$\lg n_0 = \frac{1}{e} \lg c_2 + \lg a \quad (9)$$

式中, n_0 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_2 为吸附平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 可以将 a 近似地看做与吸附剂吸附容量相关的参数, e 是与吸附分子和吸附剂表面作用强度相关的参数。

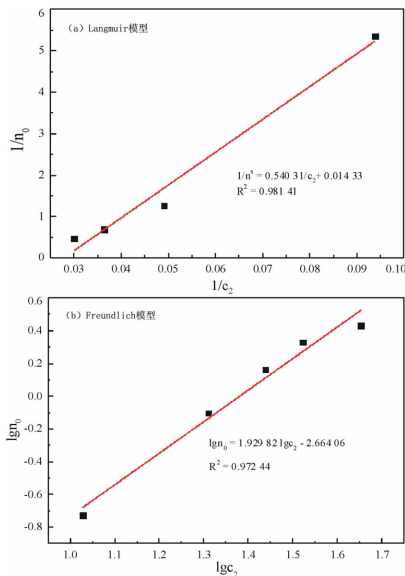


图 9 等温模型拟合曲线

Fig. 9 Isothermal model fitting curve

3 结论

(1) XRD 分析可知,粉煤灰中主要成分为二氧化硅和氧化钙,焙烧后形成了钙长石;扫描电镜可以看出,粉煤灰中有很多球状颗粒,焙烧后粉煤灰中网状物增多,具有明显的孔隙。

(2) 焙烧后的粉煤灰中大多数为细颗粒,细颗粒比粗颗粒具有更好的吸附效果;焙烧后 -0.048 mm 的粉煤灰用量 5.0 g 时具有最大去除率 73.7%,比未处理粉煤灰的去除率高 13% 左右;pH 值对粉煤灰的吸附影响不显著,在中性条件最好。

(3) 在焙烧后 -0.048 mm 粉煤灰吸附 10 min 后,吸附量基本达到平衡。动力学分析可知,该吸附

(下转第 99 页)

hazardous materials, 2005, 117(1):55-63.

- [8] L Santona, P Castaldi. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(2):324-329.
- [9] 顾汉念,王宁,张乃从,等. 赤泥天然放射性水平及在建材领域制约性研究[J]. 轻金属,2011(5):19-21.
- [10] 罗忠涛,张美香,王晓,等. 建筑材料领域赤泥放射性屏蔽技术研究现状[J]. 轻金属,2013(9):16-18.
- [11] 田崇霏,罗忠涛,王晓,等. 重晶石对赤泥水泥砂浆强度及放射性的影响研究[J]. 混凝土与水泥制品,2015(4):59-62.
- [12] 田崇霏,罗忠涛,王晓,等. 钢渣对赤泥复合硅酸盐水泥砂浆强度及放射性的影响研究[J]. 混凝土,2016(2):124-127.
- [13] 王晓,田崇霏,罗忠涛,等. 沸石对赤泥水泥砂浆强度及放射性的影响研究[J]. 混凝土与水泥制品,2016(1):23-26.
- [14] 杨久俊,罗忠涛,张磊,等. 一种赤泥料浆化多级循环脱碱方法:CN102172598A[P]. 2011-09-07.
- [15] 李建伟. 烧结法赤泥脱碱及碱回收工艺研究[D]. 郑州:郑州大学,2012.
- [16] 邢伟宏. 高掺量粉煤灰免烧砖的研究[J]. 新型建筑材料,1998(9):39-40.
- [17] 杨久俊,张磊,侯雪洁,等. 赤泥复合硅酸盐水泥的力学性能及其放射性研究[J]. 天津城市建设学院学报,2012,18(1):52-55.

引用格式:杨艳娟,李建伟,张茂亮,等. 改性赤泥免烧砖的制备与放射性屏蔽机理分析[J]. 矿产保护与利用,2019,39(1):95-99.

YANG Yanjuan, LI Jianwei, ZHANG Maoliang, et al. Preparation and radioactive shielding mechanism analysis of modified red mud baking-free brick[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(1):95-99.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kebh@chinajournal.net.cn

(上接第94页)

不符合准一级动力学模型和 Bangham 孔道扩散模型;符合准二级动力学模型,拟合度为 0.998 58,该吸附可能存在电子共用或电子转移;符合 W-M 动力学模型,拟合度为 0.998 54,内扩散不是控制吸附过程的唯一步骤。吸附等温线中,温度对粉煤灰的吸附影响不显著。符合 Langmuir 和 Freundlich 等温式,粉煤灰表面具有不均匀性,属于优惠吸附,一个活性中心能吸附多个分子。

参考文献:

- [1] 石建稳,陈少华,王淑梅,等. 粉煤灰改性及其在水处理中的应用进展[J]. 化工进展,2008(3):326-334.
- [2] 王华,宋存义,张强. 粉煤灰改性吸附材料及其吸附机理[J]. 粉煤灰综合利用,2000(4):37-41.
- [3] 吴幼权. 粉煤灰改性及其吸附性能研究[D]. 重庆:重庆大学,2006.
- [4] SHARMA Y C, SINGH S N, PARAS, et al. Fly ash for the removal of Mn(II) from aqueous solutions and wastewaters[J]. Chemical engineering journal, 2007, 132(1):319-323.
- [5] 王奕晨,张生军,田士东,等. 粉煤灰酸法改性及其对焦化
- 废水深度处理的实验研究[J]. 煤化工,2018(2):62-65.
- [6] 罗金洋,张覃,李龙江. 中低品位硅钙质磷矿石双反浮选试验研究[J]. 矿产保护与利用,2018(2):57-62.
- [7] 赵辉. 选矿废水回用对磷矿浮选的影响研究[D]. 贵阳:贵州大学,2017.
- [8] 十二烷基硫酸钠在宜昌磷矿浮选小试验的应用[J]. 化工矿山技术,1975(1):36-38.
- [9] WANG S, LI H. Dye adsorption on unburned carbon: kinetics and equilibrium[J]. Journal of hazardous materials, 2005, 126(1):71-77.
- [10] LI Xianbo, YE Junjian, QIU Yueqin, et al. Adsorption of residual amine collector HAY from aqueous solution by refined carbon from coal fly ash and activated carbon[J]. Journal of central South University, 2017, 24(1):30-38.
- [11] 赵振国. 吸附作用应用原理[J]. 热能动力工程,2005(6):631.
- [12] Costa E D, Zarbin A J G, Peralta-Zamora P. Multivariate optimisation of TiO₂/carbon nanocomposites for photocatalytic degradation of a reactive textile dye[J]. Materials research bulletin, 2013, 48(2):581-586.
- [13] 王宜辰. Freundlich 吸附等温式的理论推导[J]. 鲁东大学学报(自然科学版),1993(4):76-78.

引用格式:付凯,刘志红,耿超,等. 改性粉煤灰吸附十二烷基硫酸钠的研究[J]. 矿产保护与利用,2019,39(1):90-94,99.

FU Kai, LIU Zhihong, GENG Chao, et al. Adsorption of sodium dodecyl sulfate by modified fly ash[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(1):90-94, 99.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kebh@chinajournal.net.cn