

## 盐湖卤水协同萃取提锂及基础热力学性质

李锦丽\* 朱华芳 王 敏\* 时历杰 赵有璟 张宏韬 葛 飞 康为清 高 洁\*

(中国科学院青海盐湖研究所盐湖资源化学实验室, 西宁 810008)

**摘要:** 为了充分利用盐湖卤水中丰富的锂资源, 提出了以磷酸三丁酯(TBP)-乙酸丁酯(BA)-FeCl<sub>3</sub>-260# 磺化煤油体系协同萃取提锂的方法。针对该体系, 考察了卤水酸度、 $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Li}}$  比以及温度对协同萃取过程的影响。根据锂离子及其它主要离子萃取率的变化, 确定了最优萃取条件为: pH=2,  $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Li}}=3.0$ ,  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在最优条件下, 单级萃取率达到 90% 左右。同时, 研究了萃取过程的热焓、吉布斯自由能及熵变等基础热力学性质。结果表明, 在选定的萃取体系和条件下, 锂的萃取反应为放热反应, 萃取过程为熵减过程。

**关键词:** 锂; 协同萃取; 乙酸丁酯; 热力学性质

中图分类号: TQ420.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)10-2389-05

DOI: 10.11862/CJIC.2014.345

## Co-extraction of Lithium from Salt Lake and Its Thermodynamic Properties

LI Jin-Li\* ZHU Hua-Fang WANG Min\* SHI Li-Jie

ZHAO You-Jing ZHANG Hong-Tao GE Fei KANG Wei-Qing GAO Jie\*

(Laboratory of Saline Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

**Abstract:** In order to comprehensively utilize the lithium resource from Salt Lake, a method using the TBP-BA-FeCl<sub>3</sub>-260# brimstone kerosene system to extract lithium was proposed. In view of this synergetic extraction system, several effects including pH, Fe-to-Li ratio and temperature on the extraction process were investigated. According to the extraction rates of lithium ion and other major ions existing in the brine, optimum condition was obtained as pH 2, Fe/Li molar ratio 3.0 and temperature 20  $^{\circ}\text{C}$ . It was found that under this condition, the single-stage extraction yield of lithium could reach 90%. Additionally, thermodynamic properties like enthalpy, Gibbs free energy and entropy of the extraction process were also calculated in this study. The results indicated that the extraction reaction is exothermic and it is an entropy reduction process.

**Key words:** lithium; synergetic extraction; butyl acetate; thermodynamic properties

锂作为“21 世纪的能源金属”, 在各行业有着广泛的应用<sup>[1-4]</sup>, 特别是在锂电池<sup>[5-6]</sup>和核聚变<sup>[7]</sup>领域具有重要用途, 因此被誉为是推动世界前进的重要元素<sup>[8]</sup>。盐湖卤水中蕴含着十分丰富的锂资源, 目前盐湖提锂占全球锂总产量的 80%, 我国亦具有丰富的卤水锂资源, 主要分布在西藏和青海的盐湖地区<sup>[9]</sup>。与此同时微量锂离子与大量碱金属、碱土金属等其它离子共存, 尤其是与大量性质相近的镁离子共

存, 使从盐湖中提取、分离锂的技术难度较大, 制约了我国盐湖产业特别是锂盐产业的发展。如何从盐湖卤水中经济可行地提取锂盐产品已是世界各国竞相研发的热门课题, 尤其是高镁锂比卤水中镁锂分离已经成为盐湖卤水开发中急待解决中的关键技术难题之一<sup>[10]</sup>。

磷酸三丁酯萃取法提锂是目前研究最为深入且最具有工业化应用前景的提锂工艺。20 世纪 80

收稿日期: 2014-02-19。收修改稿日期: 2014-05-21。

青海省自然科学基金面上项目(No.2011-Z-916)和青海省科技支撑项目(No.2013-G-137A)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: marli001@163.com, lijnli18@163.com, Tel: 0971-6313695

年代,科学家就开始了对于磷酸三丁酯体系中萃取锂的各种研究<sup>[11-15]</sup>。其中,对于我国高镁锂比的盐湖卤水体系较为适用的是以  $\text{FeCl}_3$  为共萃取剂的 TBP 萃取体系,这也是研究最多并且最为深入的体系。陈正炎等<sup>[12,16-18]</sup>研究了 SK-SE 萃取体系,选取  $\text{FeCl}_3$  作为共萃取剂,并进行了流程研究。孙锡良等<sup>[19-21]</sup>研究了 TBP-溶剂汽油体系,锂的单级萃取率可达到 70%。朱慎林等<sup>[13]</sup>比较了 3 种中性磷类萃取剂 TBP, DBBP 和 TOPO 在  $\text{FeCl}_3$  存在的情况下萃取锂的效果比较,发现 TBP 的萃取效果最好,并考察了萃取阶段最优条件;Nelli 等<sup>[22]</sup>提出 80% DIBK-20% TBP 体系, Li 与  $\text{FeCl}_4^-$  以  $\text{LiFeCl}_4$  配合物的形式共萃取进入有机相,但其反萃取复杂。截止现在,仍然无法解决三相共存、低选择性和高成本等问题。因此,研究萃取反应中的一些基本性质对于从根本上解决问题具有非常重要的指导意义。

本文在原有的 TBP- $\text{FeCl}_3$ -煤油体系萃取法提取盐湖老卤中锂的基础上,创新性地提出了 TBP-BA- $\text{FeCl}_3$ -260# 磺化煤油协同萃取体系。针对 TBP-BA- $\text{FeCl}_3$ -260# 磺化煤油这一新的协同萃取锂体系,通过考察温度对萃取过程的影响,研究了协同萃取锂过程的热力学参数。同时对此过程中锂的萃取性能、温度效应进行了研究,并进一步计算了萃取锂的焓变、自由能和熵变等热力学函数,为今后的萃取锂实际应用、操作控制和新工艺的优化提供了理论依据。

## 1 实验部分

本实验中,对萃取条件的优化所用卤水为人工合成卤水,其组分含量见表 1;对温度效应的研究所用卤水为盐湖老卤,其组分含量见表 2。

### 1.1 实验试剂

磷酸三丁酯(TBP)(AR,天津市富宇精细化工有限公司);乙酸丁酯(BA)(AR,天津市富宇精细化工有

限公司);盐酸(AR,北京化工厂);三氯化铁(AR,天津市登科化学试剂有限公司);260# 磺化煤油(工业纯,天津市北方中天宏伟商贸有限公司)。

### 1.2 实验仪器

电子天平(BS-224S,北京赛多利斯仪器系统有限公司);调速多用振荡器(KS,金坛市科析仪器有限公司);精密 pH 计(pHS-3C,上海精密科学仪器有限公司);ICP-AES(Interpert2 代,美国热电公司)。

### 1.3 实验步骤

40% TBP-20% BA-40% 260# 磺化煤油有机相与调整到合适条件的卤水(按  $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Li}}=3$ ,加入一定量的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  配置溶液,并用盐酸调节 pH=2)以等体积置于三角瓶中,于恒温振荡器中震荡 20 min,混合均匀后将其转移到恒温箱中的分液漏斗中,静置 20 min,分液。测定萃余水相中锂、铁、镁、及  $\text{H}^+$  的浓度,用差减法求出两相相应浓度。

### 1.4 分析方法

用原子吸收分光光度法测定锂的浓度;用 EDTA 配位滴定法测定  $\text{Mg}^{2+}$ (当溶液中含有少量  $\text{Fe}^{3+}$  对滴定  $\text{Mg}^{2+}$  存在干扰时,加入 4 mL(1+4)三乙醇胺,再加入 10 mL  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  缓冲溶液,用酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂做指示剂,用 EDTA 滴定溶液由酒石红突变成天青色即为终点)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取锂萃取阶段的影响因素

#### 2.1.1 协同萃取剂的优选

锂离子与有机物中的羰基氧原子可以配位,这有利于盐湖老卤进行协同萃取法提锂。乙酸丁酯是一种优良的有机溶剂,并且含有羰基集团,将其作为协同萃取剂可以改善和提高萃取体系的萃取和反萃取性能,能够降低萃取所需酸度,也能解决反萃中酸度高导致设备腐蚀严重的问题。考虑到协萃剂作为工业萃取剂的一些性质要求以及前人做过

表 1 人工合成卤水中的主要离子含量

Table 1 Concentrations of main ions in synthetic brine

| Ion                                                 | $\text{Li}^+$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{K}^+$ | $\text{Na}^+$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ |
|-----------------------------------------------------|---------------|------------------|--------------|---------------|---------------|--------------------|
| Concentration / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 200.32        | 107 002          | 1 686        | 133           | 318 769       | 1 612.80           |

表 2 盐湖老卤中的主要离子含量

Table 2 Concentrations of main ions in bittern

| Ion                                                 | $\text{Li}^+$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{K}^+$ | $\text{Na}^+$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ |
|-----------------------------------------------------|---------------|------------------|--------------|---------------|---------------|--------------------|
| Concentration / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 370.2         | 115 430          | 655          | 1 750         | 331 460       | 11 829.4           |

的相关实验中所选用的协萃剂, 本实验选用仲辛醇、乙酸丁酯、甲基异丁基酮 3 种含氧协萃剂, 比较了这 3 种协萃剂对锂的分配比和锂的萃取率。

由图 1 可见, 在相同条件下, 3 种含氧溶剂的萃取能力顺序为: 仲辛醇<乙酸丁酯<甲基异丁基酮。综合萃取性能以及选择性、溶解度、毒性、价格和反萃取难度等因素考虑, 最终选用乙酸丁酯为协萃剂。

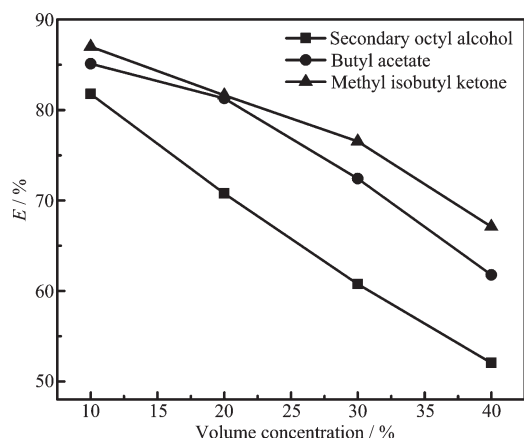


图 1 锂的萃取率与协萃剂体积含量变化的关系

Fig.1 Extraction efficiency of  $\text{Li}^+$  with respect to volume concentration of three synergic reagents ( $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Initial concentrations in aqueous phase ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ): Li 0.2; Mg 107; K 1.685; Na 0.133; Cl 318.768)

### 2.1.2 稀释剂的影响

在萃取过程中, 为了改善萃取剂的物理特性(减小密度、降低粘度)或防止三相的生成, 需要在有机相内加入稀释剂使两相混合与分离易于进行<sup>[13]</sup>。稀释剂对锂萃取率的影响列于表 3, 表中也列出主要物性参数。

根据上述在溶剂萃取过程中对稀释剂的要求, 本实验比较了 6 种稀释剂在同一萃取条件下对锂的分配比、锂与镁、钠、钾的分离系数。由表可见, 采用 260# 磺化煤油作为稀释剂对锂的分配比最高, 锂与镁、钠、钾的分离系数也明显高于其它 5 种稀释剂。结合稀释剂必须具有挥发性低、闪点高、不溶于

水相、表面张力低, 比重和粘度小、价格低廉和来源广泛等因素考虑, 选用 260# 磺化煤油为稀释剂最为适宜。本体系选用毒性小、成本低、工业上广泛采用的磺化煤油作为稀释剂。

### 2.1.3 卤水酸度对萃取率的影响

水相的酸度是萃取过程中的一个重要的影响因素, 为了防止  $\text{Fe}^{3+}$  在溶液中不发生水解和防止  $\text{H}^+$  与有机溶剂配位, 因此酸度控制在一定范围是很重要的。

由图 2 可见, 随着 pH 的增大, 锂萃取率先增大后减小, 当 pH 值为 2.5 时, 锂的萃取率达到最大为 85.94%; 随着 pH 值的增大镁的萃取率一直降低。考虑到在实际的工业生产过程中酸度不合适会导致溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  发生水解, 因此 pH=2.0 为最佳条件。

### 2.1.4 $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Li}}$ 变化对萃取率的影响

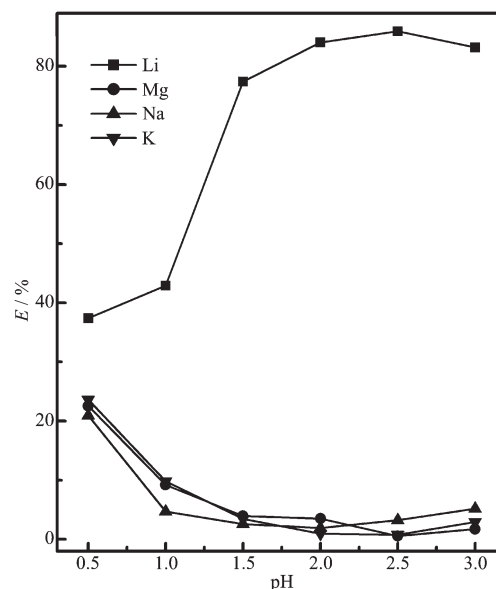


图 2 各离子的萃取率与 pH 值变化的关系

Fig.2 Extraction efficiency of different ions with respect to various value of pH ( $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Initial concentrations in aqueous phase ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ): Li 0.2; Mg 107; K 1.685; Na 0.133; Cl 318.768)

表 3 稀释剂的性质

Table 3 Properties of diluents

| Diluent                 | $D_{\text{Li}}$ | $\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ | Flash Point | Solubility | Else         |
|-------------------------|-----------------|----------------------------------------|-------------|------------|--------------|
| 120# solvent naphtha    | 4.77            | 0.85~0.90                              | 35~38       | Insoluble  | Flammable    |
| 200# solvent naphtha    | 4.66            | 0.89                                   | 30          | Lower      | Flammable    |
| 260# brimstone kerosene | 5.26            | 0.82                                   | 65          | Low        | Low Toxicity |
| DRB-7                   | 4.28            | 0.80                                   | 71          | Low        | Low Toxicity |
| Aviation kerosene       | 4.54            | 0.78~0.83                              | 65~85       | Low        | Flammable    |
| Ordinary kerosene       | 4.28            | 0.80                                   | 70          | Lower      | Flammable    |

图3可见,随着 $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Li}}$ 的增大,锂的萃取率一直增大;随着 $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Li}}$ 的增大,镁的萃取率先减小后增大,当 $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Li}}=2.0$ 时,达到最小为2.47%;随着 $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Li}}$ 的增大,钠、钾的萃取率先减小后增大,当 $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Li}}=4.0$ 时,达到一个最大值,此时,钠、钾的萃取率分别为24.03%、19.66%。考虑 $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Li}}$ 变化对锂、镁、钠、钾、萃取率的影响,且 $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Li}}$ 过高在洗涤的过程中会有絮状沉淀出现,因此, $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Li}}=3.0$ 为最佳条件。

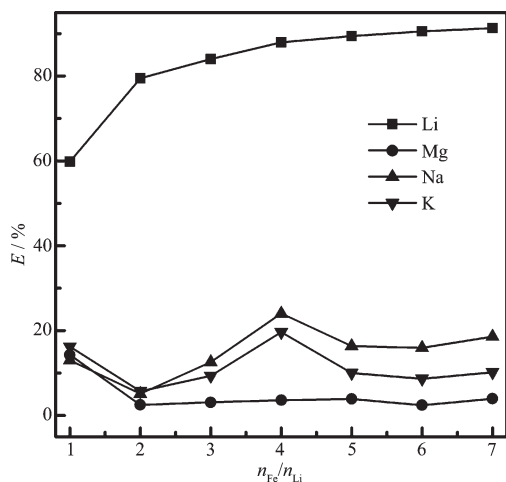


图3 各离子的萃取率与铁锂物质的量之比的关系

Fig.3 Extraction efficiency of different ions with respect to various values of Fe/Li ( $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Initial concentrations in aqueous phase ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ): Li 0.2; Mg 107; K 1.685; Na 0.133; Cl 318.768)

### 2.1.5 温度对萃取率的影响

温度对萃取率的影响示于图4。结果表明,锂的萃取率随温度的升高而降低,低温对萃取锂有利。

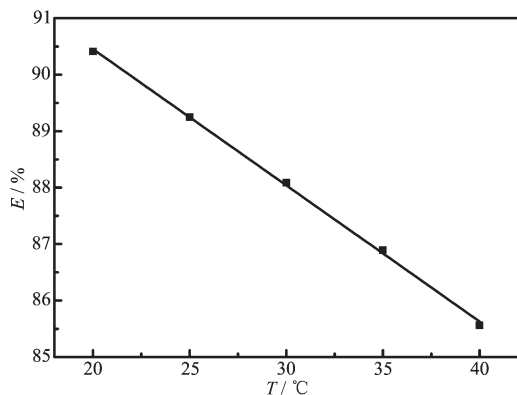


图4 温度对萃取率的影响

Fig.4 Extraction efficiency of Li with respect to various temperatures (Initial concentrations in aqueous phase ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ): Li 0.37; Mg 115.43; K 0.655; Na 1.75; Cl 331.5)

## 2.2 热力学性质的研究

### 2.2.1 萃取热焓 $\Delta H$

温度、分配比及热焓的关系式为:

$$\lg D_{\text{Li}} = \frac{-\Delta H}{2.303RT} + C \quad (1)$$

根据不同温度下的分配比 $D_{\text{Li}}$ ,由式中 $\lg D_{\text{Li}}$ 对 $T^{-1}$ 作图,示于图5。

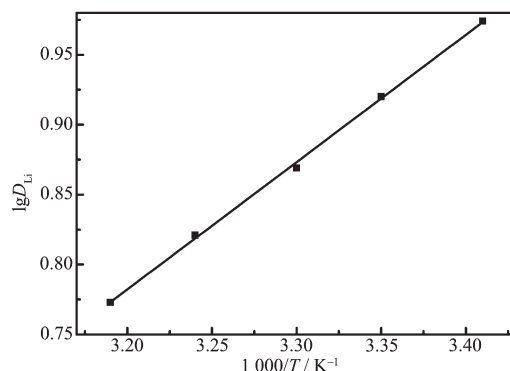


图5  $\lg D_{\text{Li}}-T^{-1}$  的关系曲线

Fig.5  $\lg D_{\text{Li}}-T^{-1}$  relational curve (Initial concentrations in aqueous phase ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ): Li 0.37; Mg 115.43; K 0.655; Na 1.75; Cl 331.5)

将(1)式微分得

$$\frac{d\lg D_{\text{Li}}}{dT^{-1}} = \frac{-\Delta H}{2.303R} \quad (2)$$

(2)式中的微商 $d\lg D_{\text{Li}}/dT^{-1}$ 即为图5中的直线斜率,由此可由(2)式求得热焓 $\Delta H=-17.43\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。热焓值表明TBP-BA- $\text{FeCl}_3\cdot 260^{\#}$ 磺化煤油这一体系对锂的萃取过程是放热反应,故在较低温度下萃取能力更强,对萃取有利。

### 2.2.2 萃取自由能 $\Delta G$

温度与 $\Delta G$ 的关系式为:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3)$$

(3)式中 $K$ 为萃取表观平衡常数 $K_{\text{ex}}$ ,根据萃取机理研究:



该反应的萃取平衡常数为:

$$K = \frac{c_{\text{LiFeCl}_4 \cdot \text{TBP} \cdot 2\text{BA}}}{c_{\text{Li}^+} \cdot c_{\text{FeCl}_4^-} \cdot c_{\text{TBP}} \cdot c_{\text{BA}}^2} \quad (4)$$

锂的分配比实际上是在萃取体系达到平衡时,锂在有机相的浓度与其在水相的浓度之比,即

$$D_{\text{Li}} = \frac{c_{\text{Li}_o}}{c_{\text{Li}_a}} = \frac{c_{\text{LiFeCl}_4 \cdot \text{TBP} \cdot 2\text{BA}}}{c_{\text{Li}_a}} \quad (5)$$

将(4)式代入(5)式得:

表 4 TBP-BA-FeCl<sub>3</sub>-260<sup>#</sup> 萃取锂的热力学函数Table 4 Thermodynamic functions of Li extraction in TBP-BA-FeCl<sub>3</sub>-260<sup>#</sup>

| $T / K$ | $\lg K_{\text{ex}}$ | $\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ |
|---------|---------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 293     | 2.770               | -15.54                                         |                                                | -6.430                                                            |
| 298     | 2.714               | -15.49                                         |                                                | -6.490                                                            |
| 303     | 2.664               | -15.46                                         | -17.43                                         | -6.482                                                            |
| 308     | 2.617               | -15.43                                         |                                                | -6.456                                                            |
| 313     | 2.569               | -15.39                                         |                                                | -6.480                                                            |

$$D_{\text{Li}} = K c_{\text{FeCl}_4^-} \cdot c_{\text{TBP}} \cdot c_{\text{BA}}^2 \quad (6)$$

将(6)式两边取对数:

$$\lg D_{\text{Li}} = \lg K + \lg c_{\text{FeCl}_4^-} + \lg c_{\text{TBP}} + 2 \lg c_{\text{BA}} \quad (7)$$

在水相条件不变的情况下,  $c_{\text{FeCl}_4^-}$  可认为全部转入油相, (7)式可简化为

$$\lg D_{\text{Li}} = \lg K + \lg c_{\text{TBP}} + 2 \lg c_{\text{BA}} \quad (8)$$

可求得:

$$\lg K = \lg D_{\text{Li}} - \lg c_{\text{TBP}} - 2 \lg c_{\text{BA}} \quad (9)$$

按本实验条件及结果,由(9)式求得不同温度下萃取表观平衡常数  $K_{\text{ex}}$  值,然后由(1)式即可计算出  $\Delta G$ 。

#### 2.2.2.3 萃取熵变 $\Delta S$

熵变关系式为

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

上述热力学函数计算结果列表 4。结果表明,本实验研究的协同萃取提锂过程是一熵减过程,  $\Delta S$  为负值,且与温度无关。

### 3 结 论

TBP-BA-FeCl<sub>3</sub>-260<sup>#</sup> 磺化煤油协同萃取体系从高能镁卤水中提锂的萃取性能优良,在选定条件下,单级萃取率达 90% 左右。在不同实验温度下,锂均优先被萃取,且锂的萃取温度效应最大,萃取反应为放热反应,萃取过程为熵减过程。

#### 参考文献:

- [1] JIANG Ming(蒋明). *Inorg. Chem. Ind.*(无机盐工业), **1983**, **9**: 32-36
- [2] LI Hai-Ying(李海英), ZHAI Xiu-Jing(翟秀静), FU Yan(付岩), et al. *J. Mol. Sci.*(分子科学学报), **2002**, **4**: 199-203
- [3] Tsaur Y, Pong T K, Besida J, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, **41**: 4841-4847
- [4] Pannocchia G, Puccini M, Seggiani M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, **46**: 6696-6706
- [5] Bettge M, Seung Y R, Maclaren S, et al. *J. Power Sources*, **2012**, **206**: 288-294
- [6] Rahman M M, Wang J Z, Zeng R, et al. *J. Power Sources*, **2012**, **206**: 259-266
- [7] WANG Xiu-Lian(王秀莲), LI Jin-Li(李金丽), ZHANG Ming-Jie(张明杰). *Gold J.*(黄金学报), **2001**, **4**(3): 249-252
- [8] YUAN Qun(袁群). *Chin. J. Org. Chem.*(有机化学), **1979**, **1**: 90-118
- [9] GAO Shi-Yang(高世扬), SONG Peng-Sheng(宋彭生), XIA Shu-Ping(夏树屏), et al. *Salt Lake Chemistry: New Type Lithium Boron Salt Lake*(盐湖化学新类型: 硼锂盐湖). Beijing: Science Press, **2007**: 5-10
- [10] Neipert M, Bon K. *US Patent*, 3306700. 1967-02-28.
- [11] HUANG Shi-Qiang(黄师强), CUI Rong-Dan(崔荣旦), ZHANG Shu-Zhen(张淑珍), et al. *China Patent*, 87103431. 1987-11-04.
- [12] CHEN Zheng-Yan(陈正炎), GU Wei-Liang(古伟良), CHEN Fu-Zhen(陈富珍), et al. *Chin. J. Rare Metals*(稀有金属), **1999**, **23**(2): 95-99
- [13] ZHU Shen-Lin(朱慎林), PIAO Xiang-Lan(朴香兰), GOU Ze-Ming(郭泽明). *J. Tsinghua Univ.: Sci. & Technol.*(清华大学学报: 自然科学版), **2000**, **40**(10): 47-50
- [14] SUN Xi-Liang(孙锡良), CHEN Bai-Zhen(陈白珍), XU Hui(徐徽), et al. *J. Cent. South Univ.: Sci. & Technol.*(中南大学学报: 自然科学版), **2007**, **38**(2): 262-266
- [15] Zhou Z Y, Qin W, Liu Y, et al. *J. Chem. Eng. Data*, **2012**, **57**(1): 82-86
- [16] CHEN Zheng-Yan(陈正炎), QIU Shi-Yuan(仇世源), GU Wei-Liang(古伟良), et al. *Chin. J. Rare Metals*(稀有金属), **1996**, **20**(3): 161-164
- [17] CHEN Zheng-Yan(陈正炎), GU Wei-Liang(古伟良), CHEN Fu-Zhen(陈富珍), et al. *Chin. J. Rare Metals*(稀有金属), **1997**, **21**(2): 89-92
- [18] CHEN Zheng-Yan(陈正炎), CHEN Fu-Zhen(陈富珍), GU Wei-Liang(古伟良). *Chin. J. Rare Metals*(稀有金属), **1998**, **22**(1): 5-9
- [19] SUN Xi-Liang(孙锡良). *Thesis for the Master of Central South University*(中南大学硕士论文). **2005**.
- [20] XU Hui(徐徽), SUN Xi-Liang(孙锡良), HOU Li-Song(侯立松). *Hunan Nonferrous Metals*(湖南有色金属), **2005**, **21**(1): 9-10
- [21] SUN Xi-Liang(孙锡良), CHEN Bai-Zhen(陈白珍), XU Hui(徐徽), et al. *J. Central South Univ.: Sci. & Technol.*(中南大学学报: 自然科学版), **2007**, **38**(2): 262-266
- [22] Neilli J R, Arthur T E. *US Patent*, 3537813. 1970-11-03.