

铜电解过程中 As(III)净化作用及其氧化动力学

彭映林, 郑雅杰, 陈文汭

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 研究铜电解过程中 As(III)初始浓度对电解液净化的影响及其氧化动力学。结果表明: 当电流密度为 235 A/m²、电解时间为 168 h、电解液中 As(III)初始浓度为 0 时, 总 As 浓度(TAs)从 10.00 g/L 增加至 10.62 g/L, Sb 的浓度从 0.40 g/L 增加至 0.45 g/L, Bi 的浓度从 0.22 g/L 增加至 0.24 g/L; 当 As(III)初始浓度为 5.00 g/L 时, As(III)从 5.00 g/L 下降至 1.80 g/L, TAs 从 10.00 g/L 下降至 9.70 g/L, Sb 的浓度从 0.40 g/L 下降至 0.26 g/L, Bi 的浓度从 0.22 g/L 下降至 0.18 g/L; 当电流密度为 235 A/m², 电解时间为 144 h 时, As(III)的浓度从 7.62 g/L 下降至 3.71 g/L, TAs 浓度约为 11.16 g/L, Sb 的浓度从 0.22 g/L 微增至 0.26 g/L, Bi 的浓度为 0.086 g/L。在铜电解过程中, As(III)能够抑制电解液中 TAs、Sb 和 Bi 的浓度的增加, 具有净化铜电解液的作用; As(III)不断被氧化, 其氧化反应符合一级反应动力学规律, 活化能为 46.11 kJ/mol。

关键词: 铜电解液; 净化; As(III); 反应动力学

中图分类号: TF803.25

文献标志码: A

Purification effect and oxidation kinetics of As(III) in copper electrolysis

PENG Ying-lin, ZHENG Ya-jie, CHEN Wen-mi

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The purification effect of initial As(III) concentration on copper electrolyte and the oxidation kinetics of As(III) in copper electrolysis were investigated. When the current density is 235 A/m², the electrolysis time is 168 h and the initial As(III) concentration in electrolyte is 0, the total As(TAs) concentration increases from 10.00 g/L to 10.62 g/L, the Sb concentration increases from 0.40 g/L to 0.45 g/L, and the Bi concentration increases from 0.22 g/L to 0.24 g/L. When the initial As(III) concentration is 5.0 g/L, the As(III) concentration decreases from 5.00 g/L to 1.80 g/L, TAs concentration decreases from 10.00 g/L to 9.70 g/L, the Sb concentration decreases from 0.40 g/L to 0.26 g/L, the Bi concentration decreases from 0.22 g/L to 0.18 g/L. The results show that when the current density is 235 A/m², the electrolysis time is 144 h, the As(III) concentrations decreases from 7.62 g/L to 3.71 g/L, TAs concentration is about 11.16 g/L, the Sb concentration slightly increases from 0.22 g/L to 0.26 g/L, the Bi concentration is 0.086 g/L. In the process of copper electrolysis, As(III) can restrain the increase of the concentrations of TAs, Sb and Bi, and it has purification effect on copper electrolyte. As(III) is gradually oxidized, and the oxidation process is applicable to the first-order kinetic model, the activation energy of the reaction is 46.11 kJ/mol.

Key words: copper electrolyte; purification; As(III); reaction kinetics

铜电解精炼过程中, As、Sb、Bi 等杂质不断在电解液中积累, 当杂质浓度超过一定值时, 将严重影响阴极铜质量^[1]。铜电解液中 As、Sb、Bi 的净化方法主

要有电积法^[2]、溶剂萃取法^[3]、吸附法^[4-5]、离子交换法^[6]和化学沉淀法^[7]等。其中电积法被铜冶炼企业广泛使用, 但存在能耗高、电积后期产生剧毒气体 AsH₃,

产出的黑铜返回冶炼系统引起杂质恶性循环, 脱杂效率不高等缺点^[8]。其他方法由于净化效果单一, 因此, 只能作为铜电解液净化的辅助工艺。作者提出了铜电解液的自净化新工艺^[9-10], 即通过调节铜电解液中 As、Sb、Bi 的浓度, 使其形成沉淀进入阳极泥, 从而降低 As、Sb、Bi 在电解液中的积累。铜电解液自净化法具有工艺简单、净化效果好、能减小黑铜粉等优点。本文作者通过调节铜电解液中总砷浓度(TAs)和 As(III)浓度, 研究 As(III)对铜电解液净化的影响, 以及铜电解过程中 As(III)的氧化动力学, 为铜电解液自净化过程中 As(III)浓度的维持提供理论依据。

1 实验

1.1 实验步骤

在铜电解液中, 加入 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{AR})$ 或 $\text{As}_2\text{O}_5(\text{AR})$ 调节其中 TAs 和 As(III)浓度。实验室实验时, 电解液体积约为 1.6 L, 同极距为 90 mm, 用 HL-2B 型数显恒流泵控制电解液循环速率为 4.17 mL/min。工业实验时, 采用 6 电解槽, 单槽电解液体积为 3.5 m³, 同极距为 95 mm, 循环速率为 7.14 L/(min·m³)。

电解温度为 62~65 °C, 加入适宜胶、硫脲和盐酸等添加剂, 在 235 A/m² 电流密度下连续电解一定时间, 定时取样分析电解液中 TAs、As(III)、Sb 和 Bi 浓度。

研究 As(III)氧化动力学时, 以高纯阴极铜为阳极, 采用阳极套防止铜粉掉入电解液中。根据电解液实际情况, 及时补充硫酸, 保证电解过程的正常进行。

1.2 分析与检测

采用硫酸铈-溴酸钾滴定法分析 As(III)浓度, 中和滴定法分析硫酸浓度, 电感耦合等离子发射光谱仪(Intrepid II XSP)分析 Cu、As、Sb 和 Bi 浓度。

铜电解液中 As(III)氧化率计算公式如下:

$$r = \frac{\rho_0 v_0 - \rho_1 v_1}{\rho_0 v_0} \times 100\%$$

式中: ρ_0 和 ρ_1 分别为实验开始和电解时间为 t 时 As(III)的质量浓度, g/L; v_0 和 v_1 分别为实验开始和电解时间为 t 时电解液体积, L。

2 结果与讨论

2.1 铜电解过程中 As(III)对电解液的净化作用

实验所用铜电解液成分如表 1 所列。当电流密度

为 235 A/m², 电解时间为 168 h, 电解液中 As(III)初始浓度分别为 0、5.0 g/L 时, 电解液 TAs、As(III)、Sb 和 Bi 质量浓度随电解时间的变化分别如图 1 和 2 所示。工业实验时, 电流密度为 235 A/m², 电解时间为 144 h, 电解液中 As(III)初始浓度为 7.62 g/L, 电解液 TAs、As(III)、Sb 和 Bi 质量浓度随电解时间的变化如图 3 所示^[11]。常规电解和自净化新工艺工业实验铜阳极泥成分如表 2 所列^[12]。

表 1 铜电解液成分

Table 1 Compositions of copper electrolyte (g/L)

Cu	TAs	Sb	Bi	H ₂ SO ₄
43.6 ¹⁾	10 ¹⁾	0.4 ¹⁾	0.22 ¹⁾	185 ¹⁾
46.96 ²⁾	11.16 ²⁾	0.22 ²⁾	0.086 ²⁾	183.26 ²⁾

1) Laboratory experiment; 2) Industrial experiment.

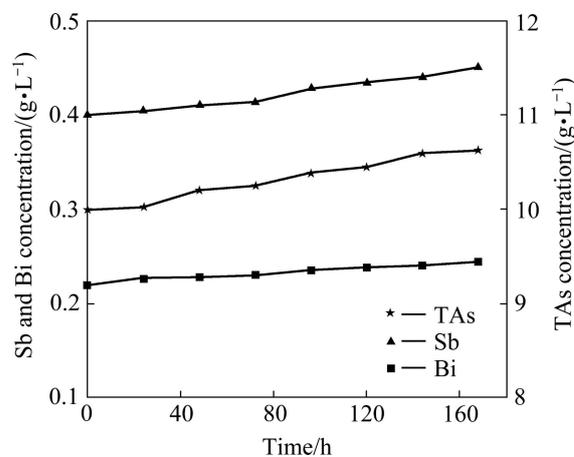


图 1 As(III)初始浓度为 0 时 TAs、Sb 和 Bi 质量浓度随电解时间的变化

Fig. 1 Concentrations of TAs, Sb and Bi as functions of electrolysis time at initial As(III) concentration of 0

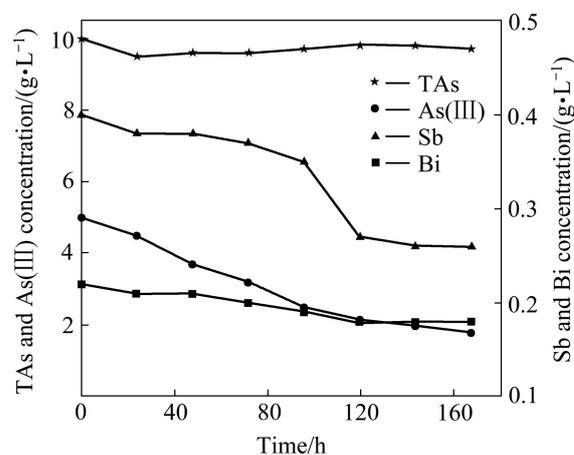


图 2 As(III)初始浓度为 5.0 g/L 时 TAs、As(III)、Sb 和 Bi 质量浓度随电解时间的变化

Fig. 2 Concentrations of TAs, As(III), Sb and Bi as functions of electrolysis time at initial As(III) concentration of 5.0 g/L

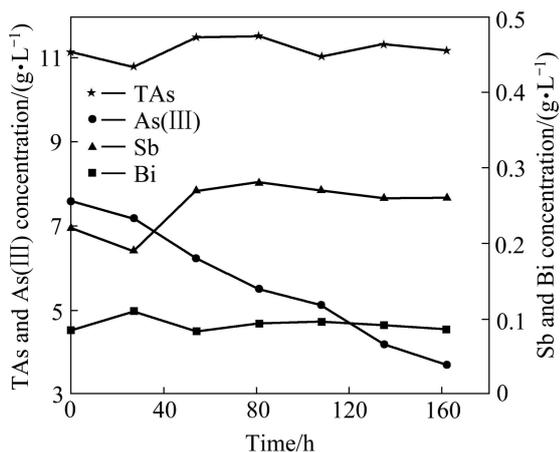


图3 As(III)初始浓度为7.62 g/L时 TAs、As(III)、Sb和Bi质量浓度随电解时间的变化

Fig. 3 Concentrations of TAs, As(III), Sb and Bi as functions of electrolysis time at initial As(III) concentration of 7.62 g/L

表2 常规电解和自净化新工艺电解工业实验阳极泥成分

Table 2 Anode slime components of conventional electrolysis and novel electrolysis (mass fraction, %)

Technology	Cu	As	Sb	Bi
Conventional electrolysis	12.5	3.52	6.54	2.03
Novel electrolysis	-	4.86	11.74	3.37

由图1可知, 电解液中As(III)浓度为0时, TAs、Sb和Bi的浓度随电解时间延长而增加。当电解时间为168 h时, TAs从10.0 g/L上升至10.62 g/L, Sb从0.40 g/L上升至0.45 g/L, Bi从0.22 g/L上升至0.24 g/L。

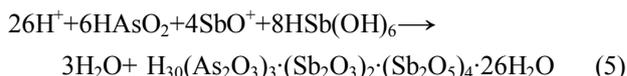
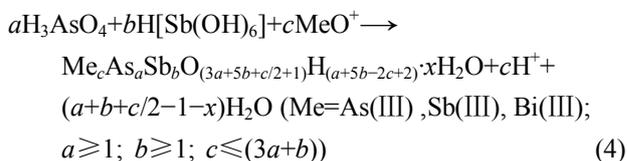
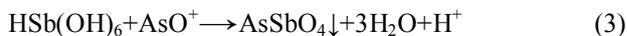
由图2可知, 电解液中As(III)初始浓度为5.0 g/L时, TAs、As(III)、Sb和Bi的浓度随电解时间延长而下降。当电解时间为168 h时, As(III)从5.0 g/L下降至1.8 g/L, TAs从10.00 g/L下降至9.70 g/L, Sb从0.40 g/L下降至0.26 g/L, Bi从0.22 g/L下降至0.18 g/L。

由图3可知, 当电解时间为144 h时, 电解液中As(III)的浓度从7.62 g/L下降至3.71 g/L, TAs约为11.16 g/L, Sb从0.22 g/L微增至0.26 g/L, Bi为0.086 g/L, TAs和Bi的浓度基本不变。

从表2可知, 采用常规电解, 阳极泥中As、Sb和Bi含量分别为3.52%、6.54%和2.03%。采用自净化新工艺电解时, 阳极泥As、Sb和Bi含量显著提高。

电解过程中, 阳极铜中As、Sb、Bi以三价离子形式进入电解液, 而后在Cu⁺和溶解氧的作用下, As(III)逐渐被氧化为As(V), 少量Sb(III)被氧化为Sb(V), 电解液中Bi主要以Bi(III)存在。同时, 不同

价态As、Sb、Bi之间能发生化学反应(1)~(5)生成砷酸盐、锑酸盐、砷锑酸盐及亚砷锑酸锑等溶解性较小的化合物进入阳极泥^[11-14]。



因此, 随电解时间的延长, As(III)浓度逐渐降低, 电解过程中总As、Sb、Bi浓度基本保持不变。提高电解液中As(III)浓度, 可显著去除电解液中Sb、Bi杂质, As(III)对铜电解液具有良好的净化能力。电解液中无As(III)时, 电解过程中As、Sb、Bi浓度不断上升, 当杂质浓度超过电解极限值时, 必须采用诱导法脱除杂质。实验室净化实验和工业净化实验, 随时间延长, 前者Sb浓度下降, 后者Sb浓度升高, 这可能与阳极铜中Sb的含量有关, 工业实验用阳极铜中Sb含量高于实验室用阳极铜中Sb含量。

2.2 铜电解液中As(III)的氧化

2.2.1 未电解条件下铜电解液中As(III)的氧化

取1.5 L铜电解液于电解槽中, 电解液成分如表1所列, 其中As(III)初始浓度为7.5 g/L, 未电解条件下, 电解液循环速率为0和4.17 mL/min时, As(III)浓度随时间的变化如图4所示。

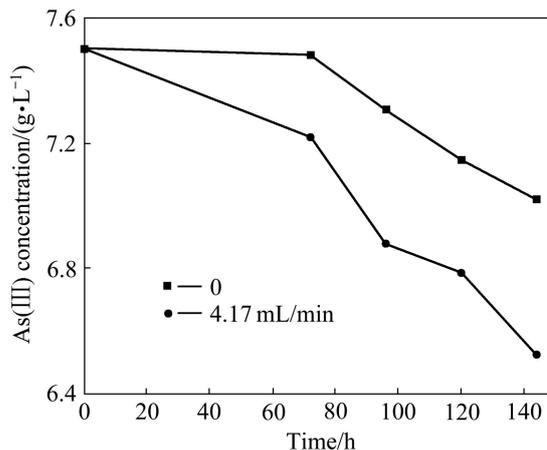


图4 不同循环速率时As(III)的氧化速率

Fig. 4 Oxidation rate of As(III) at different circulating rates

由图 4 可知, 未电解条件下 As(III)浓度随时间延长缓慢下降。当电解液静置 144 h 后, As(III)浓度由 7.50 g/L 下降至 7.02 g/L, 氧化率为 6.41%。当电解液循环速率为 4.17 mL/min、反应时间为 144 h 时, As(III)浓度由 7.5 g/L 下降至 6.52 g/L, 氧化率为 13.07%。可见, 未电解条件下, 酸性溶液中, 即使有铜离子存在, As(III)氧化速率也非常缓慢^[15-16]。溶液循环能够加快氧气在溶液中的扩散, 使 As(III)氧化速度加快。

2.2.2 电解条件下 As(III)初始浓度对 As(III)氧化速率的影响

铜电解液成分如表 3 所列。电流密度为 235 A/m²、电解时间为 72 h 时, As(III)初始浓度对 As(III)氧化速率的影响如图 5 所示。

表 3 铜电解液成分

Table 3 Composition of copper electrolyte (g/L)

Cu	TAs	H ₂ SO ₄
45	11.45	188

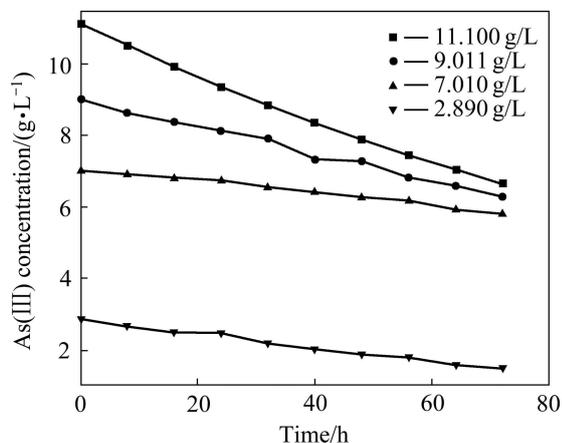
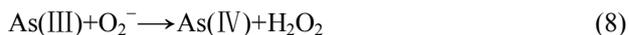


图 5 不同 As(III)初始浓度时 As(III)的氧化速率

Fig. 5 Oxidation rate of As(III) at different initial As(III) concentrations

由图 5 可知, As(III)浓度随电解时间延长而下降, As(III)氧化速率基本随着其浓度的增加而增加。由图 5 结果计算可知, 当 As(III)初始浓度从 7.01 g/L 增加到 11.1g/L 时, As(III)氧化率从 17.26% 增加到 40.09%。当 As(III)初始浓度为 2.89 g/L 时, As(III)氧化率为 47.40%。

电解条件下, As(III)氧化率高于未电解条件下 As(III)氧化率, 这主要是电解过程中, 阳极溶解产生 Cu⁺, 它与溶解氧作用放出活性氧, 活性氧使电解液中 As(III)氧化为 As(V)。反应如下^[11, 17]:



电解液中 As(III)浓度高时, As(III)与活性氧发生反应的几率增加, 从而氧化速率加快。

2.2.3 电解温度对 As(III)氧化速率的影响

铜电解液成分如表 3 所列, 当 As(III)初始浓度为 3.0 g/L、电流密度为 235 A/m²、电解时间为 168 h 时, 电解温度对 As(III)氧化速率的影响如图 6 所示。

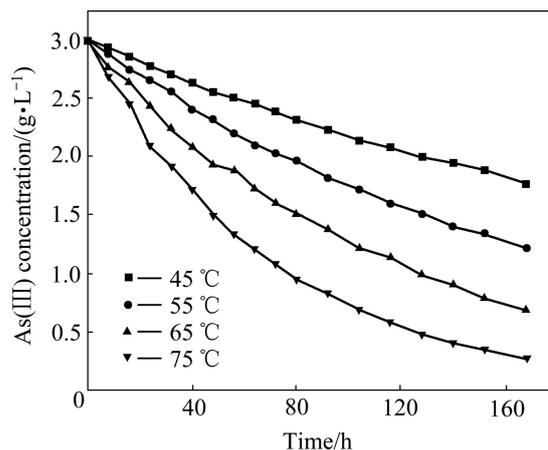


图 6 不同电解温度时 As(III)的氧化速率

Fig. 6 Oxidation rate of As(III) at different electrolytic temperatures

由图 6 可知, As(III)浓度随电解时间延长而下降, 温度对 As(III)氧化速率的影响较大, 温度越高, As(III)氧化速率越快、氧化率越高。当电解温度从 45 °C 升高到 75 °C 时, As(III)氧化率从 41% 增加到 90.67%。

温度升高, 分子运动加快, 单位时间内分子碰撞次数增多, 有助于达到化学反应的活化能, 因而氧化速率增大。

2.3 As(III)氧化动力学

根据图 6 电解温度对 As(III)氧化速率, 作 $\ln \rho[\text{As(III)}]$ 与 t 的曲线, 结果如图 7 所示。

从图 7 可知 $\ln \rho[\text{As(III)}]$ 与电解时间 t 呈良好的线性关系, 相关系数 R^2 均大于 0.999, 电解过程中 As(III)的氧化满足一级动力学方程:

$$\ln \rho[\text{As(III)}] = -kt + \ln \rho[\text{As(III)}]_0 \quad (10)$$

式中: $\rho[\text{As(III)}]$ 和 $\rho[\text{As(III)}]_0$ 分别表示时间为 t 和实验开始时 As(III)的浓度; k 为 As(III)氧化表现速率常数。

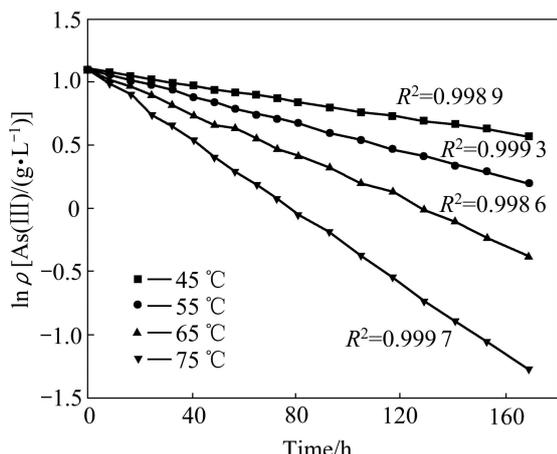


图7 不同电解温度下 $\ln \rho[\text{As(III)}]$ 与时间 t 的关系
 Fig. 7 Relationship between $\ln \rho[\text{As(III)}]$ and time t at different electrolytic temperatures

反应控制过程可以通过反应温度系数判断, 反应温度系数是指温度每升高 10 °C 反应速度增加的倍数。根据图 7 可知, 电解温度为 45、55、65 和 75 °C 的速率常数 k 分别为 0.003 13、0.005 39、0.008 66 和 0.014 19。4 个温度段的反应温度系数分别为 1.72、1.61 和 1.64, 反应温度系数在 1.6~2 之间, 说明 As(III) 氧化反应为扩散和化学反应混合控制^[18]。

在化学反应中, 温度对反应速率常数的影响可用阿伦尼乌斯公式表示:

$$\ln k = \ln A - E_a / (RT) \tag{11}$$

式中: A 为频率因子; E_a 为活化能; T 为热力学温度; R 为气体常数。根据图 7 求出不同电解温度下各直线斜率即 k , $\ln k$ 与 $1/T$ 关系如图 8 所示。

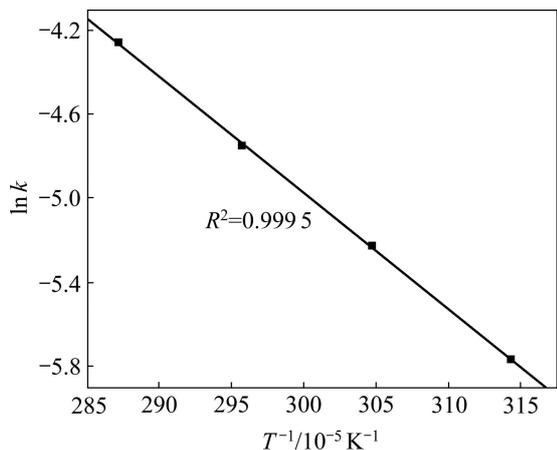


图8 $\ln k$ 与 T^{-1} 的关系
 Fig. 8 Relationship between $\ln k$ and T^{-1}

根据图 8 求斜率得活化能 $E_a=46.11 \text{ kJ/mol}$, 求截距得频率因子 $A=11.65 \times 10^4$ 。因此, 电解过程中 As(III) 氧化反应的速率常数与温度的关系为 $k=11.65 \times 10^4 \exp[-46.11/(RT)]$ 。

一般化学反应活化能在 40~400 kJ/mol 之间, 活化能小于 40 kJ/mol 的反应多为快反应^[19]。电解过程中 As(III) 氧化反应的活化能为 46.11 kJ/mol, As(III) 氧化速率缓慢。

根据图 3 中 As(III) 浓度的变化, 作 $\ln \rho(\text{As(III)})$ 与 t 的曲线, 结果如图 9 所示。

根据图 9 可知, 工业实验铜电解过程中 As(III) 的氧化反应符合一级反应动力学规律。As(III) 的氧化速率常数 k 为 0.005 11, 活化能为 47.63 kJ/mol, 其值与实验室所得活化能接近。

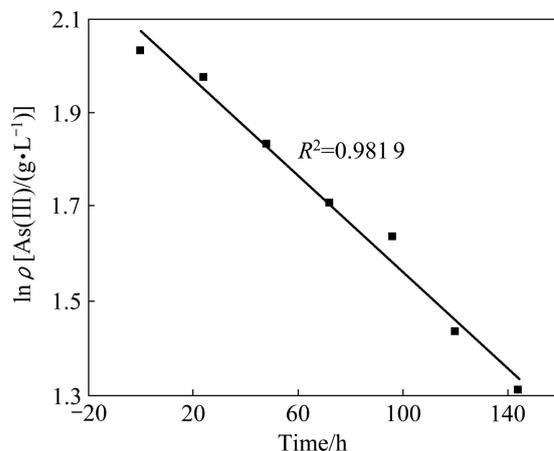


图9 工业实验铜电解过程中 As(III) 的氧化速率
 Fig. 9 Oxidation rate of As(III) in industrial test process of copper electrolysis

3 结论

1) 电流密度为 235 A/m²、电解时间为 168 h、电解液中 As(III) 初始浓度为 0 时, TAs 的浓度从 10.00 g/L 上升至 10.62 g/L, Sb 从 0.40 g/L 上升至 0.45 g/L, Bi 从 0.22 g/L 上升至 0.24 g/L; 电解液中 As(III) 初始浓度为 5.00 g/L 时, As(III) 从 5.00 g/L 下降至 1.80 g/L, TAs 从 10.00 g/L 下降至 9.70 g/L, Sb 从 0.40 g/L 下降至 0.26 g/L, Bi 从 0.22 g/L 下降至 0.18 g/L。

2) 电流密度为 235 A/m²、电解时间为 144 h 时, 电解液中 As(III) 从 7.62 g/L 下降至 3.71 g/L, TAs 约为 11.16 g/L, Sb 从 0.22 g/L 微增至 0.26 g/L, Bi 为 0.086 g/L。

3) 未电解条件下, As(III) 初始浓度为 7.5 g/L 时,

电解液静置 144 h 后, As(III)氧化率为 6.41%; 电解液循环速率为 4.17 mL/min 时, 144 h 后, As(III)氧化率为 13.07%。电解条件下, 电流密度为 235 A/m², 电解时间为 72 h, 当 As(III)初始浓度从 7.01 g/L 增加到 11.1 g/L 时, As(III)氧化率从 17.26%增加到 40.09%; 当 As(III)初始浓度为 2.89 g/L 时, As(III)氧化率为 47.40%。

4) 电解条件下, 电解液中 As(III)的氧化反应符合一级反应动力学规律, 其活化能为 46.11 kJ/mol, 其反应规律得到工业实验论证。

REFERENCES

- [1] WANG S. Impurity control and removal in copper tank house operations[J]. JOM, 2004, 56(7): 34-37.
- [2] 吴文明. 金隆电积脱铜脱砷生产实践[J]. 有色冶炼, 2000, 29(4): 14-17.
WU Wen-ming. Decopperization and dearsenication by electrowinning in Jinlong Copper, Co., Ltd.[J]. Nonferrous Smelting, 2000, 29(4): 14-17.
- [3] NAVARRO P, ALGUACIL F J. Removal of arsenic from copper electrolytes by solvent extraction with tributyl- phosphate[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1996, 35(2): 133-141.
- [4] NAVARRO P, ALGUACIL F J. Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon [J]. Hydrometallurgy, 2002, 66(1/3): 101-105.
- [5] WANG Xue-wen, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min, LONG Zi-ping, SU Zhong-fu. Removal of impurities from copper electrolyte with adsorbent containing antimony [J]. Hydrometallurgy, 2003, 69(1/3): 39-44.
- [6] MCKEVITT B, DREISINGER D. A comparison of various ion exchange resins for the removal of ferric ions from copper electrowinning electrolyte solutions (Part II): Electrolytes containing antimony and bismuth[J]. Hydrometallurgy, 2009, 98(1/2): 122-127.
- [7] 钟云波, 梅光贵, 钟竹前. 硫化法脱除铜电解废液中 As, Sb, Bi 的试验[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 1997, 28(4): 336-339.
ZHONG Yun-bo, MEI Guang-gui, ZHONG Zhu-qian. The removal of arsenic, antimony and bismuth from spent copper electrolyte by sulfide precipitation method[J]. Journal of Central South University Technology: Science and Technology, 1997, 28(4): 336-339.
- [8] 仇勇海, 陈白珍. 电积法净化铜电解液技术的比较[J]. 有色冶炼, 2002(3): 30-33.
QIU Yong-hai, CHEN Bai-zhen. Comparison of different electrowinning processes for purification of copper electrolyte[J]. Nonferrous Smelting, 2002(3): 30-33.
- [9] ZHENG Ya-jie, XIAO Fa-xin, WANG Yong, LI Chun-hua, XU Wei, JIAN Hong-sheng, MA Yu-tian. Industrial experiment of copper electrolyte purification by copper arsenite[J]. Journal of Central South University Technology, 2008, 15(2): 204-208.
- [10] 郑雅杰, 赵攀峰, 王 勇, 吕重安. 高电流密度电解对阴极铜质量的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2009, 40(2): 311-316.
ZHENG Ya-jie, ZHAO Pan-feng, WANG Yong, LÜ Zhong-an. Effect of electrorefining with high current density on cathode copper[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2009, 40(2): 311-316.
- [11] 郑雅杰, 许 卫, 肖发新, 王盛棋, 王 勇. 亚砷酸铜净化铜电解液工业实验研究[J]. 矿冶工程, 2008, 28(1): 51-54.
ZHENG Ya-jie, XU Wei, XIAO Fa-xin, WANG Sheng-qi, WANG Yong. Industrial study on copper electrolyte purified by copper arsenite in a pilot plant[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(1): 51-54.
- [12] 肖发新. 铜电解液净化新工艺及其基础理论研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
XIAO Fa-xin. Novel technology of purification of the copper electrolyte and the correlative basic theory study[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [13] XIAO Fa-xin, ZHENG Ya-jie, WANG Yong, JIAN Hong-sheng, HUANG Xing-yuan, MA Yu-tian. Purification mechanism of copper electrolyte by As(III)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(5): 1275-1279.
- [14] WANG Xue-wen, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, XIAO Lian-sheng. Identification of arsenato antimonates in copper anode slimes[J]. Hydrometallurgy, 2006, 84(3/4): 211-217.
- [15] VASVDEVAN S, MOHAN S, SOZHAN G, RAGHAVENDRAN N S, MVRVGAN C N. Studies on the oxidation of As(III) to As(V) by in-situ-generated hypochlorite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(21): 7729-7732.
- [16] 钟耀东, 强颖怀, 赵新兵. 重金属砷的前期处理实验[J]. 江苏环境科技, 2007, 20(5): 6-9.
ZHONG Yao-dong, QIANG Ying-huai, ZHAO Xin-bing. The pretreatment of heavy metal arsenic[J]. Jiangsu Environmental Science and Technology, 2007, 20(5): 6-9.
- [17] HUG S J, CANONICA L, WEGELIN M, GECHTER D, VOV GUNTEN U. Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(10): 2114-2121.
- [18] 占寿祥, 郑雅杰. 硫铁矿烧渣酸浸反应动力学研究[J]. 化学工程, 2006, 34(11): 36-39.
ZHAN Shou-xiang, ZHENG Ya-jie. Study on leaching kinetics of pyrite cinder[J]. Chemical Engineering, 2006, 34(11): 36-39.
- [19] 张平民. 工科大学化学[M]. 长沙: 湖南教育出版社, 2002: 383.
ZHANG Ping-min. Advanced chemistry for engineering [M]. Changsha: Hunan Education Press, 2002: 383.