

文章编号:1674-9669(2020)05-0090-05 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2020.05.013

引文格式:张周,陈雯,谢文东,等. 铝电解废阴极炭块水浸研究[J]. 有色金属科学与工程,2020,11(5):90-94.

铝电解废阴极炭块水浸研究

张周, 陈雯, 谢文东, 彭忠平

(昆明理工大学冶金与能源工程学院,昆明 650093)

摘 要:对铝电解废旧阴极炭块进行 XRD 分析,了解物相成分后反复水浸,研究水浸次数及温度对铝电解废旧阴极炭块中不同电解质浸出情况。每次水浸实验采用 1~2 mm 的废旧阴极炭粒,固液质量比 1:5 的条件下进行实验,过滤得到水浸液和炭粒,蒸发结晶水浸液并进行物相分析。实验结果表明,铝电解废旧阴极炭浸出蒸发结晶量随温度的升高,第 1 次浸出蒸发结晶量最大,再次水浸蒸发结晶中氟的百分含量增大。浸出温度增加 30 ℃后首次浸出氟含量是升温前第 1 次浸出和第 2 次浸出氟含量总和。130 ℃浸出 F、Al、Na 效果较优。

关键词:阴极炭块;氟化物;浸出;综合利用

中图分类号:TF821 **文献标志码:**A

Experimental study on water immersion of waste cathode carbon block in aluminum electrolysis

ZHANG Zhou, CHEN Wen, XIE Wendong, PENG Zhongping

(Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: XRD analysis was used to understand the phase composition of waste cathode carbon block in aluminum electrolysis. After that, water leaching was done repeatedly and then the electrolyte leaching situation of the block was studied by the number and temperature of water leaching. Waste cathode carbon particles of 1 ~ 2 mm were used for each experiment of water leaching, under the condition of solid-liquid mass ratio of 1:5. The water leaching solution and carbon particles were obtained through filtration, and the crystallized water leaching solution was evaporated for phase analysis. The experimental results showed that the evaporation crystallization amount of waste cathode carbon in the aluminum electrolysis increased with the increase of temperature, the evaporation crystallization amount of the first leaching was the highest, and the percentage of fluorine in the evaporation crystallization of the second one increased. After the leaching temperature was increased by 30 ℃, the fluorine content of the first leaching was the sum of the first and the second leaching before the temperature rise. F, Al and Na had the best leaching effect at 130 ℃.

Keywords: cathode carbon block; fluoride; leaching; comprehensive utilization

随着世界的发展,铝已经出现在人类文明的各个方面,铝的大量需求导致铝工业的快速发展^[1-2],在电解铝过程中,电解质会在高温条件下渗透到电解槽和阴极炭块中^[3-8],会导致电解槽和阴极炭块产生裂纹,从而影响电解铝效率^[9-11]。经过长时间的电解过程,最终铝电解阴极炭块需要大修更换,大修更换下来的铝电解阴极炭块中含有有毒有害物质^[12],随意填埋会使其中的氟化物渗透至地下,污染水源,部分有毒有害物质水解会产生有毒气体进入大气中。

根据国家有关规定,铝电解废旧阴极炭块属于有毒有害固体废弃物,不能直接填埋处理^[13-15]。所以必须对铝电解废旧阴极炭块进行无害化处理^[16-20],其中含有大量的炭及有价电解质,无害化处理的同时需要对其中有价物质进行回收利用。本实验对水浸铝电解废旧阴极炭块中电解质做出研究。

1 实 验

1.1 实验设备

101-0AS 型电热鼓风干燥箱、PXS 型氟离子浓度计、B1-T 型恒温磁力搅拌器、高压釜、循环水真空泵、烧杯、玻璃棒、电子天平。

1.2 实验准备

实验所用某厂大修后的铝电解废弃阴极炭块,肉眼观察铝电解废旧阴极炭块可清晰看到炭块表面及断裂层有白色纹路,承装铝电解废旧阴极炭块的纸箱底部有大量白色粉末及少量淡黄色粉末。将铝电解废旧阴极炭块横切切割成若干份,取其中一份进行手工破碎,在电解铝过程中铝电解阴极炭块表面层直接接触高温电解液,导致表面层破坏最为严重,在破碎过程中,很明显感觉到废旧炭块表面部分柔软易碎,中间部分坚硬难破碎,破碎后看到纵向白色纹路比横向白色纹路多,电解质纵向渗透较为严重,导致纵向裂纹居多。

利用 1~2 mm 的筛子对破碎的铝电解废旧阴极炭块进行筛选,收集 1~2 mm 粒度的炭粒烘干备用。将 1 mm 以下的铝电解废旧阴极炭进行留存。

对本次实验原料进行物相分析得质量含量: C 60%、 Na_3AlF_6 18.3%、NaF 12.3%、 CaF_2 1.4%、LiF 4.4%、 Al_2O_3 2.5%。

1.3 实验方法

采用大粒度铝电解废旧阴极炭块,研究不同温度水浸铝电解废旧阴极炭,观察每次水浸溶液氟离子平衡时间、平衡溶液氟离子浓度,平衡后过滤得到溶液及炭粒,烘干溶液得到结晶,对溶液结晶进行物相分析,观察水浸规律。

2 实验结果与讨论

2.1 常温水浸实验

准确称取 1~2 mm 废旧阴极炭 20 g,称取 100 g 去离子水,共同放置在 150 mL 的烧杯中并加入磁离子,将水浸体系放在磁力搅拌器上进行常温搅拌,记录溶液中氟离子含量变化情况见图 1。

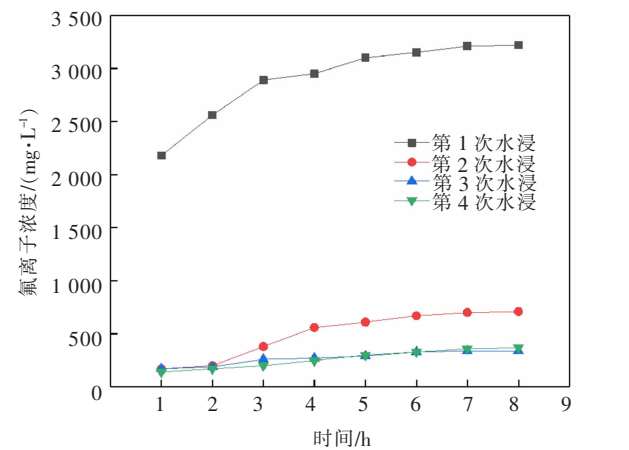


图 1 常温水浸氟离子浓度变化
Fig. 1 Variation of fluoride concentration in water immersion at normal temperature

图1 为每小时测量溶液中氟离子浓度,可以看出首次水浸溶液中的氟浓度明显比后面次水浸溶液中的氟浓度要高得多,并且,每次浸出过程中浸出时间在 2~5 h 时,溶液氟浓度变化较大,5 h 后氟浓度变化不大。且在第 3 次浸出和第 4 次浸出,浸出液氟的平衡浓度大致在 360 mg/L。每次水浸到 8 h 后过滤并蒸发结晶过滤液,干燥后的废旧阴极炭粒进行下次水浸出实验,4 次常温水浸后的炭粒剩 18.62 g,溶液干燥后得到的结晶进行 XRF 检测,表 1 所列为结晶中的成分。

表 1 常温水浸过滤溶液结晶成分
Table 1 Crystal composition of filtration solution in normal temperature

单位:质量分数, %				
成分	1 次浸出结晶	2 次浸出结晶	3 次浸出结晶	4 次浸出结晶
Na	57.28	53.52	50.11	58.19
F	30.24	27.67	33.22	22.78
K	6.29	7.59	8.17	8.03
Al	3.95	5.59	0.56	2.53
Ca	0.13	1.06	0.97	3.41
Fe	0.09	1.10	0.24	1.69

从表 1 可以看到,在 4 次结晶成分检测中发现 Na、F、K 的含量百分比变化不大,Ca、Al 的含量百分比变化较大,每次浸出 Na 含量为总浸出质量的 50% 以上,常温下铝电解废旧阴极炭块在多次浸出后每种电解质浸出情况变化不大。

2.2 60 ℃水温浸出实验

准确称取 1~2 mm 废旧阴极炭 20 g,称取 100 g 去离子水,共同放置在 150 mL 的烧杯中并加入磁离子,将水浸体系放在磁力搅拌器上加热至 60 ℃搅拌,记录溶液中氟离子含量变化情况如图 2 所示。

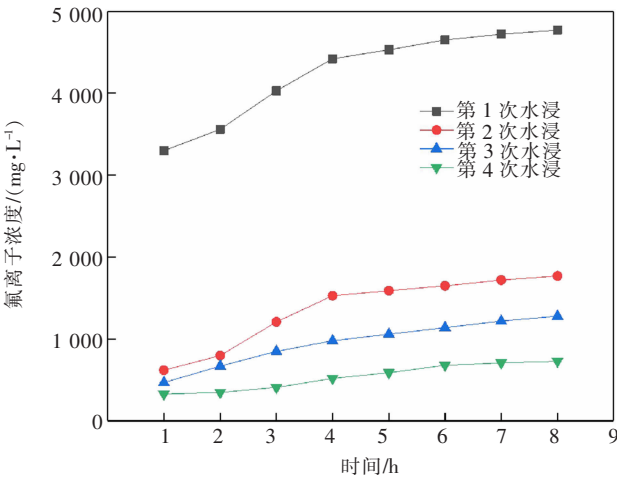


图 2 60 ℃水浸氟离子浓度变化
Fig. 2 Variation of fluoride concentration in water immersion at 60 ℃

从图 2 可以看出首次水浸溶液中的氟浓度明显比后面次水浸溶液中的氟浓度要高得多,并且,每次浸出过程中浸出时间在 1~5 h 时,溶液氟浓度变化较大,5 h 后氟浓度变化不大。相对于常温浸出,60 ℃浸出液氟离子的平衡浓度会高很多,浸出效果明显优于常温浸出。水浸 8 h 后,在水温开始下降前过滤,蒸发结晶过滤也,干燥后的废旧阴极炭粒进行下次水浸出实验,4 次浸出后的废旧阴极炭粒剩 17.95 g,溶液干燥后得到的结晶进行 XRF 检测,表 2 所列为结晶中的成分。

表 2 60 ℃水浸过滤溶液结晶成分
Table 2 Crystal composition of 60 ℃ water immersion filtration solution

单位:质量分数, %				
成分	1 次浸出结晶	2 次浸出结晶	3 次浸出结晶	4 次浸出结晶
Na	52.81	52.56	50.11	41.40
F	29.17	37.74	40.00	41.35
K	6.10	4.74	3.70	4.33
Al	10.10	0.89	0.73	1.85
Ca	0.10	1.07	1.05	1.82
Fe	0.04	0.25	0.17	0.55

从表 2 可以看出第 1 次浸出结晶中 Al 的百分含量明显增加,在第 2 次到第 4 次浸出结晶可以看到 Al 的百分含量显著下降,氟的百分含量明显增加,Na 的百分含量一直处于缓慢下降的过程。

2.3 90 ℃水温浸出实验

准确称取 1~2 mm 废旧阴极炭 20 g,称取 100 g 去离子水,共同放置在 150 mL 的烧杯中并加入磁离子,将水浸体系放在磁力搅拌器上进行加热 60 ℃搅拌,记录溶液中氟离子含量变化情况见图 3。

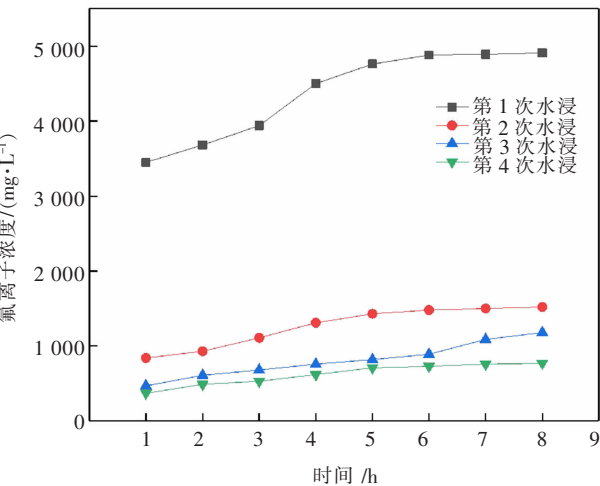


图 3 90 ℃水浸氟离子浓度变化
Fig. 3 Variation of fluoride concentration in water immersion at 90 ℃

从图 3 可以看出首次水浸溶液中的氟浓度明显比后面次水浸溶液中的氟浓度要高得多,并且,每次浸出过程中浸出时间在 1~5 h 时,溶液氟浓度变化较大,5 h 后氟浓度变化不大。相对于 60 ℃水浸氟离子浓度变化不大,但效果相对更好,每次水浸到 8 h 后过滤,得到废旧阴极炭粒及浸出溶液,将过滤后的炭粒和浸出溶液放入干燥箱中干燥结晶,干燥后的废旧阴极炭粒进行下次水浸出实验,4 次浸出后的废旧阴极炭粒剩 17.92 g,溶液干燥后得到的结晶进行 XRF 检测,表 3 所列为结晶中的成分。

表 3 90 ℃水浸过滤溶液结晶成分
Table 3 Crystal composition of 90 ℃ water immersion filtration solution

单位:质量分数, %				
成分	1 次浸出结晶	2 次浸出结晶	3 次浸出结晶	4 次浸出结晶
Na	43.14	38.39	31.89	30.62
F	20.29	49.49	45.07	47.54
K	10.00	3.20	3.03	3.46
Al	20.29	3.06	9.95	4.02
Ca	0.43	1.25	2.46	1.98
Fe	0.15	0.23	1.21	1.35

从表 3 可以看出第 1 次浸出结晶中 Al 的百分含量明显增加,在第 2 次到第 4 次浸出结晶可以看到 Al 的百分含量显著下降,氟的百分含量明显增加且处于最高位置,90 ℃有利于氟的浸出,钠的百分含量一直处于缓慢下降的过程。

2.4 130 ℃水温浸出实验

2.4.1 130 ℃水温浸出第 1 次实验

准确称取 1~2 mm 废旧阴极炭 20 g,称取 100 g 去离子水,共同放置高压釜内,打开搅拌器以 150 r/min 对高压釜内体系进行搅拌。打开变压器让高压釜升温,在此过程中时刻记录高压釜内压力及温度变化。体系在 100 ℃高压釜以 2 ℃/min 的温度进行升温,体系温度达到 93 ℃时压力表开始有压力。体系温度上升至 110 ℃时,压力表显示为 1.5 MPa,当体系温度到达 120 ℃时,压力表显示温度为 2.8 MPa,这时温度上升速度为 0.3 ℃/min,调节变压器让体系温度到达 130 ℃并保持温度。当体系到达 130 ℃时,压力表显示压力为 3.6 MPa。在 130 ℃条件下保持 2 h,在此过程中体系压力仍然上升,直到高压釜压力上升至 4.2 MPa 后,压力停止上升,在体系到达 130 ℃时压力从 3.6 MPa 上升至 4.2 MPa 用时 30 min。正常水温到达 130 ℃压力并不能到达 4.2 MPa,由此可见高压釜内体系产生大量气体,导致压力偏高。

待反应体系保温 2 h 后,关闭高压釜加热系统,但搅拌体系继续搅拌,让高压釜温度及压力下降。待温度压力都到达安全压力后过滤,所得到的溶液氟离子浓度为 5.11 mg/L,干燥后的废旧阴极炭粒进行下次水浸出实验,浸出后的废旧阴极炭粒剩 17.68 g,蒸发后的结晶为 1.83 g。

2.4.2 130 ℃水温浸出第 2 次实验

将一次浸出过滤烘干后的废旧阴极炭粒再次 130 ℃水温水浸,体系在 100 ℃高压釜以 2 ℃/min 的温度进行升温,体系温度达到 95 ℃时压力表开始有压力。体系温度上升至 110 ℃时,压力表显示为 1.1 MPa,当体系温度到达 120 ℃时,压力表显示温度为 2.0 MPa,这时温度上升速度为 0.3 ℃/min,调节变压器让体系温度到达 130 ℃并保持温度。当体系到达 130 ℃时,压力表显示压力为 3.1 MPa。在 130 ℃条件下保持 2 h,在此过程中体系压力仍然上升,直到高压釜压力上升至 3.6 MPa 后,压力停止上升,在体系到达 130 ℃时压力从 3.1 MPa 上升至 3.6 MPa 用时 30 min。正常水温到达 130 ℃压力并不能到达 3.6 MPa,由此可见高压釜内体系产生大量气体,导致压力偏高。

待反应体系保温 2 h 后,关闭高压釜加热系统,

但搅拌体系继续搅拌,待温度压力都到达安全压力后过滤,所得到的溶液氟离子浓度为 2.14 mg/L,干燥后的废旧阴极炭粒进行下次水浸出实验,浸出后的废旧阴极炭粒剩 17.32 g,蒸发后的结晶为 0.31 g。将 2 次溶液干燥后得到的结晶进行 XRF 检测,表 4 所列为结晶中的成分。

表 4 130 ℃水浸过滤溶液结晶成分
Table 4 Crystal composition of 130 ℃ water immersion filtration solution

成分	单位:质量分数, %					
	Na	F	K	Al	Ca	Fe
1 次浸出结晶	34.93	17.66	9.54	33.36	0.53	0.19
2 次浸出结晶	42.37	49.23	3.60	1.31	2.39	0.17

从表 4 可以看到,第 1 次浸出结晶中 Al 的百分含量很高,以接近 Na 的百分含量。第 2 次浸出结晶中氟的百分含量最高,同时 Al 的百分含量急剧降低。

2.5 180 ℃水温浸出实验

2.5.1 180 ℃水温浸出第 1 次实验

准确称取 1~2 mm 废旧阴极炭 20 g,称取 100 g 去离子水,共同放置高压釜内,打开搅拌器以 150 r/min 对高压釜内体系进行搅拌。体系在 100 ℃高压釜以 2 ℃/min 的温度进行升温,体系温度达到 93 ℃时压力表开始有压力。体系温度上升至 110 ℃时,压力表显示为 1.5 MPa,当体系温度到达 120 ℃时,压力表显示温度为 2.6 MPa,这时温度上升速度为 0.3 ℃/min,当体系到达 130 ℃时,压力表显示压力为 4.0 MPa,当体系温度到达 140 ℃时,压力表显示压力为 8 MPa,当体系温度到达 160 ℃时,压力表显示压力为 10.2 MPa,调节变压器让温度缓慢到达 180 ℃并保温 1 h,当体系温度到达 180 ℃时,压力表显示压力为 13 MPa,在此过程中体系压力仍然上升,直到高压釜压力上升至 14.2 MPa 后,压力停止上升,在体系到达 180 ℃时压力从 13 MPa 上升至 14.2 MPa 用时 24 min。正常水温到达 180 ℃压力并不能到达 14.2 MPa,由此可见高压釜内体系产生大量气体,导致压力偏高。

待反应体系保温 1 h 后,取出废旧阴极炭粒及溶液并过滤,所得到的溶液氟离子浓度为 5.80 mg/L,浸出后的废旧阴极炭粒剩 17.55 g,蒸发后的结晶为 2.18 g。

2.5.2 180 ℃水温浸出第 2 次实验

将 1 次浸出过滤烘干后的废旧阴极炭粒再次

130 ℃水温水浸, 体系温度达到 94 ℃时压力表开始有压力。体系温度上升至 110 ℃时, 压力表显示为 1.5 MPa, 当体系温度到达 120 ℃时, 压力表显示温度为 2.5 MPa, 这时温度上升速度为 0.3 ℃/min, 当体系到达 130 ℃时, 压力表显示压力为 4.1 MPa, 当体系温度到达 140 ℃时, 压力表显示压力为 7.6 MPa, 当体系温度到达 160 ℃时, 压力表显示压力为 9.8 MPa, 调节变压器让温度缓慢到达 180 ℃并保温 1 h, 当体系温度到达 180 ℃时, 压力表显示压力为 12.1 MPa, 在此过程中体系压力仍然上升, 直到高压釜压力上升至 13 MPa 后, 压力停止上升, 在体系到达 180 ℃时压力从 12.1 MPa 上升至 13 MPa 用时 19 min。正常水温到达 180 ℃压力并不能到达 13 MPa, 由此可见高压釜内体系产生大量气体, 导致压力偏高。

待反应体系保温 1 h 后, 过滤废旧阴极炭粒及溶液并干燥, 所得到的溶液氟离子浓度为 2.89 mg/L, 干燥后的废旧阴极炭粒进行下次水浸出实验, 浸出后的废旧阴极炭粒剩 17.18 g, 蒸发后的结晶为 0.48 g。2 次溶液干燥后得到的结晶进行 XRF 检测, 表 5 所列

为结晶中的成分。
从表 5 可以看到, 第 1 次浸出结晶中 Al 的百分含量很高, 以接近 Na 的百分含量。第 2 次浸出结晶中氟的百分含量最高, 同时 Al 的百分含量急剧降低, 相比 130 ℃浸出各物质百分含量变化不大。

表 5 180 ℃水浸过滤溶液结晶成分
Table 5 Crystal composition of 180 ℃ water immersion filtration solution

单位: 质量分数, %

成分	Na	F	K	Al	Ca	Fe
1 次浸出结晶	30.09	18.60	9.24	34.40	0.87	0.14
2 次浸出结晶	42.63	46.33	4.10	1.98	0.69	0.21

称量每次水浸液结晶重量, 结果见表 6。

表 6 水浸液蒸发结晶重量
Table 6 Evaporation crystallization weight of water immersion solution

名称	常温 浸出	60 ℃ 浸出	90 ℃ 浸出	130 ℃ 浸出	180 ℃ 浸出
1 次结晶重量/g	1.10	1.31	1.60	1.83	2.18
2 次结晶重量/g	0.13	0.19	0.25	0.31	0.48

从表 6 第 1 次和第 2 次浸出结晶重量随温度的升高而升高, 且每增加一次温度是没增加温度的第 1 次和第 2 次结晶重量和。

3 实验结论及展望

3.1 实验结论

1) 以上结晶元素检测分析及结晶重量可以看到, 随温度的升高, 浸出结晶含量明显增加, 且第 1 次水浸出的 Al 百分含量明显增高, 130 ℃水温水浸 Al 的浸出效果最好, 130 ℃以后 Al 的浸出效果没有明显提高。

2) 第 2 次水浸出的 Al 百分含量相对第 1 次水浸含量大幅下降, 同时 Na、F 的百分含量显著升高, 且 90 ℃和 130 ℃氟的浸出百分含量超过 49%。

3) 90 ℃ 4 次水浸后的废旧阴极炭粒在固液质量比 1:5 的常温水中浸泡 4 h, 氟化物浸出浓度为 26 mg/L 左右, 130 ℃和 180 ℃二次水浸后的废旧阴极炭粒在固液质量比 1:5 的常温水中浸泡 4 h, 氟化物浸出浓度为 10 mg/L 左右。

3.2 展 望

为后续回收铝电解阴极炭块中有价电解质做参考, 水浸处理铝电解废旧阴极炭块采用大粒度炭粒有利于炭的回收利用, 根据每次水浸后溶液含量不同, 高效的对浸出液有价物质的回收, 可选用 130 ℃水温第 1 次水浸液回收 Al、Na、F 等, 在第 2 次水浸液中 F 的含量最高且其他杂质含量很低, 最有利于 F、Na 的回收利用。

参考文献:

[1] 张周, 陈雯, 谢文东. 铝电解废阴极炭块回收利用综述[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(1): 1-4.

[2] 李旺兴, 陈喜平. 铝电解废槽衬的污染及对策分析[J]. 有色冶金节能, 2018(1): 6-11.

[3] 冯乃祥. 冰晶石熔体和金属 Na 在铝电解阴极炭块中的共同渗透[J]. 金属学报, 1999(6): 3-5.

[4] 刘庆生, 何文, 曾芳金, 等. 不同铝电解时间下阴极炭块的损伤特性研究[J]. 材料工程, 2013(7): 92-96.

[5] 曲士民. 不同铝电解时间下阴极炭块的损伤特性分析[J]. 民营科技, 2015(2): 35.

[6] 张跃宏, 翟秀静, 王耀武, 等. 含 LiF 和 KF 的电解质熔体对铝电解阴极的渗透过程[J]. 过程工程学报, 2011, 11(5): 755-760.

[7] 陈位杰, 王维, 朱光. 钾盐对铝电解炭素阴极材料性能的影响[J]. 河南科技大学学报, 2020, 41(5): 8-12.

[8] 李冰, 王俊青, 高炳亮, 等. 铝电解阴极炭块渗透现象的研究[J]. 轻金属, 2001(7): 37-40.

(下转第 117 页)

- tetravalent manganese-doped strontium aluminate Sr₄Al₁₄O₂₅: Mn⁴⁺: An efficient red phosphor for warm white light emitting diodes[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(9): 2870–2876.
- [29] 刘松彬, 陈梦瑶, 刘水富, 等. Li⁺掺杂对 SrLu₂O₄:Ho³⁺/Yb³⁺荧光粉上转换发光性能的影响[J]. 光学学报, 2017(6):173–183.
- [30] DENG T T, SONG E H, ZHOU Y Y, et al. Implementation of high color quality, high luminous warm WLED using efficient and thermally stable Rb₃AlF₆Mn⁴⁺ as red color converter[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 795: 453–461.

(上接第 94 页)

- [9] XUE J L, LIU Q S, ZHU J, et al. Sodium penetration into carbon-based cathodes during aluminum electrolysis [C]//The Minerals, Metals & Materials Society, Light Metals, San Antonio, 2006: 651–654.
- [10] LU X J, LI Q Y, LAI Y Q, et al. Digital characterization and mathematic model of sodium penetration into cathode material for aluminum electrolysis[J]. Journal of Central South University, 2009, 16(1): 96–100.
- [11] WANG Y W, FENY N X, YOU J, et al. Study on expansion of TiB₂/C compound cathode and sodium penetration during electrolysis[C]//The Minerals, Metals & Materials Society. Light Metals. Orlando, 2007: 1067–1070.
- [12] 李楠. 浮选法分离铝电解废旧阴极中的炭和电解质的工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [13] 王克勤. 铝冶炼工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [14] 张宏忠, 王利, 刘晴. 废阴极炭块中氟化物的回收利用[J]. 无机盐工业, 2017(5):56–60.
- [15] 杨明富. 铝电解槽破损分析及槽壳改进设计研究[J]. 中南大学学报, 2005, 9:7–8.
- [16] 冷正旭, 代军, 冯乃祥. 铝电解槽破损机理及槽寿命若干问题的探讨[J]. 矿冶, 2009(1):62–66.
- [17] 方钊, 武小雷, 俞娟, 等. 铝电解过程中碱金属的电化学插层及渗透迁移行为[J]. 中国有色金属学报, 2013, 17(6): 46–11.
- [18] 王维, 谷万铎. 阴极材料组织对铝电解钠渗透过程的影响[J]. 材料热处理学报, 2017(1):46–50.
- [19] 赵俊学, 张博, 鲍龙飞, 等. 铝电解槽废旧阴极氟化物的浸出研究[J]. 有色金属, 2015(3):30–32.
- [20] 曹晓舟, 时园园, 赵爽, 等. 铝电解槽废旧阴极炭块中有价组分的回收[J]. 东北大学学报, 2014, 35(12):1746–1749.