

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.12.009

冶金灰渣填充 PVC 复合共挤型材的制备和性能

纪琳, 薛平, 张志平, 李超, 贾明印

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所, 北京 100029)

摘要:以冶金灰渣作为无机填料对聚氯乙烯(PVC)进行填充改性,通过搭建的锥形双螺杆挤出机和共挤挤出机研究平台,制备了PVC/冶金灰渣复合共挤型材,研究了冶金灰渣的特性以及填充量对复合材料性能的影响。结果表明,改性前冶金灰渣粒子间分散性较差,经铝酸酯偶联剂改性后的冶金灰渣分散性变好,铝酸酯偶联剂在冶金灰渣粒子表面发生一定的作用,成功地吸附在冶金灰渣粒子表面,测得活化指数达96.8%;随着冶金灰渣填充量的增加,复合材料体系塑化时间不断增长,当填充质量分数为70%时,塑化时间延长明显;复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量及热变形温度都增加,冲击强度降低;维卡软化温度在填充质量分数为65%最大,后略微降低。综合分析得,当冶金灰渣填充质量分数为70%时,复合材料的综合性能较优,满足其作为户外地板材料强度和耐热性能的要求,同时也实现了工业固废的高附加值利用。此外,相比于无包覆,丙烯腈-丙烯酸丁酯-苯乙烯接枝共聚物树脂的包覆可以提高复合材料的力学性能和耐热性。

关键词: 冶金灰渣; 聚氯乙烯; 共挤; 填充; 改性

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)12-0052-06

Preparation and Properties of PVC Composite Coextrusion Profile Filled with Metallurgical Ash

Ji Lin, Xue Ping, Zhang Zhiping, Li Chao, Jia Mingyin

(Institute of Plastic Machinery and Plastic Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : Metallurgical ash was used as an inorganic filler to modify polyvinyl chloride (PVC). A conical twin screw extruder and co extrusion extruder research platform were established to prepare PVC/metallurgical ash composite co-extruded profiles. The characteristics of metallurgical ash and the influence of filling amount on the properties of composite materials were studied. Experimental studies show that the dispersion between metallurgical ash particles before modification is poor, while the dispersion of metallurgical ash particles modified by aluminate coupling agent improves. The aluminate coupling agent has a certain effect on the surface of metallurgical ash particles and successfully adsorbs on the surface of metallurgical ash particles, with a measured activation index of 96.8%; With the increase of metallurgical ash filling amount, the plasticization time of the composite material system continually increases. When the filling quality is 70%, the plasticization time is significantly prolonged; The bending strength, bending modulus, and thermal deformation temperature of composite materials increase, while the impact strength decreases; The vicat softening temperature first reaches its maximum at a filling mass of 65% and then slightly decreases. According to comprehensive analysis, when the filling amount of metallurgical ash is 70%, the composite material has better comprehensive performance, meeting the requirements for strength and heat resistance as an outdoor flooring material, and also achieving high value-added utilization of industrial solid waste. In addition, compared to uncoated, the coating of acrylonitrile butyl acrylate styrene graft copolymer resin can improve the mechanical properties and heat resistance of composite materials.

Keywords : metallurgical ash and slag ; polyvinyl chloride ; coextrusion ; filling ; modify

聚氯乙烯(PVC)是一种常用的热塑性材料^[1-2], 的价格和优异的综合性能,在建筑材料、地板革、人造革、发泡材料、管材、板材等方面被广泛应用。但目前是世界上五大通用塑料之一,由于其具有低廉

通信作者: 薛平,研究员/博导,研究方向为聚合物高端加工装备成型理论及技术、固废高值化利用

收稿日期: 2023-10-11

引用格式: 纪琳,薛平,张志平,等.冶金灰渣填充PVC复合共挤型材的制备和性能[J].工程塑料应用,2023,51(12):52-57.

Ji Lin, Xue Ping, Zhang Zhiping, et al. Preparation and properties of PVC composite coextrusion profile filled with metallurgical ash[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(12): 52-57.

也存在一些缺陷,如热稳定性差、耐热性差等^[3]。

随着冶金工业的快速发展,冶金工业及其相关产业的一些生产流程产生大量固体废弃物^[4-5],且工业固废(钢渣、铸造灰、粉煤灰等)每年新增量越来越多,固废利用率较低,只能简单堆放处理,不仅破坏了自然土地资源,而且还给社会带来了较大的生态环境风险。所以,促进固废综合利用对于提高资源利用效率、提高环境质量、推动经济增长有着重大意义。在工业生产中,为增加PVC产品的相关性能以及降低使用成本,通常在PVC树脂中添加填料^[6-7]。在聚合物材料中添加无机或有机填料是一种有效的方法,可以在不同的应用中获得理想的性能^[8],同时无机矿物的填充应用也越来越广泛,并且在不断发展^[9]。刘珊等^[10]研究了PVC/粉煤灰微珠复合材料的力学性能,结果表明:当粉煤灰微珠的添加量为5份时,复合材料的冲击强度和拉伸强度达到最大值。杨琼丽等^[11]用偶联剂对钢渣粉进行处理,制备了PVC/钢渣粉/玻纤复合材料,结果表明,钢渣粉经过偶联剂处理而制得的复合材料力学性能和热稳定性得到提高。

之前的研究者对于冶金工业固废填充PVC复合材料的研究,一般侧重于填料的低填充量,较少涉及填料的高填充。而固废的低填充,不利于固废的回收利用。因此笔者以冶金灰渣(铸造灰)为无机填料对PVC进行高填充改性,通过搭建的锥形双螺杆挤出机和共挤挤出机研究平台,制备了冶金灰渣填充PVC复合材料型材,探究不同填充量的冶金灰渣对复合材料性能的影响,实现工业固废的高附加值利用,提高工业固废的利用率。

1 实验部分

1.1 主要原材料

冶金灰渣粉:平均粒径13.47 μm ,吸水率2.74%,比表面积2.01 m^2/g ,潍坊北方兰科资源再生利用有限公司;

PVC树脂粉:SG-5,内蒙古鄂尔多斯电力冶金集团股份有限公司;

增韧剂:CPE 135,威海海大塑胶有限公司;

丙烯腈-丙烯酸丁酯-苯乙烯接枝共聚物(ASA)树脂:DL-G986,山东东临新材料股份有限公司;

PVC加工助剂:DL-401,山东东临新材料股份有限公司;

其余热稳定剂、润滑剂及铝酸酯偶联剂等助剂

均为市售产品。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机:SHR-10-20A型,张家港亿塑机械有限公司;

锥形双螺杆挤出机:SJSZ-80型,杭州泰能塑料机械厂;

共挤机:JWS-30型,上海金纬挤出机械制造有限公司;

牵引切割机:SYG240C型,北京福田建材机械有限责任公司;

扫描电子显微镜(SEM):ZEISS Gemini 300型,德国蔡司公司;

转矩流变仪:RM-200A型,哈尔滨哈普电气技术有限公司;

万能试验机:UTM-1422型,承德市金建检测仪器有限公司;

简支梁冲击实验机:XJJ-5型,承德市金建检测仪器有限公司;

热变形、维卡软化点温度测定仪:XRW-300M型,承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

首先,用铝酸酯偶联剂通过干法对冶金灰渣粉(经过粉碎处理)表面进行改性:先将一定量的冶金灰渣粉体放入高速混合机中预热干燥至改性温度并除去相关水分,维持改性温度一段时间,随后将适量铝酸酯偶联剂加入待改性粉体中,进行高速搅拌均匀,最终测其活化指数,即可得到改性冶金灰渣粉体(其中铝酸酯偶联剂质量分数为1.5%,改性温度为90 $^{\circ}\text{C}$,混合改性时间为15 min,此时活化指数达96.8%)。随后将改性好的冶金灰渣(填充质量分数分别为50%,55%,60%,65%,70%)与PVC、各种加工助剂进行充分混合,随后将干混料在40 $^{\circ}\text{C}$ 冷混机中冷却备用。然后将干混料由输送设备输送至锥形双螺杆挤出机(各区段温度分别为162,170,170,180,182,182 $^{\circ}\text{C}$)料斗进行基材的挤出,同时ASA经过烘干,由下料斗送至共挤挤出机(各区段温度分别为162,175,180,192,195,195 $^{\circ}\text{C}$),与基材同时挤出。挤出的复合型材经过冷却定型、牵引及切割后得到PVC/冶金灰渣复合共挤型材(截面尺寸140 mm $\times$ 25 mm),具体形状及共挤包覆截面如图1所示,最后型材成型后,经过锯条、砂纸修边打磨,按照相关测试标准截取制备测试样条进行性能测

试。其挤出成型工艺流程图如图2所示。

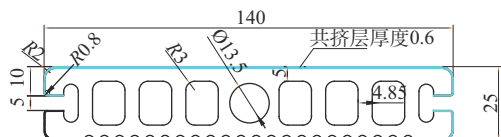


图1 复合共挤型材及共挤包覆截面图

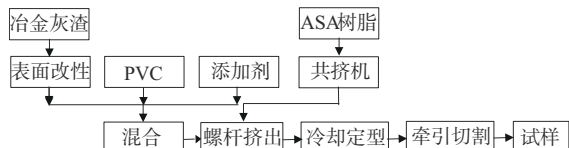


图2 PVC/冶金灰渣复合共挤型材成型工艺流程

1.4 性能测试与表征

流变性能测试:将干混料倒入哈普转矩流变仪料斗中,设置转速为35 r/min,加料过程中保证物料无泄漏,待仪器工作一段时间后,得到物料体系转矩-时间关系图。

弯曲性能按照GB/T 9341-2008测试,试验速度50 mm/min,跨距64 mm。

冲击性能按照GB/T 1043.1-2008测试,摆角150°,冲击能量5 J,冲击速度2.9 m/s。

热变形温度按照GB/T 1634.1-2004测试,弯曲应力选择0.45 MPa。

维卡软化温度按照GB/T 1633-2000测试,采用A₅₀法。

SEM分析:对改性前后冶金灰渣粉体进行喷金处理,采用SEM分析粉体的微观形貌。

活化指数的测定。未进行表面改性的无机填料表面亲水,改性后由于偶联剂的附着使表面疏水,在水中由于水的表面张力会漂浮于水面。用活化指数可以很好地表征改性的效果,对于无机粉体,此值越大,表明改性的效果越好。活化指数的测定方法为称取1 g改性后的冶金灰渣粉体,置于盛有一定容积纯净水的烧杯中,以一定转速搅拌1~2 min,然后静置,等溶液澄清后,取漂浮在水上的冶金灰渣粉体物料,烘干、称重。然后计算活化指数,活化指数=(样品中漂浮的质量/样品总质量)×100%。

2 结果与讨论

2.1 冶金灰渣粉体的特性研究

对冶金灰渣粉进行化学组分分析,其相关结果列于表1和表2。由表1可知,该冶金灰渣粉组分中主要成分为SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO等无机亲水化合物,具有亲水性,与PVC树脂的结合性较差,因此首

先需对其进行表面改性处理,增加其与PVC的界面结合性能。

表1 冶金灰渣主要组分

组分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	其它
质量分数/%	63.331	16.156	6.182	4.162	3.190	3.037	1.405	2.537

表2 冶金灰渣主要元素

元素种类	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	Mg	其它
元素含量/%	47.653	29.603	8.550	4.324	2.975	2.367	1.831	2.697

图3为冶金灰渣粒径分布图,由图3可知,该粉体平均粒径为13.470 μm,粒径小于1.134 μm的颗粒占10%,粒径小于6.222 μm的颗粒占50%,粒径小于35.694 μm的颗粒占90%。粒径分布范围较大,一致性较差,分散性较差。

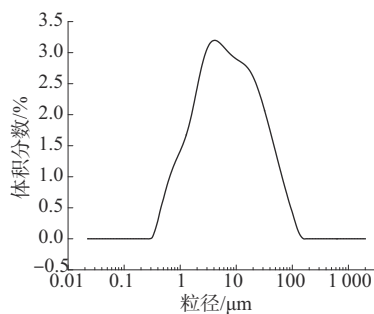
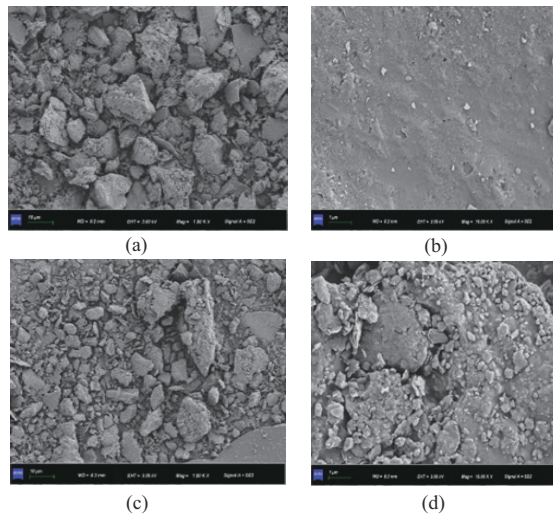


图3 冶金灰渣粉体粒径分布图

图4为改性前后冶金灰渣的SEM图,由图4a和图4b可知,冶金灰渣多为块状片状等不规则形状,粒子间分散性较差,粒子表面比较粗糙,易发生团聚现象,和PVC相容性较差;由图4c和图4d可知,经铝酸酯偶联剂改性后,铝酸酯偶联剂在冶金灰渣粒子表面发生一定的作用,成功地吸附在冶金灰渣



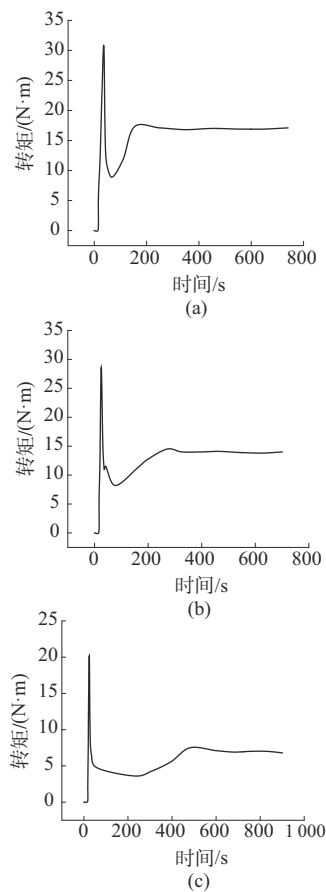
a—改性前,放大1 000倍;b—改性前,放大10 000倍;
c—改性后,放大1 000倍;d—改性后,放大10 000倍

图4 冶金灰渣粉体的SEM图

粒子表面,此时测得活化指数为96.8%,表明改性后使冶金灰渣粉的表面极性降低,使其由亲水性变为亲油性,同时改善了冶金灰渣的分散性。

2.2 冶金灰渣填充量对复合材料流变性能的影响

不同冶金灰渣填充量下复合材料体系的转矩-时间曲线如图5所示,相关参数列于表3。由图5和表3可知,在填充质量分数50%~70%的范围内,物料体系的塑化转矩和平衡转矩随着冶金灰渣填充量的增加而逐渐降低,塑化峰向时间延长的方向移动,并且塑化时间不断增长。当填充质量分数为70%时,塑化时间延长明显,挤出过程不稳定。这是因为随着冶金灰渣粉体的增多,其与PVC树脂之间的连接界面增加,导致塑化时间逐渐增加,此时物料体系主要克服无机填料之间的摩擦力,而不是克服分子链之间的缠绕^[12],所以平衡转矩不断降低。



冶金灰渣填充质量分数:a—50%;b—60%;c—70%

图5 不同冶金灰渣填充量的复合材料体系转矩-时间曲线

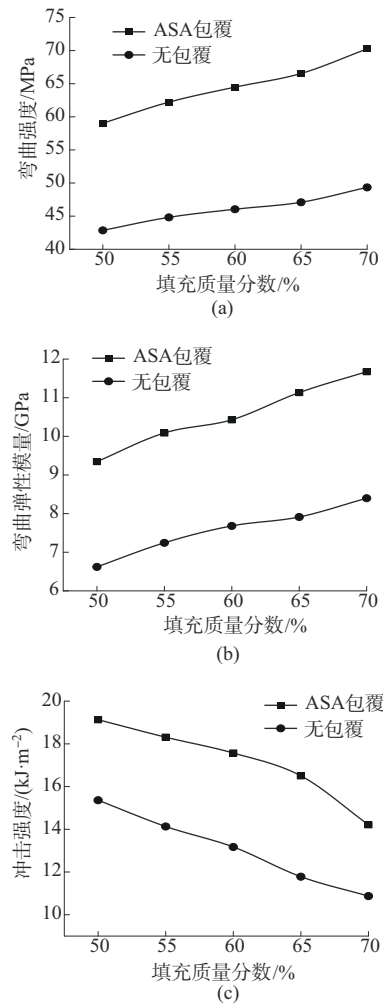
表3 不同冶金灰渣填充量的复合材料体系流变曲线相关参数

填充质量分数/%	塑化时间/s	塑化转矩/(N·m)	平衡转矩/(N·m)
50	154	17.3	17.0
60	271	14.5	14.0
70	482	7.5	7.1

在实际生产中,随着冶金灰渣填料的高填充,聚合物体系中加工流动性会降低,熔体黏度会增大,塑化程度变差,易造成挤出过程不稳定,且容易对螺杆造成磨损。

2.3 冶金灰渣填充量对复合材料力学性能的影响

不同冶金灰渣填充量下复合材料的弯曲性能如图6a和图6b所示。由图6a和图6b可知,试样的弯曲强度和弯曲弹性模量都随着冶金灰渣填充量的增加而增大,且同填充量下ASA包覆试样的弯曲性能高于无包覆试样。当冶金灰渣的填充质量分数从50%增加到70%时,对于ASA包覆的试样其弯曲强度由59.03 MPa增加到70.25 MPa,增加了19.0%;弯曲弹性模量由9.34 GPa增加到11.67 GPa,增加了24.9%。无包覆试样的弯曲强度由42.85 MPa增加到49.34 MPa,增加了15.1%;弯曲弹性模量由6.62 GPa增加到8.40 GPa,增加了26.9%。这是由于冶金灰渣本身是无机刚性粒子,其自身模量



a—弯曲强度;b—弯曲弹性模量;c—冲击强度

图6 不同冶金灰渣填充量的复合材料的力学性能

大,随着无机填料填充质量分数的增加,体系中高分子链段滑移受阻,可以很好地承受外界应力,改善了复合材料体系的刚性,所以弯曲强度和弯曲弹性模量均得到提高。

不同冶金灰渣填充量下复合材料的冲击性能如图6c所示。由图6c可知,随着冶金灰渣填充量的增加,试样的冲击强度不断下降,且同填充量下ASA包覆试样的冲击强度明显高于无包覆试样。当冶金灰渣的填充质量分数从50%增加到70%时,ASA包覆的试样的冲击强度由19.13 kJ/m²下降到14.21 kJ/m²,下降了25.7%;无包覆试样的冲击强度由15.36 kJ/m²下降到10.87 kJ/m²,下降了29.2%。这是因为随着冶金灰渣的增多,无机粒子之间的间距过于接近,使试样界面缺陷增多,同时材料吸附能量和消除应力的能力变差,从而无法阻止裂纹的扩展和延伸^[13-14],使得体系冲击强度下降,韧性变差。

2.4 冶金灰渣填充量对复合材料热变形温度和维卡软化温度的影响

不同冶金灰渣填充量下复合材料的热变形温度如图7所示。由图7可知,试样的热变形温度随着冶金灰渣填充量的增加而逐渐提高。当冶金灰渣的填充质量分数从50%增加到70%时,ASA包覆的试样其热变形温度从76.1℃增加到78.7℃,增加了2.6℃;对于无包覆试样其热变形温度从75.2℃增加到77.5℃,增加了2.3℃。由此可见冶金灰渣在一定程度上能提高复合材料的热稳定性。这是由于当冶金灰渣填充到PVC树脂中,抑制了PVC分子链的运动,增强了试样抵御热变形的能力,且冶金灰渣自身也是一种耐热的无机填料,所以试样的热变形温度有一定程度的提高。

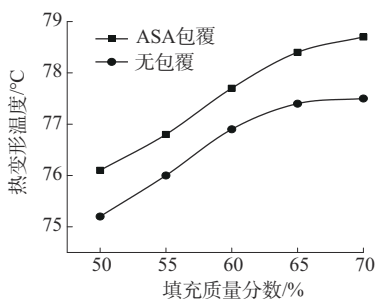


图7 不同冶金灰渣填充量的复合材料的热变形温度

不同冶金灰渣填充量下复合材料的维卡软化温度如图8所示。由图8可知,冶金灰渣在一定填充范围内可以提高试样的维卡软化温度。当冶金灰渣的填充质量分数从50%增加到70%时,试样的

维卡软化温度先增加后降低。在填充质量分数为65%时,ASA包覆的试样达到最大值93.1℃,对于无包覆的试样达到最大值92.3℃,当填充质量分数达到70%时,维卡软化温度略微降低。

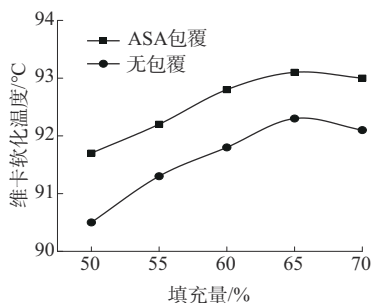


图8 不同冶金灰渣填充量的复合材料的维卡软化温度

2.5 共挤ASA树脂对复合材料型材性能的影响

由上述性能数据分析可知共挤包覆ASA树脂对PVC/冶金灰渣复合材料的力学性能、耐热性能均有增强作用,以冶金灰渣填充质量分数70%为例,相关参数列于表4。

表4 冶金灰填充质量分数70%的ASA包覆试样与无包覆试样性能对比

性能	ASA包覆	无包覆
弯曲强度/MPa	70.25	49.34
弯曲弹性模量/GPa	11.67	8.40
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	14.21	10.87
热变形温度/°C	78.7	77.5
维卡软化温度/°C	93.0	92.3

由于ASA是丙烯腈-丙烯酸丁酯-苯乙烯接枝共聚物,其分子结构与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)基本相同,用不含双键的丙烯酸酯橡胶取代丁二烯橡胶,其力学性能、加工性能、电绝缘性等与ABS差异不大,但其耐候性有了很大提高,约为ABS的10倍^[15-16]。在PVC复合材料表面包覆一层ASA树脂时,复合材料芯层与表层界面结合强度增加,使其弯曲性能显著提高。同时,丙烯酸橡胶对ASA树脂起到了应力集中的作用,由于各橡胶粒子产生的应力集中发生叠加,橡胶粒子周围的应力增加,产生银纹屈服和剪切屈服,使更多的基体参与能量吸收,从而提高材料的冲击强度^[17]。

3 结论

(1)改性前冶金灰渣分散性较差,经铝酸酯偶联剂改性后,铝酸酯偶联剂在冶金灰渣粒子表面发生一定的作用,成功地吸附在冶金灰渣粒子表面,改善了分散性,活化指数达96.8%,改性效果良好。

(2)随着冶金灰渣含量的增加,复合材料体系塑

化时间逐渐增长,平衡转矩逐渐降低,复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量、热变形温度都逐渐增加;维卡软化温度先增加后略微降低,在填充质量分数为65%时达到最大。综合分析得,当冶金灰渣填充质量分数为70%时,复合材料其综合性能较优,满足其作为户外地板材料强度和耐热性能的要求,也实现了工业固废的高附加值利用。

(3)相比于无包覆,ASA树脂包覆可以提高复合材料的力学性能和耐热性。

参考文献

- [1] Selke S E, Wichman I. Wood fiber/polyolefin composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, 35(3):321-326.
- [2] Faruk O, Matuana L M. Reinforcement of rigid PVC/wood-flour composites with multi-walled carbon nanotubes[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2008, 14(2):60-64.
- [3] 高中峰. PVC改性和加工应用工艺研究进展[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(6):150-153.
Gao Zhongfeng. Research progress on modification and processing application of PVC resin[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(6):150-153.
- [4] 习琛,张朝晖,刘世锋. 冶金工业废弃物微晶玻璃的研究概况[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(8):2 642-2 647.
Xi Chen, Zhang Chaohui, Liu Shifeng. Research status of glass-ceramics prepared from metallurgical Industry waste[J]. Silicate Bulletin, 2017, 36(8):2 642-2 647.
- [5] 安卓卿,王艺慈,张帅,等. 冶金工业固废制备微晶玻璃研究进展[J]. 中国陶瓷, 2022, 58(7):9-20.
An Zhuoqing, Wang Yici, Zhang Shuai, et al. Review of research progress on preparing glass-ceramics from metallurgical solid wastes[J]. China Ceramics, 2022, 58(7):9-20.
- [6] 何小芳,罗四海,刘歌,等. 无机粒子增强增韧聚氯乙烯的研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(4):33-35.
He Xiaofang, Luo Sihai, Liu Ge, et al. Research progress of polyvinyl chloride reinforced and toughened by inorganic particles[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(4):33-35.
- [7] Guerhazi N, Haddar N, Elleuch K, et al. Effect of filler addition and weathering conditions on the performance of PVC/CaCO₃ composites[J]. Polymer Composites, 2016, 37(7):2 171-2 183.
- [8] Rueda M M, Auscher M C, Fulchiron R, et al. Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding [J]. Progress in Polymer Science, 2017, 66:22-53.
- [9] 巴丽,沈春晖,高山俊. 聚氯乙烯共混增韧改性研究进展[J]. 中国塑料, 2017, 31(11):20-26.
Ba Li, Shen Chunhui, Gao Shanjun. Research progress in blending toughening modification of PVC[J]. China Plastics, 2017, 31(11): 20-26.
- [10] 刘珊,周玉生,刘建辉,等. 粉煤灰微珠改性PVC复合材料研究[J]. 塑料科技, 2012, 40(11):45-48.
Liu Shan, Zhou Yusheng, Liu Jianhui, et al. Study on flyash microspheres modified PVC composites[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(11):45-48.
- [11] 杨琼丽,姚跃飞,高磊,等. 偶联剂在SIAG/GF/PVC复合材料中的应用[J]. 浙江理工大学学报, 2009, 26(1):12-17.
Yang Qiongli, Yao Yuefei, Gao Lei, et al. Application of the coupling agent on SIAG/GF/PVC composites[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2009, 26(1):12-17.
- [12] 高小磊,薛平,贾明印,等. 聚氯乙烯/粉煤灰复合材料加工特性及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(12):60-64.
Gao Xiaolei, Xue Ping, Jia Mingyin, et al. Study on the processing characteristics and properties of PVC/fly ash composites[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(12):60-64.
- [13] 刘万超,段光福,闫琨,等. 赤泥微粉填料制备高分子复合材料技术研究[J]. 轻金属, 2018(10):5-10.
Liu Wanchao, Duan Guangfu, Yan Kun, et al. Research on preparation of polymer composites with red mud powder filler[J]. Light Metal, 2018(10):5-10.
- [14] 余志伟. 改性填料提高复合材料抗冲击性能研究[J]. 西安工程学院学报, 2001(3):75-78.
Yu Zhiwei. Study of modification filling at improving the counteract lash function of composite materials[J]. Journal of Xi'an University of Engineering, 2001(3):75-78.
- [15] 邱卫美,田冶. ASA树脂及其合金的性能与应用[J]. 塑料工业, 2008(7):53-55.
Qiu Weimei, Tian Ye. Characterization and application of ASA resin and its alloy[J]. China Plastics Industry, 2008(7):53-55.
- [16] 冯伟刚. ASA材料在PVC彩色门窗中的应用[J]. 聚氯乙烯, 2013, 41(11):17-21.
Feng Weigang. Application of ASA materials in color PVC doors and windows[J]. Polyvinyl Chloride, 2013, 41(11):17-21.
- [17] 徐冬梅,王振法,戴士进,等. PVC/ASA共混改性的研究[J]. 中国资源综合利用, 2012, 30(12):22-24.
Xu Dongmei, Wang Zhenfa, Dai Shijin, et al. Study on blending modification of PVC/ASA[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2012, 30(12):22-24.