

题目 沉淀法制备多种形貌碳酸钙的研究

院系 化学与环境工程学院

专业 化学工程与工艺

姓名

学号

指导老师

日期

毕业论文学术诚信声明

本人郑重声明：所呈交的毕业论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要奉献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：

沉淀法制备多种形貌碳酸钙的研究

摘要： 碳酸钙是一种重要的无机粉体产品,由于原料石灰石价廉易得,具有生产工艺简单、能耗低、性能比拟稳定等特点,常作为添加剂和补强剂。采用沉淀法合成的碳酸钙,因其粒径小,活性好,是一种新型无机材料,具有许多特殊功能,主要适用于塑料、橡胶、造纸、涂料、油墨、食品、医药等行业,如添加在橡胶中,其硫化胶伸第率、撕裂性能、压缩变形、耐屈挠性能比添加一般碳酸钙高。

采用沉淀法在不同钙源、添加剂、添加剂量、温度、碳酸钠滴加速度、水-乙醇的体积比的条件下得到了多种晶形的碳酸钙,在显微镜的观察其形貌,并分析了碳酸钙晶形与与反响条件之间的关系。

关键词:沉淀法; 晶形; 钙源; 添加剂

Study on Preparation of a Variety of Morphology of Calcium Carbonate by Precipitation Method

Abstract: The calcium carbonate is a kind of important inorganic powder products. Due to cheap price of limestone, simple production process, low energy consumption, stable performance, etc, the calcium carbonate often was used as a reinforcing agent and additives. The calcium carbonate prepared by precipitation method with the small particle size, good

activity is a new kind of inorganic material, which has many special functions, and mainly is used in plastics, rubber, paper making, paint, ink, food, medicine and other industries. The vulcanizates and the first rate, tearing performance, compression deformation, flexible performance of the rubber added this calcium carbonate is higher than that of the rubber added general calcium carbonate.

A variety of morphology of calcium carbonate were prepared by precipitation in the different calcium source, additives, weight of additives, temperature, dropping speed of sodium carbonate, the volumeratio of water and ethanol. Its morphology was observed in the optical microscope, and the relationship between morphology of calcium carbonate and reaction conditions was analyzed.

Key Words: Precipitation, Crystal shape, Calcium source, Additive

第一章 概述

1.1 碳酸钙的根本性质

碳酸钙晶体属离子晶体，熔点和沸点较高。自然界中常见的碳酸钙结晶形态可分方解石型、文石型和球霏石型三种同分异构体，分别三方晶体和斜方晶体，其物理化学性质接近，差异较小。上述同分异构可相互转化，文石型加热可转变为方解石型，方解石型研磨可转变成文石型[1]。

1.2 碳酸钙的分类^[2]

1.2.1 按碳酸钙制备方法分类

(1) 化学方法在工业上制备碳酸钙的化学方法有碳化法、苏尔维法、联钙法、苛碱法和氯化钙-苏打法五种，其中应用最多的是碳化法，其次是氯化钙-苏打法，其他三种方法应用很少，在此主要介绍碳化法。碳化法制得的碳酸钙称为轻质碳酸钙或沉淀碳酸钙(简称 PCC)，碳化法的化学反响过程如下。

石灰烧制： $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow - Q_1$

消化反响，也称化灰反响： $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + Q_2$ 碳化反响： $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + Q_2$

过碳化反响，亦称饱和碳化反响： $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2$

采用碳化法生产的轻钙粉体的主要特点是：粒度小，一般平均粒径在数微米以下；粒度分布窄，可视为单分散粉体；粒子晶型多样化，适用于不同行业需要不同的晶型。普通轻钙粒径为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ ，比外表积为 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右，一般认为只有填充功能；微细碳酸钙的粒径为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ ，比外表积为 $10 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右，具有半补强效能；超细活性碳酸钙粒径为 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ ，比外表积为 $20 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右，具有较高的补强效能。

(2) 物理方法

习惯上也称研磨法，即由天然矿物直接经机械粉碎所得产品，因其比重大于轻钙，故名重质碳酸钙(简称重钙，GCC)

。其加工过程又分为干法和湿法两种研磨工艺，产品分普通型[如双飞粉(200目)、三飞粉(325目、45~125 μm)、细粉(325~1250目、10~45 μm)]、超细型(>1250目、2~10 μm)、超细活性型(经外表活化处理)三种。重钙的粉体特点如下。

(a)粒子形状不规那么；

(b)粒度分布比拟宽，是多分散体；

(c)粒度比轻钙要粗，同样是超细钙，超细重钙的粒度比超细轻钙的粒度级别要相差一级，即超细重钙的粒度只相当于微细轻钙的粒度。此外，重钙还具有价格低廉、容易制取、工厂投资仅为轻钙的1/4~1/3等特点。目前，国际上GCC的产量和市场占有率都大于PCC，但目前世界上即使最先进的研磨工艺也只能使GCC到达1 μm 左右，因而GCC无补强效能，如果用于橡胶、塑料、高档涂料等领域时只能起到填充增容作用。如长沙万华粉体设备研发生产的LXJM-3600大型超细搅拌磨机，生产的重质超细碳酸钙经BT-9300S型激光粒度分析仪检测说明，其产品中粒径可达0.63 μm ，体积平均粒径达0.70 μm ，面积平均粒径仅为0.47 μm 。比外表积达4.6 m^2/g 。由于超细轻钙的晶型可控、半补强和补强作用等优异纳米材料特性，是目前重钙所无法具备的，因此，尽管其价格远高于重钙，生产技术也复杂得多，但在用作许多中高档产品的功能性填料方面是重钙所无法取代的，也是超细轻钙的研发技术方兴未艾的根源所在。

1.2.2 按照是否进行外表处理分类

普通沉淀碳酸钙和活性碳酸钙(简称活性钙，Activate Calcium Carbonate简称ACC；或者Surface Coated Calcium Carbonate，简称SCCC)，用亲水性和疏水性来判断是否活化。活性碳酸钙又称改性碳酸钙、外表处理碳酸钙、胶质碳酸钙或白艳华，由于活性碳酸钙都具有一定程度的补强作用，因此，习惯上把活性碳酸钙称之为改性碳酸钙。活性钙具有粒径小、吸油值低、分散性好、能补强等特点。

1.2.3 按其专门的用途分类

(1)橡胶专用钙(Calcium Carbonate, Rubber)

(2)塑料专用钙(Calcium Carbonate, Plastic)

可细分为PVC专用PCC、GCC，PE专用PCC、GCC和PP专用PCC、GCC等。

(3)涂料专用钙(Dope Calcium Carbonate)

可进一步细分为油漆专用钙、涂料专用钙。

(4)油墨专用钙，也称透明钙(Calcium Carbonate, Printing)

(5)造纸专用钙(Calcium Carbonate, Paper) 造纸专用PCC、GCC。

(6)食品专用钙(Edible Calcium Carbonate)

如葡萄糖酸钙、乳酸钙、柠檬酸钙。

(7)药典专用钙(Medicinal Calcium Carbonate)

如发酵专用碳酸钙用于生产抗生素。

(8)生物专用钙(Biologic Calcium Carbonate)

如胶囊专用钙、生物钙片等。

2.3 按粒径进行分类

国内碳酸钙行业是以平均粒径为根底把轻质碳酸钙产品划分为以下五个粒度等级：

微粒碳酸钙，粒径 $>5000\text{nm}$ ；

微粉碳酸钙，粒径范围 $1000\sim 5000\text{nm}$ ；

微细碳酸钙，粒径范围 $100\sim 1000\text{nm}$ ；

超细碳酸钙，粒径范围 $20\sim 100\text{nm}$ ；

超微细碳酸钙，粒径 $<20\text{nm}$ 。

超细碳酸钙和超微细碳酸钙(合称纳米碳酸钙)的粒径 $1\sim 100\text{nm}$ 范围内。

1.3 碳酸钙的制备方法

碳酸钙的制备方法按制备过程中是否发生化学反响分为化学方法和物理方法^[3]，其中化学方法又包括碳化法、沉淀法、乳液法、仿生法等。

1.3.1 物理法^[4]

物理法是指采用碳酸钙含量高的方解石、大理石、白垩、贝壳、石灰石等为原料经机械粉碎及超细研磨等制取的产品，也称为重质碳酸钙。主要方法有机械加工、机械粉碎、干法超细粉碎和湿法超细粉碎。该法所得颗粒形状不规那么，粒径分布较宽，一般在 $0.5\text{-}10\mu\text{m}$ 之间。

1.3.2 化学法

1.3.2.1 碳化法

碳化法是将精选的石灰石煅烧，得到 CaO 和窑气，使 CaO 消化，并将生成的悬浮 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在高剪切力作用下粉碎，多级悬液别离除去颗粒及杂质，得到一定浓度的精制 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液，然后通入 CO_2 气体，参加适当的晶型控制剂，碳化至终点，得到要求晶型的 CaCO_3 浆液；再进行脱水、枯燥、外表处理，得到纳米 CaCO_3 产品。碳化反响过程按二氧化碳气体与氢氧化钙悬浮液接触方式不同，又分为间歇鼓泡碳化法、多级喷雾碳化法和超重力碳化法。

间歇鼓泡碳化法目前在湿法碳酸钙的生产中经常采用,是在生产轻质碳酸钙的根底上,改变碳化工艺控制晶形和粒径,经沉淀、别离、枯燥、粉碎、包装制得不同晶形、大小均匀的纳米级碳酸钙。此方法生产效率低,碳化时间长,粒径粗且不均匀,易产生包裹现象,导致产品返碱,影响产品质量。^[1]在实验室,陈先勇^[5]等采用间歇鼓泡碳化法,在反响温度为 35℃、灰乳密度为 1.05(d)、CO₂ 浓度为 30%(V%)和柠檬酸浓度为 10%(w%)的条件下制得了粒度为 1.0—3.5 μm、分散性好的花生壳状碳酸钙粉体。

多级喷雾碳化法制备纳米碳酸钙的根本步骤为:将精制的石灰乳悬浮液配制成工艺要求的浓度,再加入适量的添加剂,充分混匀后泵入喷雾碳化塔顶部的雾化器中,在高速旋转产生的巨大离心力作用下,乳液被雾化为微细粒径的雾滴;将枯燥的含有适量 CO₂ 的混合气体从塔底部通入,经气体分布器均匀分散在塔中,雾滴在塔内同气体进行瞬时逆向接触发生化学反响生产 CaCO₃。徐旺生^[6]等研究了多级喷雾碳化法制备纳米碳酸钙的工艺,并讨论了雾化、碳化条件及添加剂量等对纳米碳酸钙粒径的影响,经外表改性处理,可得平均粒径在 30-40nm 活性纳米碳酸钙粉体材料。由多级喷雾碳化法制备的 CaCO₃ 产品的粒度细小且均匀,微粒晶型可以调节控制,晶形稳定、产量高,但同时也存在设备投资较大、能耗大及喷嘴易堵塞等缺点。

超重力碳化法是利用 Ca(OH)₂ 悬浊液和 CO₂ 气体在超重力反响旋转填充床反响器中进行碳化反响来制备立方型纳米 CaCO₃。超重力技术(HIGEE 技术)率先由 Ramshaw^[7] 和 Fowler^[8] 用作旋转填充床应用于物质的别离。将超重力技术和碳化法结合可以制备出平均粒度为 15~40nm,分布较窄的 CaCO₃,而且大大缩短了碳化反响时间。高明^[9]以 CaO 和 CO₂ 为主要原料,使用超重力 RPB 反响器研究了 Ca(OH)₂ 悬浊液浓度、转速和气液比对产品粒径的影响,在最优工艺条件下制备出了平均粒径 27nm、粒度分布均匀的立方型纳米碳酸钙粉末产品。

1.3.2.2 沉淀法

沉淀法通常是在溶液状态下将不同化学成分的物质混合,在混合液中加入适当的沉淀剂制备前驱体沉淀物,再将沉淀物进行枯燥或煅烧,从而制得相应的粉体颗粒。在利用沉淀法制备碳酸钙时,通常是利用复分解反响原理将水溶性钙盐在适宜的条件下(如添加剂)反响而制得纳米 CaCO₃ 的方法。例如陈先勇^[10]等,以醋酸钙和碳酸钠溶液为原料,柠檬酸三钠为添加剂,采用沉淀法制备了西兰花状碳酸钙粉体。沉淀法可制取纯度高、白度好的优良产品,但是吸附在 CaCO₃ 上的大量 Cl⁻ 很难除尽,需要大量的时间和洗涤用水,制取不同晶型的产品本钱较高,故目前国内很少采用^[11]。

1.3.2.3 乳液法

乳液法包括微乳液法和乳状液膜法两种。微乳液法是将可溶性钙盐分别溶于组成完全相同的两份微乳液中,然后在一定条件下混合反响,在较小区域内控制晶粒的成核与生长,再将晶粒与溶剂别离,即得到纳米碳酸钙颗粒,大小可控制在几纳米至几十纳米之间。这种方法可大大提高溶液中碳酸钙的含量,别离枯燥方便,且制成的粒子颗粒均匀。乳状液膜法制备纳米 CaCO_3 工艺原理是以煤油为膜溶剂, Span 一 80 为外表活性剂及流动载体配成油相和水相两个互不相溶的液体混合物,在电动搅拌器高速搅拌下, Na_2CO_3 水溶液以微液滴的形式分散于油相中,从而形成乳液,然后与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液在搅拌下混合 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的 C 矿在流动载体的传输作用下进入微液滴内部,在微液滴内部反响生成 CaCO_3 超细颗粒^[1]。例如吉欣^[1]等人,利用乳状液膜法在实验室条件下制得超细碳酸钙。

1.3.2.4 仿生法

仿生合成是以有机添加剂为模板,在模板的作用下形成有机/无机复合材料,从而得到具有特定结构、外表改性的无机材料。即在无机反响的过程中参加有机添加剂,利用有机添加剂特定的结构使得合成的无机材料形貌得到改变。^[13]官叶斌^[14]等,在阴离子柠檬酸根存在的情况下,仿生合成了非晶碳酸钙(Amorphous calcium carbonate, ACC)。

1.4 碳酸钙的应用

碳酸钙是一种重要的无机填料,而纳米碳酸钙因其具有本钱低廉、性能优良等特点,广泛应用于橡胶、塑料、造纸、涂料、油墨、日化与医药等工业。

1.4.1 在橡胶工业中的应用

碳酸钙在橡胶工业中使用得最早,是一种用量最大的填充剂之一,广泛应用于轮胎、胶管、胶带、胶鞋、电线电缆、胶辊和密封件等橡胶制品中。

重质碳酸钙的碳酸钙质量分数一般为,粒子呈片状或不规那么状,粒径约为 $10\mu\text{m}$ 。国产重质碳酸钙的相对密度为,白度为 74%-78%。重质碳酸钙主要用作橡胶的填充剂,也可用作着色剂,枯燥剂,隔离剂和脱模剂。重质碳酸钙价格低廉,与橡胶的混炼加工性能及胶料的挺性好,多用于鞋跟、鞋底、胶布、地板和胶管等模压、挤出和发泡橡胶制品、一般用量为 50-80 份,最高用量可达 230 份。

轻质碳酸钙也称沉淀法碳酸钙,其碳酸钙质量分数一般为,粒子呈纺锤状或柱状,粒径为 $0.5-6\mu\text{m}$,呈碱性。国产轻质碳酸钙的相对密度为 2.4-2.7,白度为 80%-90%。轻质碳酸钙主要用作橡胶的白色补强填充剂,在胶料中易分散,具有半补强性,能提高硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能,多用于输送带、胶管、胶布、胶鞋和医用橡胶制品等"一般用量为 20-40,最高用量可达 140 份。

纳米碳酸钙主要是指粒径为 1-100nm 超细活性碳酸钙,相对密度为纳米碳酸钙活性高,

补强性能大大优于轻质碳酸钙，与沉淀法白炭黑相当，但其胶料混炼时生热大。纳米碳酸钙多用于力车轮胎内胎和外胎、汽车轮胎内胎和外胎特殊部位、胶带、胶管、胶鞋、胶布等^[15,16]。

1.4.2 在塑料行业中的应用

无论是重钙还是轻钙，都是塑料工业中使用数量大、应用面广的粉体填料。碳酸钙广泛填充在聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(Ps)、聚丙烯(PP)、丙烯腈一丁二烯一苯乙烯共聚物(ABS)等塑料中。碳酸钙可提高塑料制品尺寸的稳定性、硬度和刚性，可改善塑料的流变性能，和热性能。经外表处理或者采用界面改性技术的碳酸钙能好的个改善塑料的力学性能^[16,17]。

1.4.2 在造纸工业中的应用

纸张中参加填料的主要目的是提高纸张的白度、不透明度和印刷适性，同时纸厂总是尽量的增加填料的用量来减少本钱。轻质碳酸钙和纳米碳酸钙填充造纸具有如下优点：①纳米碳酸钙粒度细且均匀，对纸机的磨损小，并能使生产的纸制品更加均匀、平整；②纳米碳酸钙的吸油值高，能提高彩色纸的颜料牢固性；③纳米碳酸钙具有高的蔽光性、高亮度，能提高纸制品的白度和蔽光性；④纳米碳酸钙能够使造纸厂使用较多的填料而少用纸浆，大幅度地降低生产本钱^[18,19]。

1.4.3 在涂料工业中的应用

1.4.3.1 在乳胶漆中的应用

重钙作为体质颜料，具有填充作用，使之细腻、均匀、白度高,具有一定的干遮盖力，一般使用超细产品，当其粒径与钛白粉粒径接近时，可提高钛白粉的遮盖效果。但缺点是密度大、易沉淀，使用量不宜过大。

轻钙作为体质颜料，具有填充作用，细腻，增加白度，具有一定干遮盖力，密度小，比外表积大，具一定的悬浮性，起到防沉作用。

1.4.3.2 在粉末涂料中的应用

可用作高光涂料产品的填料。半光涂料产品，一般可直接参加碳酸钙配制，无须加消光剂，节约本钱。本身为白色的无机颜料，可与钛白粉配合使用，降低本钱。相对其它填料，碳酸钙最适合于一些要求重金属含量低的环保产品，如儿童玩具、婴儿车等。可提高涂料上粉率和喷涂面积，尤其用在混合粉中较明显。起骨架作用，可增加漆膜厚度，提高涂层耐磨性和耐久性。

1.4.3.3 在木器涂料中的应用

作有色底漆的填充料，降低本钱。增加漆膜强度，耐磨。轻钙有少许增稠作用，易触变，防沉淀性好。重钙在漆膜中降低打磨性，在罐中易沉淀，要注意加强防沉性。提高漆膜的光泽度、干性、增白。不宜与耐碱性的颜填料一起使用。^[20]

1.4.4 在油墨工业中的应用

碳酸钙在油墨工业中有广泛的应用，表达出优异的分散性、透明性、极好的光泽性、优异的油墨吸收性和高枯燥性。作为树脂性油墨的填料，与传统的油墨填料相比，具有稳定性好、光泽度高、适应性强、不影响印刷油墨的枯燥性能等优点，可代替较贵的胶质钙。用于高档油墨，可以提高油墨的附着力，减少油墨对机械的磨损，适于高速印刷。用于油墨中的纳米碳酸钙一般要经过活化处理，晶型为球型或立方型最好。

1.4.5 在日化和医药化工行业中的应用

纳米碳酸钙可作为高档化妆品、香皂、洗面奶、儿童牙膏等日化产品的填料；在制药化工中是培养基中的重要成分和钙源添加剂，作为微生物发酵缓冲剂而应用于抗生素的生产，在止痛药和胃药中也有一定的药理作用。

1.5 研究目的及意义和内容

1.5.1 研究目的及意义

CaCO_3 晶体是一种价格低廉、无味、无毒、无刺激性的无机增强材料，随着力学性能的改善，它的应用领域将进一步扩大；而且它在自然界中很容易得到，研究各种工艺条件对其晶体的形成对它的应用也是很有必要的。

通过实验初步找出工艺条件对其晶体生成影响的规律，为进一步研究如何提高其应用附加值和拓宽应用领域打下根底。

关于碳酸钙制备的研究和报道有很多，但大都偏向于得到某种特定形状的碳酸钙，如主要有立方形、针形、球形、纤维状、树枝状、片形、花生壳形、孪生球形、西兰花形等^[5,10,21-23]。本研究利用沉淀法系统的研究了在不同条件下得到不同的晶形，并试图从中找出要制得各晶形在条件如温度，添加剂等方面的规律，希望能对后人的研究工作提供一些指导意义。

1.5.2 研究内容

采用沉淀法生成碳酸钙晶体，主要研究反响温度、不同的添加剂及添加剂量、溶剂配比、反响时间、钙源等合成条件对晶体形貌的影响，采用光学显微镜对晶体的形貌进行表征。

第 2 章实验局部

2.1 CaCO_3 晶体的制备原理

本实验采用沉淀反响法制备 CaCO_3 晶体，沉淀反响法是指将水溶性钙盐(如氯化钙和醋酸钙)与水溶性碳酸盐(如碳酸胺和碳酸钠)在适宜条件下反响制得碳酸钙的方法，这种方法

可通过控制反应物浓度及生成碳酸钙的过饱和度,并参加适当的添加剂,得到球形粒径极小,比表面积很大,溶解性很好的无定形碳酸钙。PanY 等将聚丙烯酸(PAA)

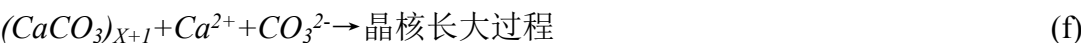
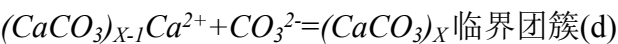
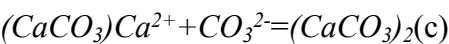
和十二烷基硫酸钠(SDS)溶液参加至 CaCl_2 和 Na_2CO_3 的水溶液中,固定 PAA 浓度,改变 SDS 浓度,制得中空球形碳酸钙,并对获得产物进行 SEM 分析。

从溶液中结晶,是自然界中大量存在的一种结晶方式。一般来讲,结晶物质从水溶液中析出是在过饱和状态下发生的,只有当浓度到达一定过饱和度时才有可能析出晶体,饱和曲线与过饱和曲线把浓度—温度图分成了三个区:

- 1)稳定区,不会产生结晶。
- 2)不稳定区,结晶自动进行。
- 3)介稳区,介于稳定区和不稳定区之间,结晶不能自动进行,但如果参加其它杂质,那么能诱导产生结晶。^[24]

溶液的过饱和度曲线不像饱和曲线那样容易测定,它要受许多因素的干扰,诸如溶液的搅拌强度、外加添加剂的影响等。在以后我们所要讨论的碳酸钙结晶体系,碳酸钙结晶主要发生在不稳定区域。为此我们人为的控制一些反响条件,来观察碳酸钙的结晶情况。

在水溶液中的离子或分子总是处在不停的运动中,一个离子或分子总是处于其它离子或分子的作用力范围内。所以不管溶液中的浓度如何,溶液中始终存在着这种离子或分子的团簇,这些团簇与生成它们的离子或分子处于动态平衡,一旦溶液浓度足够大,进入过饱和,这些团簇变得足够大生成晶核,接着就是不可逆的晶核长大过程。我们可以把这一过程用下式表示:



由上述(a)到(f)式,我们可以看出,在到达临界团簇前的晶核是不稳定的,要重新溶解而消失;到达临界团簇时,晶核可能重新溶解而消失,也可能进一步长大。为此,我们把碳酸钙结晶分成两步:一是晶核的形成(这里我们所指的是到达临界团簇且能继续生长的晶核)过程;二是晶核的长大过程。在以后我们所做的工作中,主要也是围绕这两个过程来进行的。

2.2 实验仪器及药品

表 2.1 实验仪器

仪器名称	仪器型号	仪器产地
------	------	------

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/336150210214010133>