

文章编号:1674-9669(2021)03-0070-07 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2021.03.009

引文格式:邬建辉,陈小松,谌思磊,等.铜锰渣酸浸及选择性硫化沉淀法回收铜工艺[J].有色金属科学与工程, 2021,12(3):70-76.

铜锰渣酸浸及选择性硫化沉淀法 回收铜工艺

邬建辉, 陈小松, 谌思磊, 王翊民, 严润

(中南大学冶金与环境学院,长沙 410083)

摘要:系统开展了铜锰渣的 H_2SO_4 浸出及酸浸液 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 选择性沉铜研究,通过单因素实验,分别探究了 2 个工艺过程的影响因素。实验结果表明:铜锰渣酸浸的较优条件为: H_2SO_4 用量 200 g/L,液固体积质量比(mL/g)7:1,反应温度 80 ℃,反应时间 2 h,该条件下铜、钴、锌、锰的浸出率分别为 99.81%, 99.54%, 99.07%, 24.10%,浸出渣主要物相为 MnO_2 。酸浸液选择性硫化沉铜的较优条件为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量倍数 2.0,反应时间 90 min,反应温度 70 ℃,该条件下铜、钴、锌、锰的沉淀率分别为 99.99%, 0.26%, 0.34%, 0.29%,沉铜渣主要物相为 CuS 。经过上述工艺过程,铜的回收率达到 99.80%,浸出渣和沉铜渣可直接用于工业生产,沉铜后液可继续分离锌、钴等金属元素。

关键词:铜锰渣;浸出;硫化沉淀法;选择性沉淀;硫酸;硫代硫酸钠;铜

中图分类号:TF803.2 文献标志码:A

Recovery of copper from copper manganese residue by acid leaching and selective sulfide precipitation

WU Jianhui¹, CHEN Xiaosong¹, CHEN Silei¹, WANG Yimin¹, YAN Run¹

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In this paper, a systematic study of H_2SO_4 leaching of copper manganese slag and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ selective copper precipitation in acid leaching solution was conducted. The influencing factors of these two processes were explored by single factor experiment. The results showed that the optimal conditions for sulfuric acid leaching of copper manganese slag were H_2SO_4 dosage of 200 g/L, liquid to solid of (mL/g) 7:1, reaction temperature of 80 ℃ and reaction time of 2 h. Under these conditions, the leaching rates of copper, cobalt, zinc and manganese were 99.81%, 99.54%, 99.07% and 24.10% respectively, and the main phase of leaching residue was MnO_2 . The optimal conditions for selective copper precipitation in acid leaching solution were $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dosage multiple of 2.0 and reaction time of 90 min, reaction temperature of 70 ℃. The results indicated that the precipitation rates of copper, cobalt, zinc and manganese were 99.99%, 0.26%, 0.34% and 0.29% respectively, and the main phase of copper slag was CuS . After the above process, the recovery efficiency of copper could reach 99.80%. The leaching residue and copper precipitation residue could be directly used in industrial production, and the liquid after copper precipitation could continue to separate zinc, cobalt and other metal elements.

Keywords: copper manganese slag; leaching; sulfide precipitation; selective precipitation; sulphuric acid; sodium thiosulfate; copper

国内某企业以金属钴和钴基电池材料为主要发展方向,目前已形成每年 4 000 t 电积钴、1.2 万 t Co_3O_4 和 5.2 万 t 三元前驱体的生产能力,钴金属量年综合产能超过 1.2 万 t。由于国内钴资源稀缺^[1-2],该企业主要通过进口非洲水钴矿、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoCO_3 等弥补缺口。其中 Co_3O_4 等钴产品的湿法生产中会生成含大量锰、铜、锌及钴金属资源的铜锰渣,若将其返回火法系统回收铜、钴等,钴的损失率高且锰、铜等进入炉渣造成浪费^[3-5]。

当前,国内矿产资源匮乏,有色金属冶金领域面临严重的环境、能源、资源、经济等问题^[6-8],及其必要找到合适的湿法流程回收这些铜锰渣中的金属资源,而首先实现铜离子高效分离是流程的关键。在湿法工艺上回收铜方面,相对于置换法^[9-10]、离子交换法^[11-12]、溶剂萃取法^[13-15]等,化学沉淀法^[16-18]具有低成本、处理量大、工艺简单等优点,其中又以硫化沉淀法为主。常用的硫化剂有 H_2S 、 Na_2S 、 NaHS 等^[19-23],使用 H_2S 做硫化剂,沉铜效率高但对设备要求严格,也容易造成环境污染与身体伤害; Na_2S 是最常见的硫化剂,但酸性体系中容易生成 H_2S 气体,且不易控制 S^{2-} 离子浓度。针对以上问题,本文提出先用 H_2SO_4 浸出铜锰渣中金属元素,再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 选择性沉淀分离浸出液中的铜,分别探究了 2 个工艺不同条件下的实验效果。

1 实 验

1.1 实验原料

实验采用国内某企业提供的铜锰渣,含水率为 23.6%,表面呈灰褐色。首先将铜锰渣干燥-破碎-球磨-筛分预处理,形成直径约为 0.074 mm (80%~90%) 的均匀颗粒备用。表 1 所列为铜锰渣元素成分分析结果,由表 1 可知铜锰渣中主要的金属元素为锰、铜、锌、钴,且锰的含量最多,铜次之;铜锰渣 XRD 分析结果如图 1 所示,由图 1 可知铜锰渣中存在的物相主要为 Mn_3O_4 、 CuMn_2O_4 及 ZnMn_2O_4 。

表 1 铜锰渣元素成分分析结果

Table 1 Analysis results of element composition of copper manganese slag

单位:质量分数, %

元素	Mn	Cu	Zn	Co	Fe	Ca	Al
含量	30.37	10.38	7.92	1.42	0.05	0.86	0.71

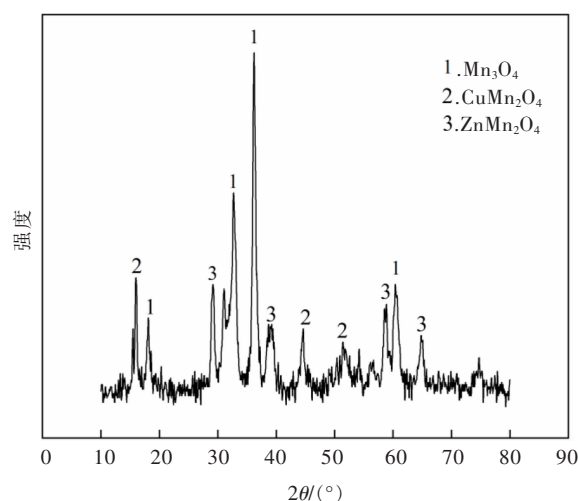


图 1 铜锰渣 XRD 分析结果

Fig. 1 XRD analysis result of copper manganese slag

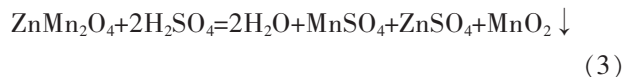
1.2 实验方法

铜锰渣酸浸过程:将一定浓度 H_2SO_4 溶液与适量的铜锰渣混合于单孔烧瓶内充分反应,反应过程使用恒温水浴锅加热,搅拌器搅拌。

酸浸液硫化沉铜过程:先量取 100 mL 酸浸液置于 250 mL 三孔烧瓶内,固定烧瓶在水浴锅上,再称量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (理论摩尔数等于 100 mL 酸浸液中铜离子的摩尔数)充分溶解至 20 mL 左右,待水浴锅升至预定温度,启动搅拌器,缓慢滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液,同时开始计时。反应结束,滤液抽滤量取体积,沉铜渣干燥并称取质量。实验过程使用电感耦合等离子发射光谱仪(ICAP7400 Radial)分析液相及渣相金属离子含量,用 X 射线衍射仪(TTR III)分析铜锰渣及生成渣的物相。

1.3 实验原理

铜锰渣酸浸可能发生的主要反应如下:



室温下 3 个反应的 Gibbs 自由能分别为: -46.167, -42.971, -38.239 kJ/mol, 说明上述反应在热力学上都能自发进行。从反应方程式可知,铜锰渣酸浸过程可生成 MnO_2 , 从而降低锰的浸出率。

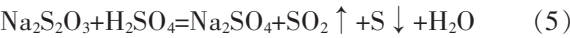
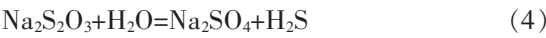
选择性硫化沉淀是基于不同金属离子与 S^{2-} 离子亲和力的差异,溶度积小的金属离子优先沉淀。铜锰渣酸浸液中主要有 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 离子, 25 °C 下 4 种金属硫化物溶度积如表 2 所列。由表 2 可知, CuS 的溶度积远远小于 ZnS 、 CoS 、 MnS , 可优先形成沉淀。

表 2 4 种金属硫化物 MeS 溶度积^[24]

Table 2 MeS solubility product of four metal^[24]

金属硫化物	MnS	CuS	ZnS	CoS
溶度积(K_{sp})	2.8×10^{-13}	8.9×10^{-36}	8.9×10^{-25}	1.8×10^{-22}

沉铜过程可能发生的主要反应如下：



从反应方程式可知,Na₂S₂O₃ 与 H₂O 反应可有效提供 S²⁻离子,并与溶液中的 Co²⁺,Zn²⁺,Mn²⁺离子反应生成共沉淀,但只要溶液中还含有 Cu²⁺离子,就会与生成的 CoS,ZnS,MnS 发生置换,具体反应如下：



2 实验结果与讨论

2.1 铜锰渣酸浸实验

2.1.1 H₂SO₄ 用量对浸出率的影响

控制反应温度为 80 ℃,液固体积质量比为 5:1,反应时间为 3 h,搅拌器转速为 300 r/min,常压下不同 H₂SO₄ 用量对各金属的浸出效果如图 2 所示。

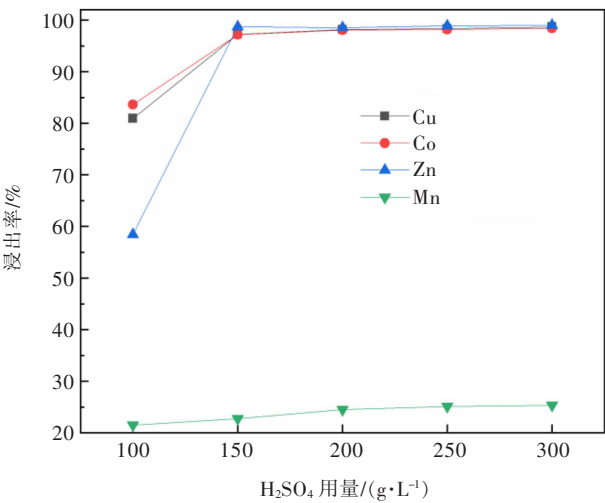


图 2 H₂SO₄ 用量对浸出率的影响

Fig. 2 Effect of H₂SO₄ dosage on leaching efficiency

由图 2 可知,当 H₂SO₄ 用量小于 150 g/L,铜、钴、锌的浸出率随 H₂SO₄ 用量增加而大幅度上升,继续增

加 H₂SO₄ 用量,铜、钴、锌的浸出率上升趋势变缓,并于 200 g/L 时达到最大值。锰的浸出率随 H₂SO₄ 用量增加而缓慢增加,并于 200 g/L 时基本保持不变,说明此时铜锰渣的酸浸反应已基本完成。对比铜锰渣中各金属浸出率,铜、钴、锌的浸出率高,锰的浸出率低,这是因为铜锰渣与酸反应生成了 MnO₂。因此,选择较优的 H₂SO₄ 用量为 200 g/L,该条件下铜、钴、锌、锰的浸出率分别为 98.14%,98.05%,98.55%,24.51%。

2.1.2 液固体积质量比对浸出率的影响

控制 H₂SO₄ 用量为 200 g/L,反应温度为 80 ℃,反应时间为 3 h,其他条件不变,常压下不同液固体积质量比对各金属的浸出效果如图 3 所示。

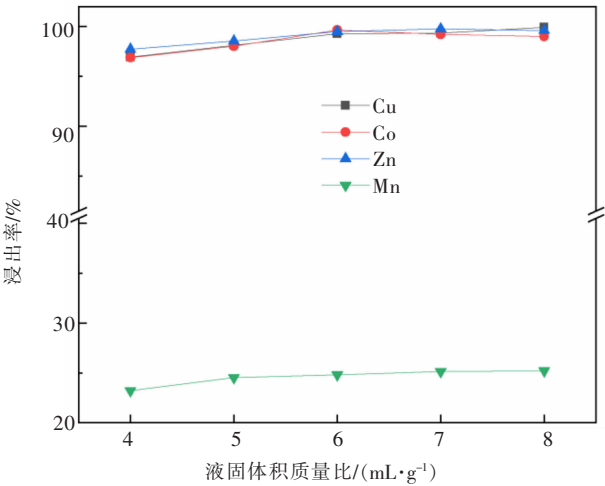


图 3 液固体积质量比对浸出率的影响

Fig. 3 Effect of liquid solid volume mass ratio on leaching efficiency

由图 3 可知,当液固比从 4:1 增加到 6:1,铜、钴、锌的浸出率上升趋势明显;当液固比从 6:1 增加到 8:1,液固比对钴的浸出率几乎无影响,铜、锌的浸出率小范围增加,并基本于液固比为 7:1 时达到最大值。锰的浸出率随液固比增加缓慢增加,但是上升的趋势较为平缓。酸浸过程液固比小会增加溶液黏度,影响铜锰渣的浸出效率,反之则导致浸出液体积增加,金属离子浓度下降,耗酸量也同步上升。因此,选择较优的液固体积质量比为 7:1,该条件下铜、钴、锌、锰的浸出率分别为 99.35%,99.21%,99.77%,25.13%。

2.1.3 反应温度对浸出率的影响

控制 H₂SO₄ 用量为 200 g/L,液固体积质量比为 7:1,反应时间为 3 h,其他条件不变,常压下不同反应温度对各金属的浸出效果如图 4 所示。

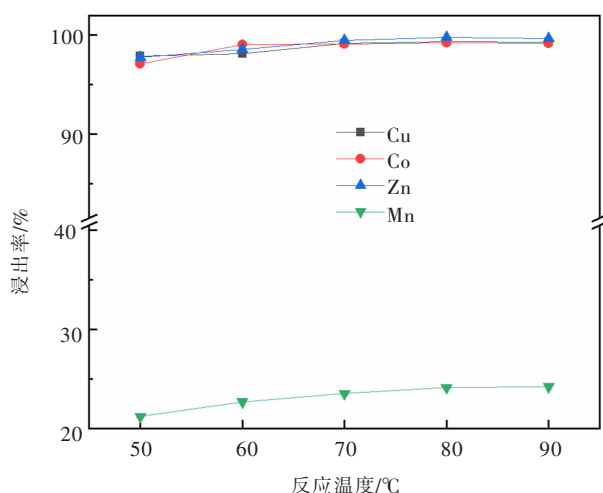


图 4 反应温度对浸出率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on leaching efficiency

由图 4 可知,当温度从 50 ℃升高到 80 ℃,铜、锌的浸出率缓慢增加,继续升高温度,铜、锌的浸出率基本保持不变;当温度从 50 ℃升高到 90 ℃,钴的浸出率先增加后保持不变。同时温度小于 80 ℃,锰的浸出率缓慢增加,继续升高温度对锰的浸出率基本无影响。因此,选择较优的反应温度为 80 ℃,该条件下铜、钴、锌、锰的浸出率分别为 99.35%, 99.21%, 99.77%, 25.13%。

2.1.4 反应时间对浸出率的影响

控制 H_2SO_4 用量为 200 g/L,液固体积质量比为 7:1,反应温度为 80 ℃,其他条件不变,常压下不同反应时间对各金属的浸出效果如图 5 所示。

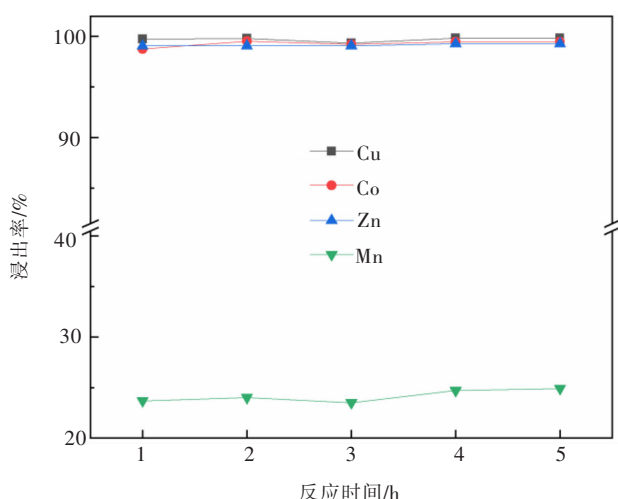


图 5 反应时间对浸出率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on leaching efficiency

由图 5 可知,反应时间为 1 h,铜、钴、锌已有较高的浸出率,说明含锰物料的酸浸反应所需时间较短。当反应时间从 1 h 增加到 2 h,铜、锌的浸出率基本保持不变,钴的浸出率有所上升,这可能是因为随着物料不断溶出,原先被包裹的钴不断与酸接触反应;当反应时间从 2 h 增加到 5 h,铜、钴、锌的浸出率基本保持不变。同时随着反应时间增加,锰的浸出率变化较小。因此,选择较优的反应时间为 2 h,该条件下铜、钴、锌、锰的浸出率分别为 99.81%, 99.54%, 99.07%, 24.10%。

2.1.5 较优条件实验

根据以上铜锰渣浸出单因素条件实验,固定 H_2SO_4 用量为 200 g/L,液固体积质量比为 7:1,反应温度为 80 ℃,反应时间为 2 h,做 3 组平行实验。结果如表 3 所列,图 6 所示为浸出渣 XRD 图谱。

表 3 较优条件实验结果

Table 3 Experimental results of optimal conditions

实验编号	铜浸出率/%	钴浸出率/%	锌浸出率/%	锰浸出率/%
1	99.82	99.50	99.02	24.03
2	99.78	99.56	99.10	24.07
3	99.80	99.52	99.05	24.12
平均	99.80	99.53	99.06	24.07

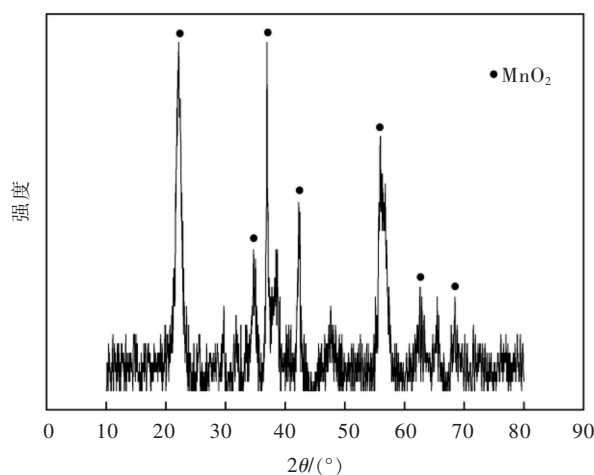


图 6 较优条件下浸出渣 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of leaching residue under optimal conditions

由表 3 可知,铜锰渣在较优酸浸条件下,铜、钴、锌、锰的平均浸出率分别为 99.80%, 99.53%, 99.06%, 24.07%,铜锰渣中铜、钴、锌已几乎全部浸出;由图 6 可知,浸出渣主要成分为 MnO_2 。

2.2 酸浸液选择性沉铜实验

2.2.1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量倍数对沉铜效果的影响

控制反应温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 2 h , 搅拌器转速为 300 r/min , 不同 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量倍数对沉铜效果的影响如图 7 所示。

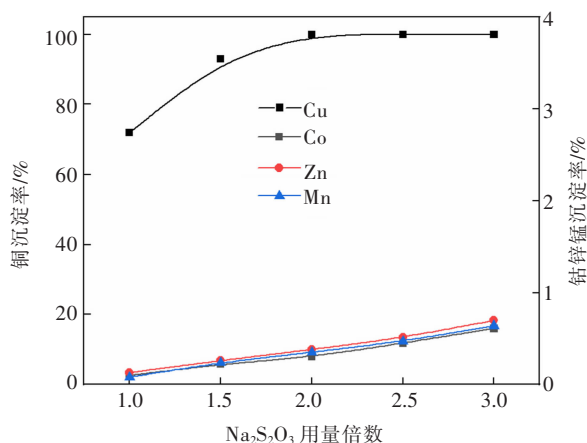


图 7 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量倍数对沉铜效果的影响

Fig. 7 Effect of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dosage multiple on copper precipitation

由图 7 可知, 随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量倍数增加到 2.0, 铜的沉淀率迅速升高, 钴、锌、锰的沉淀率缓慢增加且比较接近, 这是因为随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量增加, 溶液中的 H_2S 浓度不断上升, 间接提高了溶液中 S^{2-} 离子浓度。当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量倍数大于 2.0, 铜的沉淀率保持不变, 钴、锌、锰的沉淀率增加趋势明显, 说明此时 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 已过量。因此, 选择较优的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量倍数为 2.0, 该条件下铜的沉淀率为 99.99%, 钴、锌、锰的沉淀率分别为 0.30%, 0.38%, 0.35%。

2.2.2 反应时间对沉铜效果的影响

控制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量倍数为 2.0, 温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌器转速为 300 r/min , 其他条件不变, 考察反应时间对沉铜效果的影响, 结果如图 8 所示。

由图 8 可知, 随着反应时间增加, 铜的沉淀率变化不明显, 当反应时间从 45 min 增加到 90 min , 铜的沉淀率从 99.05% 增加到 99.99%, 已达到最大值, 说明溶液中 Cu^{2+} 离子的硫化沉铜反应比较容易进行, 且用时较短。当反应时间从 45 min 增加到 105 min , 钴、锌、锰的沉淀率变化趋势较小, 基本处于稳定状态。为充分将铜沉淀完全, 使得沉铜后液中 Cu^{2+} 离子浓度满足后续工艺有价金属分离提纯要求 (小于 5 mg/L), 选择较优的反应时间为 90 min , 该条件下铜的沉淀率为 99.99%, 钴、锌、锰的沉淀率分别为 0.26%, 0.34%, 0.29%。

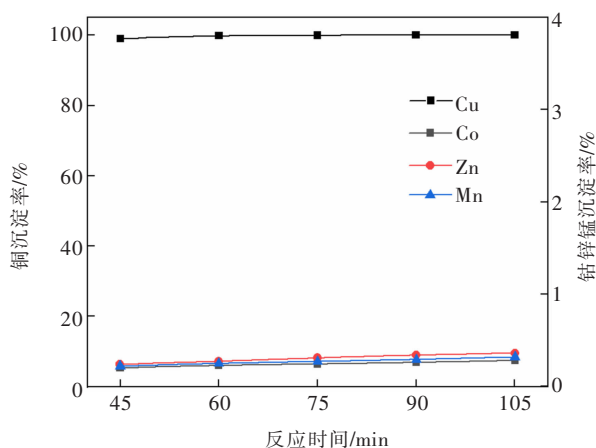


图 8 反应时间对沉铜效果的影响

Fig. 8 Effect of reaction time on copper precipitation

2.2.3 反应温度对沉铜效果的影响

控制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量倍数为 2.0, 反应时间为 90 min , 搅拌器转速为 300 r/min , 其他条件不变, 考察反应温度对沉铜效果的影响, 结果如图 9 所示。

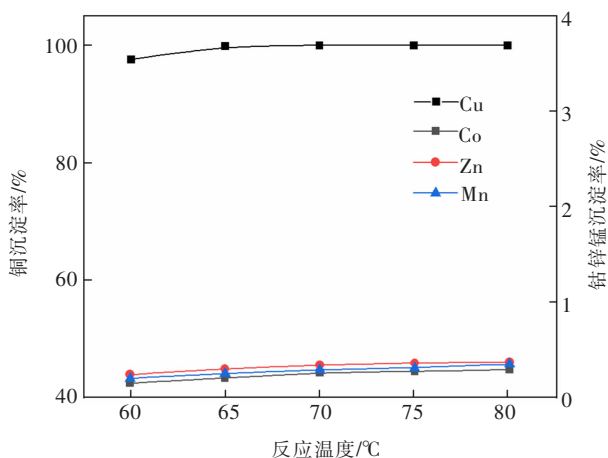


图 9 反应温度对沉铜效果的影响

Fig. 9 Effect of reaction temperature on copper precipitation

由图 9 可知, 随着温度升高, 铜的沉淀率缓慢增加, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时铜的沉淀率已达到最大值, 继续升高温度, 铜的沉淀率保持不变, 同时钴、锌、锰的沉淀率变化波动较小。因此, 选择较优的反应温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 该条件下铜的沉淀率为 99.99%, 钴、锌、锰的沉淀率分别为 0.26%, 0.34%, 0.29%。

2.2.4 较优条件实验

根据以上铜锰渣酸浸液选择性沉铜单因素实验,

确定较优实验条件: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量倍数为 2.0, 时间为 90 min, 温度为 70 ℃。该条件下, 分别做 3 组平行实验, 结果如表 4 所列, 表 5 所列为 2 号沉铜渣元素成分分析结果, 图 10 所示为沉铜渣 XRD 分析结果。

表 4 较优条件实验结果
Table 4 Experimental results of optimal conditions

实验编号	铜沉淀率/%	钴沉淀率/%	锌沉淀率/%	锰沉淀率/%
1	99.99	0.20	0.30	0.28
2	99.99	0.27	0.36	0.21
3	99.99	0.25	0.33	0.32
平均	99.99	0.24	0.33	0.27

表 5 2 号沉铜渣元素成分分析结果
Table 5 Analysis results of element composition of No.2 copper slag

单位: 质量分数, %				
元素	Cu	Mn	Zn	Co
含量	58.050	0.086	0.056	0.003

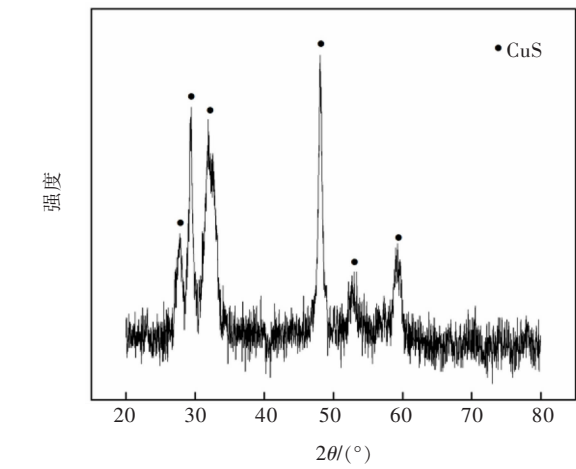


图 10 较优条件下沉铜渣 XRD 图谱
Fig. 10 XRD patterns of sinking copper slag under optimal conditions

由表 4 可知, 较优条件下铜锰渣酸浸液中铜离子的沉淀率稳定在 99.99%, 钴、锌、锰的平均沉淀率分别为 0.24%, 0.33%, 0.27%; 由表 5 可知, 沉铜渣中铜的含量高达 58.05%, 钴、锌、锰的杂质含量少; 由图 10 可知, 沉铜渣的主要物相为 CuS。

3 结 论

1) 铜锰渣 H_2SO_4 浸出较优工艺条件: H_2SO_4 用

量 200 g/L, 液固体积质量比 7:1, 温度 80 ℃, 时间 2 h。该条件下, 铜、钴、锌、锰的浸出率分别为 99.81%、99.54%、99.07%、24.10%, 铜锰渣中的铜、钴、锌已基本浸出, 生成的 MnO_2 浸出渣可直接用于工业生产。

2) 酸浸液选择性沉铜较优工艺条件: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量倍数 2.0, 反应时间 90 min, 反应温度 70 ℃。该条件下, 铜的沉淀率为 99.99%, 钴、锌、锰的沉淀率分别为 0.26%、0.34%、0.29%, 生成的 CuS 沉淀渣铜含量高达 58.05%, 可直接用于工业生产。与 Na_2S 等传统硫化剂相比, 使用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 能间接提供 S^{2-} 离子, 避免 H_2S 气体中毒及环境污染的同时, 较好的保障了反应体系中 S^{2-} 离子的均匀分布。

3) 铜锰渣常压酸浸及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 选择性沉铜技术对设备要求简单, 便于操作, 生产成本较低; 铜回收率达到 99.80%, 沉铜后液可继续分离提纯有价金属。

参考文献:

[1] 刘超, 陈甲斌. 全球钴资源供需形势分析[J]. 国土资源情报, 2020(10): 27-33.
[2] 卢宜冠, 郝波, 孙凯, 等. 钴金属资源概况与资源利用情况分析[J]. 地质调查与研究, 2020, 43(1): 72-80.
[3] 王静静, 周康根, 岳楠, 等. 氨法从氯化铜锰锌钴废液中选择性分离锰[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(4): 16-20.
[4] 罗能荣, 王鹏. 从氯化铜锰液中回收有价金属的生产实践[J]. 有色冶金节能, 2017, 33(2): 51-53.

- [5] 兰州金川新材料科技股份有限公司.一种从碳酸铜锰钴钙锌混合物中分离铜钴锰的方法:CN201510635739.4 [P].2016-01-27.
- [6] 苏铁娜.我国重要矿产资源供需形势研究[J].中国国土资源经济, 2019,32(7):46-51.
- [7] 郭学益,田庆华,刘咏,等. 有色金属资源循环研究应用进展[J].中国有色金属学报,2019,29(9):1859-1901.
- [8] 赖丹,杨华,罗翔.经济政策不确定性对经营效率的影响——以有色金属行业上市公司为例[J].有色金属科学与工程,2020,11(4):98-105.
- [9] 樊有琪,蔡兵,杜春云.铜烟尘提取铜和锌的湿法工艺探索[J].中国有色冶金,2016,45(2):59-62.
- [10] 吴莹,方登志,于艳杰,等.烟道灰中铜锌锰的分离与回收[J].中国锰业,2017,35(2):123-127.
- [11] 黄涛,陈丽杰,张喆秋,等.离子交换法从氧化铜钴矿加压氨浸液中分离铜钴的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2018(4):1-6.
- [12] 彭宇,肖发新,孙树臣,等. 高碱性脉石低品位氧化铜矿提铜研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(5): 69-74.
- [13] 谢晓峰,李磊,王飞,等. 铜渣氯化烟尘中铜的湿法回收[J]. 过程工程学报,2015,15(3):424-429.
- [14] 张彩霞,舒庆,刘若琳,等. 新型铜萃取剂对十二烷基苯基羧基甲酮肟的合成及其萃取性能[J].有色金属科学与工程,2017,8(6):36-42.
- [15] 陈炎,程洁红.肟基萃取剂萃取分离废锂离子电池中的铜[J]. 过程工程学报,2017,17(6):1170-1175.
- [16] 宫文宇. 化学沉淀法处理含铜污水工艺分析 [J]. 炼油与化工, 2020,31(2):71-72.
- [17] 黄万抚,胡昌顺,曹明帅,等. 难处理含铜废水处理技术研究[J].应用化工,2018,47(10):2248-2253.
- [18] LUNA I Z, HILARY L N, CHOWDHURY A M S, et al. Preparation and characterization of copper oxide nanoparticles synthesized via chemical precipitation method[J]. Open Access Library Journal, 2015, 2(3):1-8.
- [19] TOKUDA H, KUCHAR D, MIHARA N, et al. Study on reaction kinetics and selective precipitation of Cu, Zn, Ni and Sn with H₂S in single-metal and multi-metal systems [J]. Chemosphere, 2008, 73(9):1448-1452.
- [20] 柴立元,王海棠,尤翔宇,等. M(II)-S-H₂O 体系的热力学平衡[J].有色金属科学与工程,2012,3(5):8-13.
- [21] 李琛,韩俊伟,刘维,等.硫化沉淀法回收锌浸出液中的铜[J].矿冶工程,2019,39(1):102-105.
- [22] 李志仁,许万祥,朱军,等. 从高酸湿法炼锌渣浸出液中分离铁及回收铜、锌实验研究[J].湿法冶金,2013,32(5):326-328.
- [23] 郝冬冬,蒋开喜,王玉芳,等.白烟灰浸出液中铜的综合回收[J].矿冶,2019,28(4):126-130.
- [24] 武汉大学,吉林大学.无机化学(上册)[M].北京:高等教育出版社, 1994.

(上接第 62 页)

- [43] GARDE C S, RAY J. Magnetic and superconducting behaviour of the R₃Ni (R=La, Pr, Gd, Tb, Ho and Er) systems [J]. Physics Condensed Matter, 1997, 9(35): 7419-7434.
- [44] ELLNER M, KATTNER U, PREDEL B. Konstitutionelle und strukturelle untersuchungen im aluminiumreichen teil der systeme Ni-Al und Pt-Al[J]. Less-Common Metals, 1982, 87(2): 305-325.
- [45] TAYLOR A D, DOYLE N J. Further studies on the nickel-aluminum system. I. The β -NiAl and δ -Ni₂Al₃ phase fields[J]. Applied Crystallography, 1972, 5(3): 201-209.
- [46] KHADKIKAR P S, VEDULA K. An investigation of the Ni₅Al₃ phase[J]. Materials Research, 1987, 2(2): 163-167.
- [47] RAO P V M, MURTHY K S, SURYANARAYANA S V, et al. Effect of ternary additions on the room temperature lattice parameter of Ni₃Al[J]. Physica Status Solidi, 2010, 133(2): 231-235.
- [48] KONOPKA D, ZAREK W. Crystallographic and magnetic investigations of the intermetallic system ErCo₂-ErAl₂[J]. Less-Common Metals, 1981, 81(1): 5-13.
- [49] DAVIS R L, DAY R K, DUNLOP J B, et al. Structure (neutron) of Er₃Al₂[J]. Acta Crystallographica, 1987, 43(9): 1675-1677.
- [50] BUSCHOW K H J, VAN DER GOOT A S. The crystal structure of rare-earth aluminium compounds R₂Al [J]. Less-Common Metals, 1971, 24(1): 117-120.
- [51] PUKAS S Y, LASOCHA W, GLADYSHEVSKII R E. Phase equilibria in the Er-Al-Si system at 873 K[J]. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2009, 33(1): 23-26.
- [52] KOLOMIETSA V, HAVELAL, YARTYS V A, et al. Hydrogen absorption-desorption, crystal structure and magnetism in RENiAl intermetallic compounds and their hydrides[J]. Alloys and Compounds, 1997, 253/254(20): 343-346.