

doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2025.01.001

高铁低铜萃余液铜回收研究

刘琦, 孙贯永, 郭持皓, 梁东东, 李拓夫, 袁朝新

(矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

摘要: 浸出—萃取—反萃—电积工艺中, 残留在萃余液中的铜具有很高的回收价值。针对现有研究在机理和产物形貌方面分析的不足, 开展了置换法从高铁低铜萃余液中回收铜的研究。系统考察时间、温度、加料方式、铁粉用量等条件对置换效果的影响, 实现了铜的高效置换回收。研究表明: 在 20 °C 机械搅拌 30 min 条件下, 一次加入用量为 Cu^{2+} 完全反应所需理论用量 7 倍的铁粉, Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的转化率分别为 99.96% 和 95.86%, 而 H^+ 转化率仅为 2.37%。对试验结果进行热力学分析, 发现反应的优先顺序和限度与热力学计算结果具有一致性。产物铜形貌表征分析表明, 产物海绵铜主要由海绵状和类球状两种结构组成。

关键词: 铜回收; 萃余液; 置换; 海绵铜

中图分类号: TF811

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2025)01-0001-06

Research on Copper Recovery from High-Iron and Low-Copper Raffinate

LIU Qi, SUN Guanyong, GUO Chihao, LIANG Dongdong, LI Tuofu, YUAN Chaixin

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: In the process of leaching, extraction, stripping and electrodeposition, the copper remaining in the raffinate has high recovery value. In view of the shortcomings of existing studies in the analysis of mechanism and product morphology, the study on copper recovery from high iron and low copper raffinate by replacement method was carried out. The effects of time, temperature, feeding method and amount of iron powder on the replacement effect were investigated systematically, and the efficient replacement recovery of copper was realized. The results show that when the amount of iron powder added at one time is seven times the theoretical amount required for the complete reaction of Cu^{2+} , the conversion rate of Cu^{2+} and Fe^{3+} is 99.96% and 95.86%, respectively, while the conversion rate of H^+ is only 2.37% with the condition of mechanical stirring at 20 °C for 30 min. By thermodynamic analysis of the experimental results, it is found that the priority and limit of the reaction are consistent with the thermodynamic calculation results. The morphology analysis of the product copper shows that the sponge copper is mainly composed of two kinds of structures: spongy and spheroidal.

Key words: copper recovery; raffinate; replacement; sponge copper

铜是重要的有色金属, 具有卓越的导电和导热能力, 被广泛应用于电子、冶金、能源等领域^[1-2]。铜的冶炼工艺大致可以分为火法炼铜和湿法炼铜两类。其中, 浸出—萃取—反萃—电积工艺能耗低、污染小,

是目前最常用的铜湿法冶炼工艺。矿石中的铁、钴、铜等金属元素先在浸出过程中溶解进入浸出液, 而后铜在萃取环节和其他金属元素分离。大部分铜进入萃取液, 少量铜及大量其他金属离子进入酸性萃

收稿日期: 2024-06-17

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2023CXGC010903); 矿冶科技集团有限公司科研基金资助项目(JBSTZX-8)

作者简介: 刘琦(1994-), 女, 博士, 工程师; 通信作者: 袁朝新(1971-), 男, 正高级工程师

余液^[3]。由于萃余液中含有大量的铁和少量的铜、砷等元素,直接排放不仅会危害环境,还会造成资源浪费。即使循环用于浸出环节,也会由于铁、砷和氢离子的富集对萃取过程造成不利影响。虽然萃余液中铜浓度较低,但是由于萃余液产量大,可回收的铜总量仍然可观。因此,萃余液中的铜回收已成为萃余液资源综合回收利用的重要研究课题。

目前常用的处理回收萃余液中铜的方法主要包括中和法^[4]、硫化法^[5-6]、膜分离法^[7]、置换法^[8-9]等。其中最常用的是中和法,通过调节pH先除去铁离子,而后再对铜和其他金属离子根据不同pH下溶解度差异进行分离回收。硫化法是利用硫化物与铜离子生成极难溶的硫化铜沉淀进行分离。但是对于高酸溶液体系,硫化法同样需要先中和去除溶液中的铁和酸后再对铜进行回收。调节pH过程中,高铁低铜溶液易生成氢氧化铁胶体,铜离子因吸附夹带作用而损失。而且在较高pH下,由于同离子效应存在,铜离子也会因为溶解度减小而有一定损失^[6],不利于铜的回收。膜分离利用膜选择性透过的特性,造成溶液中成分的差异实现分离提纯,但是铜和铁同步浓缩富集^[7],高浓度铁不利于铜的回收过程,且受膜寿命及高昂成本的限制,该方法在工业生产中应用较少。因此,上述方法均不适用于高铁低铜萃余液中铜的回收。置换法则是利用金属电负性的差异将较不活泼的金属从溶液中置换出来,该方法回收萃余液的优点在于成本低、能耗低,使铜离子转化为单质铜的同时不会引入杂质,适用于高铁低铜萃余液中铜的回收。然而,现有研究^[8-10]忽略了严重影响置换过程的 Fe^{3+} 和 H^+ 的变化规律,未对反应优先顺序机理进行探究,仅采用过量铁粉来弥补 Fe^{3+} 和 H^+ 带来的铁粉消耗,无法准确定量各因素的影响,造成铁粉浪费

的同时也会影响产物铜的品位。此外,产物铜的结构形貌对于其后续资源化利用也存在重要意义,但尚未见有文献对萃余液回收后的铜粉形貌进行讨论。

本文以高铁低铜萃余液为研究对象,开展了铁粉置换法回收溶液中铜的研究,避免了中和水解沉淀过程中氢氧化铁和硫酸钙引起的铜、锌等元素损失。置换引入的铁离子还可与原萃余液中铁离子通过后续中和步骤回收,避免了杂离子引入。综合考察了时间、温度、加料方式和铁粉用量对置换效果的影响,分析反应过程机理的同时也对产物形貌进行了考察,为高铁低铜萃余液回收铜提供指导。

1 试验

1.1 原料

试验原料为云南某公司萃铜余液,pH为0.95,成分(g/L):Cu 0.56、Fe 39.55、 Fe^{2+} 34.48、Zn 6.62、Pb 0.006、As 0.34、 SO_4^{2-} 20.12、Co 0.061、Mg 0.48、Mn 0.19、Ni 0.011。该萃余液中Cu含量较低,仅为0.56 g/L,而Fe含量极高,为39.55 g/L。其中 Fe^{2+} 为34.48 g/L,而 Fe^{3+} 为5.07 g/L。萃余液中其他元素也有不同程度的溶解,如Zn、As、Mg、Mn等。试验用主要试剂均为分析纯,所用铁粉为还原铁粉,还原铁粉的形貌如图1所示。

1.2 方法

取500 mL萃铜余液在设定温度下加入一定量的还原铁粉进行铁铜置换试验,反应一段时间后对反应后液进行抽滤,分离得到置换渣和滤液,并对置换渣进行五次水洗后干燥。分析滤液中的铜、铁元素及氢离子含量,计算铜的置换回收率,对置换渣形貌和元素分布情况进行分析。溶液中的全铁浓度与亚铁离子浓度采用化学滴定法测定,其他低浓度元

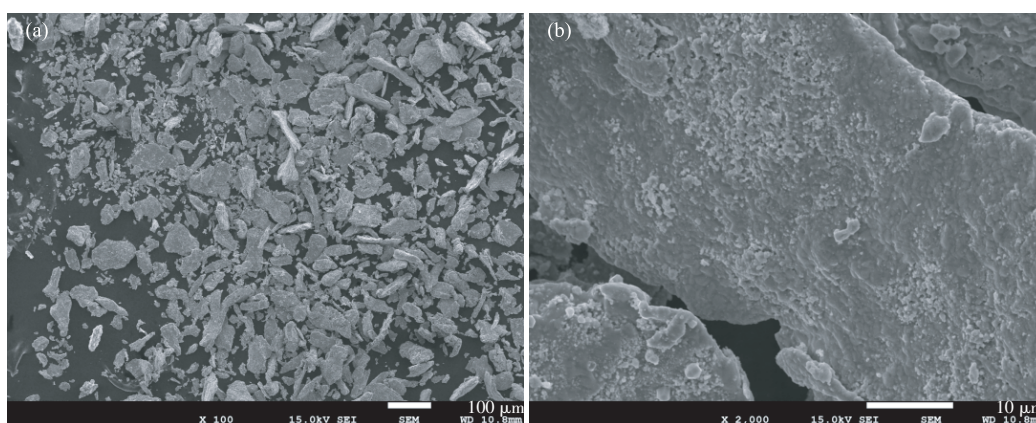


图1 还原铁粉的SEM形貌

Fig. 1 SEM morphologies of iron powder

素如铜离子采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)进行检测,氢离子浓度通过pH计测定计算得到,样品形貌采用热场发射扫描电镜(SEM)进行表征。

溶液中各离子的转化率计算公式如下:

$$x = (m \times a - n \times b) / (m \times a) \times 100\%$$

式中, x 为离子转化率(%); a 为原溶液中离子浓度(g/L); b 为置换后该离子浓度(g/L); m 为反应前溶液体积(L); n 为置换后溶液体积(L)。

2 结果与讨论

2.1 置换温度的影响

反应时间为30 min,铁粉用量为置换铜理论用量7倍,一次投放至萃余液中,考察反应温度对 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 转化率以及溶液中 H^+ 浓度的影响,结果如图2所示。随着温度升高, Cu^{2+} 转化率基本保持不变,基本完全转化。 Fe^{3+} 转化率随着温度先减少后增加。氢离子的浓度在温度从20℃升高到30℃的过程中呈现出明显的下降趋势,这可能是由于温度升高导致氢离子和还原铁粉的反应加剧。继续升高温度,在30~80℃氢离子浓度无明显变化。综合考虑 Cu^{2+} 转化率和 H^+ 的消耗,选择20℃为最佳反应温度。

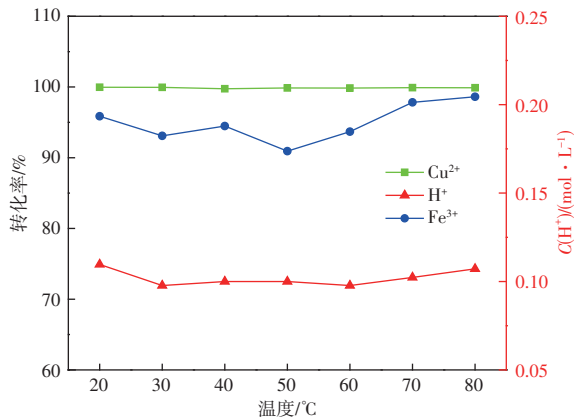


图2 温度对 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 转化率及 H^+ 浓度的影响

Fig. 2 Effects of temperature on conversion rate of Cu^{2+} and Fe^{3+} and H^+ concentration

2.2 置换时间的影响

反应温度为20℃,将用量为置换铜理论用量7倍的铁粉一次加入至萃余液中,考察反应时间对 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 转化率以及溶液中 H^+ 浓度的影响,结果如图3所示。从图3可以看出,随着反应时间的延长, Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 转化率均有明显提升。这可能是由于该过程受传质过程控制,随着反应的进行,置换出的

海绵铜会包裹住部分铁粉,阻止溶液中的 Cu^{2+} 与铁粉接触,因此需要延长反应时间以提升转化率。反应5 min时, Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 转化率分别仅为60.71%和73.77%,而10 min后, Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 转化率分别增至95.36%和93.10%。时间超过20 min后, Cu^{2+} 和基本不随时间变化, Fe^{3+} 转化率微幅上升。在20 min时, Cu^{2+} 的转化率达到最大值,为99.96%,此时溶液中的 Cu^{2+} 浓度下降至0.2 mg/L。反应时间小于10 min时,溶液中氢离子浓度明显地下降,从原溶液的0.112 g/L降至0.102 g/L,减少约8.93%。这表明在反应初期少量氢离子会与还原铁粉发生反应,但是在10 min后,氢离子浓度基本在一定范围内保持波动,无明显变化,说明还原铁粉与氢离子的反应仅发生在反应初期。全过程中 H^+ 的转化率远低于 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} ,故在溶液体系中有 Fe^{3+} 存在时,过量的铁粉消耗主要用于 Fe^{3+} 反应。因此,在置换过程中溶液中过量还原剂应主要考虑氧化性强于目标元素的离子以及目标元素,而酸性溶液中的 H^+ 以及其他金属元素的影响仅为次要因素。综合考虑选择30 min为最优铁铜置换反应时间。

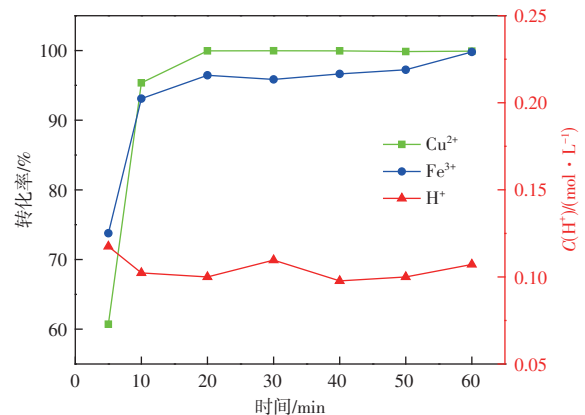


图3 时间对 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 转化率及 H^+ 浓度的影响

Fig. 3 Effects of time on conversion rate of Cu and Fe^{3+} and H^+ concentration

2.3 加料方式的影响

由于反应过程受传质影响较大,在反应一段时间后加入新的反应位点可能对铜包裹导致的反应速率下降有促进作用,故采用不同的加料方式进行加料。反应温度为20℃,时间为30 min,铁粉用量为置换铜理论用量7倍,考察加料方式对 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 H^+ 的影响,结果如图4所示。将总量一定的还原铁粉均分1~5次投入到萃余液中。以分3次投入为例,将还原铁粉均分三份在反应的0、10和20 min投入。从试

验结果可以看出,随着铁粉投放次数增加,Cu²⁺的转化率不断降低。该结果进一步验证了Cu²⁺完全反应所需要的最优时间为30 min。由于添加的铁粉量刚好可以满足Cu²⁺和Fe³⁺的完全转化以及部分H⁺的转化,拆分多次加入使得后续加入的铁粉反应时间不足,导致转化不完全,进一步引起Cu²⁺和Fe³⁺转化率下降。在试验条件范围内,改变加料次数会引起氢离子浓度的波动,但其波动范围不大,最高值和最低值之间仅差别0.02 g/L。综合考虑最佳加料次数为一次加入。

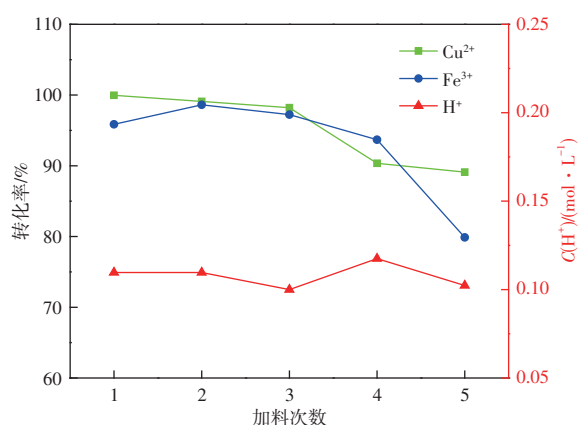


图4 加料次数对Cu²⁺和Fe³⁺转化率及H⁺浓度的影响
Fig. 4 Effects of feeding times on conversion rate of Cu²⁺ and Fe³⁺ and H⁺ concentration

2.4 铁粉用量的影响

向萃余液中一次加入用量为溶液中全部置换铜离子所需理论铁粉用量的1~7.5倍铁粉,在20℃下机械搅拌30 min,考察不同铁粉用量下Cu²⁺和Fe³⁺的转化率以及反应前后氢离子浓度变化,结果如图5所示。从图5可以看出,随着铁粉用量增加,Cu²⁺和Fe³⁺的转化率先增加后基本保持不变。在铁粉用量

为理论用量时,Cu²⁺基本没有转化,而Fe³⁺的转化率为37.28%。当铁粉用量达到6.2倍理论用量时,即Cu²⁺和Fe³⁺完全转化所需要的铁粉用量时,Cu²⁺的转化率达到99.87%,而Fe³⁺的转化率为93.10%。由于Fe³⁺的不完全转化可能会导致置换出来的铜发生反应再次溶解。氢离子浓度在试验范围内随着铁粉用量的增加逐渐减少,说明随着铁粉用量增加,被溶液中氢离子消耗的铁粉量也随之增加。因此最优条件应为Cu²⁺和Fe³⁺的转化率接近100%的同时,氢离子带来的铁粉消耗尽量小。综合考虑,最优条件选择铁粉用量为7倍理论用量。该条件下,Cu²⁺和Fe³⁺的转化率均处于较高水平,分别为99.96%和95.86%,此时氢离子转化率仅为2.37%。

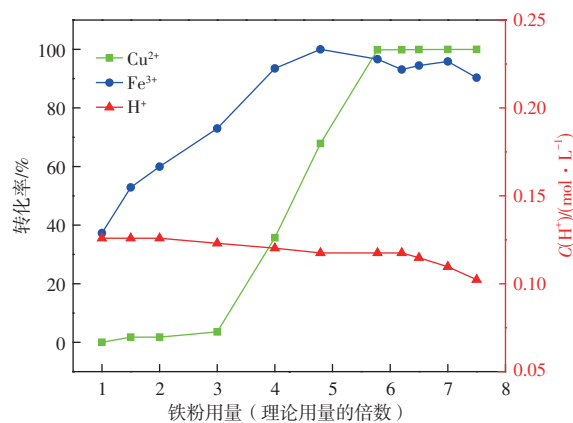


图5 铁粉用量对Cu²⁺和Fe³⁺转化率及H⁺浓度的影响
Fig. 5 Effects of iron powder dosage on conversion rate of Cu²⁺ and Fe³⁺ and H⁺ concentration

置换后得到的海绵铜扫描电镜分析结果如图6所示,产物铜主要处于微米尺度范围,且主要存在两种不同的形貌。图6(a)可以看出明显的多孔海绵状结构,为典型的硫酸铜溶液制备海绵铜产物形貌^[11]。

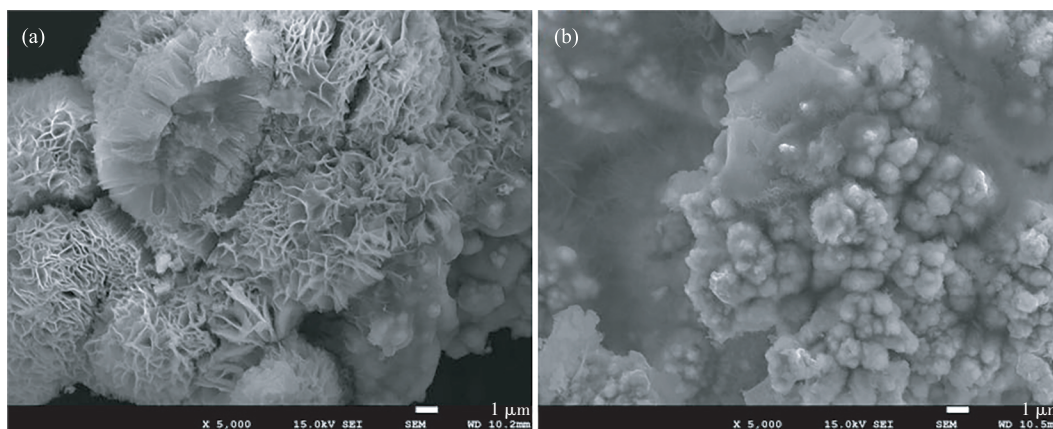


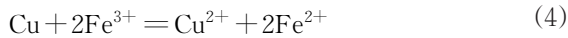
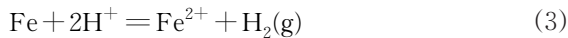
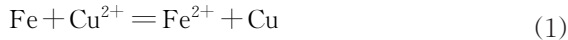
图6 海绵铜的SEM形貌
Fig. 6 SEM morphologies of sponge copper

而图6(b)中为类球形结构,与许玉东等^[12]从线路污泥酸浸液中置换回收铜的产物形貌类似。这两种不同的形貌可能是由铁粉不同的位置反应性能的差异导致的。对比文献的试验条件可知,WEI等^[11]的反应原料为1 cm×1 cm的正方形铁箔,而许玉东等^[12]采用的是螺旋形的铁片。本文采用的是大约100 μm的片状还原铁粉,推测可能是在铁粉的不同位置反应性能存在差异,在相对平整的区域产生海绵状的海绵铜,而在平整度较差的区域生成类球状海绵铜。

2.5 机理分析

置换回收金属的基本原理是利用金属电极电势的差异,将电极电势更正的金属从盐溶液中还原成单质析出。由金属活动性顺序表可知,溶液中的Ni、Co、Pb等元素即使被铁粉置换成单质,仍会与Cu²⁺发生反应并重新进入溶液。李金辉等^[13]也针对溶液中的Ni、Co损失开展了研究,发现损失率不足0.7%,因此在本试验过程中,未对含量低且基本不发生损失的Ni、Co、Pb等元素进行考察。

该过程中可能发生的反应包括:



相关元素的标准电极电位(25℃)和20℃下试验溶液中元素电极电位列于表1。20℃下该萃余液的电极电位由能斯特方程计算得到:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod \alpha_{\text{反应物}}^{\nu}}{\prod \alpha_{\text{生成物}}^{\nu'}}$$

式中, φ_0 为标准电极电势(V); R 为气体常数, 8.314 J/(K·mol); T 为温度(K); z 为电极反应中电子转移数; F 为法拉第常数, 96.487 kJ/(V·mol); α 为离子活度系数, 以溶液中的离子浓度代替(mol/L); ν 和 ν' 分别为反应物和生成物的化学计量系数。

原电池的可逆电动势可由阳极与阴极电动势差

计算得到。

$$E = \varphi_{\text{阳极}} - \varphi_{\text{阴极}}$$

由热力学第二定律可知,根据一定温度、压力下原电池的可逆电动势可以计算得到反应的摩尔吉布斯函数变。

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

式中, $\Delta_r G_m$ 为反应的摩尔吉布斯函数变(kJ/mol); E 为反应的电动势(V)。

对反应(1)~(4)的摩尔吉布斯函数变进行计算,得到结果如表2所示。

表2 相关反应的摩尔吉布斯函数变

Table 2 The molar Gibbs function change of related

reactions		
反应序号	电动势 E/V	$\Delta_r G_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	0.723	-139.52
2	1.133	-218.64
3	0.446	-86.07
4	0.410	-79.12

从表2的计算结果可以看出,初始浓度下反应(1)~(4)的摩尔吉布斯函数变均为负数,证明上述反应在热力学上均可自发发生。根据化学热力学原理, $\Delta_r G_m$ 更负的反应更容易发生^[14],反应顺序为铁粉先和Fe³⁺发生反应,然后和Cu²⁺反应,最后才发生铁粉与H⁺反应。该顺序与试验结果一致,在铁粉添加量较少时,铁粉主要与Fe³⁺反应,在Fe³⁺浓度降低至一定程度后,才开始与Cu²⁺发生反应。当反应(1)的 $\Delta_r G_m$ 和反应(2)的 $\Delta_r G_m$ 相等时,可根据上述方程计算得到反应(1)开始时反应(2)的进行限度。结果发现,在反应(1)开始时,溶液中Fe³⁺的浓度为2.46 g/L,即转化率为51.4%,对应铁粉消耗量为1.3倍理论消耗量。对应图5中的转化率曲线可以看出,在铁粉消耗量为理论消耗量时,溶液中的Cu²⁺不转化,而在铁粉消耗量为1.5倍理论消耗量时有少量转化,此时Fe³⁺的转化率为52.86%。试验结果与理论计算结果一致,进一步验证了反应顺序应该是铁粉先与Fe³⁺反应,然后在热力学上反应(1)和(2)优先级接近时,Cu²⁺的置换反应才开始发生。由于实际溶液成分复杂,反应过程受多种因素影响,仅考虑Fe³⁺和Cu²⁺反应消耗来确定铁粉用量并不合理,在Cu²⁺反应到一定程度后又会发生(3)和(4)与(1)和(2)的竞争反应,各个反应很难在化学计量条件下反应完全。因此,实际反应的最优铁粉用量与理论计算存在一定差异。

表1 萃余液中相关元素电极电位

Table 1 Electrode potential of related

elements in raffinate			V
电对	标准电极电位 φ^0	20℃电极电位 φ	
Cu ²⁺ /Cu	0.337	0.277	
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0.771	0.687	
Fe ²⁺ /Fe	-0.44	-0.446	
Pb ²⁺ /Pb	-0.129	-0.261	
Co ²⁺ /Co	-0.28	-0.367	
Ni ²⁺ /Ni	-0.25	-0.358	

3 结论

采取置换法考察了时间、温度、加料方式和铁粉用量对置换效果的影响,并对产物形貌进行了研究,得到了以下主要结论:

1) 采用置换法回收高铁低铜萃余液中的铜,还原剂用量和反应时间是影响反应转化率的关键因素。最优条件为:铁粉用量为 Cu^{2+} 完全反应所需理论用量的7倍,一次加入到萃余液中,在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下机械搅拌30 min。此时, Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的转化均处于较高水平,分别为99.96%和95.86%,而 H^+ 转化率仅为2.37%。

2) 溶液中各氧化还原反应的优先顺序和反应限度与热力学相关,主要受溶液中各离子浓度影响,但由于实际溶液体系复杂,反应达到理论限度时消耗铁粉量略大于理论用量。

3) 对置换产物铜形貌结构进行表征分析,发现铜粉主要由海绵状和类球状两种形貌组成。

参考文献

- [1] 姜美光,梁泽跃,吕向文,等.云南某低品位斑岩型铜矿浮选回收试验研究[J].矿冶,2024,33(1):46-51.
JIANG M G, LIANG Z Y, LYU X W, et al. Experimental study on flotation recovery of a low-grade porphyry copper mine in Yunnan[J]. Mining and Metallurgy, 2024, 33(1): 46-51.
- [2] 刘承飞,刘大方,舒波,等.废杂铜熔炼粗铜的电解精炼技术研究进展[J].有色金属工程,2024,14(5):56-65.
LIU C F, LIU D F, SHU B, et al. Research progress on electrolytic refining technology of crude copper from scrap copper smelting[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024, 14(5): 56-65.
- [3] 王弘,伍赠玲,季常青,等.高酸低铜萃余液串联靶向回收金属试验[J].有色金属(冶炼部分),2022(2):16-20.
WANG H, WU Z L, JI C Q, et al. Targeted recycle of metals successively from high-acid and low-copper raffinate[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2022(2): 16-20.
- [4] 田春友,徐文彦,钟先林,等.从刚果(金)铜萃余液中回收钴和铜及萃余液的循环利用[J].矿产保护与利用,2021,41(3):161-165.
TIAN C Y, XU W Y, ZHONG X L, et al. Cycling utilization of copper and cobalt recovered from the extraction raffinate of copper in Congo(Kinshasa)[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(3): 161-165.
- [5] 刘占林,郭建东,朱德兵,等.萃铜余液梯级综合回收有价值元素试验研究[J].黄金,2021,42(5):60-62,67.
LIU Z L, GUO J D, ZHU D B, et al. Experimental study on the gradient comprehensive recovery of valuable elements from residual copper extraction solution[J]. Gold, 2021, 42(5): 60-62, 67.
- [6] 杨小明,郑曦,刘峰彪.铜湿法冶炼萃余液废水中铜离子回收研究[J].化工管理,2019(28):106-107.
YANG X M, ZHENG X, LIU B F. Study on recovery of copper ions from raffinate waste water from copper hydrometallurgy[J]. Chemical Engineering Management, 2019(28): 106-107.
- [7] 王菲.使用膜技术对刚果(金)某铜钴矿湿法冶金废液进行浓缩分离研究初探[J].世界有色金属,2023(6):163-165.
WANG F. Primary study on concentration and separation of hydrometallurgical waste solution from a copper and cobalt ore by membrane technology[J]. World Nonferrous Metals, 2023(6): 163-165.
- [8] 李祁明,夏敏,罗恒.PCB含铜三氯化铁废液置换除铜工艺中的影响因素研究[J].广州化工,2023,51(7):133-134,140.
LI Q M, XIA M, LUO H. Study on influencing factors in process of copper removal from PCB copper containing ferric chloride waste liquid[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2023, 51(7): 133-134, 140.
- [9] 张玉明,张福元,王社古,等.湿法炼铜萃余液有价值金属综合回收试验研究[J].中国有色冶金,2014,43(6):71-74.
ZHANG Y M, ZHANG F Y, WANG S G, et al. Study on comprehensive recovery of valuable metals in raffinate of copper hydrometallurgy[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014, 43(6): 71-74.
- [10] 林斌.某湿法提铜萃余液回收铜锌工艺研究[J].矿产综合利用,2020(2):172-176,150.
LIN B. Study on recovery of copper and zinc from the raffinate of copper hydrometallurgy[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2): 172-176, 150.
- [11] WEI F N, LI L H, LIU L Q. Facile synthesis of copper nanostructures through simple replacement reaction[C]//10th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, NEMS 2015. Xian, China, 7-11 April 2015, 2015:160-163.
- [12] 许玉东,张雅琼,黄启成.线路板污泥酸浸液中铜的置换回收[J].环境工程学报,2012,6(11):4083-4088.
XU Y D, ZHANG Y Q, HUANG Q C. Recovery of

- [10] 陈雄,李亚新,江源,等. 刚果(金)某低品位氧化铜钴矿强化还原浸出试验研究[J]. 有色金属工程,2023,13(6):66-72.
CHEN X, LI Y X, JIANG Y, et al. Experimental study on enhanced reduction leaching of a low grade copper cobalt oxide from D.R.Congo[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(6):66-72.
- [11] 阮书锋,居中军,李强,等. 活性氧化镁从硫酸盐介质中选择性沉淀镍钴的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(9):1-3,18.
RUAN S F, JU Z J, LI Q, et al. Study on selective precipitation of nickel and cobalt from sulfate medium with active magnesium oxide[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(9):1-3, 18.
- [12] SOLE K C, PARKER J, COLE P M, et al. Flowsheet options for cobalt recovery in african copper-cobalt hydrometallurgy circuits [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2019, 40(3): 194-206.
- [13] 石玉臣,黄蕴成,孙蕊,等. 从刚果(金)铜钴氧化矿提取钴的试验研究[J]. 中国有色冶金,2012,41(5):63-66.
SHI Y C, HUANG Y C, SUN R, et al. Hydrometallurgical test of extracting cobalt from copper-cobalt oxide ore in Democratic Republic of the Congo[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 41(5): 63-66.
- [14] 谢添,邱冠周,童雄,等. 粗制氢氧化钴产品提钴降镁工业试验及优化[J]. 有色金属(冶炼部分),2022(1):97-102.
XIE T, QIU G Z, TONG X, et al. Industrial test and optimization of improving cobalt content and reducing magnesium content of crude cobalt hydroxide products[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(1):97-102.

~~~~~  
(上接第 6 页)

- copper from circuit board sludge acid leaching solution by replacement and its kinetics[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(11):4083-4088.
- [13] 李金辉,李新海,周友元,等. 镍钴锰三元电池废料浸出液除铜铁净化[J]. 过程工程学报,2009,9(4):676-682.  
LI J H, LI X H, ZHOU Y Y, et al. Purification of leaching solution of spent  $Ni_xCo_yMn_z$  battery material by removing Cu and Fe[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(4):676-682.
- [14] 刘定富,葛丽颖. 铁粉置换法分离电镀废水中的铜和镍[J]. 环保科技,2009,15(1):1-3.  
LIU D F, GE L Y. Separation of copper and nickel from electroplating wastewater by iron powder replacement[J]. Environmental Protection and Technology, 2009, 15(1):1-3.