

氨浸法从含砷石灰铁盐渣中回收铜的动力学

倪冲^{1,2}, 赵燕鹏^{1,2}, 阮福辉^{1,2}, 卢娜^{1,2}, 杜冬云^{1,2}

(1. 中南民族大学 环境科学与工程研究所, 武汉 430074;

2. 中南民族大学 化学与材料科学学院 催化材料科学国家民委-教育部共建重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 以氨浸法从含砷石灰铁盐渣中回收铜, 研究从该类废渣中回收铜的可行性、工艺条件和动力学。结果表明: 氨水和碳酸铵组成的浸取体系为适宜的浸取剂, 当总氨浓度为 5 mol/L、与铵盐浓度比为 2:3、液固比为 4:1 时, 铜的浸出率达到 60.80%。动力学研究表明: 铜的浸出过程在 288~328 K 内符合“未反应核缩减”模型, 浸出过程主要受内扩散步骤控制, 经拟合获得浸出动力学方程, 浸出表观活化能为 41.12 kJ/mol。

关键词: 含砷石灰铁盐渣; 氨浸法; 浸出动力学; 铜

中图分类号: TF803.21; X758

文献标志码: A

Kinetics of copper recovery from As-contained solid waste by ammonia leaching method

NI Chong^{1,2}, ZHAO Yan-peng^{1,2}, RUAN Fu-hui^{1,2}, LU Na^{1,2}, DU Dong-yun^{1,2}

(1. Institute of Environment Engineering and Science, South Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of State Ethnic Affairs Commission, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, South Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract: Copper was recovered from solid waste with arsenic by ammonia leaching method. The possibility of recovering copper, the optimal conditions and the kinetics from solid waste with arsenic by ammonia leaching method were investigated. The results show copper recovery rate achieve about 60.80% in a system composed of ammonia and ammonium carbonate with the total ammonia concentration of 5 mol/L, $c(\text{NH}_3):c(\text{NH}_4^+)$ of 2:3, L/S ratio of 4:1. Kinetics studies indicate that the leaching process follows the shrinking-core model in the temperature ranging from 288 K to 328 K, the leaching rate of copper is controlled by the inner diffusion of reactants during the leaching process, the leaching kinetics equation is established, and the apparent activation energy is 41.12 kJ/mol.

Key words: As-contained solid waste; ammonia leaching method; leaching kinetics; copper

铜是一种人类社会进步不可缺少的材料。中国是世界最大的铜消费国, 2011 年全国铜材消费量达 1056.22 万 t, 占全球总消费量的 1/2 以上, 但是我国铜精矿资源的自给率仅约为 1/4, 对外依存度非常高^[1-2]。随着经济的发展和人民生活水平的提高, 我国对铜的消费需求巨大, 因此开展从含铜等有色金属废渣回收铜, 既符合国家的资源发展规划, 也是解决铜

精矿资源不足的重要途径。

在铜冶炼洗气过程中会产生大量的酸性含砷废水, 铜冶炼企业多采用石灰-铁盐法处理这种废水, 每年产生含砷石灰铁盐渣高达 80 万 t。该废渣中铜的含量在 0.5%~1.0%, 与我国开采的铜原矿品位相近^[3], 但尚未见从此类废渣中回收铜的报道。目前, 国内外有关从低品位原矿及其它含铜废渣中提取铜的方法很

多,主要有置换电解法^[4]、浸出置换法^[5]、氨浸出法^[6-9]、酸浸出法^[10-12]、微生物处理技术^[13]、高温还原法^[14]等。其中,置换电解法和高温还原法能耗较高,设备投资和生产成本高;微生物处理技术尚不成熟,难以在短期内获得实效,不易于实现工业化;浸出置换法只适用于处理某些成分简单、铜含量相对较高的原矿或者废渣;而氨浸出法不仅能有效克服这些缺点,而且还具有工艺简单、试剂消耗少、反应迅速等优点,对于处理成分复杂、铜含量低的废渣具有明显的技术优势。因此,本文作者选用氨浸法回收含砷石灰铁盐渣中的铜,对其工艺条件和动力学进行了研究,为实现该类废渣中铜的资源化回收提供基础数据和理论指导。

1 实验

1.1 实验样品

实验采用的含砷废渣取自于湖北某有色金属公司污酸处理过程中产生的废渣。渣样经自然晾干后粉碎、研磨。用 X 射线荧光光谱仪测定含砷废渣的主要化学成分,结果见表 1。

用 X 射线光电子能谱仪对该含砷废渣进行了物相分析,如图 1 所示。

由文献[15]可查得,当 Cu 的结合能为 933.3 eV 时, Cu 的赋存形态为 CuO;结合图 1 拟合数据得出,渣样中 Cu 的结合能为 933.3 eV,因此,该渣样中的 Cu 主要以 CuO 的形态存在。

1.2 实验仪器与试剂

实验仪器:DF-101S 型集热式恒温加热磁力调速搅拌器;AA-6300 原子吸收光谱仪。

试剂: $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 、 CH_3COOH 均为分析纯。

1.3 实验过程

1.3.1 含砷石灰铁盐渣的浸出条件实验

称取 25 g 渣样置于 250 mL 锥形瓶中,分别加入

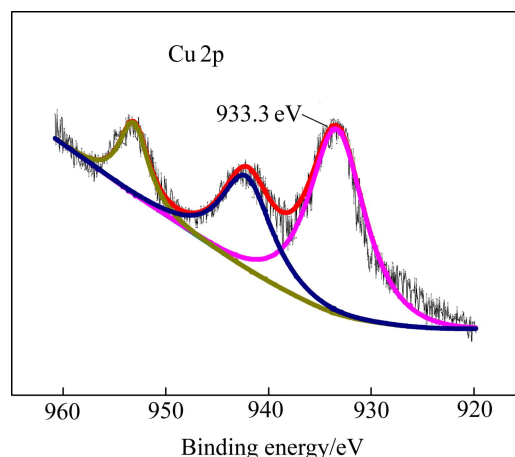


图 1 含砷石灰铁盐渣的 Cu2p 峰的 XPS 谱

Fig. 1 XPS spectra of Cu2p of solid waste with arsenic

不同种类、不同浓度和不同配比的浸取剂 100 mL,置于磁力搅拌器上搅拌反应 2 h 后过滤,测定浸出液中铜的浓度,计算浸出率。

1.3.2 含砷石灰铁盐渣的浸出动力学实验

向 250 mL 锥形瓶中加入适量总氨浓度为 5 mol/L、 $c(\text{NH}_3):c(\text{NH}_4^+)$ 为 2:3 的浸出剂 100 mL 后,迅速加入 25 g 渣样,以 600 r/min 充分搅拌,控制液固比为 4:1。在 353 K 以下通过超级恒温水浴控制反应温度,温度变化范围为 288~328 K。反应过程中用塑料薄膜将锥形瓶封口,防止水分蒸发,保持反应溶液体积不变。

2 结果与讨论

2.1 浸取剂的选择

2.1.1 不同浸取剂对铜浸出效果的影响

分别以醋酸、硝酸、盐酸、硫酸、氨溶液为浸取剂,其中醋酸、硝酸、盐酸、硫酸溶液的浓度为 4 mol/L,氨溶液配比为氨水(2 mol/L)和碳酸铵($c(\text{NH}_4^+)=2$ mol/L),考察不同浸取剂对铜浸出率的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,在相同条件下,硝酸、盐酸、硫酸

表 1 砷渣的主要化学成分

Table 1 Main chemical component of arsenic residue (mass fraction, %)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	As ₂ O ₃	ZnO	CuO	CdO	PbO	TiO ₂
32.410	6.357	1.903	6.953	31.080	4.050	1.577	0.733	0.530	0.575	0.225
NiO	K ₂ O	Bi ₂ O ₃	MnO	SrO	ZrO ₂	SnO ₂	BaO	Cl	P ₂ O ₅	
0.030	0.228	0.134	0.054	0.037	0.063	0.102	0.054	0.225	0.040	

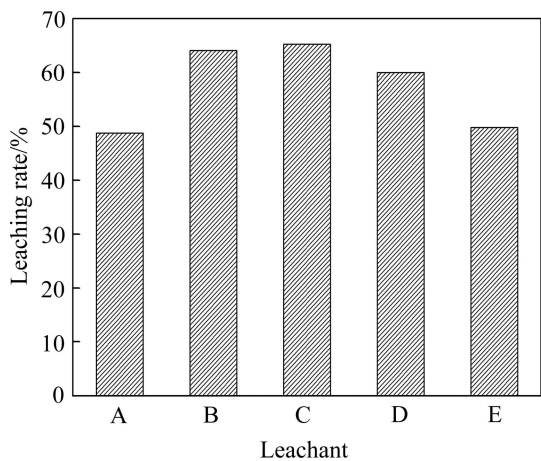


图 2 不同浸取剂对铜浸出率的影响

Fig. 2 Influences of different leachant on leaching rate of copper: A—CH₃COOH; B—HNO₃; C—HCl; D—H₂SO₄; E—NH₃·H₂O+(NH₄)₂CO₃

对铜的浸出效果较好,但在酸性条件下浸出时会造成泥浆显著膨胀,难以过滤,抽滤后滤速缓慢,这可能是因为硝酸、盐酸、硫酸可与含砷石灰铁盐渣中的很多物质反应,使含砷石灰铁盐渣颗粒变小形成细密的泥浆,不利于工业应用,此外酸性溶液会使大量的杂质进入浸出液,增加后续处理的难度;而乙酸对铜的浸出效果比氨溶液差,且其价格比氨溶液贵。综上所述,选择氨溶液作为浸取剂。

2.1.2 浸取剂的组成对铜浸出效果的影响

对氧化铜矿和尾砂中铜的浸取研究表明,不同的浸取体系对铜的浸出效果有显著的影响,故实验对不同组成的氨水-铵盐浸取体系进行了比较。氨水-铵盐浸取剂组成如表 2 所列。浸取剂组成对浸出率的影响见图 3。

由图 3 可知:使用氨水-碳酸铵组成的浸取体系为浸取剂(即实验 9),铜的浸出效果最好,因此选择氨水和碳酸铵组成的浸取体系为浸取剂。

2.1.3 总氨浓度对铜浸出效果的影响

考察了总氨浓度分别为 0.75、1.50、2.25、3.00、3.75、4.50、6.00 mol/L 时对铜浸出率的影响,结果见图 4。

由图 4 可知:随着总氨浓度增大,铜的浸出率逐渐增大,当总氨浓度为 6 mol/L 时,铜的浸出率达到 57.17%,但当总氨浓度增大到一定值时,铜的浸出率变化趋于稳定。出于成本考虑,选用 5 mol/L 的总氨浓度为最优。

2.1.4 氨水与铵盐摩尔浓度比对铜浸出效果的影响

在浸出时间为 2 h,反应温度为 20 ℃,液固比为 4:1,总氨浓度分别为 4、5 和 6 mol/L 的条件下,考察

表 2 不同的氨水-铵盐浸取剂组成

Table 2 Composition of different ammonia-ammonium salt leachant

Leachant component	Leachant No.	$c(\text{NH}_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{NH}_4^+)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{NH}_3):c(\text{NH}_4^+)$
$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{NH}_4\text{Cl}$	1	2.0	1.0	2:1
	2	1.5	1.5	1:1
	3	1.0	2.0	1:2
$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{NH}_4\text{NO}_3$	4	2.0	1.0	2:1
	5	1.5	1.5	1:1
	6	1.0	2.0	1:2
$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}+(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	7	2.0	1.0	2:1
	8	1.5	1.5	1:1
	9	1.0	2.0	1:2
$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}+(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	10	2.0	1.0	2:1
	11	1.5	1.5	1:1
	12	1.0	2.0	1:2

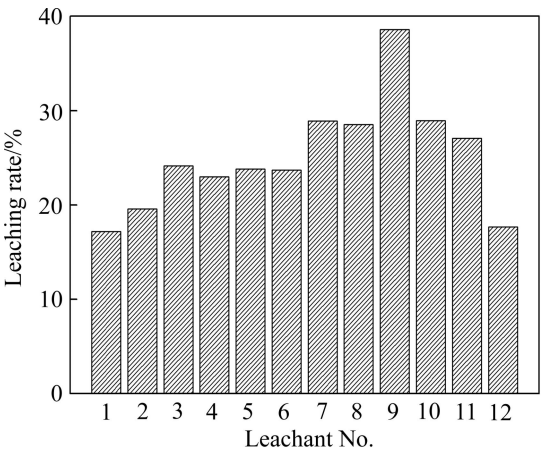


图 3 浸取剂的组成对铜浸出率的影响

Fig. 3 Influence of composition of leachant on leaching rate of copper

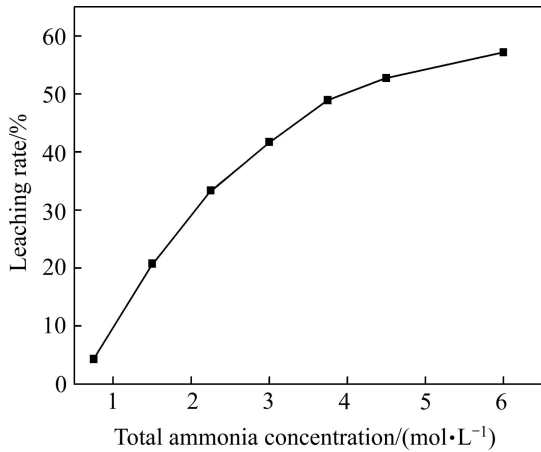


图 4 总氨浓度对铜浸出率的影响

Fig. 4 Influence of total ammonia concentration on leaching rate of copper

$c(\text{NH}_3)$ 和 $c(\text{NH}_4^+)$ 在总氨浓度中含量分别为 100% 以及 $c(\text{NH}_3):c(\text{NH}_4^+)$ 分别为 2:1、3:2、2:3、1:2 时对铜浸出率的影响, 结果见图 5。

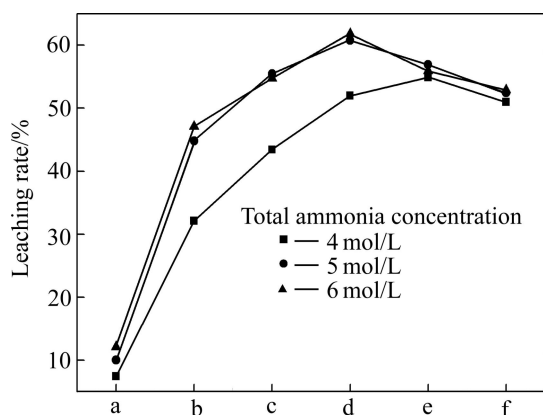


图 5 不同总氨浓度下 $c(\text{NH}_3):c(\text{NH}_4^+)$ 对铜浸出率的影响

Fig. 5 Influences of $c(\text{NH}_3):c(\text{NH}_4^+)$ on leaching rate of copper at different total ammonia concentrations: a— $c(\text{NH}_3)=100\%$, $c(\text{NH}_4^+)=0$; b— $c(\text{NH}_3):c(\text{NH}_4^+)=2:1$; c— $c(\text{NH}_3):c(\text{NH}_4^+)=3:2$; d— $c(\text{NH}_3):c(\text{NH}_4^+)=2:3$; e— $c(\text{NH}_3):c(\text{NH}_4^+)=1:2$; f— $c(\text{NH}_3)=0$, $c(\text{NH}_4^+)=100\%$

由图 5 可知, 总氨浓度一定时, 随着 $c(\text{NH}_3):c(\text{NH}_4^+)$ 减小, 铜的浸出率先增后降。总氨浓度为 5 mol/L, 氨水占 40% 时, 铜的浸出率达到 60.80%, 而当氨水占 100% 时, 铜的浸出率仅为 10.01%, 由此可得出, 最佳 $c(\text{NH}_3):c(\text{NH}_4^+)$ 为 2:3。

2.1.5 液固比对铜浸出效果的影响

在浸出时间为 2 h, 反应温度为 20 °C, 总氨浓度为 5 mol/L, $c(\text{NH}_3):c(\text{NH}_4^+)$ 为 2:3 的条件下, 考察了液固比分别为 1:1、2:1、3:1、4:1、6:1、8:1 时对铜浸出率的影响, 结果见图 6。

由图 6 可知, 液固比从 1:1 增至 4:1 的过程中, 铜浸出率增长趋势明显, 继续增大液固比, 铜的浸出

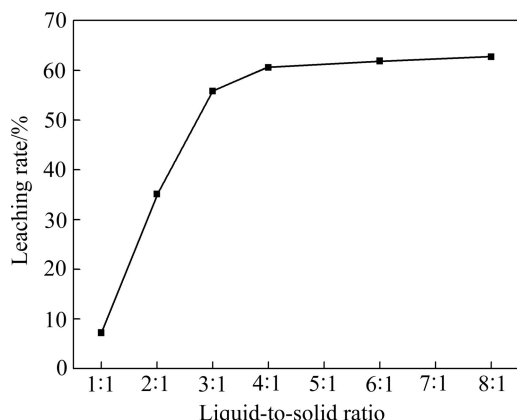


图 6 液固比对铜浸出率的影响

Fig. 6 Influence of liquid-to-solid ratio on leaching rate of copper

趋于平衡, 考虑成本因素, 确定最佳液固比为 4:1。

2.2 铜的浸出动力学分析

2.2.1 不同温度下时间对铜浸出效果的影响

在总氨浓度为 5 mol/L, $c(\text{NH}_3):c(\text{NH}_4^+)$ 为 2:3, 液固比为 4:1 时, 考察了不同温度下时间对铜浸出率的影响, 结果见图 7。

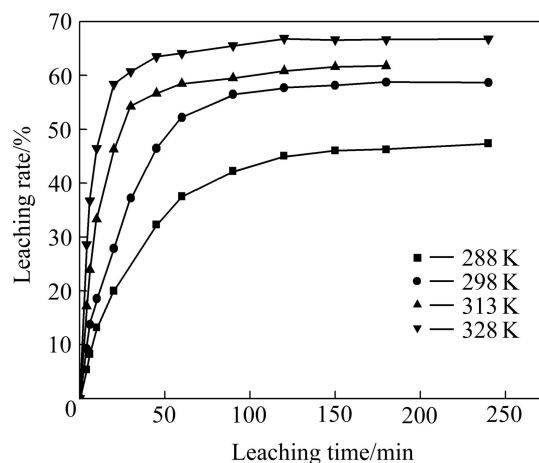


图 7 不同温度下铜的浸出率随时间的变化

Fig. 7 Change of leaching rate of copper with time at different temperatures

由图 7 可知, 在初始阶段, 铜的浸出率随时间的延长增加很快, 随着反应的进行, 体系接近或达到平衡状态; 继续延长反应时间, 浸出率增幅微小, 且加剧氨水的挥发, 既增加成本又污染环境。随着温度的升高, 铜的浸出率增大且浸出达到平衡的速度加快。这可能是因为温度升高, 促使矿物粒子的热运动加强, 离子间引力减弱, 活化分子数量增加, 利于浸出反应的进行。但温度高于 313 K 后, 同一时间铜的浸出率相对于从 288 K 到 298 K 时的增加明显减少, 这是因为温度越高, 氨的挥发越快, 导致铜浸出率的增加趋缓。

2.2.2 铜的浸出动力学方程

含砷石灰铁盐渣在氨水-碳酸铵溶液中的浸出反应属于液-固两相反应, 其控制步骤分为外(内)扩散控制、化学反应控制、混合控制, 对应有不同的浸出动力学方程^[16]。

控制步骤为外扩散控制

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_2 t \quad (1)$$

控制步骤为内扩散控制

$$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = k_3 t \quad (2)$$

控制步骤为化学反应控制

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_1 t \quad (3)$$

控制步骤为混合控制

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \frac{C_0 m}{r_0 x} \quad (4)$$

式(1)~(4)中 k_1 、 k_2 、 k_3 分别为浸取过程中不同步骤控制的反应速率常数; α 为有用组分(铜)的浸出率; t 为浸取时间; C_0 为浸取剂初始浓度; r_0 为矿粒的初始粒径; x 为铜的摩尔浓度; m 为含砷石灰铁盐渣的质量。

根据图 7, 将不同温度下所得铜浸出率 α 对应浸出时间 t , 分别进行 $1-(1-\alpha)^{1/3}-t$ 和 $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{1/2}-t$ 线性拟合, 结果见图 8。

由图 8 可知, $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{1/2}-t$ 有更好的线性回归关系, 初步推测, 铜的浸出过程在 288~328 K 内符合“未反应核缩减”模型^[17](如图 9 所示); 受内扩散步骤控制时, 浸出动力学方程符合方程(2) (k_3 为浸取过程中反应速率常数, min^{-1}), 根据图 8(b) 经拟合得出动力学方程为 $1-\frac{2\alpha}{3}-(1-\alpha)^{2/3} = 10297 \times \exp(-\frac{41125}{RT})t$ 。

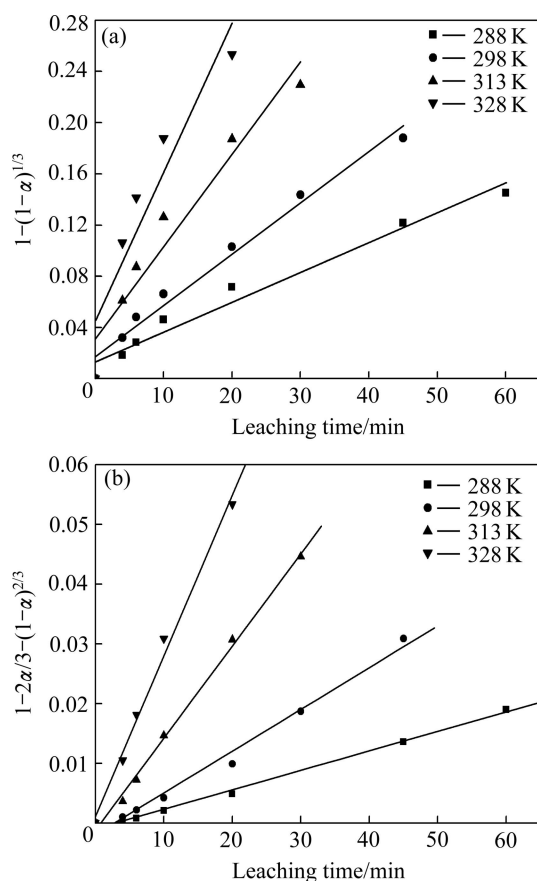


图 8 不同温度下铜的 $1-(1-\alpha)^{1/3}$ 和 $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{1/2}$ 与时间的关系

Fig. 8 Relationships between $1-(1-\alpha)^{1/3}$ and $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{1/2}$ and time at different temperatures: (a) $1-(1-\alpha)^{1/3}-t$; (b) $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{1/2}-t$

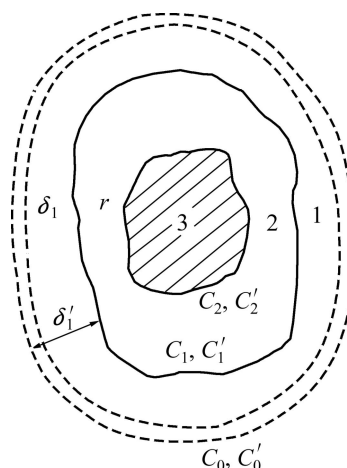


图 9 矿粒浸出的动力学过程

Fig. 9 Plots of mineral grain leaching kinetics process

图 9 中 1 为液固相边界层; 2 为固膜(浸出的固态生成物及残留物); 3 为未反应核; δ_1 为浸出剂扩散层厚度; r_2 为固膜厚度; δ_1' 为可溶性浸出产物的扩散层厚度; C_0 、 C_1 、 C_2 分别为浸出剂在溶液相、矿粒表面和未反应核表面的浓度; C_0' 、 C_1' 、 C_2' 分别为可溶性浸出产物在溶液相、矿粒表面和未反应核表面的浓度。

2.2.3 浸出表观活化能

用线性回归求得图 8(b) 中每条直线的斜率(k), 据 Arrhenius 方程:

$$k = A \exp[-E_a / (RT)] \quad (5)$$

两边同时取对数, 得到 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系式如下:

$$-\ln k = -\ln A + E_a / (RT) \quad (6)$$

式中: A 为频率因子, s^{-1} ; E_a 为反应活化能, J/mol ; R 为摩尔气体常数, $\text{J/(mol} \cdot \text{K)}$; T 为绝对温度, K 。用 $-\ln k$ 对 $1000/T$ 作图, 结果如图 10 所示, 直线方程为

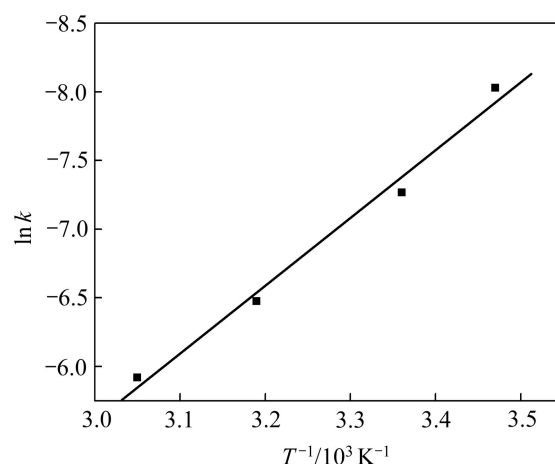


图 10 铜的 Arrhenius 曲线

Fig. 10 Arrhenius plot of copper

$Y = -9.23967 + 4.94626X$, $R^2 = 0.9870$, 从该直线的斜率计算得铜浸出的表观活化能为 41.12 kJ/mol。

3 结论

1) 采用氨浸法回收含砷石灰铁盐渣中铜的最佳工艺条件为: 以氨水-碳酸铵溶液组成的浸取体系为浸出剂, 当总氨浓度为 5 mol/L, 氨-铵盐摩尔浓度比为 2:3, 液固比为 4:1 时, 铜的浸出率达到 60.80%。

2) 铜的浸出过程在 288~328 K 内符合“未反应核缩减”模型, 浸出过程主要受内扩步骤控制, 经拟合得浸出动力学方程为 $1 - \frac{2\alpha}{3} - (1-\alpha)^{2/3} = 10297 \times \exp\left(\frac{-41125}{RT}\right)t$, 浸出表观活化能为 41.12 kJ/mol。

REFERENCES

- [1] 王碧文. 调结构促升级做强我国铜加工产业[J]. 中国金属通报, 2012(8): 19-21.
WANG Bi-wen. Strengthen Chinese copper processing industry through adjusting industrial structure and promoting industrial upgrading[J]. China Metal Bulletin, 2012(8): 19-21.
- [2] 刘冰川, 祁世兵. 中国企业投资开发海外铜矿资源现状及建议[J]. 中国金属通报, 2011, 42: 19-21.
LIU Bing-chuan, QI Shi-bing. Situation and suggestions of Chinese enterprises to invest and develop copper resources overseas[J]. China Metal Bulletin, 2011, 42: 19-21.
- [3] DZ/T0214—2002. 铜、铅、锌、银、镍、钼矿地质勘查规范[S].
DZ/T0214—2002. Criterion of geological exploration for copper, lead, zinc, silver, nickel, molybdenum ore[S].
- [4] KUMARI A, NATARAJAN K A. Electroleaching of polymetallic ocean nodules to recover copper, nickel and cobalt[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(8): 877-886.
- [5] 袁盛朝, 戈保梁. 难选氧化铜矿浸出-置换-浮选试验研究[J]. 矿冶, 2008, 17(1): 53-54.
YUAN Sheng-chao, GE Bao-liang. Test on leaching and cementation and flotation of refractory oxidized copper ore[J]. Mining and Metallurgy, 2008, 17(1): 53-54.
- [6] LIU Wei, TANG Mo-tang, TANG Chao-bo, HE Jing, YANG Sheng-hai, YANG Jian-guang. Dissolution kinetics of low grade complex copper ore in ammonia-ammonium chloride solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(5): 910-917.
- [7] PARK K H, MOHAPATRA D, REDDY B R, NAM C W. A study on the oxidative ammonia/ammonium sulphate leaching of a complex (Cu-Ni-Co-Fe) matte[J]. Hydrometallurgy, 2007, 86(3/4): 164-171.
- [8] 刘志雄, 尹周澜, 胡慧萍, 陈启元. 低品位氧化铜矿氨-硫酸铵体系过硫酸铵氧化浸出[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(5): 1488-1496.
LIU Zhi-xiong, YIN Zhou-lan, HU Hui-ping, CHEN Qi-yuan. Oxidative leaching of low-grade copper ore in ammonia-ammonium sulfate solution with ammonium persulfate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(5): 1488-1496.
- [9] JU Shao-hua, ZHANG Yi-fei, ZHANG Yi, XUE Pei-yi, WANG Yi-hui. Clean hydrometallurgical route to recover zinc, silver, lead, copper, cadmium and iron from hazardous jarosite residues produced during zinc hydrometallurgy[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(2): 554-558.
- [10] ARSLAN C, ARSLAN F. Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags[J]. Hydrometallurgy, 2002, 67(1/3): 1-7.
- [11] LI Y J, PEREDERIY I, PAPANGELAKIS V G. Cleaning of waste smelter slags and recovery of valuable metals by pressure oxidative leaching[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 607-615.
- [12] 刘俊, 李林艳, 徐盛明, 池汝安. 还原酸浸法从低品位水钴矿中提取铜和钴[J]. 中国有色金属学报, 2012, 12(1): 304-309.
LIU Jun, LI Lin-yan, XU Sheng-ming, CHI Ru-an. Recovery of copper and cobalt from low-grade heterogenite with reductive acid leaching method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 12(1): 304-309.
- [13] 赖绍师, 覃文庆, 杨聪仁, 王军, 张雁生, 张博, 常自勇, 匡浩华. 低品位硫化铜矿的细菌浸出[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(6): 1473-1479.
LAI Shao-shi, QIN Wen-qing, YANG Cong-ren, WANG Jun, ZHANG Yan-sheng, ZHANG Bo, CHANG Zi-yong, KUANG Hao-hua. Bioleaching of low grade copper sulfide ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(6): 1473-1479.
- [14] KASONDE M, TSHIKELE M, ILUNGA M. Cleaning of a copper matte smelting slag from a water-jacket furnace by direct reduction of heavy metals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2/3): 856-862.
- [15] SVINTSITSKIY D A, STADNICHENKO A I, DEMIDOV D V, KOSCHEEV S V, BORONIN A I. Investigation of oxygen states and reactivities on a nanostructured cupric oxide surface[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(20): 8542-8549.
- [16] LEVENSPIEL O. Chemical reactions engineering[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1972: 357.
- [17] 陈家铺, 杨守志, 柯家骏, 毛铭华. 湿法冶金的研究与发展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 174.
CHEN Jia-yong, YANG Shou-zhi, KE Jia-jun, MAO Ming-hua. The studies and progress of metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 174.

(编辑 李艳红)