

转底炉粉尘酸浸净化液电沉积锌

诸荣孙^{1,*} 柏小彤¹ 吴 争¹ 伊廷锋¹ 夏征宇²

(1. 安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243002; 2. 马鞍山钢铁股份有限公司, 马鞍山 243000)

摘 要 对转底炉炉灰酸浸净化液电沉积锌的工艺条件和参数进行了研究, 获得的电镀锌最佳电积条件与参数为: 锌离子浓度 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 电解液 $\text{pH} = 2$, 电解温度 40°C , 电流密度 $600 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 骨胶浓度 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在最佳条件下, 锌电沉积电流效率接近 90%, 电积出的锌表面光滑平整, 其纯度可达 99.9%。

关键词 转底炉粉尘; 电沉积; 锌; 酸浸; 净化液

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)07-3825-05 DOI 10.12030/j.cjee.201502045

Zinc electrodeposition of rotary hearth furnace dust acid leaching purification solution

ZHU Rongsun^{1,*} BO Xiaotong¹ WU Zheng¹ YI Tingfeng¹ XIA Zhengyu²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China;

2. Maanshan Iron and Steel Company Limited, Maanshan 243000, China)

Abstract Conditions and parameters for zinc electrodeposition and acid leaching purification of rotating hearth furnace dust were investigated. The optimum technological conditions of zinc electrodeposition were zinc ion concentration of $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, electrolyte solution with $\text{pH} 2$, electrolysis temperature of 40°C , current density of $600 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, and bone glue concentration of $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Under these conditions, the zinc electrolysis current efficiency is about 90%, with a 99.9% pure, smooth, and flat surface of electrodeposited zinc.

Key words rotating hearth furnace dust; electrodeposition; zinc; acid leaching; purification solution

在钢铁生产过程中有大量的粉尘、污泥产生, 其中含铅锌铁尘泥的主要品种有: 焦炉烟尘、高炉重力除尘灰、高炉煤气干法除尘灰、高炉煤气湿法洗涤污泥、烧结 ESCS 除尘灰、高频炉炼钢烟尘、电弧炉烟尘等等。这类含锌粉尘如高炉瓦斯灰直接返回烧结配料不仅会影响烧结料层的透气性, 同时在炼铁过程中锌不断积累, 易在高炉上部结瘤而降低高炉使用寿命^[1-4]。对于高炉粉尘、转炉粉尘、高频炉炼钢烟尘等原料的处理较为成功的工艺技术主要是转底炉工艺, 其特点有: 生产效率较高, 设备占地面积较小; 尘泥中 Zn、Pb 等重金属去除彻底, 可充分满足环保要求; 伴生的铁碳资源可以得到充分回收^[5-7]。国外已有多座商业规模转底炉工厂在生产^[8]。马鞍山钢铁股份有限公司(以下简称马钢)引进日本

的转底炉工艺专利技术处理本公司的含铅锌尘泥, 于 2009 年 6 月正式投入运营, 年处理尘泥量达十几万 t 以上, 金属回收率高, 生产流程短, 还减缓了锌铅等易挥发元素对高炉及高炉煤气管道的不良影响^[9]。山东莱钢与日钢分别采用国内设计的转底炉工艺专利技术处理本公司的含铅锌尘泥, 与马钢不同的是采用压团团块^[10-11]。但是, 转底炉回收得到高锌铅粉尘目前作为富锌铅粉原料廉价外卖给其他加工厂。外卖在钢铁厂对锌铅“供远过于求”的情况下, 是比较合理的选择; 但在钢铁厂对锌金属需求量远大于从富锌铅粉尘回收的锌量与我国的富锌矿资源逐渐减少的情况下, 副产品锌铅灰廉价外卖就不是最佳的选择。高锌铅的转底炉炉灰完全可以采用锌铅湿法冶金的方法^[12-14]处理, 也就是采用常

基金项目: 安徽工业大学创新团队资助项目(TD201202)

收稿日期: 2015-02-05; 修订日期: 2015-05-21

作者简介: 诸荣孙(1955—), 男, 硕士, 教授, 研究方向: 钢铁冶金节能新技术、炼焦新技术及二次资源综合利用等。

E-mail: zhurongsun550317@163.com

* 通讯联系人

规硫酸浸出-针铁矿法除铁-置换除铜-电解提锌工艺来处理转底炉高锌铅粉尘,达到有效回收和高附加值利用锌的目的,而酸浸渣可用氯盐浸出提取铅。这一工艺特点和优势是:1)转底炉工艺回收得到高锌铅粉尘(含 $\text{Zn} \geq 40.1\%$, $\text{Pb} \geq 9.6\%$, Ag 和 $\text{Cu} \leq 0.005\%$)相当于焙烧过的富锌铅原料,且杂质比自然铅锌矿要少,完全可以采用和焙烧矿类似的常规硫酸浸出法处理工艺来回收锌;2)常压常温稀硫酸浸出可避免大量的杂质被浸出而进入溶液,减轻了除铁负担,浸出液中的铜和用锌粉置换出来;3)稀硫酸浸出渣中的铅可以采用氯盐浸出法转化为氯化铅,并进一步转化为碳酸铅。总体而言,这一工艺具有锌铅回收率高、流程简单、废液可循环利用、浸出渣综合回收及无害化处理等方面的优点,预计在实际生产中有很好的经济效益和广泛的应用前景。

本研究在转底炉炉灰硫酸浸出及浸出液净化工艺条件的研究基础上^[15],进一步探讨高锌铅含量转底炉粉尘酸浸净化液电解提金属锌的工艺条件与参数,为工业利用这一技术提供可靠的理论依据。

1 实验部分

1.1 原料的主要化学成分

实验原料为马钢三铁总厂转底炉炉灰(袋灰),该炉灰属挥发高锌铅粉尘,呈白色,颗粒细小,粒度 < 140 目。转底炉炉灰的主要化学成分是氧化锌、氧化铅、氧化铁、氧化铜及氧化硅,还有燃料碳以及其他物质如氧化钙等;主要元素含量为:47.81% Zn, 10.25% Pb, 2.25% Fe, 0.006% Cu 及 0.89% Si。

1.2 转底炉炉灰酸浸净化液的准备

转底炉炉灰硫酸浸出净化液的准备步骤如下:

1)转底炉炉灰硫酸浸出实验在三口烧瓶中进行,在恒温、磁力搅拌的条件下进行密封浸出反应,其工艺条件为:转底炉灰粒度 < 140 目,搅拌速度 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、硫酸浓度 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、浸出温度 25°C 、固液比 1:8、浸出时间 0.5 h。反应完毕后取下,过滤,滤液用来分析锌、铁等。滤渣用于氯盐浸出提取铅。在此条件下,锌的浸出率高达 96% 以上,铁的浸出率仅有 12.23%。

2)酸浸液(滤液)用氨水调节 pH 至 3 左右,然后将其加热至温度 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 时,保持 15 min,再缓

慢加入双氧水,保持 1 h 使铁离子以针铁矿的形式大部分沉淀出,接着用氨水调节至溶液 $\text{pH} = 5$,保持 1 h 直至铁离子水解沉淀完全。针铁矿-氧化水解联合除铁法除铁效果明显,除铁率达到 99.5%,溶液中残铁量小于 $0.0015 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3)浸出液经上述除铁后采用锌粉置换除铜,往浸出液加入锌粉总量为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 条件下,第一次加入 70% 锌粉量,持续搅拌 1 h 后再加入 30% 锌粉量,继续搅拌 2 h 后,溶液中的铜几乎被锌全部置换。经过锌粉除铜后,滤液中的铜含量 $< 0.0001 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

因转底炉灰含锰量极微,可以省去硫酸铵深度除锰步骤。转底炉炉灰按照上述实验步骤处理,可以制备出高纯度硫酸锌溶液用于电解提锌。

1.3 净化液电积锌实验装置及电积锌原理

硫酸锌溶液电积锌在自制烧杯级装置中进行,阳极采用含铅 99.9% 的铅板,阴极采用压延铝板,固定极距 3 mm,外接稳压电源。电积锌的实验装置如图 1 所示。

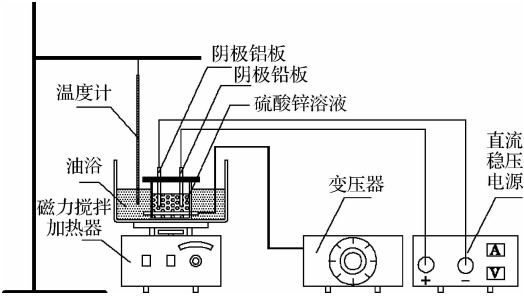
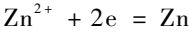
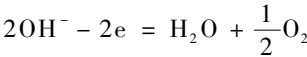


图 1 硫酸锌溶液电解实验装置
Fig. 1 Experimental equipment of electrowinning zinc in zinc sulfate solution

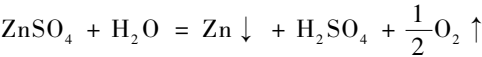
电解过程的阴极反应为:



阳极反应:



硫酸锌溶液电解的总化学方程式为:



电解锌电流效率的计算公式为:

$$\eta = \frac{m_{\text{实际}}}{m_{\text{理论}}} \times 100\% = \frac{m_{\text{实际}}}{q \cdot I \cdot t} \times 100\%$$

式中: η 为电流效率,%; t 为电解时间,h; $m_{\text{实际}}$ 为在 t 时间内阴极上析出的锌质量,g; $m_{\text{理论}}$ 为按理论电量

应析出的锌质量, g ; I 为通过阴阳极之间的电流, A ; q 为金属锌的电化当量, 为 $1.220\ 1\ g \cdot (A \cdot h)^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 电流密度对硫酸锌溶液电沉积锌的电流效率的影响

在电解液含锌离子浓度为 $40\ g \cdot L^{-1}$ 、 $pH = 2$ 、电解温度 $40\ ^\circ C$ 、电解 $2\ h$ 及无骨胶添加剂的条件下, 研究了不同电流密度对硫酸锌溶液电沉积锌电流效率的影响, 结果如图 2 所示。

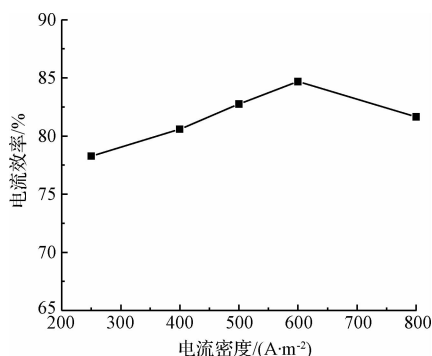


图 2 电流密度对硫酸锌溶液电沉积锌的电流效率的影响

Fig. 2 Effect of current density on current efficiency of electrowinning zinc in zinc sulfate solution

由图 2 可以看出, 随着电流密度的增加, 电流效率显著增大; 当电流密度达到 $600\ A \cdot m^{-2}$ 时, 电流效率可达 85% 左右; 再增加电流密度, 电流效率稍有下降。这主要是因为, 在低电流密度时, 随着电流密度的增加, 即单位面积电极上通过的电流增加, 阳离子在阴极可以得到快速的补充并且及时放电, 锌的析出量增加, 从而使得电流效率增大; 当阴极电流密度过高时, 阴极上锌沉积析出速度过快, 溶液中的锌离子来不及补充, 在阴极附近区域将产生锌离子贫化层, 反而使电流效率有所下降。所以, 在电解液含锌离子浓度为 $40\ g \cdot L^{-1}$ 、 $pH = 2$ 、电解温度 $40\ ^\circ C$ 、电解 $2\ h$ 及无骨胶的条件下, 电流密度选择 $600\ A \cdot m^{-2}$ 较为合理, 可以有较高的电沉积的电流效率。

2.2 电解液的 pH 值对电沉积锌的电流效率的影响

控制电解液含锌离子 $40\ g \cdot L^{-1}$, 电解温度 $40\ ^\circ C$, 电流密度 $600\ A \cdot m^{-2}$ 在不加入骨胶的条件下电解 $2\ h$, 研究了不同 pH 值的电解液对电流效率的影响, 结果如图 3 所示。

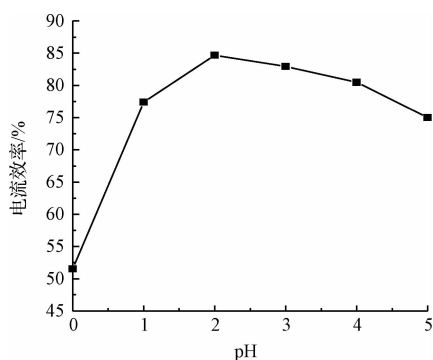


图 3 pH 对硫酸锌溶液电沉积锌的电流效率的影响

Fig. 3 Effect of pH on current efficiency of electrowinning zinc in zinc sulfate solution

由图 3 可以看出, 随着硫酸锌电解液 pH 的升高, 电沉积锌的电流效率逐渐升高; 当硫酸锌电解液 $pH = 2$ 时, 电沉积锌的电流效率达到最大 (85% 左右); 当电解液 $pH > 2$ 以后, 随着硫酸锌电解液 pH 的升高, 电沉积锌的电流效率逐渐下降。这主要是因为, 在低 pH 值的条件下, 氢离子浓度过高, 一方面使得锌的相对浓度降低, 在阴极附近的锌离子浓度因为浓差极化现象造成析出锌的反溶, 电流效率下降; 另一方面, 氢离子浓度过高使得氢离子在阴极更易析出, 也会使电流效率下降。这两方面因素促使硫酸锌电解液电沉积时, 硫酸锌电解液 pH 有一个合宜的范围。但是电解液 $pH > 2$ 以后, 电流效率又有平缓下降趋势, 这可能是因为随着氢离子浓度的降低, 电解液中电荷减少, 溶液的导电能力下降, 造成阴极附近的锌离子来不及补充, 锌的沉积量降低。故硫酸锌溶液电解锌时控制电解液 pH 为 2 比较合适。

2.3 硫酸锌电解液中锌离子浓度对电沉积锌的电流效率的影响

在电解温度 $40\ ^\circ C$ 、电解液 $pH = 2$ 、电流密度 $600\ A \cdot m^{-2}$ 、电解时间 $2\ h$ 及不加入骨胶的条件下, 研究了硫酸锌电解液的 Zn^{2+} 浓度对电沉积的电流效率影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可见, 随着硫酸锌电解液中锌离子浓度的增加, 锌的电沉积电流效率显著增大; 当锌离子浓度达到 $50\ g \cdot L^{-1}$ 时, 电流效率高达 85% 以上; 当锌离子浓度达到 $50\ g \cdot L^{-1}$ 以后, 再增加锌离子浓度, 电流效率变化不大。因为当电解液中锌离子浓度较低时, 随着电解的进行, 锌离子在阴极附近形成贫化层, 锌离子来不及补充, 使得氢离子在阴极放电, 造

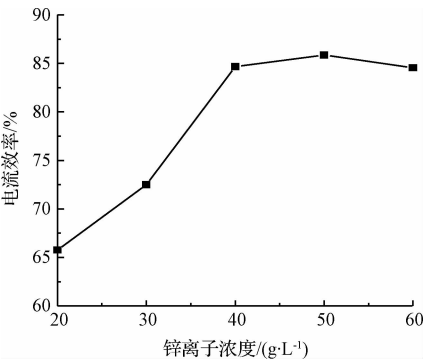


图 4 硫酸锌溶液中锌离子浓度对电沉积锌的电流效率的影响

Fig. 4 Effect of zinc ion concentration on current efficiency of electrowinning zinc in zinc sulfate solution

成锌电沉积电流效率较低。实际上, 锌含量 40% 左右的转底炉粉尘经过酸浸除杂净化后, 净化液中的锌离子浓度一般在 $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 这种硫酸锌溶液可直接用于电解, 可得到较高的电流效率。

2.4 电解温度对电沉积锌的电流效率的影响

在电解液含锌离子 $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 电解液的 $\text{pH}=2$, 电流密度 $600\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 电解时间 2 h 及不加入添加剂骨胶的条件下, 研究了不同电解温度对锌电沉积电流效率的影响, 结果如图 5 所示。

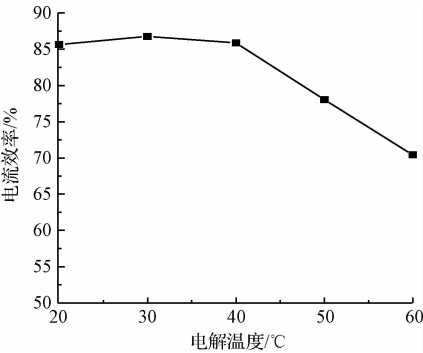


图 5 电解温度对电沉积锌电流效率的影响

Fig. 5 Effect of electrolyzing emperature on current efficiency of electrowinning zinc in zinc sulfate solution

由图 5 可以看出, 当电解温度在 $20\sim40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围时, 硫酸锌电解液电解锌的电流效率保持在 85% 左右; 当电解温度超过 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时继续升高电解温度, 电流效率下降。电解温度过低, 电解液的黏度相对较高, 锌离子扩散传质速度较慢, 阴极附近及表面的锌离子降低, 浓差极化增加, 阴极的电极电位更负, 导致 H^{+} 析出产生氢气而使电流效率下降。若电解温度太高, 会引起 H^{+} 的超电位下降, 这一点可以从如

下氢的析出电位与温度关系式^[16]看出:

$$\varphi_{\text{H}^{+}/\text{H}_2, \text{析出}} = 19.84 \times 10^{-5} T \times \lg a_{\text{H}^{+}} + \eta_{\text{H}_2}$$

综上所述, 氢的析出电位随温度的上升向正的方向移动, 更加接近锌的析出电位, 使 H^{+} 在阴极上放电更容易, 使电流效率大大降低。因此, 硫酸锌电解液电沉积锌的温度不宜过高, 也不宜过低, 电解温度为 $30\sim40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是比较经济合理的选择。

2.5 骨胶浓度对电沉积锌的电流效率的影响

对于金属电沉积过程, 如果在溶液中含有少量的添加剂, 就可能显著影响沉积过程的速度以及沉积层的结构。在电解硫酸锌溶液时, 为了获得致密而平整的阴极沉积物, 常常在电解液中加入少量添加剂, 如动物胶(骨胶)、树胶、苯磺酸、胺盐等表面活性物质。因此, 在锌离子浓度 $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 电解液的 $\text{pH}=2$, 电解温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 电流密度 $600\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 电解时间 2 h 的条件下, 研究了不同骨胶浓度对电流效率的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 骨胶浓度对电沉积锌的电流效率的影响

Table 1 Effect of bone glue concentration on current efficiency of electrowinning zinc in zinc sulfate solution

骨胶含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	电流效率/%
6	87.86
12	84.34
24	77.12
200	73.36
2 000	70.21

由表 1 可以看出, 随着骨胶浓度增加, 电流效率逐渐下降。当加入 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 骨胶时, 电流效率仅为 70% 左右, 并且在实验中发现, 电解时溶液中产生许多气泡, 电积锌为灰黑色, 易剥离。这主要是因为骨胶的加入量太大, 使得溶液粘度增大, 阳极产生的氧气没有办法从溶液中逸出, 而且过多的骨胶的胶质离子吸附于锌电极表面, 阻碍了锌离子向阴极扩散, 导致电流效率降低。当骨胶加入量为 $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 电流效率达到 87% 以上, 可见加入适量的骨胶添加剂有利于电积的进行, 可以电积出表面致密光滑的金属锌, 而不会降低锌电积电流效率。

3 结 论

对净化后的硫酸锌溶液采用铅板做阳极、压延铝板做阴极电积锌过程进行了研究, 考察了电流密度、电解液 pH 值、电解液锌离子浓度、电解温度、添

加剂骨胶浓度对锌电沉积电流效率的影响,获得的硫酸锌溶液电积锌最佳电积条件与参数为:锌离子 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 电解液 $\text{pH} = 2$, 电解温度 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 电流密度 $600 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 骨胶浓度 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在最佳电沉积锌条件下, 锌电沉积电流效率接近 90%, 电积出的锌表面光滑平整, 其纯度经化学分析可达 99.9% 以上。转底炉工艺回收得到高锌铅粉尘所含的杂质比自然铅锌矿要少, 酸浸液所含杂质少, 容易除杂净化彻底, 其酸浸净化液电解沉积的金属锌纯度高, 可以满足钢铁厂电镀锌生产或热镀锌生产所需金属锌的质量要求。

参 考 文 献

- [1] ESEZOBOR D. E., BALOGUN S. A. Zinc accumulation during recycling of iron oxide wastes in the blast furnace. *Ironmaking & Steelmaking*, **2006**, 33(5):419-425
- [2] 蒋胜. 有害元素对攀钢高炉的危害分析. *钢铁*, **2009**, 44(4):96-99
JANG Sheng. Damages of detrimental elements to blast furnaces of PZH steel. *Iron and Steel*, **2009**, 44(4):96-99 (in Chinese)
- [3] 于淑娟, 郭玉华, 王萍, 等. 锌在钢铁厂内的循环及危害. *鞍钢技术*, **2011**(1):13-15
YU Shujuan, GUO Yuhua, WANG Ping, et al. Zinc cycle in integrated iron and steel plant and its harm. *Angang Technology*, **2011**(1):13-15 (in Chinese)
- [4] 李肇毅. 宝钢高炉的锌危害及其抑制. *宝钢技术*, **2002**(6):18-20
LI Zhaoyi. Damage of element of zinc to blast furnace and its inhibition. *Baosteel Technology*, **2002**(6):18-20 (in Chinese)
- [5] 王东彦, 陈伟庆, 周荣章, 等. 含锌铅钢铁厂粉尘处理技术现状和发展趋势分析. *钢铁*, **1998**, 33(1):65-68
WANG Dongyan, CHEN Weiqing, ZHOU Rongzhang, et al. Present state and development trend of disposal technique of in-plant Zn-Pb-bearing dust. *Iron and Steel*, **1998**, 33(1):65-68 (in Chinese)
- [6] 郭玉华, 张春霞, 樊波, 等. 钢铁企业含锌粉尘资源化利用途径分析评价. *环境工程*, **2010**, 28(4):83-87
GUO Yuhua, ZHANG Chunxia, FAN Bo, et al. Analysis and evaluation on utilization ways of zinc-bearing sludge and dust from iron and steel enterprises. *Environmental Engineering*, **2010**, 28(4):83-87 (in Chinese)
- [7] 余雪峰, 薛庆国, 董杰吉, 等. 钢铁厂典型粉尘的基本物性与利用途径分析. *过程工程学报*, **2009**, 19(S1):7-12
SHE Xuefeng, XUE Qingguo, DONG Jieji, et al. Study on basic properties of typical industrial dust from iron and steel plant and analysis of its utilization. *The Chinese Journal of Process Engineering*, **2009**, 19(S1):7-12 (in Chinese)
- [8] 胡俊鸽, 杜续恩, 周文涛. 工业化转底炉炼铁技术的现状及评述. *烧结球团*, **2013**, 38(1):36-41
HU Junge, DU Xuen, ZHOU Wentao. Present situation of industrialized RHF technology and its review. *Sintering and Pelletizing*, **2013**, 38(1):36-41 (in Chinese)
- [9] 刘自民, 金俊, 苏允隆, 等. 马钢冶金污泥循环利用技术研究. *烧结球团*, **2010**, 35(2):18-22
LIU Zimin, JIN Jun, SU Yunlong, et al. Study on recycling technology of Masteel metallurgical sludge. *Sintering and Pelletizing*, **2010**, 35(2):18-22 (in Chinese)
- [10] 张鲁芳. 我国转底炉处理钢铁厂含锌粉尘技术研究. *烧结球团*, **2012**, 37(3):57-60
ZHANG Lufang. Study on treatment of Zn-containing dust of iron and steel plants by rotary hearth furnace process in China. *Sintering and Pelletizing*, **2012**, 37(3):57-60 (in Chinese)
- [11] 许海川, 周和敏, 齐渊洪, 等. 转底炉处理钢厂固废工艺的工程化及其生产实践. *钢铁*, **2012**, 47(3):89-93
XU Haichuan, ZHOU Hemin, QI Yuanhong, et al. Engineering and productive practice on rotary hearth furnace for steel dust and sludge. *Iron and Steel*, **2012**, 47(3):89-93 (in Chinese)
- [12] 刘俊峰, 易平贵. 常压酸浸铁闪锌矿制取硫酸锌工艺研究. *无机盐工业*, **1995**, 27(6):13-15
- [13] 谢美求, 陈志飞, 冯剑, 等. 氧化锌矿湿法浸出提锌工艺研究. *矿冶工程*, **2004**, 24(1):67-69
XIE Meiqiu, CHEN Zhifei, FENG Jian, et al. Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc oxide ore—a study. *Mining and Metallurgical Engineering*, **2004**, 24(1):67-69 (in Chinese)
- [14] 贺山明, 王吉坤, 李勇. 氧化铅锌矿直接硫酸浸出. *有色金属*, **2011**, 63(2):163-167
HE Shanming, WANG Jikun, LI Yong. Direct sulfuric acid leaching of a lead-zinc oxide ore. *Nonferrous Metals*, **2011**, 63(2):163-167 (in Chinese)
- [15] 诸荣孙, 吴争, 伊廷锋, 等. 硫酸浸出转底炉高锌铅粉尘的研究. *矿冶工程*, **2012**, 32(3):103-106
ZHU Rongsun, WU Zheng, YI Tingfeng, et al. Study on leaching high Zn-Pb dust from rotary hearth furnace by sulfuric acid solution. *Mining and Metallurgical Engineering*, **2012**, 32(3):103-106 (in Chinese)
- [16] 蒋汉瀛. *冶金电化学*. 北京:冶金工业出版社, **1983**:134