

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.07.002

萃取—旋流电积工艺从镓锗浸出液中生产阴极铜

廖文讯¹, 张伟^{1,2}, 宫晓丹¹, 吴才贵¹, 徐波¹, 胡立¹, 张俊峰¹

(1. 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 丹霞冶炼厂, 广东 韶关 512325;

2. 江西理工大学 材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000)

摘要:介绍了某冶炼厂采用萃取—旋流电积工艺从镓锗浸出液中生产阴极铜的工业化应用情况。在铜的萃取生产过程中,通过优化反萃液酸度、萃取温度,同时监控浸出液中有害杂质含量和增设活性白土有机相净化装置,有效解决了铜萃取率低、分相慢和萃取有机相降解等技术问题;在铜的旋流电积生产中,采用钛基二氧化铅阳极替代钛基贵金属阳极、溶气泵加气浮澄清除油装置替换二级纤维改性材料除油装置,通过铜离子浓度电积终点准确控制、古尔胶助剂添加量、铜电积循环液温度优化,解决了阴极铜析出质量差、钛基贵金属阳极损耗大等生产难题,阴极铜的质量和阳极寿命均得到明显改善。

关键词:萃取;旋流电积;镓锗浸出液;阴极铜;钛基二氧化铅阳极

中图分类号:TF803.2⁺7;TF811

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)07-0008-06

Production of Cathode Copper from Gallium and Germanium Leachate by Extraction-Cyclone Electrodeposition Process

LIAO Wen-xun¹, ZHANG Wei^{1,2}, GONG Xiao-dan¹, WU Cai-gui¹, XU Bo¹,
HU Li¹, ZHANG Jun-feng¹

(1. Danxia Smelter, Shenzhen Zhongjin Lingnan Nonfermet Co., Ltd., Shaoguan 512325, Guangdong, China;

2. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Industrial application of production of cathode copper from gallium and germanium leachate by solvent extraction-cyclone electrodeposition process in a smelter was introduced. During copper solvent extraction and separation stage, the technical problems such as low copper extraction rate, slow phase separation and degradation of extraction organic phase were effectively solved by optimizing acidity of stripping solution and extraction temperature, monitoring the content of harmful impurities in leachate, and adding an active clay organic phase purification device. During cyclone electrodeposition production, the production problems such as poor quality of cathode copper and high loss of titanium base metal anode was solved through substitution of titanium-base lead dioxide anode to titanium-base precious metal anode, substitution of dissolved air pump gas float clarify oil removal device to two-stage fiber modified material oil removal device, accuracy control of copper ion concentration electric at the end of electrodeposition, and optimization gul glue addition and temperature of copper electrodeposition circulating solution. The quality of cathode copper and the life of anode are significantly improved.

Key words: solvent extraction; cyclone electrodeposition; leachate containing gallium and germanium; cathode copper; titanium-based lead dioxide anodes

收稿日期:2022-03-08

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFC2902802)

作者简介:廖文讯(1988-),男,工程师;**通信作者:**张伟(1984-),男,硕士研究生,高级工程师

铜是我国国民经济发展的基础材料,然而我国并不是一个铜资源丰富的国家。现阶段,我国铜矿山的生产能力只能满足粗铜冶炼能力的40%,而粗铜冶炼能力仅能满足电解能力的63%^[1-3]。从废铜和含铜冶炼渣料等二次资源中回收铜对保障我国金属铜产量尤为重要^[4]。在传统湿法炼锌工艺中,锌精矿中含铜品位约为0.1%~1.0%,经“焙烧—浸出—净化”工艺,铜主要在锌冶炼过程产生的浸出渣或净化渣中富集,其回收率仅有30%~50%^[5-6]。而在较先进的硫化锌精矿氧压浸出工艺中,铜的浸出率大于95%,浸出的铜经过中和、置换工艺被富集到锌粉置换渣中,这不仅实现了硫酸锌溶液的净化,亦使得铜得到有效富集。因此,锌粉置换渣是氧压浸出工艺中的主要含铜副产物。

由于锌粉置换渣为富含镓、锗、高硅、高铁复杂物料,且铜主要以单质铜、氧化铜和硫化铜存在,因此,对其中有价金属综合回收面临较大挑战。张伟等^[7-9]采用浓硫酸熟化—水浸、二段逆流常压浸出和加压氧化浸出工艺处理锌粉置换渣,铜的浸出率分别可达97%、98%和98%;王继民等^[10]采用氧压酸浸工艺和 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ 组成的混酸浸出工艺处理该复杂物料,铜的浸出率分别可达98%和99%;罗金华等^[11]采用“一段常压—二段氧压浸出”工艺处理锌粉置换渣,铜的浸出率在99%以上。从以上分析可知,锌粉置换渣浸出脱铜工艺较为成熟,但由于浸出液含铜低、杂质含量高,很难满足电积需求。为实现浸出液中铜离子富集及净化除杂,萃取技术被广泛应用。按萃取剂官能团分类主要包括肟类、 β -二酮类、三元胺类和复配类等,肟类萃取剂主要包括酮肟和醛肟,复配类以酮肟与醛肟为主。目前,具有代表性的萃取剂有N902、M5640、ZJ988系列和LIX系列^[12]。

铜萃取得到的反萃液普遍采用电积技术生产阴极铜。相比传统的电积技术,旋流电积技术是在传统电积技术上开发的,主要利用强制循环电积液,在电积槽内以高速旋转流动,确保电积溶液的流动速度,极大增强了传质过程,降低了浓差极化,特别适合低浓度和复杂溶液金属的提取^[13-15]。含铜离子浸出液经萃取—反萃工艺,获得满足铜电积生产阴极铜的反萃液。为实现阴极铜高质、高效生产,旋流电积技术及装置在国内大宗有色金属精炼阶段被广泛采用。

国内某湿法炼锌厂以富含镓锗的锌粉置换渣这一含铜典型副产物为原料,采用逆流加压氧化浸出

工艺处理,设计建成了年3 500 t的综合回收系统,浸出液经“萃取—酸洗—反萃—二级除油—旋流电积”生产阴极铜,1#标准阴极铜年产量400 t,实现了富含镓锗锌粉置换渣有价金属的综合回收。但该工艺在工业化运行过程中仍存在铜萃取生产不稳定、始极片黏连、阳极损耗异常、阴极铜品质波动大等系列技术问题,本文针对镓锗浸出液“萃取—旋流电积”工艺中铜综合回收生产中存在的问题进行分析,并提出改进措施,以期为同类技术企业提供借鉴。

1 原料与工艺流程

原料为湿法炼锌系统产出的镓锗置换渣,因锌精矿矿源不同,镓锗置换渣的有价金属品位变化较大,其主要成分为(%):Zn 8.12~23.21、Ga 0.15~1.21、Ge 0.15~0.95、Cu 5.82~20.21、Fe 2.16~6.82。为回收镓锗置换渣中的有价金属,现阶段采用了二段逆流加压氧化浸出工艺处理镓锗置换渣,浸出后溶液成分为(g/L):Fe 1.62~11.12、Ga 0.31~1.22、Ge 0.23~1.12、Cu 8.12~35.12、 H_2SO_4 17.23~50.21。经计算,镓锗置换渣中Zn、Ga、Fe、Cu和Ge的浸出率分别为94%、94%、97%、97%和82%。为避免稀散金属在净化过程中损失,设计了镓锗浸出液P204+YW100优先萃取镓锗工艺,回收镓锗后采用CP150萃取铜,萃取铜的反萃液即为铜电积的料液。为了提高阴极铜质量,同时回收反萃液中的有机相,设计采用了二级纤维改性材料除油装置,除油后的铜反萃液经2组40支阴极面积为1 m²的旋流电积槽提取溶液中的铜离子,最终得到含铜为99.95%的1#标准阴极铜。

2 生产实践

镓锗浸出液经萃取后电积回收铜是当前主流湿法提铜工艺流程,该工艺具有生产流程简短高效、投资少、生产成本低、安全环保等优点^[16],尤其适用于多金属综合回收企业。

2.1 萃取铜

铜的萃取过程主要包含萃取和反萃两个步骤,铜萃取生产采用CP150萃取剂,该萃取剂具有铜萃取能力强的特点。低酸条件下(一般2~10 g/L),该萃取剂中的 H^+ 可被 Cu^{2+} 取代,铜离子进入到有机相,而在高浓度硫酸条件下(一般150~250 g/L),载铜的有机相中 Cu^{2+} 可被 H^+ 替代,实现铜反萃^[17]。

生产实际中,萃取有机相组成为20%CP150+

80%260#溶剂油(体积比),萃取相比为2:1、酸洗浓度为20~30 g/L,酸洗相比为5:1,经过3级逆流萃取后铜萃取率可以达到99.43%,而其他杂质离子基本不被萃取;载铜有机相在 H_2SO_4 浓度240 g/L、

反萃相比4:1的条件下进行反萃,反萃液含铜34.14 g/L、硫酸225 g/L,其他杂质离子均较低,符合后续旋流电积铜的工艺要求。萃取各段溶液主要化学成分见表1。

表1 铜萃取溶液主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of copper solvent extraction solution $/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$

溶液	Cu	Fe	Zn	As	F	H_2SO_4	含油
萃取料液	17.54	0.21	25.25	0.45	0.12	5	0.18
萃铜余液	0.10	0.20	25.15	0.42	0.12	31	0.17
酸洗液	7.50	0.05	2.50	0.11	0.01	28	0.15
反萃液	34.14	0.10	1.20	0.22	0.005	225	0.09

2.2 旋流电积铜

铜的电积属于电化学反应过程。在电场作用下,溶液中的铜离子不断在阴极表面结晶析出,生成金属铜。在工业生产中,铜电积采用2组共计40支的旋流电积槽装置,阳极使用钛基贵金属涂层阳极,阳极的贵金属涂层是由混合的贵金属氧化物(IrO_2 、 Ta_2O_5 等)组成,贵金属混合组成的氧化物在电积铜反应过程中可以明显降低槽电压,节能效果明显,寿命长,且活性层失活后,可以重涂,基体可重复使用。旋流电积阴极采用0.5 mm厚的Ta2钛板,萃取后的铜反萃液经过二级改性纤维材料除油后在旋流电积槽中电积,运行电流密度为 $500 \sim 680 \text{ A/m}^2$,经过约23 h的电积周期,电积贫液铜离子浓度控制在 $10 \sim 12 \text{ g/L}$,电流效率 $\geq 90\%$ 。

2.3 存在的问题

2.3.1 铜萃取生产不稳定

生产初期,浸出液中的铜含量低于20 g/L,由20%CP150+80%260#溶剂油(体积比)组成的铜萃取体系,经过2级萃取后即可达到99%以上的萃取率,开机生产一年来,各项指标优良。但随着生产时间的延长,萃取剂出现降解,萃取性能下降,同时料液含铜浓度在20 g/L以上,甚至最高达到40 g/L,铜的萃取率不断下降,最低仅为84%。为了保证铜的萃取率,生产上直接将新的铜萃取剂补充到有机相中,铜萃取率在短时间内得到明显改善,但也使得萃取有机相体积比例失衡,有机相比重由原来的0.88升高至0.91,这直接导致萃取分相时间增长、絮凝物多、夹带严重、萃取剂的单耗不断升高等问题。

2.3.2 始极片黏连

与传统铜电积中使用的阴极不同,旋流电积采用0.5 mm厚的Ta2钛板作为阴极,每个单管的阴极板安装时均依靠人工操作,按照循环液进入

管道内的方法卷起塞入到阴极管内,避免搭接口与溶液流向相反。在生产初期,一个电积生产周期完成后,阴极铜管与钛板始极片经常黏连在一起,尤其在阴极片搭接处被析出的铜黏连,造成无法顺利展开,始极片不能重新投入使用,只能依靠人工用凿子或砂磨机将黏连的铜打磨掉,始极片的损耗很大。

2.3.3 阳极损耗异常

旋流电积阳极为钛基贵金属阳极,设计使用寿命为2~5年,但在实际使用2个月 after,部分阳极便会出现表面涂层剥落。开始时并不影响生产,随着时间的延长,在剥落点对应的铜析出质量变差,单管析出的阴极铜产量偏低,电压也随之升高,由原来的小于2.5 V升高到4 V以上,最高达到5~6 V。为了正常生产,只能通过更换阳极。开始仅有1~2根阳极出现问题,接近3个月后整批阳极均需要更换,与设计的使用寿命差距巨大。

2.3.4 阴极铜质量不稳定

投产初期,在旋流电积管底部发现积存的铜粉或铜粒子,这部分铜粒子或铜粉若不及时清理,会造成阳极损耗或电积断路,直接导致析出的阴极铜表面不平整,呈树枝状,阴极始极片出现击穿小孔,析出的阴极铜有时偏软,富有弹性,有时又非常坚硬,铜管在剪切机组压制时变得非常困难。阴极铜表面变色,表现为有机烧斑,影响阴极铜的物理质量,部分批次阴极铜低于99.95%的质量标准。

3 原因分析与改进效果

3.1 加强铜萃取过程管控

铜萃取采用醛肟CP150为萃取剂,可实现镓锗浸出液中铜的高效分离,但萃取过程中发现,铜萃取剂有机官能团降解失效,从而造成铜萃取率不断降低。研究表明,萃取剂降解失效与铜反萃剂硫酸的

酸度、萃取的运行温度以及萃取料液中氧化性物质的含量密切相关。在酸性溶液中,由于醛肟为主的 CP150 铜萃取剂的硝酸根易发生硝基反应,使萃取剂失效,且溶液酸度越高,降解越快;而反萃过程中,反萃剂硫酸浓度在 220~250 g/L,会造成萃取剂大量损失。另外,在萃取过程中,萃取料液温度较高,这也会促使萃取剂降解。相比酸度和温度,镓锗浸出液中的氧化性金属离子和非金属离子对萃取剂降解的影响更为显著,溶液中氧化剂类高锰酸根、过氧化氢、高氯酸根对萃取剂均具有很强的破坏力,能快速氧化萃取剂,生成表面活性物质,延长分相时间,并导致乳化和三相的形成。而料液中存在的镁、铝离子和聚合成的硅溶胶会增加有机相的黏度,延缓分相时间,降低萃取效率,生成大量絮凝物,增加了有机相的流失^[18-19]。

为了改善铜萃取操作过程和保持生产稳定,将生产初期反萃硫酸浓度由 220~250 g/L 调整至 180~220 g/L,萃取温度控制在 35~55 ℃,而且监控料液中硝酸根、锰离子和氯离子浓度,从源头减少有害杂质的溶出。另外,新增一套活性白土有机净化装置,定期抽取部分用萃取剂进行活性白土净化工艺,净化后的有机相返回铜萃取流程,定期开路降解萃取有机相,补充配制溶剂油的有机相避免直接补充萃取剂,有效改善了有机相黏度增大、分相缓慢和夹带严重的问题。

3.2 优化旋流电积操作

影响阴极铜质量的因素很多,主要有电积液中的杂质、溶液中夹带的有机萃取剂、阴极过电位大小等因素。铜电积过程受电化学作用支配,在电场中,铜离子只有在阴极极化程度达到一定量时才能被还原沉积在阴极。铜离子在阴极表面的沉积主要包括两个阶段,即晶体形核和长大。阴极过电压与晶核形成存在一定关系,随着阴极过电压的增大,晶核的形成速度加快,晶核数量多,晶粒小,阴极铜致密,质量高;反之阴极铜晶粒粗、质量差。而影响阴极过电

位的因素主要与电流密度、电积液性质、添加剂和溶液温度相关^[20]。在实际生产中,通过采用高电流密度运行、溶液温度精准调控和添加古尔胶的方式增加电积过电压,加快晶核形成,得到致密的阴极铜,但是电流密度过高会加剧溶液中离子的浓差极化,阴极附近的杂质会在阴极析出,尤其是溶液中的贵金属阳极氧化脱落物和电积产生的铜粉与铜粒子随循环液流动易被吸附在阴极表面,形成结晶中心,降低阴极铜的质量。溶液温度偏低不利于铜晶体均匀连续长大,易造成阴极始极片搭接处不规则阴极铜晶体的析出。因此,采用循环泵强制循环电积液,达到消除铜离子浓差极化造成的不利影响,控制电积终点铜离子浓度不得低于 10 g/L,循环液温度控制在 35~55 ℃。通过以上操作优化,阴极始极片搭接处的黏连情况逐渐消失,铜粉的析出有了明显减少,阴极铜产品质量和电流效率稳步提升。

3.3 钛基二氧化铅阳极替代应用

在一定的工况条件下,钛基贵金属阳极具有槽电压低、节能、寿命长的特点。实际生产中的工况条件与设计的工况条件具有较大的差距,如表 2 所示。由表 2 可知,实际电积过程中的氟离子、油分、硫酸浓度和电流密度都远高于设计工况。基于以上原因,涂层表面的贵金属极易失去活性而钝化失效,其中降低电流密度虽然可以延缓阳极寿命,但会影响生产产量,在这种情况下,阳极寿命平均仅有 3 个月,只有通过返厂进行涂层修复后才能重复利用,单支修复费用为新阳极的三分之二,使得生产成本显著提高。为了延长阳极使用寿命,降低铜反萃酸度至 180~220 g/L,并定期开路电积循环液,保持溶液中的氟和油分处于较低的水平,通过工艺调整虽然可以减缓阳极钝化的时间,但无法从根本上解决阳极寿命短的问题。通过对比发现,钛基二氧化铅阳极具有钛基贵金属阳极电积铜基本相同的应用效果,且应用工况条件更宽,更适合应用于现有实际生产流程中,具体工况条件见 3。

表 2 钛基贵金属阳极应用工况条件对比

Table 2 Comparison of working conditions of titanium-based noble metal anodes						
项目	F ⁻ /(mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ /(g·L ⁻¹)	H ₂ SO ₄ /(g·L ⁻¹)	含油/(mg·L ⁻¹)	电流密度/(A·m ⁻²)	溶液温度/℃
设计工况	<2	<1	130~200	<10	<400	<60
实际工况	8~15	0.01~0.05	220~250	90~200	500~680	35~55

从表 3 可知,钛基二氧化铅阳极对电积液中氟离子浓度、氯离子浓度、油分含量、硫酸浓度等物质允许限度相对较高,应用工况条件更为广泛。在实际生产中发现,在保证阴极铜质量前提下,钛基二氧

化铅阳极使用寿命较钛基贵金属阳极增长 1 倍,表面二氧化铅失去活性后,钛基材可以重复使用,修复费用仅为贵金属阳极的三分之一,具有更高的性价比。

表3 钛基二氧化铅阳极与钛基贵金属阳极应用工况条件对比

Table 3 Comparison of working conditions between titanium-based lead dioxide anodes and titanium-based precious metal anodes

项目	$F^-/(mg \cdot L^{-1})$	$Cl^-/(g \cdot L^{-1})$	$H_2SO_4/(g \cdot L^{-1})$	含油/($mg \cdot L^{-1}$)	电流密度/($A \cdot m^{-2}$)	溶液温度/ $^{\circ}C$
钛基贵金属阳极	<2	<1	130~200	<10	<400	<60
钛基二氧化铅阳极	<40	<2	100~500	<50	<400	<80

3.4 优化电积添加剂

为改善析出铜的表面质量,生产中采用锌电积系统的骨胶作为添加剂,应用后发现,阴极管内出现大量菜花状铜丝或铜粒子。为改善铜电积过程,使用古尔胶代替骨胶。研究认为,古尔胶在酸性电解液中水解为带正电荷的物质,而铜在阴极析出时不平整区域易形成尖端放电,古尔胶水解为带正电荷物质吸附在凸出的铜尖端形成钝化面,减慢晶体的继续生长速度,电化学极化增大,同时结合其表面吸附作用,降低了电沉积表面能,使新品核不断形成,进而改善阴极表面质量,确保电积过程中形成光滑平整的阴极铜,这明显改善了铜析出的质量^[21-22]。但古尔胶加入量过多时,析出的阴极铜硬而脆,难以在剪切压板时形成铜板,溶液黏度增大,与铜萃取剂接触后,增加了萃取剂的黏度,影响分相,最终在活性白土净化过程中,造成有机相的损失,经现场优化,最终古尔胶加入量定为每吨铜 80 g。

3.5 优化除油装置

铜萃取采用二级纤维改性材料除油工艺,主要基于萃取有机相密度与溶液密度不同,溶液中的有机物在材料表面不断聚集长大,当聚集油滴浮力大于材料吸附力时,油滴自行脱落与水相分离,从而实现除油、有机相回收。生产初期初步设计除油后溶液含油小于 10 mg/L,而实际投入运行后,由于铜萃取料液经过多段萃取工艺,含有较多的可溶性有机物和粒度极小的小油滴,这部分有机物无法在纤维改性材料表面聚结成小油珠而实现除油,导致除油率很低,仅达 16.42%,除油后溶液含油平均为 168 mg/L,除油效果不佳直接导致大量的有机相带入到旋流电积装置,在高电流的电场作用下,一方面影响阳极寿命,另一方面阴极铜析出表面形成有机烧斑,影响阴极铜质量。

为改善除油效果,根据溶液含油特点,重新设计溶气泵加气浮澄清除油装置,通过鼓入微泡,使溶液中的有机物加速上浮至溶液表面,设置澄清槽静置,使溶液中的有机物充分上浮分离。技术改造后,除油率提高至 68.2%,除油后溶液含油平均 64 mg/L,降低了有机物对阴极铜质量和阳极寿命的影响。

4 结论

1)在铜萃取分离过程中,调整反萃液酸度至 180~220 g/L,萃取温度控制在 35~55 $^{\circ}C$,同时监控浸出液中有害杂质的溶出和增设活性白土有机相净化装置,有效改善了萃取率偏低、有机相黏度增大、分相缓慢和夹带严重的问题。

2)在旋流电积铜过程中,电积终点铜离子浓度控制在不低于 10 g/L,铜循环液温度控制在 35~55 $^{\circ}C$,每吨铜古尔胶加入量为 80 g,阴极始极片搭接处的黏连和阴极铜析出质量有了明显改善,铜粉析出量减少。

3)采用钛基二氧化铅阳极替换原设计使用的钛基贵金属阳极,阳极寿命增长 1 倍;采用溶气泵加气浮澄清除油装置替换原设计的二级纤维改性材料除油装置,除油率由 16.8%提高至 68.2%,除油后溶液含油平均为 64 mg/L,降低了有机物对阴极铜质量和阳极寿命的影响。

参考文献

- [1] 宫晓丹,张伟.从含铜锌粉置换渣中回收铜的工艺设计与应用研究[J].世界有色金属,2021(4):4-5.
GONG X D, ZHANG W. Study on process design and application of copper recovery from copper-zinc powder replacement slag [J]. World Nonferrous Metals, 2021(4):4-5.
- [2] 刘大星,蒋开喜,王成彦.铜湿法冶金技术的现状及发展趋势[J].有色冶炼,2000,29(4):1-5.
LIU D X, JIANG K X, WANG C Y. Situation and developing trend of copper hydrometallurgy [J]. Non-Ferrous Smelting, 2000, 29(4):1-5.
- [3] 方金渭,黎维中.浸出一溶剂萃取—电积提铜技术的发展及应用前景[J].有色冶炼,1999,28(2):30-32.
FANG J W, LI W Z. Summary of development and application of copper extractive [J]. Non-Ferrous Smelting, 1999, 28(2):30-32.
- [4] 杨佳棋,李立清,冯罗,等.铜离子萃取剂的研究进展[J].电镀与涂饰,2020,39(9):577-585.
YANG J Q, LI L Q, FENG L, et al. Research progress

- of copper extractants[J]. *Electroplating & Finishing*, 2020, 39(9):577-585.
- [5] 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.
LI C, HAN J W, LIU W, et al. Recovery of copper from zinc-containing leaching solution by sulfide precipitation[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2019, 39(1):102-105.
- [6] 郭新玲. 从锌冶炼净化渣中回收高品位铜精矿[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2013(10):3-6.
GUO X L. Recovery of high grade copper concentrate from purification slag of zinc hydrometallurgy [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2013(10):3-6.
- [7] 张伟,周科华,吴才贵,等. 硫酸熟化法浸出锌粉置换渣试验[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(11):18-21.
ZHANG W, ZHOU K H, WU C G, et al. Experiment on sulfuric acid curing leaching of zinc powder replacement residue[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2019(11):18-21.
- [8] 张伟,李立清,刘野平,等. 采用两段逆流浸出工艺从镓锗渣中回收有价金属[J]. *湿法冶金*, 2021, 40(4):289-293.
ZHANG W, LI L Q, LIU Y P, et al. Leaching of valuable metals from gallium-germanium residue by two-stage countercurrent pressure leaching process [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2021, 40(4):289-293.
- [9] 张伟,宫晓丹,周科华,等. 锌粉置换镓锗渣加压氧化浸出的生产实践[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(5):142-147.
ZHANG W, GONG X D, ZHOU K H, et al. Production practice of zinc powder replacement Ga and Ge slag by pressure oxidation leaching [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2020, 11(5):142-147.
- [10] 王继民,曹洪杨,陈少纯,等. 氧压酸浸炼锌流程中置换渣提取镓锗[J]. *稀有金属*, 2014, 38(3):472-479.
WANG J M, CAO H Y, CHEN S C, et al. Recovery of Ge/Ga/In from replacement slag in pressure oxidation leaching process of zinc sulfide concentrate[J]. *Chinese Journal Rare Metals*, 2014, 38(3):472-479.
- [11] 罗金华,饶帅,季凯,等. 常压一氧压联合浸出锌置换渣中镓和锗的研究[J/OL]. *中国有色金属学报*:1-19 [2022-01-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20210914.1446.001.html>.
LUO J H, RAO S, JI K, et al. Study on gallium and germanium leaching from zinc refinery residues through combining atmospheric leaching with oxygen pressure leaching [J/OL]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*: 1-19 [2022-01-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20210914.1446.001.html>.
- [12] 裴世红,谢瑞丽,金猛,等. 湿法炼铜常用的铜萃取剂[J]. *当代化工*, 2009, 38(1):78-82.
FEI S H, XIE R L, JIN M, et al. Extractants in copper hydrometallurgy[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2009, 38(1):78-82.
- [13] 田庆华,张镇,李晓静,等. 高砷铜电解液中旋流电积脱杂[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(8):1637-1644.
TIAN Q H, ZHANG Z, LI X J, et al. Remove impurity from high arsenic-content copper electrolyte by cyclone electrowinning technology[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(8):1637-1644.
- [14] 黎邹江,李栋,许志鹏,等. 旋流电积在有色冶金中的应用[J]. *有色金属科学与工程*, 2019, 10(5):1-7.
LI Z J, LI D, XU Z P, et al. Application of cyclone electrowinning in non-ferrous metallurgy[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2019, 10(5):1-7.
- [15] 陈杭,衷水平,张焕然. 旋流电积技术应用研究进展[J]. *湿法冶金*, 2017, 36(5):354-359.
CHEN H, ZHONG S P, ZHANG H R. Research progress on application of electrometal electrowinning[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2017, 36(5):354-359.
- [16] 王成彦,詹惠芳,胡福成,等. 中国低品位铜矿的浸出一萃取一电积工艺经济评述[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 1997(4):16-18.
WANG C Y, ZHAN H F, HU F C, et al. Economic review on leaching-extraction-electroproduct process of low grade copper mine in China[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 1997(4):16-18.
- [17] 张立川,梁新星,赵声贵,等. 生物堆浸一萃取一电积生产阴极铜的工艺设计[J]. *云南冶金*, 2020, 49(4):42-47.
ZHANG L C, LIANG X X, ZHAO S G, et al. The process design of cathode copper production by heap bioleaching-extraction-electrodeposition [J]. *Yunnan Metallurgy*, 2020, 49(4):42-47.
- [18] 徐志刚,邹潜,汤启明,等. 硝酸根和高锰酸根对铜萃取剂降解作用的影响[J]. *湿法冶金*, 2014, 33(3):199-202.
XU Z G, ZOU Q, TANG Q M, et al. Influence of nitrate and permanganate on degradation of copper extractants [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2014, 33(3):199-202.
- [19] 李凤,汤启明,阳启华,等. 影响铜萃取剂稳定性的因素研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2016(9):10-12.

- pressure leaching process in hydrometallurgy [J]. Nonferrous Metals Design, 2009(4):49-57.
- [7] 王吉坤,冯桂林.铜阳极泥预处理连续加压酸浸工艺开发研究[J].中国工程科学,2009,11(5):18-22,30.
WANG J K, FENG G L, Research and development of the continuous pressure acid leaching technology for the pretreatment of copper anode slime[J]. Engineering Science, 2009, 11(5):18-22, 30.
- [8] 贺山明,王晓明,徐志峰,等.黑铜泥氢氧化钠氧压碱浸脱砷研究[J].矿冶工程,2017,37(2):94-97.
HE S M, WANG X M, XU Z F, et al. Removing arsenic from black copper slime with sodium hydroxide medium by oxygen pressure alkaline leaching process[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(2):94-97.
- [9] 徐志峰,李强,王成彦.复杂硫化铜矿热活化加压浸出工艺[J].中国有色金属学报,2010,20(12):2413-2418.
XU Z F, LI Q, WANG C Y, et al. Heat activation pretreatment and pressure leaching of complex copper sulfide ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12):2413-2418.
- [10] 汪胜东,蒋训雄,蒋开喜,等.富钴结壳湿法冶金工艺中硫化渣的加压浸出[J].有色金属(冶炼部分),2006(1):17-19.
WANG S D, JIANG X X, JIANG K X, et al. Study on sulfurized residue from cobalt-crust by acid leaching under pressure [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2006(1):17-19.
- [11] 王海北,蒋开喜,邱定蕃,等.国内外硫化铜矿湿法冶金发展现状[J].有色金属,2003,55(4):101-104.
WANG H B, JIANG K X, QIU D F, et al. Status of hydrometallurgical development on copper sulfide ores[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(4):101-104.
- [12] 刘永平.黑铜泥氧压浸出工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2015(12):13-16.
LIU Y P, Technical study on oxygen pressure acid leaching of black copper mud[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(12):13-16.

(上接第13页)

- LI F, TANG Q M, YANG Q H, et al. Influence factors on stability of copper extractant[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(9):10-12.
- [20] 代宗.难处理氧化铜矿酸浸-萃取-电积工艺研究[D].昆明:昆明理工大学,2019.
DAI Z. Study on acid leaching extraction electrowinning process of refractory oxidized copper ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [21] 陈正奎.铜电解沉积过程中阴极过电位影响因素研究进展[J].湖南有色金属,2015,31(5):33-37.
CHEN Z K. Progress in factors study affecting deposition overpotential during copper electrolysis[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2015, 31(5):33-37.
- [22] 方亚超,潘明熙,黄惠,等.铜电解沉积过程中添加剂的影响研究现状及展望[J].矿冶,2021,30(5):61-69.
FANG Y C, PAN M X, HUANG H, et al. Current situation and prospect of additives in copper electrolysis deposition process[J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(5):61-69.