

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.06.016

含砷含镍高酸硫酸铜结晶母液的综合利用

罗钊荣,戴贞洧,张飞,谢太李

(江西铜业股份有限公司 贵溪冶炼厂,江西 贵溪 335424)

摘要:针对硫酸铜结晶母液含砷、含镍、高酸的特点,根据正交试验法,采用pH调控法依次进行中和、沉铜、沉镍工业试验,探究了反应时间和终点pH对分离效果的影响。结果表明,采用液碱调控母液pH能有效回收铜、砷、镍元素。中和反应最佳参数为:终点pH=2.5~3.0、反应时间1.5 h、反应自然升温,能够以铜砷渣形式回收98%以上的砷,并与镍成功分离;沉铜反应终点pH=6.0~6.5、反应时间1.0 h、反应温度80~90℃,能够实现铜沉淀率>93%;沉镍反应终点pH=10.0~10.5、反应时间2.0 h,在室温下压滤,镍沉淀率>98%。母液经处理后得到的沉镍后液含铜<50 mg/L,含砷<5 mg/L,含镍<100 mg/L,母液得到有效处理,实现铜回收率>96%,砷回收率>98%,镍回收率>84%。

关键词:硫酸铜结晶母液;含砷废水;含镍废水;镍回收;废水资源回收

中图分类号:TF803.2;TF811

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)06-0114-08

Comprehensive Utilization of Mother Liquor Containing Arsenic and Nickel and High Acid Copper Sulfate

LUO Zhaorong, DAI Zhenwei, ZHANG Fei, XIE Taili

(Guixi Smelter, Jiangxi Copper Company Limited, Guixi 335424, Jiangxi, China)

Abstract: According to the characteristics of arsenic, nickel and high acid in the mother liquor of copper sulfate crystal, the industrial experiments of neutralization, copper and nickel sedimentation were carried out successively by pH value regulation method according to orthogonal experiment, and the effects of reaction time and pH value on separation effect were investigated. The results show that copper, arsenic and nickel can be recovered effectively by adjusting pH value of mother liquor with liquid alkali. The optimum parameters of neutralization reaction are as follows: terminal pH value is 2.5–3.0, reaction time is 1.5 h, natural temperature rise, more than 98% of arsenic can be recovered in the form of copper-arsenic slag, and successfully separated from nickel; The precipitation rate of copper is >93% when the final pH value of copper precipitation reaction is 6.0–6.5, the reaction time is 1.0 h, and the reaction temperature is 80–90℃; The pH value of the end point of nickel precipitation reaction is 10.0–10.5, the reaction time is 2.0 h, and the nickel precipitation rate is >98% at room temperature. The mother liquor of nickel precipitation after treatment contains copper <50 mg/L, arsenic <5 mg/L, nickel <100 mg/L, the mother liquor has been effectively treated. The copper recovery rate is >96%, the arsenic recovery rate is >98%, and the nickel recovery rate is >84%.

Key words: copper sulfate crystal mother liquor; arsenic-containing wastewater; nickel-containing wastewater; nickel recovery; waste water resource recovery

收稿日期:2024-01-16

基金项目:国家重点研发计划项目(2023YFC2907903)

作者简介:罗钊荣(1983-),男,学士,中级工程师;通信作者:戴贞洧(1997-),男,硕士,助理工程师

五水硫酸铜在化工、药用、金属冶炼等领域中被广泛应用,其生产方式普遍采用含铜物料酸浸—浓缩结晶—过滤干燥^[1],在得到五水硫酸铜产品的同时产生了大量的高酸硫酸铜结晶母液^[2-3]。并且在硫酸铜生产过程中,由于母液的循环利用,导致杂质元素累积在结晶母液中。某厂新材料车间硫酸铜工段以铜冶炼过程中产出的黑铜泥、粗结晶等含铜固废为原料生产硫酸铜,这些物料中含有一定的砷、镍等有毒有害元素^[4-5],造成硫酸铜结晶母液成分复杂,难以处理。

在原有的母液处理工艺中,采用二氧化硫直接还原结晶母液制取三氧化二砷^[6],再进行提铜和提镍,这种方法主要考虑的是砷产品的生产成本,未系统性考虑母液中各有价元素的回收问题。随着铜冶炼工艺的优化革新,含铜固废中砷含量降低,使得硫酸铜结晶母液砷含量下降,母液呈现高铜低砷的特点,如图1所示。针对结晶母液特性的变化,二氧化硫直接还原结晶工艺的适应性降低^[6]。

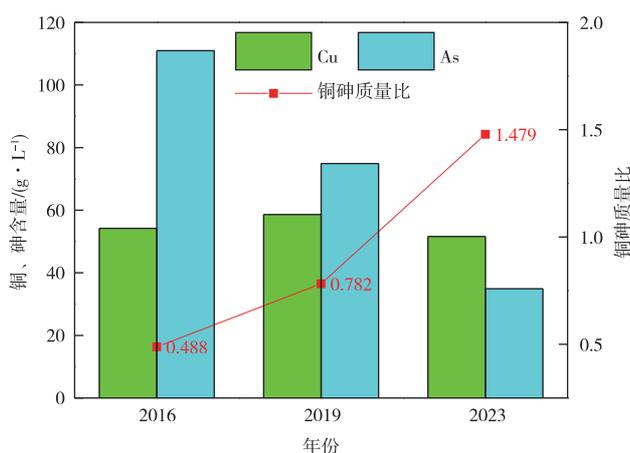


图1 硫酸铜结晶母液中铜砷含量变化^[2,6]

Fig. 1 Change of copper and arsenic contents in mother liquor of copper sulfate crystal^[2,6]

同时,镍是动力电池^[7]、合金制造^[8]等领域中不可或缺的金属之一。随着新能源汽车等产业的发展,镍的市场前景稳步上升^[9],镍资源的回收因而得到了广泛的研究。JIANG等^[10]研究了电解法回收镍,发现在电催化氧化协同电沉积和萃取法协同电沉积两种体系下均具有较好的回收效果;梁玮等^[11]采用冷冻结晶法回收了铜电解脱铜后液中的硫酸镍,硫酸镍脱除率达50%;而这些废水镍资源回收方法中存在工业化难度高、回收率不足、分离不充分等问题。

王学文等^[12]介绍了采用硫酸铵盐析出一溶

解—电积—后液冷却结晶—过滤的方法分离硫酸溶液中的铜镍;杨秀然等^[13]采用三段电积结合蒸发浓缩—冷却—冷冻结晶—过滤,实现了从铜电解废液中回收硫酸镍,收率达90%。但这些方法均存在工序繁多、能耗较高的缺点。

因此,为了更好地回收铜、砷、镍等金属资源,探索新的硫酸铜结晶母液处理工艺很有必要。本文根据硫酸铜结晶母液有价元素含量特点,采用pH调控法,进行了相应的工业试验,实现了铜砷与镍的有效分离,探索出了硫酸铜结晶母液综合利用的工艺流程参数。

1 试验

1.1 材料、设备和仪器

1.1.1 材料与试剂

试验所用原料为江铜贵冶新材料车间硫酸铜工段产出的结晶母液,其典型成分为(g/L):Cu 51.6、As 34.9、Ni 19.4、H₂SO₄ 164.1。所用试剂液碱为工业试剂,NaOH含量为32%。

1.1.2 设备和仪器

试验在15 m³反应槽内进行,配套设备和仪器主要有:搅拌机(KF97DRN160L4)、转运泵(ICJ80-65-160)、压滤机(XAZ60/1250-UK)、pH计(PHBJ-260)、紫外可见分光光度计(UV4802)、原子荧光分析仪(AFS-9120)、原子吸收分光光度计(AA-6300C)、原子荧光分析仪(AFS-8220)。

1.2 工艺流程

硫酸铜结晶母液综合利用工艺流程如图2所示。

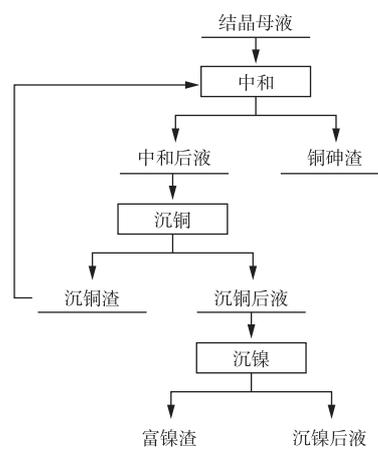


图2 硫酸铜结晶母液综合利用工艺流程图
Fig. 2 Process flow chart of comprehensive utilization of copper sulfate crystal mother liquor

1.3 试验原理

砷酸铜、氢氧化铜、氢氧化镍的 K_{sp} 依次为 7.95×10^{-36} 、 2.2×10^{-20} 、 5.48×10^{-16} ^[11], 因此可以利用三者的沉淀顺序不同进行硫酸铜结晶母液的综合处理。主要原理如下。

1) 中和: 利用砷酸铜溶解度低的特点, 通过调控 pH 将铜、砷以酸式砷酸铜的形式从结晶母液中沉积到渣相中。Cu-As-H₂O 电位-pH 图如图 3 所示, 当 pH 为 1.5 左右时, 体系中的砷将会从 H₃AsO₄ 转化 CuHAsO₄ 沉淀, pH 继续上升, 则沉淀物主要组成转化为 Cu₅H₂(AsO₄)₄^[14], 主要发生反应(1)–(3)。

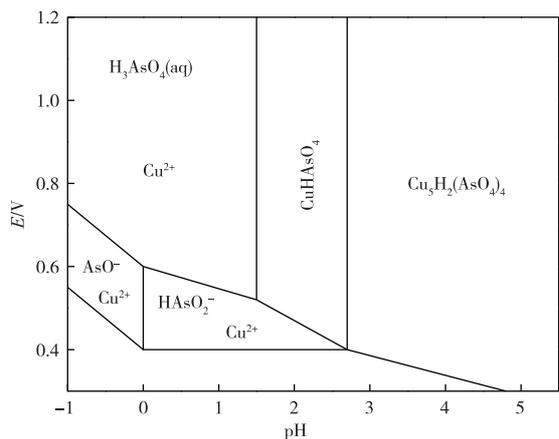
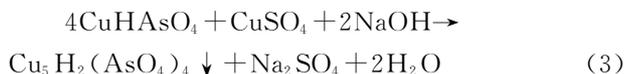
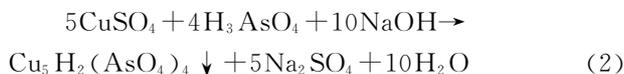
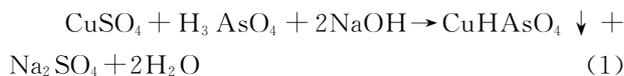


图 3 Cu-As-H₂O 电位-pH 图^[14]

Fig. 3 Cu-As-H₂O potential-pH diagram^[14]

2) 沉铜: 在中和基础上进一步脱铜, 投入液碱 NaOH 调节中和后液 pH, 将铜以氢氧化铜形式从溶液中沉淀。Cu-H₂O 系的 E-pH 图如图 4 所示, 氢氧化铜沉淀的出现主要在体系 pH 达到 5.2 的时候开始^[15], 主要发生反应(4)。



3) 沉镍: 在搅拌浆开启的情况下, 分批向沉铜后液中投入液体 NaOH, 增加沉铜后液中的 OH⁻ 浓度, 进而将 Ni²⁺ 以 Ni(OH)₂ 的形式沉淀下来。Ni-H₂O 系的 E-pH 图如图 5 所示, 镍在接近中性环境时才开始以氢氧化镍渣的形式沉淀^[16], 主要发生反应(5)。

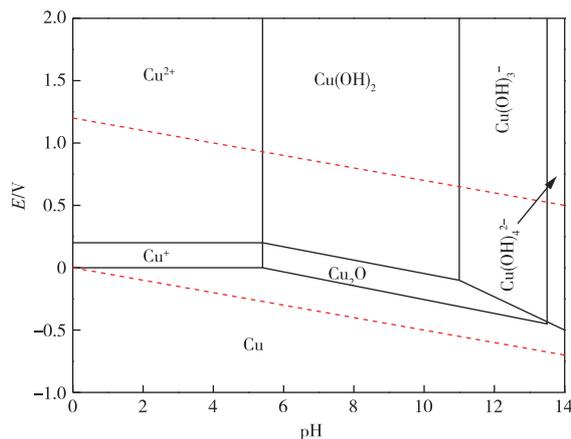


图 4 Cu-H₂O 电位-pH 图^[15]

Fig. 4 Cu-H₂O potential-pH diagram^[15]

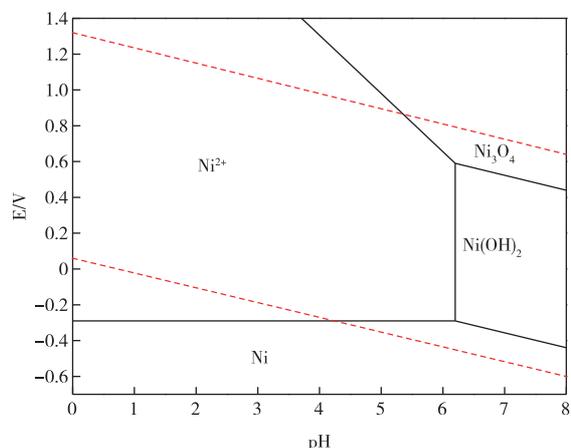


图 5 Ni-H₂O 电位-pH 图^[16]

Fig. 5 Ni-H₂O potential-pH diagram^[16]

4) 沉铜渣返中和: 利用结晶母液中的酸优先溶解沉铜渣中的镍盐, 使大部分镍金属进入液相中, 少量镍随铜一起进入铜砷渣中^[17]。主要发生反应(6)。



1.4 试验方法

采用正交试验重点探索了采用 pH 调控法对硫酸铜结晶母液综合利用的可行性, 具体内容包括中和、沉铜、沉镍三道工序控制参数的摸索。试验过程中记录了体系温度的变化, 并且对各沉淀渣中的元素成分进行了检测, 而反应时间以调控 pH 至终点后开始计算。

1.4.1 中和试验设计

为探索终点 pH、反应时间对中和沉淀效果的影响, 进行了多批次试验, 母液投入量 10 m³, 其他试验参数设计如表 1 所示。

表1 中和试验参数

Table 1 Neutralization experiment parameters

批次	终点 pH	反应时间/h	批次	终点 pH	反应时间/h
1-1	1.5	0.5	1-11	1.5	1.5
1-2	2.0	0.5	1-12	2.0	1.5
1-3	2.5	0.5	1-13	2.5	1.5
1-4	3.0	0.5	1-14	3.0	1.5
1-5	3.5	0.5	1-15	3.5	1.5
1-6	1.5	1.0	1-16	1.5	2.0
1-7	2.0	1.0	1-17	2.0	2.0
1-8	2.5	1.0	1-18	2.5	2.0
1-9	3.0	1.0	1-19	3.0	2.0
1-10	3.5	1.0	1-20	3.5	2.0

1.4.2 沉铜试验设计

研究了终点 pH、反应时间对沉铜效果的影响,中和后液投入量 10 m^3 ,其他相关参数如表 2 所示。

表2 沉铜试验参数

Table 2 Experimental parameters of copper precipitation

批次	终点 pH	反应时间/h	批次	终点 pH	反应时间/h
2-1	4	0.5	2-11	4	1.5
2-2	5	0.5	2-12	5	1.5
2-3	6	0.5	2-13	6	1.5
2-4	7	0.5	2-14	7	1.5
2-5	8	0.5	2-15	8	1.5
2-6	4	1.0	2-16	4	2.0
2-7	5	1.0	2-17	5	2.0
2-8	6	1.0	2-18	6	2.0
2-9	7	1.0	2-19	7	2.0
2-10	8	1.0	2-20	8	2.0

1.4.3 沉镍试验设计

研究了不同反应时间和终点 pH 的情况下,沉镍效果的变化,沉铜后液投入量 10 m^3 ,其他相关参数如表 3 所示。

表3 沉镍试验参数

Table 3 Experimental parameters of nickel precipitation

批次	终点 pH	反应时间/h	批次	终点 pH	反应时间/h
3-1	6	0.5	3-11	6	1.5
3-2	7	0.5	3-12	7	1.5
3-3	8	0.5	3-13	8	1.5
3-4	9	0.5	3-14	9	1.5
3-5	10	0.5	3-15	10	1.5
3-6	6	1.0	3-16	6	2.0
3-7	7	1.0	3-17	7	2.0
3-8	8	1.0	3-18	8	2.0
3-9	9	1.0	3-19	9	2.0
3-10	10	1.0	3-20	10	2.0

1.4.4 沉淀率计算

$$\eta_{\text{Me}} = \frac{m \times \omega_{\text{Me}}}{V \times C_{\text{Me}}} \times 100\% \quad (7)$$

式中, Me 表示铜、砷、镍某一个元素; η_{Me} 表示 Me 元素在对应工序的沉淀率(%); m 表示对应工序产出干渣质量(g); ω_{Me} 表示 Me 元素在渣中的质量分数(%); V 表示对应工序下的原料投入量(L); C_{Me} 表示对应工序原料中 Me 的含量(g/L)。

2 结果与讨论

2.1 中和试验

对中和试验各样品进行检测,根据式(7)计算沉淀率,汇总结果如图 6 所示。结果表明,中和工序在各终点 pH 下,Cu、As 沉淀率随着反应时间的增加而增大,但当反应时间超过 1.5 h 时,沉淀率不再变化,这主要是因为沉淀反应已基本完成,制约沉淀率的是溶液中的反应物料不足;而反应时间对于 Ni 沉淀率无明显影响,这是因为在该批次试验中铜一直没有完全沉淀,镍无法作为主要元素参与反应。因此,对于中和工序,反应时间应控制在 1.5 h,既能保证砷的有效沉淀,又能控制时间成本。

随着终点 pH 的提高,Cu、As、Ni 沉淀率均上升,其中 As 沉淀率上升趋势逐渐变缓,当终点 pH 超过 2.5 时,As 沉淀率不再有明显提升,已经达到 98% 以上。主要原因是随着砷酸铜的沉淀,溶液中的砷酸根离子含量下降;而 Cu 沉淀率在终点 pH 超过 2.5 时,最终沉淀率上升趋势明显,这时铜开始以氢氧化铜的形态沉淀;Ni 沉淀率随着终点 pH 升高有一定的提升,这是因为投入的 OH^- 增加,促进反应(5)向右进行。因此为了更好地将铜、砷与镍进行分离,中和工序的终点 pH 应该控制在 2.5~3.0,保证将砷沉淀出来的同时能够避免过多的镍进入渣中。

在批次 1-13 的试验中,记录了溶液温度的变化情况,结果如图 7 所示。由于母液中含有大量的酸,随着液碱的投入,中和反应持续进行并放热,导致溶液温度不断上升,当 pH 调控结束时,溶液温度已经接近 $90 \text{ }^\circ\text{C}$,在反应阶段,温度能够维持一段时间,随后逐渐下降。因此对于中和工序,无需加热升温,且在操作过程中,需开启搅拌桨进行加碱,并应严格控制加碱速度,避免液碱投入过快和过量,防止溶液冒槽和 pH 调控过头。

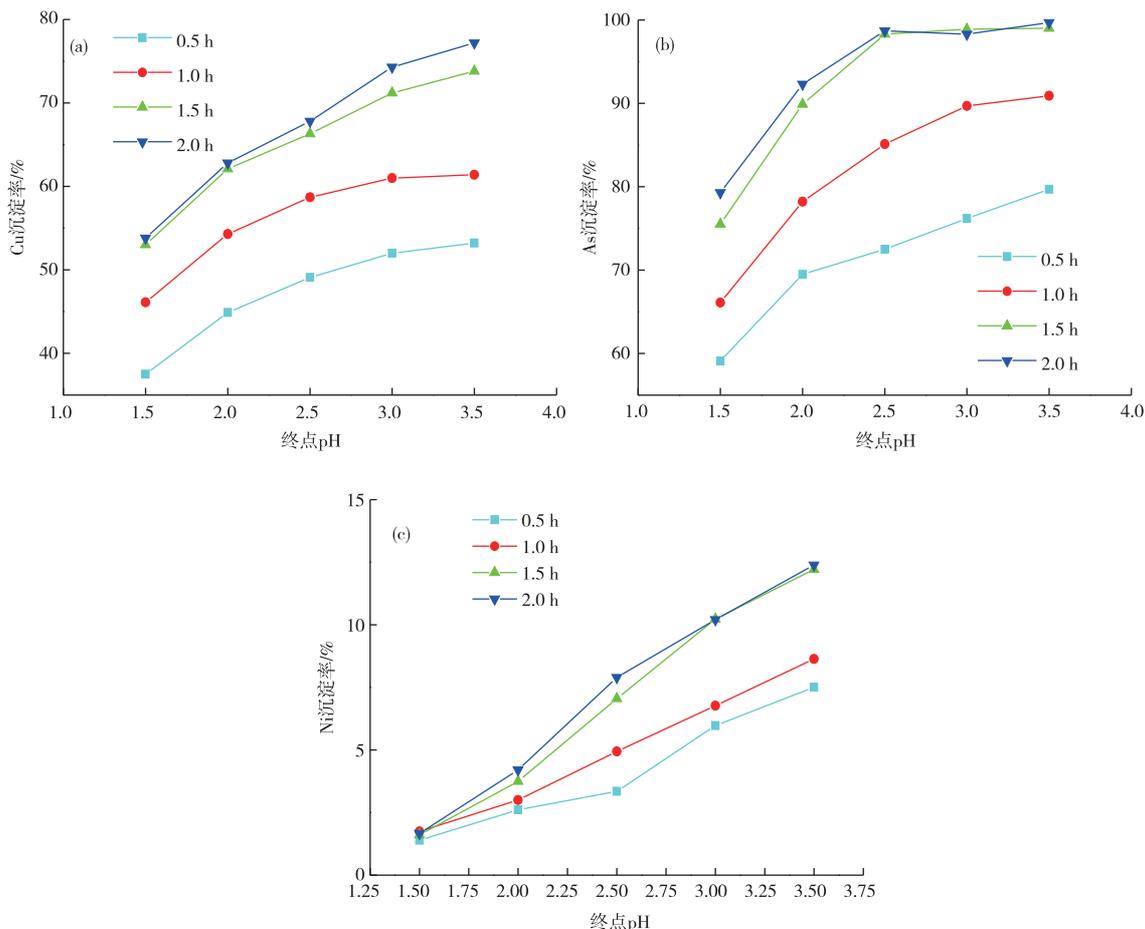


图 6 中和试验 Cu(a)、As(b)、Ni(c)沉淀率随反应时间和终点 pH 变化图

Fig. 6 The precipitation rates of Cu(a), As(b) and Ni(c) in neutralization test vary with reaction time and pH value at the end point

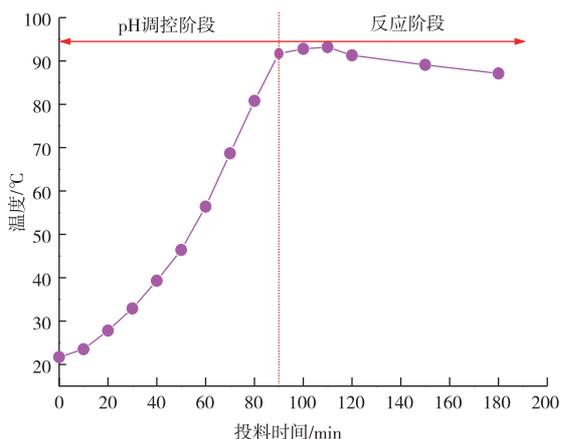


图 7 中和试验溶液温度变化曲线
Fig. 7 Temperature change curve of neutralization experiment solution

2.2 沉铜试验

采用中和后液,共进行了 20 批沉铜试验,结果如图 8 所示,砷在中和反应中基本得到去除,因

而未对其进行统计分析,将在最后沉镍后液中集中检测分析。结果表明,沉铜试验中 Cu 沉淀率在反应 1.0 h 后几乎不变,而 Ni 沉淀率随着反应时间的增加而增大,至反应 1.5 h 后才不再变化,说明在 1.0 h 内,沉铜反应(4)几乎可以完成,往后的反应主要是沉镍反应(5)。因此沉铜工序的反应时间应该控制在 1.0 h,既能保证沉铜反应的彻底进行,又能避免过多沉镍反应,将大部分铜沉淀至渣相中,而大部分镍留在溶液中,实现铜、镍的有效分离。

Cu 沉淀率随着沉铜反应终点 pH 的增加而增大,当终点 pH 超过 6.0 时,Cu 沉淀率能够达到 93% 以上,并且后续上升缓慢,表明终点 pH 为 6.0 时,溶液中的铜基本能够沉淀出来,溶液中剩余的铜含量过低,制约沉铜反应的进行;Ni 沉淀率同样随着终点 pH 的增加而增大,不过当 pH 超过 6.0 时,Ni 沉淀率后续上升更为明显,这主要是因为溶液中的铜基本沉淀,溶液中留有一定的 OH^- ,反应(5)开

始发生,并且终点 pH 越高,OH⁻ 含量越多。考虑铜、镍的分离效果,沉铜反应终点 pH 应控制在 6.0~6.5,镍不会过多地沉淀出来。

对于沉铜反应的温度控制,考虑到氢氧化铜溶解度随温度升高而降低^[18-19],氢氧化镍溶解度随温

度升高而增加的特点^[20],反应温度应相对越高越好,这样有利于氢氧化铜的沉淀和氢氧化镍的溶解,增加分离效果。在实际操作中应适当地进行升温,反应温度控制在 80~90 ℃,并且在反应时间达到后尽快完成压滤作业。

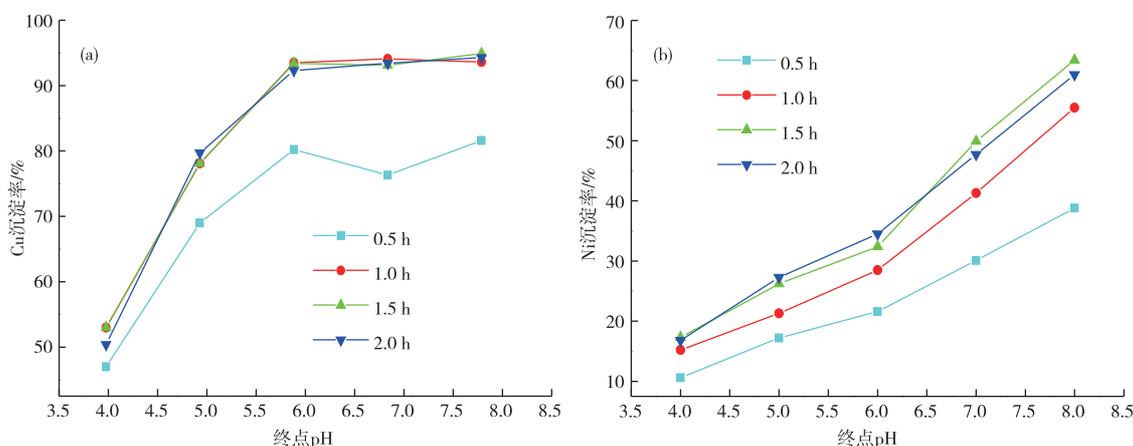


图 8 沉铜试验 Cu(a)、Ni(b) 沉淀率随反应时间和终点 pH 变化图

Fig. 8 The precipitation rates of Cu(a) and Ni(b) in copper precipitation test vary with reaction time and pH value at the end point

2.3 沉镍试验

沉镍试验针对沉铜后液,其中铜和砷已经得到充分的处理,因此主要探究沉镍效果的变化,试验结果如图 9 所示。从图 9 可以看出,随着反应时间的增加,Ni 沉淀率也随之增大,而在反应 2.0 h 后,Ni 沉淀率不再出现明显变化,因此沉镍反应时间应控制在 2.0 h,这样才能保证镍的有效沉淀,如果时间过长,会增加不必要的成本。

对于终点 pH 对沉镍效果的影响,从图 9 可以看出,终点 pH 越高,沉镍效果越好,但是当终点 pH 超过 10.0 以后,Ni 沉淀率上升趋势变缓,这是因为大部分镍已经沉淀,即使再投入氢氧化钠,也很难将剩余的镍沉淀出来。因此,考虑试剂成本问题,沉镍工序终点 pH 应控制在 10.0~10.5,这样才能够保证将沉铜后液中的镍回收 98% 以上,实现镍金属回收的目标。

而对于沉镍反应温度的控制,因氢氧化镍溶解度随温度升高而增加,因此反应温度越低,沉淀效果越好,所以反应无需进行加热,并且控制碱液投加速度,避免升温过快,影响氢氧化镍沉淀。

2.4 母液处理效果

含砷含镍高酸硫酸铜结晶母液经三段沉淀工艺处理后,得到沉镍后液 pH=10.16,主要成分含量为(g/L):Cu 0.017、As<0.005、Ni 0.059。可以看

出,铜含量小于 20 mg/L,砷含量小于 5 mg/L,镍含量小于 60 mg/L,杂质均得到有效的去除,呈碱性的沉镍后液将会进行硫化处理,进一步净化。

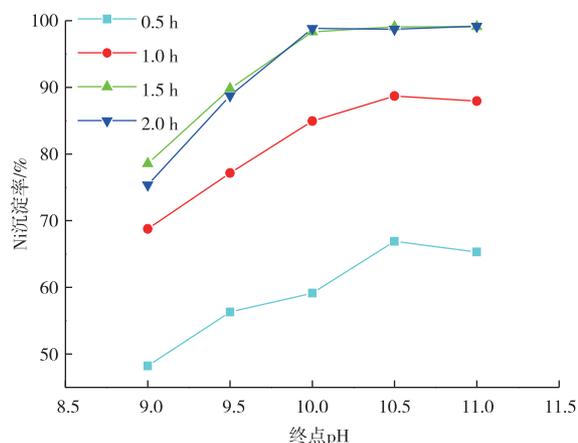


图 9 沉镍试验 Ni 沉淀率随反应时间和终点 pH 变化图

Fig. 9 The precipitation rates of Cu(a) and Ni(b) in nickel precipitation test vary with reaction time and pH value at the end point

2.5 元素回收率计算

以各工序最佳控制参数下的试验结果进行计算,各工序下元素沉淀率统计结果如表 4 所示。根据表中数据,采用本工艺处理含砷含镍高酸硫酸铜

结晶母液,能够以铜砷渣的形式回收砷约 98%;同样以铜砷渣的形式回收铜约 $66\% + (1 - 66\%) \times 90\% = 96.6\%$;沉铜渣返中和工序后,大部分镍会返溶,因此考虑返溶一次,以富镍渣形式能够回收镍约 $(1 - 7\%) \times (1 - 28\%) \times 98\% \times (1 + 28\%) = 84.0\%$ 。

表 4 各工序元素沉淀率

Table 4 Precipitation rate of elements in each process

工序	Cu	As	Ni	%
中和	66	98	7	
沉铜	90	/	28	
沉镍	/	/	98	

2.6 工业应用情况

目前该方法已投入实际应用 3 个月,平均每天处理硫酸铜结晶母液约 30 m³,共计处理硫酸铜结晶母液 2 700 m³。共产出铜砷渣 481.87 t,富镍渣 152.24 t,两种产品典型成分如表 5 所示。

表 5 铜砷渣和富镍渣典型成分

Table 5 Typical compositions of copper arsenic slag and nickel-rich slag

名称	Cu	As	Ni	%
铜砷渣	27.91	19.24	2.15	
富镍渣	1.87	0.07	29.20	

因此,实际生产应用中铜回收率为:

$$481.87 \times 27.91\% \div (2700 \times 51.6 \div 1000) = 96.46\%$$

砷回收率为:

$$481.87 \times 19.24\% \div (2700 \times 34.9 \div 1000) = 98.39\%$$

镍回收率为:

$$152.24 \times 29.20\% \div (2700 \times 19.4 \div 1000) = 84.87\%$$

3 结论与展望

1)采用中和—沉铜—沉镍工艺流程对含砷含镍高酸硫酸铜结晶母液进行处理,各工序最佳控制参数为:中和反应时间 1.5 h、终点 pH=2.5~3.0、自然升温;沉铜反应时间 1.0 h、终点 pH=6.0~6.5、温度 80~90 ℃;沉镍反应时间 2.0 h、终点 pH 为 10.0~10.5。在该工艺条件下,母液中有价元素资源能得到有效回收,其中铜以氢氧化铜和砷酸铜的形态能够回收 96%以上,砷以砷酸铜的形态能够回收 98%以上,镍以氢氧化镍的形态能够回收 84%以上。

2)该工艺具有简单、高效的特点,投入实际生产后,不仅能够有效处理含砷含镍高酸硫酸铜结晶母液这种复杂废水,还能回收废水中的铜、砷、镍三种有价元素,提高经济效益,对同类型废水的处理具有

借鉴意义。

参考文献

[1] 巫旭,王少龙,雷霆,等.铜渣生产硫酸铜的试验研究[J].矿冶,2014,23(5):61-64,68.
WU X, WANG S L, LEI T, et al. Experimental study on the production of copper sulfate from copper slag[J]. Mining and Metallurgy, 2014, 23(5): 61-64, 68.

[2] 邓力能,魏海彬,刘标兵.硫酸铜结晶母液制取 As₂O₃新工艺实践[J].铜业工程,2016(2):70-73.
DENG L N, WEI H B, LIU B B. New technology practice of copper sulfate crystallization solution preparation of As₂O₃[J]. Copper Engineering, 2016(2): 70-73.

[3] 王妍.我国有色金属冶炼行业废水污染防治的现状与对策[J].有色金属(冶炼部分),2023(5):145-150.
WANG Y. Current situation and countermeasures of wastewater pollution prevention in nonferrous metals smelting industry in China [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(5): 145-150.

[4] 梁秀秀,文婷.从铜阳极泥中回收砷的技术研究[J].铜业工程,2022(3):68-69.
LIANG X X, WEN T. Technical study on recovery of arsenic from copper anode slurry[J]. Copper Engineering, 2022(3): 68-69.

[5] 江城.氧压浸出处理黑铜泥[J].有色金属(冶炼部分),2022(7):24-29.
JIANG C. Treatment of black copper mud by oxygen pressure leaching [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(7): 24-29.

[6] 朱国荣.高含砷硫酸铜结晶母液提砷新工艺的研究[J].铜业工程,2019(2):87-89.
ZHU G R. Study on new technology of extracting arsenic from crystalline mother liquor of copper sulfate with high arsenic content [J]. Copper Engineering, 2019(2): 87-89.

[7] LIU Y S, GAO C, LI Q, et al. Nickel oxide/graphene composites: synthesis and applications [J]. Chemistry, 2019, 25(9): 2141-2160.

[8] WEN S F, GAN J, LI F, et al. Research status and prospect of additive manufactured nickel-titanium shape memory alloys [J]. Materials (Basel), 2021, 14(16): 4496. DOI:10.3390/ma14164496.

[9] 李刚,张继红,王艳.镍价将走出阶段性行情:2020年镍市场回顾及2021年展望[J].中国有色金属,2021(4):42-43.
LI G, ZHANG J H, WANG Y. Nickel prices will come out of the phased market: a review of the nickel market

- in 2020 and outlook for 2021 [J]. *China Nonferrous Metals*, 2021(4):42-43.
- [10] JIANG T, GUAN W, FU M. Recovery of nickel from electroless nickel plating wastewater based on the synergy of electrocatalytic oxidation and electrodeposition technology [J]. *Water Environment Research*, 2022, 94(6):e10741. DOI:10.1002/wer.10741.
- [11] 梁玮, 王俊杰, 王万军, 等. 铜电解脱铜后液冷冻结晶法除镍制备硫酸镍[J]. *矿冶*, 2022, 31(6):76-79.
LIANG W, WANG J J, WANG W J, et al. Nickel removal from copper electrolyte and preparation of nickel sulfate[J]. *Mining and Metallurgy*, 2022, 31(6):76-79.
- [12] 王学文, 王明玉. 一种含铜镍的硫酸溶液种铜镍的分离方法:CN201510422490.9[P]. 2015-11-04.
WANG X W, WANG M Y. A method for separating copper-nickel from sulfuric acid solution containing copper-nickel:CN201510422490.9[P]. 2015-11-04.
- [13] 杨秀然, 刘飞龙, 张光严. 一种从铜电解废液中提取硫酸镍的高效方法:CN202011436787.8[P]. 2021-04-16.
YANG X R, LIU F L, ZHANG G Y. An efficient method for extracting nickel sulfate from copper electrolysis waste:CN202011436787.8[P]. 2021-04-16.
- [14] 谢海云, 童雄, 陆建生, 等. 高砷铜精矿浸出液制备砷酸铜及热力学研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2010, 32(6):35-38.
XIE H Y, TONG X, LU J S, et al. Research on the thermodynamics and preparation of copper arsenate from high arsenic-bearing copper concentrate leaching liquor[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2010, 32(6):35-38.
- [15] 刘定富. Cu-H₂O系 E-pH图及其在电镀废水处理中的应用[J]. *贵州工业大学学报(自然科学版)*, 2008, 37(3):214-217.
LIU D F. E-pH diagram of Cu-H₂O system and application in treatment of electroplating wastewater[J]. *Journal of Guizhou University of Technology (Natural Science Edition)*, 2008, 37(3):214-217.
- [16] 王彤, 苏向东, 程占保, 等. Ni(Ti)-H₂O系电位-pH平衡图的绘制及其应用[J]. *贵州科学*, 2009, 27(2):38-40.
WANG T, SU X D, CHENG Z B, et al. Potential-pH diagram of Ni(Ti)-H₂O system and its application[J]. *Guizhou Science*, 2009, 27(2):38-40.
- [17] 耿文杰. 氢氧化镍硫酸浸出试验研究与应用[J]. *化工管理*, 2017(28):195-195.
GENG W J. Experimental research and application of nickel hydroxide sulfuric acid leaching [J]. *Chemical Industry Management*, 2017(28):195-195.
- [18] ATKINS P, PAULA J, KEELER J. *Atkins' physical chemistry*[M]. Oxford:Oxford University Press, 2006:736-765.
- [19] HUHEEY J E, KEITER E A, KEITER R L. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*[M]. New York: Harper Collins College Publishers, 1972:317-323.
- [20] 陈家镛. *湿法冶金手册*[M]. 北京:冶金工业出版社, 2005:672-672.
CHEN J Y. *Handbook of hydrometallurgy* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005:672-672.