

锌丝置换氰化镀银废水中低浓度银的研究及应用

李春艳¹, 李 瑞¹, 张 俊¹, 姚 女^{2*}, 焦少俊¹

(1. 生态环境部南京环境科学研究所, 南京 210000; 2. 舟山市固体废物污染防治中心, 浙江 舟山 316000)

摘 要: 氰化镀银工艺产生了大量的含银清洗废水, 采用锌丝置换氰化镀银漂洗废水中的低浓度银有助于节约资源、保护环境。考察了锌丝用量、反应时间、温度、pH 值、搅拌速度对银回收率的影响。最佳置换条件为, 锌丝用量 1 g/200 mL, pH 值 8~9, 温度 30 °C, 搅拌速度 400 r/min, 反应时间 30 min, 银置换率 99.44%。动力学分析表明, 氰化镀银漂洗废水中银的置换反应符合一级动力学, 扩散为控制步骤, 以反应 Arrhenius 方程计算出反应活化能为 19.95 kJ/mol。参考研究结果, 设计了回收装置, 银回收率 99%, 回收成本比树脂法低。

关键词: 氰化镀银; 漂洗废水; 锌丝; 置换; 回收装置

中图分类号: X703; TF832 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2023)03-0051-06

Recovery of silver in wastewater from cyanide silver plating by replacement with zinc wire

LI Chunyan¹, LI Rui¹, ZHANG Jun¹, YAO Nü^{2*}, JIAO Shaojun¹

(1. Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210000, Jiangsu, China;

2. Zhoushan Solid Waste Pollution Control Center, Zhoushan 316000, Zhejiang, China)

Abstract: A large amount of silver-containing wastewater is produced from the silver cyanide plating process. Recovery of silver and purification of the discharge are very important in saving resources and protecting the environment. In this study, zinc wire was used to recover silver from such silver-containing wastewater via the replacement reaction. The effects of zinc wire dosage, reaction time, temperature, pH and stirring speed on silver recovery were investigated and evaluated. Optimal replacement conditions are as follows: the dosage of zinc wire is 1 g/200 mL, pH 8~9, 30 °C, stirring speed 400 r/min and reaction time 30 min. The replacement rate of silver was 99.44%. The kinetic analysis shows that the reaction conforms to first-order kinetics and the diffusion is the rate determining step. The Arrhenius activation energy is 19.95 kJ/mol. Based on these results, a recovery device was set up and the overall recovery cost was lower than that of the resin method.

Key words: cyanide silver plating; rinsing wastewater; zinc wire; replacement; recovery device

化学镀银主要用于电子部件的焊接点、印制线路板, 以提高制品的耐蚀性和导电性能, 其中氰化镀银是目前主要的镀银工艺, 由于其技术和成本优势, 难以被无氰镀银工艺所替代。氰化镀银工艺的普遍使用, 产生了大量的氰化镀银废水。氰化镀银工艺中的氰化镀银废水主要来源于渡槽废液、电镀回收液、漂洗废水。其中清洗是氰化镀银废水的主

要来源, 约占电镀废水的 80%以上^[1], 电镀好的镀件, 先经过一次漂洗槽, 漂洗的镀液大部分回用于配电镀液或者预镀液, 一次漂洗槽中的镀液银含量一般为 0.5~0.9 g/L; 经过一次漂洗槽的镀件, 在二次漂洗槽中以逆流漂洗方式清洗, 二次漂洗槽中银含量一般在 10~100 mg/L, 一般以 $[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{n-1}$ ($2 \leq n \leq 4$) 的形式存在^[2]。含氰废水中含有剧毒的氰

收稿日期: 2022-09-21

基金项目: 国家重点研发专项(2018YFC1902802: 复杂来源典型危险废物分级分类管理技术研究项目)

第一作者: 李春艳, 女, 硕士, 实习研究员; 研究方向: 固体废物回收及利用; E-mail: chunyanli0805@126.com

*通信作者: 姚 女, 女, 硕士; 研究方向: 危险废物、重金属污染防治与环境管理; E-mail: 675848763@qq.com

化物,对生物和生态系统具有潜在的致命威胁^[3]。另外,银作为一种贵金属,回收废水中的银可以有效缓解银资源的短缺,降低后续废水处理的成本。二次漂洗废水由于含银量相对较低,工厂一般不会回收这部分废水中的银,鉴于废水排放标准对总银的排放有严格限制和矿产资源的稀缺性,十分有必要对二次漂洗废水中的银进行回收。

目前,从电镀含银废水中回收银的方法有电解法、离子交换法、沉淀法、还原法、膜分离法、吸附法等^[4]。电解法回收银具有产品纯度高,不引入其他杂质,处理效率高的优点,但缺点是所要求的电镀含银废液中银离子的浓度相对较高,一般要求控制在 200 mg/L 以上^[5-6]。离子交换法能回收微量的银,具有出水水质较好,处理容量大,树脂可再生等优点,但是树脂容易受到污染失效,再生比较麻烦,处理费用比较高昂^[7-8]。沉淀法分为硫化钠沉淀和盐酸沉淀法,具有反应迅速,成本低廉,回收率高等特点,但是沉淀过程中容易产生硫化氢气体或者氢氰酸^[9-11]。还原法是十分传统的方法,根据还原剂的不同,可分为金属还原法、有机还原剂法、其他还原剂法,其中金属还原法工艺技术十分成熟,金属溶液置换沉积是一种把正电极电位的金属离子通过负电极电位的金属还原成金属的过程。

与其他方法相比^[12],置换法具有操作简单、成本低廉、设备占地小、处理量较大、回收率高等优点。由于锌活性好,置换效率高、成本较低,锌置换银是从含银氰化溶液中回收银的主要方法之一。锌置换银主要经过了锌粒、锌丝、锌粉这几个阶段,但是锌粒接触面积相对较小,置换周期长;锌粉粒度细,容易被氧化,因此,本研究使用锌丝置换氰化溶液中的银,考察系列变量对回收率的影响,并设计在线回收系统进行银的回收。

1 实验

1.1 材料及仪器

实验所用氰化镀银漂洗废水来自深圳市先进半导体材料有限公司,银浓度为 10~20 mg/L,废水主要成分如表 1 所列。

实验用盐酸(HCl)和氢氧化钠(NaOH)为分析纯;锌丝($\phi=0.04$ mm)纯度为 99.99%;实验中采用去离子水配制溶液;恒温磁力搅拌器,上海尚义公司 SN-MS-1 型;火焰原子吸收光谱仪为赛默飞世尔 iCE 3300 型。

表 1 实验废水成分

Tab.1 Components of the experimental wastewater

项目	银	总氰	铜	锌	钾	镍	pH
数值/(mg/L)	11.82	24.4	0.156	0.413	17.49	0.327	9

1.2 实验方法

用量筒取 200 mL 样品溶液置于 500 mL 烧杯中,将其放置于恒温磁力搅拌器上,加入一定量锌丝进行置换反应,每隔 5 min 收集 10 mL 水样过滤,测定滤液中银浓度。调节恒温磁力搅拌器上的旋钮,控制温度和搅拌速度,加入盐酸和氢氧化钠调节废水的 pH 值,分别探究锌丝用量、反应时间、搅拌速度、温度、pH 对银回收率的影响。

1.3 测定和计算

采用原子吸收光谱仪测定溶液中银的浓度,根据溶液中银的初始浓度(C_0)和取样点浓度(C_t)之间的差异计算银回收率(R_{Ag}):

$$R(Ag)=(C_0-C_t)/C_0 \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 锌丝用量对银回收率的影响

取 5 份同一批氰化镀银漂洗废水 200 mL 于 500 mL 烧杯中, pH 为 9, 温度为 30 °C, 用数显加热磁力搅拌器搅拌, 设置转速 400 r/min, 锌丝用量分别为 0.6、0.8、1、1.2、1.4 g, 反应时间 30 min, 每隔 5 min 取 10 mL 水样测定银含量, 考察锌丝用量对银回收率的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 锌丝用量对银置换率影响较大, 不断增加锌丝用量, 置换率不断上升, 这与反应物的接触面积

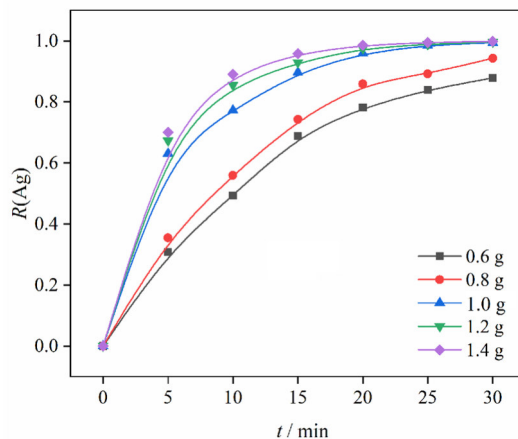


图 1 锌丝用量对银回收率的影响

Fig.1 Effect of zinc wire dosage on silver recovery

增大有关, 锌丝用量从 0.6 g 增加至 1 g, 反应时间为 30 min 时, 置换率从 76.85% 上升至 99.44%。继续增加锌丝用量到 1.2 g、1.4 g, 30 min 时置换率分别为 99.64%、98.84%。当锌丝用量从 1 g 增加到 1.4 g, 置换率增加量并不是很明显, 因为水样中的银含量是一定的, 随着置换反应的进行, 水样中银的浓度越来越低, 锌和银之间的电位差减小, 导致置换速度减慢, 因此继续增加锌用量, 置换率也不会有较大提高^[13]。综合考虑, 锌丝最佳用量为 1 g。

2.2 反应时间对银回收率的影响

按 1.2 实验方法, 取 5 份同一批氰化镀银漂洗废水 200 mL 于 500 mL 烧杯中, 分别加入 1 g 锌丝, pH 为 9, 温度 30 °C, 用数显加热磁力搅拌器搅拌, 设置转速 400 r/min, 反应时间分别为 10、20、30、40、50 min。待反应终止, 取 10 mL 水样测定, 考察反应时间对银回收率的影响, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 反应时间对银置换率影响较大, 随着反应时间延长, 银置换率不断升高, 反应时间从 10 增加到 30 min, 银置换率从 72.28% 上升至 99.44%; 反应时间继续延长至 40 min, 银置换率为 98.46%, 轻微下降。可能是初期置换速度太快, 银原子很快沉积在锌丝表面的晶核边缘, 晶核长大为晶体, 晶体紧密相连, 很快覆盖了锌丝表面, 阻碍置换反应^[14]。此外, 部分锌丝被氧化形成氧化膜或氢氧化锌阻止锌与银反应。反应时间 30 min 为宜。

2.3 搅拌速度对银回收率的影响

固定反应时间为 30 min, 其余条件与 2.2 相同, 设置搅拌转速分别为 200、400、600、800、1000 r/min。每隔 5 min 取 10 mL 水样测定, 考察搅拌速度对银回收率的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 随着搅拌速度增加, 银回收率也不断上升。第 10 min, 搅拌速度为 200、400 r/min 的回收率分别为 62.22%、80.58%。这是因为当置换率较高时, 会形成黏附膜, 然后金属离子通过黏附膜扩散到沉淀金属表面, 过程受扩散控制, 因此搅拌可以减小黏附膜厚度, 加快反应速度; 同时, 搅拌速度越高, 银离子与锌颗粒碰撞的概率越大, 防止被置换的银被包裹在锌丝表面, 有利于反应进行^[15]。继续增加搅拌速度, 银回收率变化不大, 综合考虑, 400 r/min 为最佳搅拌速度。

2.4 温度对银回收率的影响

设定搅拌转速为 400 r/min, 其余条件与 2.3 相同, 温度分别设置为 20、25、30、35、40 °C。考察温度对银回收率的影响, 结果如图 4 所示。

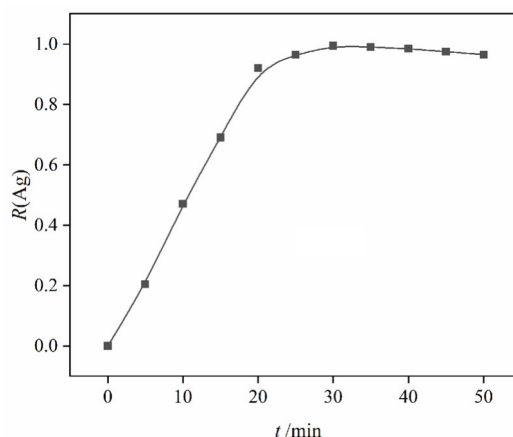


图 2 反应时间对银回收率的影响

Fig.2 Effect of reaction time on the silver recovery

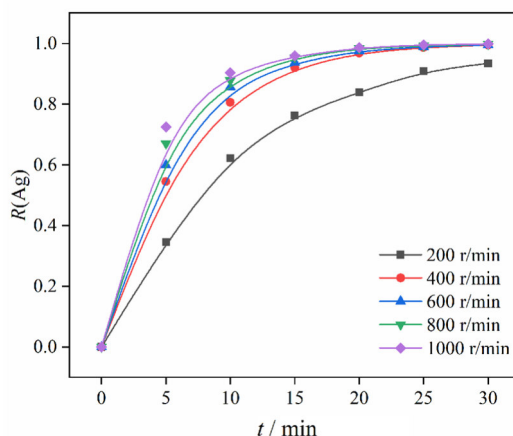


图 3 搅拌速度对银回收率的影响

Fig.3 Effect of stirring speed on the silver recovery

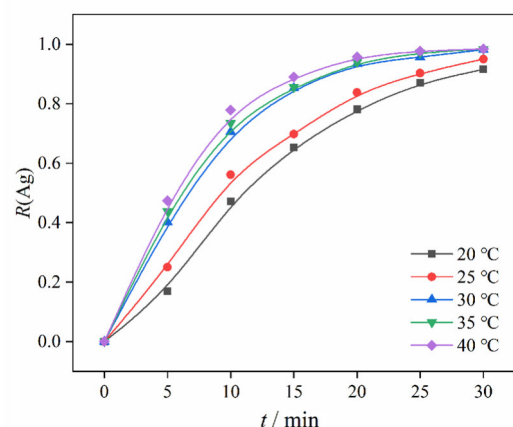


图 4 温度对银回收率的影响

Fig.4 Effect of temperature on the silver recovery

由图 4 可知, 随着温度升高, 银回收率不断增加。前 10 min, 是银置换率随温度上升最快的阶段, 从 20 °C 到 40 °C, 银置换率从 47.03% 增加到 77.88%, 这是因为温度较低时, 扩散控制了成核过

程, 当温度逐渐上升时, 溶液的黏度降低, 增强了溶液的传质效应, 在活性中心上形成的晶体生长迅速, 形成疏松多孔的置换层, 因此, 阴极表面扩大以加速置换反应, 置换过程将从扩散控制转向化学反应控制, 反应速度加快, 银置换率升高^[16-17], 随着反应不断进行, 氰化镀银漂洗废水中的大部分银已经被置换出来了, 所以 20 min 后的置换速率有所减慢, 到后期, 银含量大大降低, 置换率逐渐趋于稳定。因为温度越高, 能耗越高, 综合考虑, 最佳置换温度为 30 °C。

2.5 pH 对银回收率的影响

固定温度为 30 °C, 其余条件与 2.5 相同, 由于在酸性条件下, H^+ 与废液中的 CN^- 生成 HCN , 有剧毒, 因此控制体系为碱性条件, 调节 pH 分别为 8、8.5、9、9.5、10。考察不同 pH 对银置换率的影响, 结果如图 5 所示。

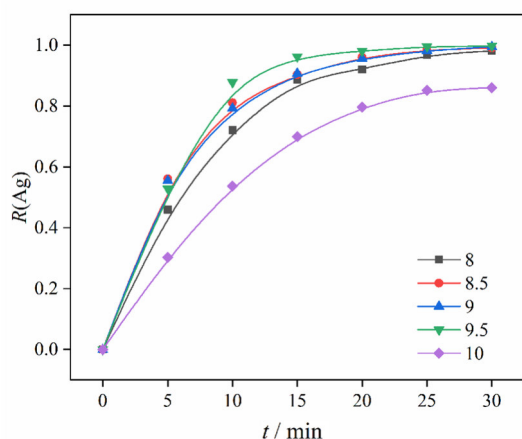


图 5 pH 值对银回收率的影响

Fig.5 Effect of pH values on the silver recovery

由图 5 可知, 当 pH 值从 8 增加到 9.5 时, 银置换率相差不大, 均达到 97% 以上, 但当 pH 值增加到 10 时, 银置换率降低到 86%, 可能是产生了氢氧化银沉淀, 氢氧化银在室温下非常不稳定, 易分解成氧化银覆盖在锌表面, 使锌钝化, 从而减少溶液与锌的接触面积, 降低置换率^[18]。废水原水 pH 值为 8~9, 综合考虑, 不需要调整 pH 值。

3 动力学分析

置换反应是发生在固液界面的多相反应^[19], 置换反应的发生一般会经过以下几个步骤^[20-21]: 1) 溶液主体中的沉积金属离子向沉积溶液界面扩散; 2) 电子从溶解金属向沉积层传导; 3) 沉积金属原子并入晶格; 4) 溶解的金属离子通过沉积层转移到沉积

溶液附近; 5) 溶解的金属离子扩散到大部分溶液中, 完成置换反应。假设置换反应动力学为一级反应, 符合扩散控制机理^[22]:

$$-\frac{dC}{dt} = k \frac{A}{V} C \quad (2)$$

式(2)中, C 为银的离子浓度, mg/L ; A 为锌的总表面积, cm^2 ; V 为反应溶液的体积, mL ; k 为反应速率常数; t 为反应时间, s 。将式(2)移项积分:

$$\lg(C/C_0) = -kt \quad (3)$$

C_t 和 C_0 分别为被置换银离子 t 时刻和初始的离子浓度(mg/L); 当锌的总表面积和溶液体积一定时, 以 $\lg(C/C_0)$ 对 t 作图, 如图 6 所示。

图 6 结果表明 $\lg(C_t/C_0) - t$ 在不同搅拌速度、锌丝用量、温度、pH 值下呈线性关系, 搅拌速度、锌丝用量对置换效率影响很大。搅拌速度越高, 置换效率越高, 说明置换效率受扩散控制; 锌丝用量对置换反应的影响也非常明显, 随着锌丝用量增大, 置换速率也随之增大; 随着温度升高, 置换反应速率明显加快; pH 值在 8~9.5 范围内对置换反应的影响不明显, 当 pH 值为 10 时, 置换速率大大降低, 这与前述实验结果一致。

绘制 $\ln k - [1/T] \times 10^{-3}$ 的 Arrhenius 图(如图 6(e)), k 为图 6(c)中斜率。由图 6(e)可知, 在 20~40 °C, $\ln k - [1/T] \times 10^{-3}$ 呈线性关系, 拟合方程为

$$\ln k = -2400/T + 4.09 \quad (4)$$

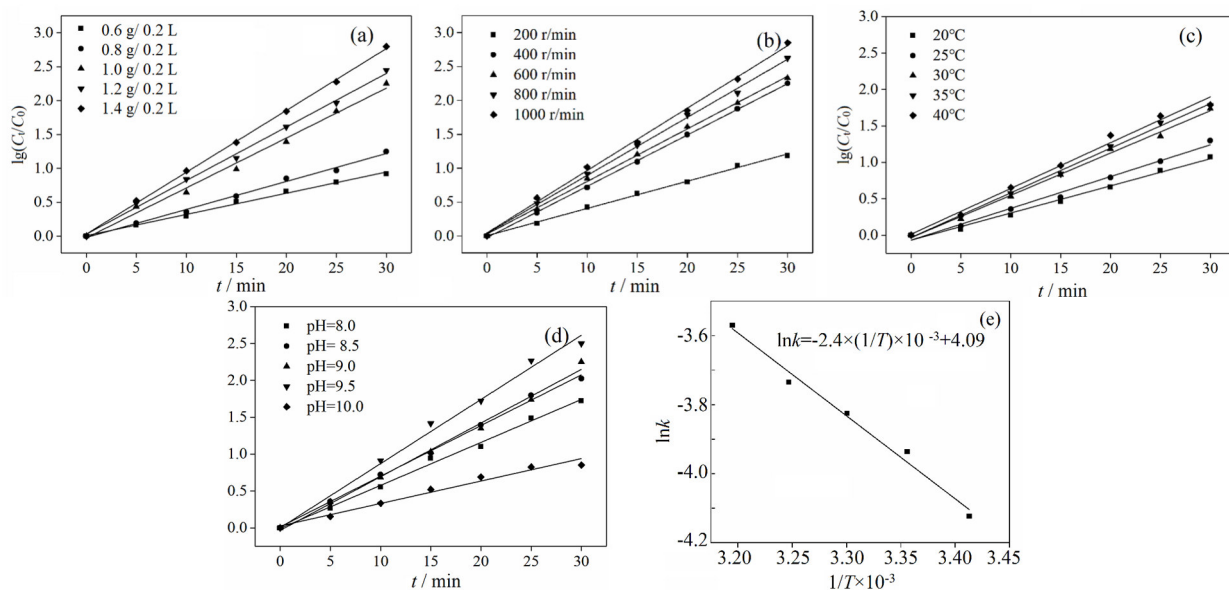
根据 Arrhenius 方程:

$$\ln k = -E_a/(RT) + B \quad (5)$$

将 $R=8.314 J/(mol \cdot K)$ 带入式(5), 计算得到置换反应的活化能为: $E_a=19.95 kJ/mol$ 。

4 工艺应用

根据前述实验结果, 对初始 pH=8~9 的废液原料在 400 r/min、30 °C 反应 30 min 进行工业应用试验, 根据废水量, 所用锌丝在 200 mL 废水中投放 1 g 的基础上放大。自主研发了一套在线回收装置, 主要由进料泵、置换反应器、升降装置、底流过滤装置组成, 工艺流程如图 7 所示。图 7 中进料泵主要用于将废水从缓存罐输送至置换反应器; 置换反应器是主要设备, 置换反应器主体由两个平行布置的锌丝置换箱组成, 以便在清洗置换箱时保持系统运行; 银在置换反应器中与锌丝反应, 在锌丝表面还原或在反应器底部沉淀; 提升装置用于自动更换反应器中的锌丝; 底流过滤装置位于置换反应器外, 其主要功能是过滤置换反应器底部沉淀的银。最后,



(a). 锌丝用量(Zinc wire dosage); (b). 搅拌速度(Stirring speed); (c). 温度(Temperature); (d). pH; (e). Arrhenius 拟合

图6 不同实验变量下的 $\lg(C_i/C_0)$ - t 曲线

Fig.6 Plot t by $\lg(C_i/C_0)$ under different displacement variables

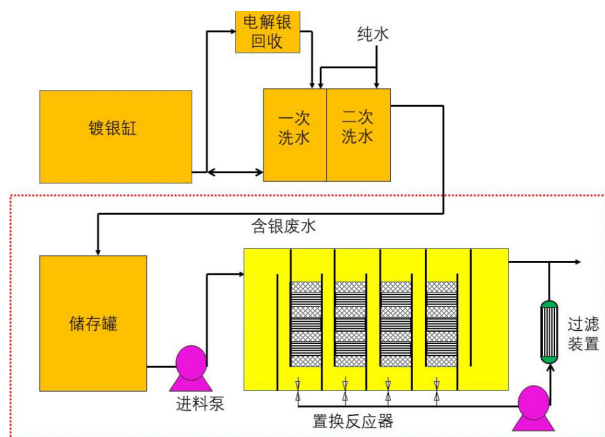


图7 工艺流程 Fig.7 Process flow

通过出口的在线银离子检测仪，当银离子浓度低于 0.5 mg/L 时，废水排入废水站处理，否则返回置换反应器再次置换。

系统占地面积 15 m^2 ，高度 4.5 m ，需 15 kW 三相电。进料泵进样为 $20 \text{ m}^3/\text{d}$ ，锌丝每隔 15 d 更换一次，一次放置锌丝 150 kg ，经过一段时间运行后，处理后银含量降低至 0.5×10^{-6} 。氰化镀银废水经过本系统处理后，银回收率达到 99% 。

本法与树脂法辅料消耗成本比较回收 1 kg 银的成本低 1542 元。简要计算过程为：

树脂法回收 1 kg 银的辅料消耗成本=树脂价格 $\times$ 单耗= $26 \text{ 元/kg} \times 67 \text{ kg/kg Ag}=1742 \text{ 元}$ ；

锌丝置换法回收 1 kg 银的辅料消耗成本=锌丝价格 $\times$ 单耗= $20 \text{ 元/kg} \times 10 \text{ kg/kg Ag}=200 \text{ 元}$ 。

5 结论

1) 低浓度氰化镀银漂洗废水中用锌丝置换银效果显著，银置换率 99.44% ，最佳置换条件：锌丝用量、搅拌速度、温度、 pH 值、反应时间分别为 $1 \text{ g}/200 \text{ mL}$ 、 400 r/min 、 30°C 、 $8\sim 9$ 、 30 min 。

2) 锌丝置换镀银漂洗废水中银受扩散机理控制，动力学符合一级反应，根据 Arrhenius 方程计算，反应活化能为 19.95 kJ/mol 。

3) 自主设计了在线回收装置，主要由进料泵、置换反应器、升降装置、底流过滤装置组成，银回收率 99% ，回收 1 kg 银的成本比树脂法低 1542 元。

参考文献：

- [1] 张厚, 施力匀, 杨春, 等. 电镀废水处理技术研究进展[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(2): 36-41.
ZHANG H, SHI L Y, YANG C, et al. Research progress of electroplating wastewater treatment technology[J]. Electroplating and Finishing, 2018, 40(2): 36-41.
- [2] 杨金庸. 氰化镀银漂洗废水回收工艺研究[D]. 江门: 五邑大学, 2013.
YANG J Y. Research on the recovery process of silver cyanide rinsing wastewater[D]. Jiangmen: Wuyi University, 2013.
- [3] 詹益腾. 电镀减排必须从源头做起-谈绿色电镀[J]. 电镀与涂饰, 2013, 33(7): 306-309.

- ZHAN Y T. Emission reduction of electroplating must start from the source-talk about green electroplating[J]. *Electroplating and Finishing*, 2013, 33 (7): 306-309.
- [4] 郭超, 武泽浩, 刘慧. 含银电镀废水处理技术研究及工程实例[J]. *广东化工*, 2016, 43(13): 217.
- GUO C, WU Z H, LIU H. Research and engineering example of silver-containing electroplating wastewater treatment technology[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, 43(13): 217.
- [5] CHOI K H, JEOUNG T Y. Removal of zinc ions in wastewater by electrodialysis[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2002, 19(1):107-113.
- [6] 涂锦葆. 电镀废水治理手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989.
- [7] 唐永强. 离子交换法从电镀含银废水中回收银工艺研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.
- TANG Y Q. Research on silver recovery process from electroplating silver-containing wastewater by ion exchange method[D]. Nanning: Guangxi University, 2014.
- [8] BROWER J B, RYAN R L, PAZIRANDEH M. Comparison of ion-exchange resins and biosorbents for the removal of heavy metals from plating factory wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(10): 2910-2914.
- [9] 赵扬, 汪源浩. 化学沉淀-吸附法处理电镀废水的研究 [J]. *电镀与环保*, 2020, 40(1): 61-64.
- ZHAO Y, WANG Y H. Study on treatment of electroplating wastewater by chemical precipitation-adsorption[J]. *Electroplating and Environmental Protection*, 2020, 40(1): 61-64.
- [10] 熊道陵, 林俊. 废定影液中银的回收与提纯[J]. *黄金*, 2007, 28(5): 46-49.
- XIONG D L, LIN J. Recovery and purification of silver in waste fixing solution[J]. *Gold*, 2007, 28(5): 46-49.
- [11] 胡光军. 从废镀银液中提取金属银[J]. *电镀与精饰*, 1992, 14(4): 26.
- HU G J. Extraction of metallic silver from waste silver plating solution [J] *Planting and Finishing*, 1992, 14(4): 26.
- [12] 巩春龙. 置换法从废定影液中提取银的工艺研究[J]. *黄金*, 1998, 19(7): 51-52.
- GONG C L. Study on the technology of extracting silver from waste fixing solution by displacement method[J]. *Gold*, 1998, 19(7): 51-52.
- [13] 郑予恩, 赵婷. InCl_3 富铜溶液的置换及置换后液的处理工艺[J]. *矿冶工程*, 2012, 32(4): 87-89.
- ZHENG Y E, ZHAO T. Replacement of InCl_3 rich indium solution and treatment process of the solution after replacement[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2012, 32 (4): 87-89.
- [14] 王杰, 张覃, 李先海, 等. 锌粉置换硫代硫酸盐浸金液中金试验研究[J]. *矿冶工程*, 2016, 36(3): 91-101.
- WANG J, ZHANG Q, LI X H, et al Experimental study on replacement of gold in thiosulfate leaching solution with zinc powder[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2016, 36(3): 91-101.
- [15] 吴绍华, 刘春艳, 兰尧中. 铁粉置换沉淀海绵铋的动力学研究[J]. *湿法冶金*, 2007, 26(3): 139-142.
- WU S H, LIU C Y, LAN Y Z. Kinetic study on displacement precipitation of sponge bismuth by iron powder[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 26(3): 139-142.
- [16] 刘琳. 锌粉置换法回收铜-乙二胺—硫代硫酸盐浸金液中金的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- LIU L. Study on the recovery of gold in copper-ethylenediamine-thiosulfate leaching solution by zinc powder replacement method[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.
- [17] 何建. 锌粉置换法从硫代硫酸盐浸出贵液中回收银的试验和机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- HE J. Experimental and mechanistic study on silver recovery from thiosulfate leaching precious liquid by zinc powder replacement method[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [18] 王明双. 用铁粉置换回收氰化金泥精炼废水中的金和银[J]. *贵金属*, 2021, 42(1): 7-10.
- WANG M S. Replacement and recovery of gold and silver in cyanide gold slime refining wastewater with iron powder[J]. *Precious Metals*, 2021, 42(1): 7-10.
- [19] 陈景. 关于铜置换贵金属动力学研究中的问题[J]. *贵金属*, 1988, 9(1): 1-17.
- CHEN J. On the problems in the study of kinetics of copper replacement of precious metals[J] *Precious Metals*, 1988, 9(1): 1-17.
- [20] NOSIER S A, SALLAM S A. Removal of lead ions from wastewater by cementation on a gas-sparged zinc cylinder [J]. *Separation & Purification Technology*, 2000, 18(2): 93-101.
- [21] 李绍芬. 化学反应工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [22] HABASHI F. Principles of extractive metallurgy[M]. Florida: CRC Press, 1969.