



Chemical oxidation strengthening cleaner production of hydrometallurgy: progress and prospect

Sihan SUN^{1,2,4}, Fusheng PAN^{1,4}, Yongbing XIE^{2*}, Hongbin CAO^{2,4}, Yi ZHANG³

1. Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China
2. Beijing Engineering Research Center of Process Pollution Control, Institute of Process Engineering, Innovation Academy for Green Manufacture, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
3. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
4. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China

Abstract: Hydrometallurgy has been increasingly used in the treatment of low-grade refractory ores owing to its relatively low energy consumption and cleaner process. Metal leaching is the primary step in hydrometallurgy, but there are still some acute problems such as low metal recovery rate and long reaction time. Chemical oxidation can transfer metal sulfides into metal ions or change the valence state of metals, and thus benefit the following separation and enrichment of the target metals. In this process, the metal leaching rate can also be further improved by external field enhancement. This review mainly describes the application and the main reaction mechanisms of five typical less corrosive chemical oxidants (Fe^{3+} , O_2 , H_2O_2 , O_3 and persulfate), as well as the relevant collaborative oxidation methods in the hydrometallurgical processes, and introduces four strengthening methods by pressurization, special reaction medium, microwave and ultrasonic. Fe^{3+} is widely used in acidic leaching of chalcopyrite, sphalerite and other sulfide ores. The unique ion pair cycle enables Fe^{3+} to form a synergistic oxidation leaching mechanism with a variety of oxidants. O_2 often enhances the oxidation leaching efficiency by pressure strengthening, which can promote the oxidative decomposition of refractory sulfide ores. H_2O_2 has attracted wide attention due to its strong oxidizing property and clean oxidation products, and has been widely used in electronic wastes treatment. O_3 oxidation can help to effectively release wrapped gold into solution from refractory gold concentrate containing sulfur. Persulfate is relatively stable with strong oxidation ability, and can be activated to generate reactive oxygen species. Collaborative oxidation and four strengthening methods can further take the advantages of each oxidant to improve the oxidation effect and reduce the cost. Finally, the prospect and technical challenges of chemical oxidation strengthened hydrometallurgical technology are prospected, which has guiding significance for the development of clean production technology in hydrometallurgy.

Key learning points:

- (1) Chemical oxidation can shorten the leaching time and increase the metal leaching rate.
- (2) Chemical oxidation technology helps to develop clean hydrometallurgical processes.
- (3) Synergistic oxidation, medium enhancement, and field enhancement methods can further enhance oxidation.

Key words: hydrometallurgical process; chemical oxidative leaching; refractory ores; metal recovery; process reinforcement

收稿: 2021-03-01, 修回: 2021-03-28, 网络发表: 2021-04-26; Received: 2021-03-01, Revised: 2021-03-28, Published online: 2021-04-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51934006)

作者简介: 孙思涵(1996-), 男, 山东省潍坊市人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: 2118207026@tju.edu.cn; 谢勇冰, 通讯联系人, E-mail: ybxie@ipe.ac.cn.

引用格式: 孙思涵, 潘福生, 谢勇冰, 等. 化学氧化强化湿法冶金清洁生产: 进展与展望. 过程工程学报, 2022, 22(2): 145-161.

Sun S H, Pan F S, Xie Y B, et al. Chemical oxidation strengthening cleaner production of hydrometallurgy: progress and prospect (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2022, 22(2): 145-161, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.221073.

化学氧化强化湿法冶金清洁生产：进展与展望

孙思涵^{1,2,4}, 潘福生^{1,4}, 谢勇冰^{2*}, 曹宏斌^{2,4}, 张懿³

1. 天津大学化工学院绿色化学化工教育部重点实验室, 天津 300072

2. 中国科学院绿色过程制造创新研究院, 中国科学院过程工程研究所, 北京市过程污染控制工程技术研究中心, 北京 100190

3. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190

4. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072

摘要: 湿法冶金具有能耗低、污染小等优点, 广泛应用于低品位复杂矿石处理。金属浸出是湿法冶金的首要环节, 但存在金属回收率低和反应时间长等问题。化学氧化可加速金属硫化物转化为金属离子或改变金属的价态, 有利于后续目标金属的分离富集, 在此过程中还可以通过介质强化、外场强化提高金属氧化浸出率。主要介绍了五种典型的低腐蚀性化学氧化剂(Fe^{3+} , O_2 , H_2O_2 , O_3 和过硫酸盐), 以及相关的协同氧化方法在金属浸出中的应用和机理分析, 介绍了加压强化、介质强化、微波和超声等强化方法, 对比分析了各方法的优缺点及适用范围。 Fe^{3+} 广泛应用于硫化矿的酸性浸出, 独特的离子对循环使 Fe^{3+} 可与多种氧化剂形成协同氧化浸出机制。 O_2 常通过加压强化提升氧化浸出效率, 可促进难处理硫化矿氧化分解。 H_2O_2 氧化性强, 氧化产物清洁无污染, 受到广泛关注, 近年来多用于电子废弃物资源处理领域。臭氧预氧化处理含硫含砷难处理金精矿, 可有效解除难浸硫化矿对金的包裹, 促进金的溶出。过硫酸盐性质稳定, 氧化能力强, 可活化生成更高氧化性的活性氧。协同氧化可结合各氧化剂的优点, 提高氧化能力, 降低综合成本。四种强化方法可为化学氧化过程提供能量、加强传质或提高金属分离选择性, 有助于提高金属浸出率, 缩短反应时间。展望了化学氧化强化金属浸出技术的发展前景和技术挑战, 对湿法冶金清洁生产技术开发有指导意义。

要 点:

- (1) 化学氧化可缩短浸出时间并提高金属浸出率。
- (2) 化学氧化技术有助于开发清洁的湿法冶金工艺。
- (3) 协同氧化、介质强化和外场强化方法可进一步提高氧化浸出金属的效率。

关键词: 湿法冶金; 化学氧化浸出; 难处理矿石; 金属回收; 过程强化

中图分类号: TF111.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2022)02-0145-17

1 前言

金属资源是我国制造业持续发展的重要支撑, 目前我国部分冶金行业技术落后, 存在能源消耗大、金属资源回收率低、废水废气废渣排放量大等问题, 产业可持续发展性差。结合清洁生产理念(减量化、再利用和再循环), 传统冶金行业进行产业升级, 实现生产过程高效化、绿色化, 对推动产业可持续发展, 解决国家重大资源环境问题具有重要意义^[1]。近20年来, 易处理原矿储量下降, 有色金属冶炼行业金属原料来源逐渐转向金属品位低、脉石矿相复杂和大量杂质存在的难处理矿, 如多金属铜铋^[2]、难处理金矿^[3]及其氧化尾矿^[4]等。火法冶金操作简单、氧化效果好, 但产生的大气污染具有很强的环境破坏性和生物毒性, 甚至造成生态环境的不可逆损坏^[5]。火法冶金的大气污染以及能耗问题, 让人们开始偏向研究更环保、绿色的湿法冶金工艺^[1]。湿法冶金将矿物的提取过程转移到水溶液中, 有效避免了焙烧工段

产生大量废气, 抑制了高值成分损失。但湿法冶金工艺处理复杂难处理硫化矿时金属浸出率低、反应时间长、浸出液中有有机物难分离, 需科学设计生产流程, 降低综合成本。因此, 湿法冶金过程强化和污染控制逐渐成为领域内研究热点。

金属浸出是湿法冶金的首要环节, 但存在金属浸出率低和浸出时间长等问题。化学氧化可加速金属硫化物转化为金属离子或改变金属的价态, 将硫化物中的硫转变为硫单质或硫酸根, 有利于后续目标金属的分离富集, 在此过程中还可以通过外场强化提高金属氧化浸出率。通过添加多种低腐蚀性氧化剂(Fe^{3+} ^[6,7], O_2 ^[8,9], H_2O_2 ^[10,11], O_3 ^[12,13], 过硫酸盐^[14,15]等), 可调控体系中化学场, 提升氧化能力。 Fe^{3+} 和 O_2 是应用最广泛的氧化剂, 已成为黄铜矿^[7,16]、闪锌矿和方铅矿^[17]湿法浸出的常见氧化剂。 H_2O_2 由于高氧化性、无污染和低成本成为高效清洁氧化剂, 可促进硫化矿^[18,19]、贵金属^[3,20]和变价金属氧化物^[21]高效浸出。 O_3 在难处理金矿中的应用已有报

道,可通过氧化硫化物层缓解包覆效应,有利于释放出金单质^[22]。过硫酸盐具有一定氧化能力,还可通过各种活化方法^[2,23]转化为氧化还原电位更高的硫酸根自由基和羟基自由基等活性氧物种,不仅可促进金属溶出,也可同步去除金属原料中残留浮选药剂,同步实现湿法冶金过程污染控制。化学氧化多用于硫化矿处理,但其他矿物或杂质的处理也涉及氧化过程,如铬铁矿^[9]的冶炼、湿法除砷^[24-26]和氧化矿^[27]提取等过程。随着传统资源的大量消耗,城市矿山的高效资源化利用也越来越重要,氧化强化浸出和清洁生产也有很多报道,如从废旧电路板^[28,29]和废旧锂离子电池^[30]中回收金属等。

协同氧化比单独化学氧化效果更好,例如 $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$ ^[31,32], $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ^[33]和 $\text{Mn}^{2+}/\text{O}_3$ ^[4]等体系中氧化浸出效率明显提升, O_3 与 Mn^{2+} 协同氧化可将黄铁矿浸出率提升50%以上^[4]。介质对浸出过程影响较大,合理选择浸出介质可强化硫化矿浸出。 HCl 介质已被广泛用于黄铜矿浸出,相比传统硫酸介质具有优势^[34-37]。亚熔盐(Sub-molten Salt, SMS)是一种高浓度碱金属介质,反应活性高、蒸汽压低、沸点高且性能可控,在金属浸出及纯化分离领域应用价值高^[9]。离子液体是一种新型离子介质,具有独特的有机阳离子-无机阴离子结构,性质稳定、熔点低、导电性好、循环性好,已被用于有机合成、材料制备和矿物处理等领域^[38]。作为一种新型绿色溶剂,离子液体也开始用于金属硫化矿浸出和难浸金矿预氧化^[38-41]。此外,外场强化湿法冶金过程也取得了重大进展,加压^[42,43]、微波^[44,45]和超声^[46]对提高氧化预处理阶段的氧化效果有明显的作用。

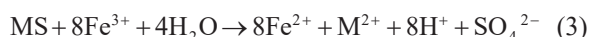
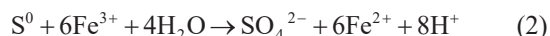
前期研究表明,使用化学氧化剂可促进金属单质转变为离子形态(金^[47-49]、银^[39,50]和铂^[12]等贵金属浸出)、变价金属从低价态转变为高价态(钒^[51]、锆^[21]等变价金属浸出)或选择性浸出金属(选择性浸出钼、抑制铜浸出^[8]等),有助于难处理金属资源的高效浸出以及分离纯化,对冶金行业清洁生产的发展具有重要意义,但目前该领域相关的综述报道极少。本工作总结了近二十年湿法金属浸出过程中化学氧化及强化方法,重点介绍硫化矿、复杂难浸金银矿等一次难冶矿产资源,并对过程强化和污染控制前景进行了展望,对清洁湿法冶金技术开发和二次金属资源再利用具有指引作用。

2 化学氧化强化湿法冶金技术研究进展

2.1 铁离子氧化浸出

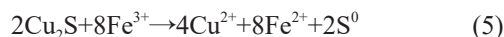
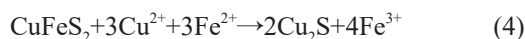
铁离子(Fe^{3+})是工业生产中最常见的氧化剂之一,来源广泛,氧化能力强($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原电位为0.771

V),在酸性浸出工艺中可促进目标金属离子溶出。 Fe^{3+} 可将硫元素氧化为硫单质或硫酸根而促进金属溶出^[52,53]。在闪锌矿^[54]、黄铜矿^[55]和方铅矿^[56]浸出过程中,加入 Fe^{3+} 显著提高了浸出效率,提升幅度达8%~95%。例如,在闪锌矿精矿^[54]的浸出过程中,在硫酸浓度1.0 mol/L、固液比1:200、转速480 r/min和粒径53~75 μm 的条件下,添加0.5 mol/L的 Fe^{3+} 可使锌的浸出率达到85%,提升幅度达35%。 Fe^{3+} 与金属硫化矿反应过程如式(1)~(3)所示,M代表各类金属。



在 Fe^{3+} 氧化过程中,反应条件对浸出过程有显著影响。溶解速率随 Fe^{3+} 浓度、反应温度和搅拌速度增加而增大,随固液比和粒径增加而减小^[37]。酸性环境对维持 Fe^{3+} 的形态十分必要,在 $\text{pH} > 0.9$ 时, Fe^{3+} 以氢氧化铁、黄钾铁矾等形式沉淀,对氧化过程和金属分离具有负面影响。浸出黄铜矿时, pH 从1.0下降至0.4时,Cu浸出速率从0.6 $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 下降至0.09 $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ ^[57]。 Fe^{3+} 氧化硫化矿会形成硫单质层,形成表面包膜,硫单质氧化的速度比硫化矿的浸出速度慢得多。有限的处理时间内,只有在高温和足量氧化剂体系中硫才可完全氧化^[7]。硫化矿浸出率随 Fe^{3+} 投加量增加而增加,但存在限制。由于铁易与有价金属共生且难以分离,常需对浸出液进行除铁处理以获得高纯度目标金属溶液,因此湿法浸出工艺中 Fe^{3+} 投加量需严格控制^[58]。

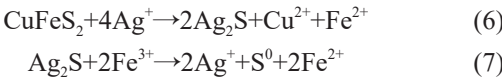
除 Fe^{3+} 直接氧化外,硫酸溶液中高浓度的 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 可以加速黄铜矿与 Fe^{3+} 的氧化作用,显著提升黄铜矿浸出速率^[37]。在 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 存在条件下,黄铜矿被还原为 Cu_2S , Cu_2S 再与 Fe^{3+} 反应生成 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 和硫单质,方程式见式(4)和(5)。 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 浓度通过影响溶液的氧化还原电位影响黄铜矿的浸出^[34]。实际工业生产中常以矿物本身含有的铁元素作为 Fe^{3+} 来源,降低生产成本^[37]。



HCl 介质可提高 Fe^{3+} 对硫化矿的促进溶出作用^[34-36,59]。 Fe^{3+} 在 H_2SO_4 介质中会与 SO_4^{2-} 反应生成 FeSO_4^+ ,反应活性低, HCl 介质中 Fe^{3+} 不受影响^[5]。黄铜矿浸出过程中, Cl^- 和铜的配合作用可增加铜的溶解度,且反应产物主要为硫单质,回收方便。与硫酸介质相比, HCl 介质中反应动力学快,物质传输阻力小,试剂回收率高^[34]。 HCl 介质中,黄铜矿溶解活化能(42 kJ/mol)低于硫酸盐溶液得到的活化能(75 kJ/mol),表明氯离子

的氧化反应速度更快^[60]。黄铜矿、闪锌矿和方铅矿在 HCl-FeCl₃ 体系中浸出均遵循化学反应控制的收缩核心模型,反应活化能为 15~57 kJ/mol^[5,56,61]。由于浸出渣被单质硫层和氯化铅包裹,HCl 介质中 FeCl₃ 对方铅矿浸出效果较差。相比之下,Fe(NO₃)₃ 氧化过程硫层渗透性好,方铅矿钝化作用不明显,在 0.84 mol/L 的 Fe(NO₃)₃ 溶液中,35℃ 反应 24 h,浸出率即可达到 100%,可用于方铅矿堆浸^[62]。HCl-柠檬酸盐介质中 Fe(NO₃)₃ 对闪锌矿氧化浸出效果也优于 Fe₂(SO₄)₃ 和 FeCl₃^[59]。

此外,加入催化剂有利于强化 Fe³⁺ 分解浸出黄铜矿。在乙二醇存在条件下,以 Ag⁺ 为催化剂可提高 Fe³⁺ 氧化黄铜矿的浸出率^[55]。Ag⁺ 首先与黄铜矿发生取代反应,促进晶格中的铜、铁溶解,反应产物 Ag₂S 吸附在矿物表面上,该物质易被 Fe³⁺ 氧化生成硫单质和 Ag⁺,反应方程式见式(6)和(7)。最新研究表明,黄铁矿-银离子协同催化可促进黄铜矿加速浸出,150 mg/L 银离子可使黄铜矿 10 h 内浸出率达 95%,相比不加银离子提升 20% 以上。



Fe³⁺ 氧化是硫酸介质中最常见的硫化矿湿法浸出方法,相关研究成熟,常用于黄铜矿、闪锌矿和方铅矿等。Fe³⁺ 来源广泛,可循环再生,综合成本低。但 Fe³⁺ 氧化还原电位较低,对某些难浸硫化矿处理效果较差;且 Fe³⁺ 氧化要求浸出介质 pH 较低,导致生产过程耗酸量大,成本高。使用 HCl 介质可减少 Fe³⁺ 的损耗,促进 Fe²⁺ 氧化;调控硫层形貌以增强传质,加速金属溶出;提高 Cu²⁺ 和 Fe³⁺ 溶解度在黄铜矿浸出过程中被广泛研究^[34]。但 Cl⁻ 会加剧设备腐蚀,使设备成本上升,且对铜的电解精炼产生不利影响。对于设备要求不高的低品位矿石堆浸过程,使用海水或其他天然含 Cl⁻ 水有利于克服淡水短缺问题,降低成本。Fe³⁺ 在硫酸介质中氧化闪锌矿效果较好,不需要 Cl⁻ 强化;而对于方铅矿,常用醋酸或硝酸提高 Pb²⁺ 溶解度。表 1 总结了 Fe³⁺ 氧化强化金属溶出典型实例。

表 1 Fe³⁺ 氧化强化金属溶出典型实例
Table 1 Typical examples of Fe³⁺ oxidation enhancing metal dissolution

Mineral	Main ingredients	Reaction conditions	Metal recovery rate	Ref.
Küre (Turkey) massive rich copper ore	CuFeS ₂ , ZnS	[Fe ³⁺]: 30 g/L, [H ₂ SO ₄]: 10 g/L, S/L= 1:10, 60℃, 1~8 h	Cu: 25%; Co: 15%; Ni: 90%; Zn: 75%	[63]
Sphalerite	ZnS	50℃, S/L=1:50, stirring rate=600 r/min; particle size: 45~75 μm, [Fe ³⁺]: 1 mol/L	Zn: 31%, increased by 30% ¹⁾	[61]
Zinc sulphide concentrate	ZnS	[H ₂ SO ₄]: 0.5 mol/L, [Fe ³⁺]: 0.5 mol/L, S/L=1: 20, 1 h, stirring rate=350 r/min	Zn: 85%, increased by 40%	[64]
Galena	PbS	[Fe ³⁺]: 0.3 mol/L (or [H ₂ O ₂]: 8.06 mol/L), [HCl]: 8.06 mol/L, 55℃, S/L=1: 100, stirring rate=360 r/min	Pb: 71%, increased by 20%	[56]
Sulphide-barite ore	FeS ₂ , ZnS, PbS	80℃, 150 min, S/L=3:20, [Fe ³⁺]: 1 mol/L, stirring rate=400 r/min, P _{O₂} =1.1 MPa	Pb: 85.6%; Zn: 90.7%; Cu: 60.3%	[65]
Copper sulfide	Cu ₃ AsS ₄	30℃, 14 days, S/L=1:200, [Fe ³⁺]: 1 mol/L	Cu: 95%	[66]
Chalcopyrite	CuFeS ₂	[H ₂ SO ₄]: 1 mol/L, [Fe ³⁺]: 1 mol/L, 80℃, [NaCl]: 2.0 mol/L, 180 min	Cu: 23%, increased by 8%	[67]
Lead-zinc flotation	Zn ₂ SiO ₄ , ZnS, ZnO, PbS, PbO	70℃, [H ₂ SO ₄]: 1 mol/L, [Fe ³⁺]: 0.75 mol/L, S/L=1:15, 60 min, stirring rate= 400 r/min	Zn: 83.17%, increased by 55%	[17]
Copper sulfide ore	CuFeS ₂	[Fe ^{3+/2+}]: 25 g/L, [Al ³⁺]: 10 g/L, [Mg ²⁺]: 1 g/L, [Cu ²⁺]: 0.2 g/L, [SO ₄ ²⁻]: 125 g/L, pH=1.2, E _h =700 mV, 70℃	Cu: 32%	[6]
Chalcopyrite	CuFeS ₂	[Fe ³⁺]: 3 mol/L, [Methanesulfonic acid]: 0.5 mol/L, particle size: <38 μm, 25 h, S/L=1:10, 90℃	Cu: 100%, increased by 95%	[7]
Copper sulfides	CuFeS ₂	[Fe ³⁺]: 25 g/L, pH=1.2, 50℃, [Ag ⁺]: 0.5 g/L, 10 days	Cu: 96%	[55]

Note: 1) Metal leaching rate increased ratio, relative to the data obtained at the lowest oxidant dosage in the literature.

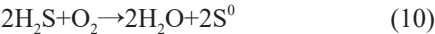
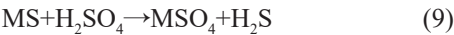
2.2 氧气氧化浸出

湿法冶金中,氧气(O₂)作为最常见的气体氧化剂得到广泛应用。O₂ 成本较低,氧化过程清洁无污染,是最符合清洁生产理念的氧化剂之一。但 O₂ 在水中溶解度较低,不利于气液固三相反应,常需要利用外场强化氧化过程或结合其他氧化剂使用。例如,使用加压氧浸^[42,68],可有效提高 O₂ 在溶液中的溶解量,促进金属溶出。表 2 总结了 O₂ 氧化强化金属溶出典型实例。可看

出,在闪锌矿^[69~71]、辉钼矿^[8,68]浸出过程中,O₂ 显著提高了浸出效率,提升幅度达 13%~60%。

对于硫化矿^[72~76]浸出过程,O₂ 氧化可能通过直接氧化途径或间接氧化途径进行,反应过程如式(8)~(10)所示,式中 M 代表各类金属。对间接途径,硫化矿溶解后,在矿物颗粒表面生成 H₂S,之后 H₂S 进入溶液主体被溶液中的氧化剂氧化。这两种途径都会产生单质硫,根据单质硫的生成位置可判断 O₂ 与不同硫化矿的反应途径

类型。若单质硫未附着在矿物浸出残余物颗粒表面,则该硫化矿通过间接氧化途径浸出,反之可证明该硫化矿通过直接氧化途径浸出。实验证明,闪锌矿、黄铜矿和辉铜矿通过间接途径浸出,而磁黄铁矿、方铅矿通过直接氧化途径浸出^[72]。Jan 等^[76]通过动力学研究指出,闪锌矿浸出决速步骤是 H₂S 在矿物表面的氧化反应。因此,氧气的存在对间接氧化途径的矿物浸出具有重要影响。



O₂可强化溶液中离子偶联反应促进黄铜矿浸出,常用偶联反应体系有 Fe³⁺/Fe²⁺^[77,78],少量离子对即可引发黄铜矿溶出。例如,Fe³⁺、Cu²⁺先得电子促使黄铜矿溶解出 Fe²⁺并生成 Cu₂S,随后 Fe²⁺和 Cu₂S 被 O₂氧化成 Fe³⁺和 Cu²⁺,形成价态循环。研究显示,Cu²⁺/Cu⁺偶联在 HCl 溶液中的氧化还原电位明显高于在硫酸盐溶液中的氧化还原电位^[37]。Bogdanović 等^[37]研究了 CuCl₂-NaCl-O₂溶液,常压和 105℃ 条件下黄铜矿的浸出过程,2 h 内铜

浸出率达 93%。随着溶液中 O₂ 的流量增加到 0.1 L/min,溶解速率也随之增加。

O₂氧化还可用于钼矿直接浸出。李政锋^[79]研究了 NaOH-Na₂CO₃ 体系中,O₂氧化浸出镍钼矿反应机制,反应后钼浸出率达 97%,镍基本留在渣中,实现高效分离。辉钼矿中性湿法浸出过程中,使用加压氧浸,在反应条件为液固比为 6:1、搅拌速度为 600 r/min、粒径<63 μm、温度为 200℃、反应 120 min 时,氧分压从 0.5 MPa 提升至 1 MPa,钼浸出率可达 99%,提升 70% 以上^[68]。

O₂氧化不会引入其他离子,氧化还原电位高,浸出速率快,是一种清洁氧化剂。O₂氧化不需要 Fe³⁺氧化所需的强酸性环境,因而应用范围更广,除常见的黄铜矿、闪锌矿外还可用于钼矿的中性、碱性浸出。但 O₂氧化有以下缺点:①空气中 O₂ 含量仅占约 20%,仅使用空气氧化效率较低;②O₂在水溶液中的溶解度不高,尤其是升温过程会导致溶解 O₂ 大量逸散;③O₂直接氧化属于气-液-固三相反应,传质影响大,对反应设备要求高。生产中常需要结合其他强氧化剂(Fe³⁺、H₂O₂和 O₃等)和加压氧浸等方法强化浸出。

表 2 O₂氧化强化金属溶出典型实例

Table 2 Typical examples of O₂ oxidation enhancing metal dissolution

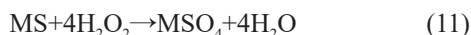
Mineral	Main ingredients	Reaction conditions	Metal recovery rate	Ref.
Zinc sulfide concentrate	ZnS	P_{O_2} =0.5 MPa, 105℃, stirring rate=500 r/min, 42 min	Zn: 90%	[69]
Zinc sulfide concentrate	ZnS	150℃, [H ₂ SO ₄]: 50 g/L, P_{O_2} =1 MPa	Zn: 65%, increased by 13% ¹⁾	[70]
Copper concentrate	CuFeS ₂ , MoS ₂	80℃, S/L=1:6, [NaOH]: 2 mol/L, air with ventilation volume: 0.6 m ³ /h, 8 h	Mo: 97.5%, increased by 50%	[8]
Molybdenite concentrate	MoS ₂	S/L=1:6, P_{O_2} =1 MPa, stirring rate=600 r/min, particle size: <63 μm, 200℃, 120 min	Mo: 99%, increased by 40%	[68]
Angouran sphalerite	ZnS	[Fe ³⁺]: 1.2 mol/L, [H ₂ SO ₄]: 1.5 mol/L, 80℃, particle size: 21 μm, 6 h	Zn: 84.72%, increased by 60%	[71]

Note: 1) Metal leaching rate increased ratio, relative to the data obtained at the lowest oxidant dosage in the literature.

2.3 过氧化氢氧化浸出

过氧化氢(H₂O₂, E₀=1.77 V)是一种比 O₂更强的氧化剂,分解产物为水,同时具有氧化性和还原性,在金属浸出中应用广泛。常温常压下 H₂O₂ 即可促进金属溶出,不需额外加压。H₂O₂ 常用于硫酸体系中氧化溶解硫化矿^[18,21,80-84]、变价金属氧化物和贵金属^[50]。加入 H₂O₂ 可显著提高黄铜矿的溶解电流、电流密度和溶解速率,降低黄铜矿的钝化性,加速铜的溶出^[85]。在闪锌矿^[86,87]、钼铀矿^[88,89]、黄铜矿^[85,90-92]和方铅矿^[93,94]浸出过程中,H₂O₂ 显著提高了浸出效率,提升幅度达 17%~80%。例如 HCl 体系浸出黄铜矿时,在 HCl 浓度 1 mol/L、乙二醇浓度 8 mL/L、65℃、转速 350 r/min、固液比 1.25:1000 和粒径 38~45 μm 条件下,H₂O₂ 浓度从 0.048 mol/L 提升至 0.4 mol/L 时,铜浸出率达 70%,提高 40% 以上^[95]。

H₂O₂与硫化矿之间的反应如式(11)~(13)^[3,89,92,94,96]所示,其中 M 为 Fe、Cu、Zn 和 Mo 等。由于硫/金属硫化物的氧化还原电位小于 H₂O₂ 的氧化还原电位,硫化物在不同 H₂O₂ 浓度和 pH 条件下可被 H₂O₂ 氧化成硫单质或硫酸盐。H₂O₂-H₂SO₄ 体系中,H₂O₂ 氧化溶解辉钼矿过程符合收缩核心模型,受多孔层扩散控制。过氧化氢和硫酸浓度反应级数为 1.0 和 0.2,5~60℃ 范围内计算的活化能为 75.2 kJ/mol^[97]。与 Fe³⁺氧化黄铜矿规律类似,H₂O₂ 在 HCl 介质中氧化效果更好。研究了 HCl-H₂O₂ 体系中,黄铜矿在反应前 60 min 剧烈氧化,之后 H₂O₂ 快速催化分解,反应速率显著下降。搅拌速率和反应温度对黄铜矿的溶解影响小,而固液比对铜铁浸出的影响较大^[18]。溶液中 HCl 和 H₂O₂ 浓度的增加可促进黄铜矿氧化浸出,铜浸出活化能为 19.6 kJ/mol。



H_2O_2 可用于促进变价金属氧化浸出和废催化剂中金属溶出。 H_2O_2 在酸性条件下可将不易溶解的低价态钼、铈氧化为易溶的高价态^[88]。在硫酸浓度 2.5 mol/L、固液比 1:14、95℃、反应时间 2 h、粒径 74 μm 和转速 600 r/min 条件下,0.5 mol/L H_2O_2 可将钼、铈浸出率从 10.8% 和 11.7% 分别提升至 98.4% 和 98.7%。 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系中, H_2O_2 可促进废催化剂中钒和钨的浸出^[10]。在最佳浸出条件(1.5 mol/L H_2O_2 , 70℃, 2.0 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 液固比 25:1, 浸出时间 30 min)下,钒浸出率 98% 以上,钨浸出率 99% 以上,钒和钨浸出的表观活化能分别为 64.18 和 58.95 kJ/mol。

H_2O_2 还可用于金矿、银矿的酸性浸出。 H_2O_2 能氧化分解包裹金的硫化矿,释放金单质,有利于后续氰化浸出。在 HCl 浓度 0.7 mol/L、矿浆浓度 40 g/L、金精矿粒度小于 48 μm、搅拌速度 400 r/min 和温度 60℃ 的条件下, H_2O_2 浓度为 0.5 mol/L 时,含砷金精矿中 Fe 和 As 的溶解率分别达 45.9% 和 99.6%; H_2O_2 浓度仅为 0.1 mol/L 时,浸出率分别提高 20% 和 30%^[19]。在锰-银矿石的酸性浸出过程中, H_2O_2 表现出双重性质,同时作为氧化剂和还原剂^[50]。该过程受 pH 影响较大,标准浸出条件下 Mn^{2+} 和 Ag^+ 共存的最大 pH 值为 3.64,实际浸出液中最大 pH 值为 4.89。浸出试验表明,在 H_2O_2 存在下,室温下可同时酸性浸出锰和银,不需要多步反应。最佳条件下, H_2O_2 为 0.8 mol/L 时锰和银的浸出率分别为 98% 和 85%,不加 H_2O_2 时分别提升了 67% 和 76%。

H_2O_2 对湿法冶金除杂也有显著作用。用过量的 H_2O_2 氧化处理浓度为 15 g/L 的 As^[98] 溶液,反应 5 min 即可将溶液中 As^[98] 浓度降低 90% 以上,且该过程受 pH 影响较小^[24]。对于含砷多金属硫化矿尾矿除砷过程, H_2O_2 投料比为 900 g/t 时,硫精矿中砷含量从 2.03% 降到 1.11%,硫精矿的回收率达到 86.58%,实现砷硫分离^[26]。

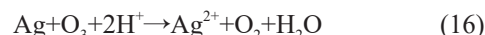
但是, H_2O_2 在升温、搅拌等操作条件或酸、碱、矿物和金属离子(Fe^{3+} , Cu^{2+} 等)存在时,极易发生分解,导致试剂大量损耗。使用稳定剂可以避免 H_2O_2 快速分解,从而提升金属溶出效率,常见稳定剂有乙二醇、磷酸、草酸、柠檬酸和乙酸等。在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-(CH}_2\text{OH)}_2$ 体系中,乙二醇的稳定作用可使铜浸出率提升至 60%^[11]。但稳定剂的引入会造成浸出液 COD 升高,提高了废水处理成本。

以上研究表明, H_2O_2 强化金属溶出过程无杂质离子引入、清洁无污染、适用 pH 范围宽、反应条件温和,是一

种绿色氧化剂。 H_2O_2 可用于硫化矿、变价金属氧化物和废催化剂的浸出,应用范围广。相比 Fe^{3+} , H_2O_2 氧化产物不会造成二次污染,氧化还原电位更高,氧化性更强;相比 O_2/O_3 , H_2O_2 作为液态氧化剂,传质效率更高,不需要加压。但 H_2O_2 氧化存在如下问题:①易分解、所需投加大、成本较高;②大量液体投加引起体积增多等问题,导致废水增多;③过氧化氢常用有机酸或有机醇做稳定剂,导致浸出液 COD 升高,废水处理成本高;④有机醇、有机酸的引入还会猝灭羟基自由基等强氧化性基团,降低过氧化氢反应效率。因此,目前过氧化氢浸出硫化矿处于实验室研究阶段,工业应用较少。表 3 总结了 H_2O_2 氧化强化金属溶出典型实例。

2.4 臭氧氧化浸出

臭氧(O_3)是一种强氧化性气体,在水中的氧化还原电位(2.07 V)仅次于氟,20℃ 时半衰期为 40 min。作为绿色无残留的强氧化剂和消毒剂, O_3 已广泛用于环境保护、食品保鲜、药物制造和精细化工等领域。近年来, O_3 开始用于湿法冶金领域,可加速金属溶出,提高金属浸出率,如复杂贵金属矿的氧化预处理、难处理硫化矿或贵金属的直接浸出等。 O_3 可氧化去除包裹贵金属的硫化物^[99,100],使贵金属暴露出来,反应方程式见式(14)和(15); O_3 也可直接将 Ag 氧化为 Ag^{2+} ,如方程式(16)^[101]。 O_3 比 O_2 氧化能力更强,可通过直接氧化和间接氧化两种方式实现加速金属溶出和污染控制。 O_3 的间接氧化可通过加入其他试剂或外场强化实现,常见的有 $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$ ^[31,32], $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ^[33] 和 $\text{Mn}^{2+}/\text{O}_3$ ^[4] 等体系, O_3 被转变为更具氧化性的羟基自由基等活性氧物种,使氧化能力极大增强。表 4 总结了 O_3 氧化强化金属溶出典型实例。



$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_3\text{-Fe}^{3+}$ 体系中,使用正交试验探究了常压常压下 Fe^{3+} 和 O_3 协同氧化低品位黄铜矿机制,发现 Fe^{3+} 浓度对浸出铜量的影响最大,其次是粒径和 O_3 质量流量^[32]。在 Fe^{3+} 浓度 0.5 mol/L、 O_3 流速 0.5 g/h、硫酸浓度 0.1 mol/L、粒径 398 μm 时,铜的浸出率最高。其他研究提到,硫酸体系中使用 O_3 浸出黄铜矿,可加速金属溶出,并降低 Fe^{3+} 和酸投加量。 $\text{HCl-O}_2/\text{O}_3$ 体系中,通过动力学研究分析 O_2/O_3 协同氧化浸出辉锑矿机制,在最佳条件下反应 50 min,锑浸出率达 59.13%^[102]。该过程符合收缩核心模型,反应速率受混合过程控制,表观活化能为 15.98 kJ/mol。

H_2SO_4 介质中用 O_3 预处理黄铁矿型金精矿,黄金回收率可提高 12%~21%^[103,104]。 HCl 体系 O_3 氧化效果比

表3 H₂O₂氧化强化金属溶出典型实例

Table 3 Typical examples of H₂O₂ oxidation enhancing metal dissolution

Mineral	Main ingredients	Reaction conditions	Metal recovery rate	Ref.
Limonite–manganiferous silver ore	Ag ₂ S, FeS	[H ₂ O ₂]: 0.03 mol/L, [NaCN]: 0.015 mol/L, pH 10.5, 48 h, 400 r/min, 22±2℃, oxygen flux: 12~20 mg/L, particle size: <75 μm	Ag: 44.36%, increased by 17% ¹⁾	[20]
Chalcopyrite	CuFeS ₂	[H ₂ O ₂]: 30wt%, [H ₂ SO ₄]: 6 mol/L, 50℃, no stirring, 120 min, particle size: 100 μm	Cu: 65%, increased by 40%	[90]
Sphalerite	ZnS	[H ₂ O ₂]: 5.2 mol/L, 30℃, [HNO ₃]: 11.4 mol/L, 700 r/min, particle size: 100~150 μm	Zn: 98%, increased by 25%	[86]
Sphalerite	CuFeS ₂ , PbS, ZnS	[H ₂ O ₂]: 6 mol/L, 60℃, no stirring, [H ₂ SO ₄]: 2 mol/L, 150 min, particle size: 38~45 μm	Zn: 58.31%, increased by 48%	[91]
Galena	PbS	[H ₂ O ₂]: 0.5 mol/L, [CH ₃ COOH]: 3 mol/L, 50℃, no stirring, 90 min, particle size: 45~75 μm	Pb: 96%, increased by 50%	[93]
Zn concentrate	ZnS	[H ₂ SO ₄]: 5wt%, S/L=1:200, particle size: <38 μm, 240 min, 60℃	Zn: 80%, increased by 60%	[87]
Chalcopyrite	CuFeS ₂	[H ₂ SO ₄]: 1 mol/L, [H ₂ O ₂]: 3 mol/L, 160 r/min, 240 min, 25℃	Cu: 87%, increased by 80%	[85]
Chalcopyrite	CuFeS ₂	[H ₂ O ₂]: 3 mol/L, 40℃, 90 min, no stirring, S/L=1:500, particle size: 53~75 μm	Cu: 99%, increased by 74%	[92]
Molybdenite Concentrate	MoS ₂	[H ₂ O ₂]: 9wt%, [H ₂ SO ₄]: 4wt%, 240 min, S/L=1:200, 600 r/min	Mo: 37.85%, increased by 20%	[89]
A non–refractory sulfide gold and silver ore	Au, Ag, FeS ₂ , AuTe ₂ , AgCl, Ag ₂ S, Ag ₃ CuS ₂ –Ag ₃ AsS ₃	[H ₂ O ₂]: 0.005 mol/L, S/L=2:5, [NaCN]: 4 g/L, 24 h, particle size: <74 μm, 450 r/min, room temperature	Au: 95.15%; Ag: 92.44%; increased by 1.6%, 2.3%, respectively	[3]
Pb–Ag–Zn concentrate	PbS, ZnS, FeS ₂	[citrate]: 1 mol/L, pH 7, 25℃, S/L=1:10, 45 min	Pb: 100%, increased by 70%	[94]
Galena	PbS	[H ₂ O ₂]: 5 mol/L, [HCl]: 5 mol/L, 60℃, 90 min, 400 r/min, particle size: 100 μm	Pb: 90%, increased by 20%	[80]
A secondary lead smelting matte	PbS, FeS, Fe ₃ O ₄	[H ₂ O ₂]: 0.25 mol/L, pH 5.5, 25℃, [citrate]: 1 mol/L, S/L=1:10, 120 min	Pb: 93%, increased by 10%	[81]
Zinc refinery residues	GeS ₂ , GeS, Ge, Ga ₂ S ₃ , Ga	[oxalic acid]: 110 g/L, [H ₂ O ₂]: 0.12 mol/L, 30 min	Ga: 99.32%, no increase; Ge: 98.86%, increased by 10%	[21]
Chalcopyrite	CuFeS ₂	[1–hexyl–3–methylimidazolium hydrogen sulfate]: 10vol%, [H ₂ O ₂]: 25wt%, 45℃, 120 min, particle size: <45 μm, S/L=1:10	Cu: 98.3%, increased by 50%	[82]
Galena	PbS	[H ₂ O ₂]: 9.8 mol/L, 97℃, 135 min, particle size: 100~150μm, [H ₂ SiF ₆]: 3.44 mol/L, S/L=3: 25	Pb: 99.26%, increased by 40%	[83]
Chalcopyrite	CuFeS ₂	[H ₂ O ₂]: 3 mol/L, [HCl]: 0.5 mol/L, room temperature, 180 min	Cu: 33%, increased by 25%	[18]
Crude bismuth alkaline refining tellurium slag	Bi, PbSb ₂ O ₄ , PbTe, CuBiO ₄	[NaCl]: 0.75 mol/L, [H ₂ O ₂]: 20vol%, v(H ₂ O ₂)=1.2 mL/min, [H ₂ SO ₄]: 2.76 mol/L, 60℃, 2.5 h, gas flow rate: 2.5 L/min, S/L=1: 100	Te: 95.75%; Cu: 91.88%; Bi: 90.23%	[84]
Chalcocite	Cu ₂ S	[H ₂ O ₂]: 0.2 mol/L, [Fe ³⁺]: 0.25 mol/L, [NaCl]: 0.5 mol/L, [H ₂ SO ₄]: 0.5 mol/L, 85℃, 180 min	Cu: 94.33%, increased by 10%	[19]
Galena	PbS	500 r/min, [NaCl]: 250 g/L, 90℃, 180 min, [FeCl ₃]: 25 g/L, [H ₂ O ₂]: 6.66 g/L, [HCl]: 0.3 mol/L, v(O ₃)=1.0 L/min	Pb: 99.5%, increased by 20%	[33]

Note: 1) Metal leaching rate increased ratio, relative to the data obtained at the lowest oxidant dosage in the literature.

H₂SO₄ 介质好,浸出含锑难处理金矿石时,最佳条件下锑浸出率达到 98.13%,浸锑渣浸中金浸出率为 70.17%,相比预处理前提升了 57.81%^[105]。除了提高金浸出率外,O₃ 预氧化还可显著减少氰化反应时间。以金银难选矿石为例,在 25℃、800 r/min、v(O₃)=9 g/h、15 mim、氰化钠浓度为 0.10wt%、固液比 1:4 和 pH=11 条件下,对于样品 A,O₃ 预处理将氰化时间从 40 h 减少到 24 h;对样品 B,金浸出率为 88%,提升了 35%,银浸出率为 78%,提升了 52%^[106]。

O₃ 还可用于湿法冶金除砷过程。在稀硫酸体系中,O₃/Mn²⁺ 氧化沉淀法可在强酸性溶液中(pH 1~2)选择性

除砷,避免了传统氢氧化铁沉淀法造成铁、砷难分离的问题^[25]。

O₃ 氧化法反应条件温和,氧化效率高,反应速度快,且无二次污染,符合清洁生产理念。相比于 Fe³⁺、高锰酸钾和次氯酸钠等传统氧化剂,不需要处理氧化副产物,操作成本低。O₃ 避免了 H₂O₂ 体系溶液的加入引起的体积增多问题^[100]。O₃ 具有极强氧化能力,更适用于氧化浸出复杂难浸出矿物,如含砷含硫复杂金精矿的预氧化、复杂锑矿的氧化浸出等。但 O₃ 氧化存在以下问题:①设备成本高,前期投资大,且生产过程耗电量大,生产成本较高;②O₃ 生产浓度低、利用率低;③作为气态氧化

剂,气-液-固三相反应过程受传质影响大。生产中常结合其他氧化剂或催化剂协同使用,如 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 等。 O_3 氧化强化金属溶出典型实例见表4。

表4 O_3 氧化强化金属溶出典型实例
Table 4 Typical examples of O_3 oxidation enhancing metal dissolution

Mineral	Main ingredients	Reaction conditions	Metal recovery rate	Ref.
Chalcopyrite	CuFeS_2	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$: 0.5 mol/L, O_2 flow rate=100 mL/min, $[\text{O}_3]$: 2.5 vol%, 22℃, 2200 min	Cu: 80%	[107]
Chalcopyrite	CuFeS_2	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$: 0.5 mol/L, $v(\text{O}_3)$ = 2.5 g/h, S/L=1:100, p =0.1 MPa	Cu: 60%, increased by 20% ¹⁾	[108]
Tetrahedrite	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	$[\text{HCl}]$: 0.5 mol/L, particle size: <40 μm , 360 min, 25℃, S/L= 1: 25, $v(\text{O}_3)$ = 4.5 g/h,	Cu: 51%, Sb: 19%; increased by 35%, 10%, respectively	[109]
Gold-silver pyritic minerals	FeS_2 , Au, Ag	$v(\text{O}_3)$ =1.38 g/h, S/L=1:4, CaO 3 g, pH 11, $[\text{NaCN}]$: 1.8 g/L; oxidation pretreatment for 20 min, cyanidation for 48 h	Au: 97%, increased by 21%	[104]
Pyrite-type refractory gold concentrate	FeS_2 , Au	$v(\text{gas})$ =90~120 L/h, $[\text{O}_3]$: 5.49~6.77 g/L, 16 h, 100℃, S/L=1:8, $[\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$: 420 g/L	Fe: 83.96%, increased by 50%	[110]
Highly refractory concentrate	FeS_2 , Au, FeAsS	$[\text{O}_3]$: 5.808 g/L, 25 min, 1200 r/min, pH=1	Au: 23.27%, increased by 14%	[103]
Pyrargyrite	Ag_3SbS_3	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$: 0.18 mol/L, particle size: 13 μm , $v(\text{gas})$ =1.2 L/min, $[\text{O}_3]$: 0.079 g/L, 25℃, 800 r/min	Ag: 80%, increased by 8%	[111]
Sulfide minerals	CuFeS_2 , FeS_2 , Au, Ag	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$: 0.1 mol/L, $[\text{Fe}^{3+}]$: 0.5 mol/L, 20℃, 600 r/min, 60 min, $v(\text{O}_3)$ =0.5 g/h	Au: 76.25%, Ag: 71.24%, increased by 21%, 12%	[22]
Galena	PbS	500 r/min, $[\text{NaCl}]$: 250 g/L, 90℃, 180 min, $[\text{FeCl}_3]$: 25 g/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 6.66 g/L, $[\text{HCl}]$: 0.3 mol/L, $v(\text{O}_3)$ =1.0 L/min	Pb: 99.5%, increased by 40%	[33]
Vanadium-containing coal	V_2O_3 , V_3O_4	Particle size: <75 μm , $[\text{H}_2\text{SO}_4]$: 25 wt%, S/L=1:5, 600 r/min, 90℃, 2 h, $v(\text{gas})$ =25 L/h, $[\text{O}_3]$: 10 g/L	The V leaching rates of the three samples: 23.02%, 61.05%, and 28.11%, increased by 16.16%, 9.24%, and 3.87%, respectively	[51]
Complex sulfidic antimony ore	Sb_2S_3	$[\text{HCl}]$: 4.5 mol/L, $v(\text{gas})$ =2.0 L/min, S/L=1:8, 4.0 h, 65℃	Sb: 94.3%, increased by 20%	[112]
Magnetite ore	Fe_3O_4 , Pt, Pd, Au	30℃, 3 h, 400 r/min, pH 1.5, particle size: 74~149 μm	Pt: 90%, Pd: 70%, Au: 50%	[12]
Pyrargyrite	Ag_3SbS_3	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$: 0.18 mol/L, $[\text{O}_3]$: 0.079 g/L, 800 r/min, 55℃, 25 min	Ag: 80%	[13]
Antimony-bearing complex sulfides ore	FeS_2 , Sb_2S_3	$[\text{HCl}]$: 4 mol/L, 900 r/min, 85℃, particle size: <74 μm , 50 min	Sb: 86.1%	[113]
Antimony-bearing refractory gold concentrates	FeS_2 , Sb_2S_3 , FeAsS	$[\text{HCl}]$: 3 mol/L, 85℃, S/L=1:10, 500 r/min, $[\text{O}_3]$: 0.12 g/L, $v(\text{gas})$ =2.0 L/min	Sb: 93.75%, Au: 89.25%	[114]
High-sulfur and high-arsenic refractory gold concentrate	FeS_2 , Au, FeAsS	$[\text{Fe}^{3+}]$: 1.4 mol/L, 100℃, 16 h, S/L=1:8, pH=1, intake pressure=0.138 MPa, 90, overnight	Fe: 77.2%	[31]
Low grade chalcopyrite	CuFeS_2	$[\text{Fe}^{3+}]$: 0.5 mol/L, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$: 0.1 mol/L, 25℃, $v(\text{O}_3)$ = 0.5 g/h, particle size: 398 μm , 120 min	Cu: 17%	[32]
Cyanide tailings	FeS_2	S/L=1:40, 700 r/min, 60℃, $[\text{Mn}^{2+}]$: 40 g/L, $v(\text{O}_3)$ =15 g/h, $v(\text{gas})$ = 80 L/h, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$: 1 mol/L, 6 h	Fe: 94.85%	[4]

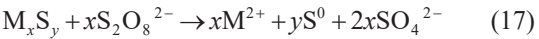
Note: 1) Metal leaching rate increased ratio, relative to the data obtained at the lowest oxidant dosage in the literature.

2.5 过硫酸盐氧化浸出

过硫酸盐是一种强氧化剂,其标准电极电势为2.0 V。在碱、热和过渡金属离子(Fe^{2+} 和 Co^{2+} 等)的条件下,过硫酸盐可被活化为硫酸根自由基,该自由基在中性和酸性水溶液中相对稳定。当 $\text{pH}>8.5$ 时,硫酸根自由基通过链式反应可转化为高氧化性羟基自由基。由于环境友好和强氧化性,过硫酸盐近年来被应用于金属硫化

物的氧化,Babu等^[115]曾使用过硫酸盐氧化锰离子为沉淀从溶液中去。相比其他均相氧化剂,过硫酸盐具有较高的氧化还原电位,对矿物浸出具有更好的效果,Liu等^[116]研究表明,在斑铜矿浸出过程中,过硫酸铵作为氧化剂对铜的浸出率高于其他氧化剂, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8>\text{NaClO}_3>\text{NaClO}>\text{H}_2\text{O}_2$,对应铜浸出率分别为88.9%、70%、60%和45%。过硫酸盐可用于闪锌矿^[115]、黄铜矿^[117-119]、辉铜

矿^[23,116]和镍钼矿^[120]等的浸出,提升幅度率达 16%~70%。酸性溶液中过硫酸盐氧化难处理硫化矿可以用方程式 (17)表示,其中 M 代表可以形成硫化物的金属^[118]。



H₂SO₄ 介质中,电化学研究发现 Na₂S₂O₈ 降低了黄铜矿氧化过程中的电荷转移电阻^[117],从而提高了浸出速率。此外,过硫酸盐改变了黄铜矿溶解机理,促使铁和铜同时等量溶出。该过程符合表面反应速率控制的收缩核心模型,表观活化能为 41 kJ/mol^[117]。H₂SO₄ 介质中,使用过硫酸钠作为氧化剂从闪锌矿中提取锌,在粒径 53~70 μm、温度 60℃、反应时间 5 h 和硫酸体积浓度 5% 条件下,21wt% 过硫酸钠可使锌浸出率达 95%^[121]。在 H₂SO₄ 溶液中,过硫酸根可将 V(III)氧化成 V(IV)和 V(V),与 H⁺协同破坏石煤中的硅酸盐晶格,提高钒浸出率^[27]。实验发现,加入 2wt% 的 Na₂S₂O₈ 可使钒浸出率从 45% 提升至 65% 以上。

碱性条件下 NH₃-(NH₄)₂SO₄-Na₂S₂O₈ 体系在湿法冶金中也有应用。该体系中 NH₄⁺用于络合金属离子,Na₂S₂O₈ 用于发生氧化反应,可用于黄铜矿、低镍冰铜浸出。含碳酸钙镁的低品位铜矿浸出过程中,(NH₄)₂SO₄ 浓度 2 mol/L、温度 30℃、搅拌速率 500 r/min、固液比 1:40 和粒径 45~63 μm 条件下,添加 2.5 mol/L (NH₄)₂S₂O₈ 和 0.075 mol/L 的 Na₂S₂O₈, Cu 浸出率可达 87.6%^[122]。NH₃·H₂O-Na₂S₂O₈ 体系中,Na₂S₂O₈ 氧化浸出砷铜矿、黄铁矿过程中,由于 Na₂S₂O₈ 消除了钝化作用,砷铜矿几乎完全浸出(98%)^[15]。浸出过程可以用反应物通过反应时

形成的多孔层扩散的非均相动力学模型表示,Na₂S₂O₈ 和 NH₃·H₂O 浓度反应级数分别为 2.0 和 1.5,活化能为 45.0 kJ/mol。(NH₄)₂S₂O₈ 还可用作废催化剂氧化剂,相比 H₂O₂,产物溶液腐蚀性较低。例如,利用(NH₄)₂S₂O₈ 溶液可从废磁铁中浸出钕,适当条件下,浸出率可达 98% 以上^[14]。该过程中,过硫酸盐活化后转化成为硫酸根自由基和羟基自由基,具有强氧化性,有利于促进金属高效溶出。

过硫酸盐用于城市矿山资源回收过程也有研究。例如,在高碱性水溶液中用过硫酸盐和氨水浸出银,通过强碱激活过硫酸盐离子原位生成高活性氧分子,氧化后的银离子与氨配体形成易溶的络合物离子。与 Na₂S₂O₈ 或 (NH₄)₂SO₄ 相比,用 K₂S₂O₈ 溶液可以将银的溶解效率提高 50% 以上^[29]。其他研究还发现,Na₂S₂O₈-加压氧浸系统可从含金废旧电路板中优先选择性氧化 Ni、Fe 和 Cu 三种金属,并且加压氧化可将金浸出率达到 99% 的时间从 30 min 缩短至 5 min^[28]。

以上研究表明,过硫酸盐氧化效果好,适用 pH 范围且用量较少,易储存运输,反应结束后还可通过电解硫酸法循环再生^[117],是一种极具前景的氧化技术。相比于 O₂/O₃,过硫酸盐氧化过程的传质效果好,氧化效率高;相比铁离子,过硫酸盐分解产物为硫酸钠,不会带来二次污染;相比过氧化氢,过硫酸盐氧化性更强,且性质稳定。但过硫酸盐氧化硫化矿的机制尚不明确,需要深入探究。表 5 总结了过硫酸盐氧化强化金属溶出典型实例。

表 5 过硫酸盐氧化强化金属溶出典型实例
Table 5 Typical examples of persulfate oxidation enhancing metal dissolution

Mineral	Main ingredients	Reaction conditions	Metal recovery rate	Ref.
Sphalerite concentrate	ZnS	Particle Size: <45 μm, 60℃, 5 h, [(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈]: 20wt%, [H ₂ SO ₄]: 5vol%	Zn: 97%, increased by 16% ¹⁾	[115]
Chalcopyrite	CuFeS ₂	[Na ₂ S ₂ O ₈]: 50 g/L, pH=2, S/L=3:200, particle size: 24 μm, 300 r/min, 120 h	Cu: 60%	[117]
Chalcopyrite	CuFeS ₂	[(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈]: 200 g/L, [(NH ₄) ₂ CO ₃]: 200 g/L, 180 min, 60℃, S/L=1: 25, 400 r/min	Cu: 72%, increased by 70%	[118]
Copper flotation concentrate	Cu ₃ FeS ₄ , Cu ₂ S, CuS	[(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈]: 400 g/L, S/L=1:10, closed system, reactor porosity 0.5, 250 min, 700 r/min, 105℃	Cu: 55%, Fe: 27%, increased by 24% and 20%, respectively	[119]
Calcareous bornite	Cu ₃ FeS ₄	40℃, 4 h, 600 r/min, S/L=1:7, [NH ₃ ·H ₂ O]: 2.0 mol/L, [(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈]: 3.0 mol/L	Cu: 88.9%, increased by 24%	[23, 116]
Chalcopyrite concentrate	CuFeS ₂	[(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈]: 210 g/L, 105℃, closed system, reactor porosity 0.43, 180 min, 500 r/min, S/L=1.1:100	Cu: 57.04%, Fe: 14.71%	[123]
Ni-Mo ore	FeS ₂ , MoS ₂ , NiS ₂ , Ni ₃ Ni ₂ S ₄ , NiAsS	[H ₂ SO ₄]: 0.5 mol/L, [Na ₂ S ₂ O ₈]: 0.5 mol/L, 95℃, particle size: 90~96 μm, 600 r/min, 180 min	Mo: 98.6%, Ni: 96.5%, Fe: 93.4%, increased by 14.4%, 9.3% and 21.2%, respectively	[120]
Low-nickel matte	(Fe,Ni) ₉ S ₈ , FeNi ₃ , Cu ₃ FeS ₄ , Fe ₃ O ₄	[NH ₃ ·H ₂ O]: 5 mol/L, [(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈]: 2.5 mol/L, 40℃, 4 h, 700 r/min	Ni: 81.07%, Co: 71.74%, increased by 9.7% and 15.6%, respectively; Cu: 93.81%	[2]
Gold	Au	[K ₂ S ₂ O ₈]: 50 g/L, pH=2, S/L= 3:200, particle size: 24 μm, 300 r/min, 120 h	The dissolution rate of Au increased by 8 times	[124]

Note: 1) Metal leaching rate increased ratio, relative to the data obtained at the lowest oxidant dosage in the literature.

2.6 协同氧化浸出

上述各类氧化剂可促进矿物中金属溶出,各有优缺点,因此考虑两种及以上氧化剂协同使用,以提高氧化效率,降低综合成本。

2.6.1 O_3/O_2 与金属离子协同氧化浸出

通过添加 Fe^{3+} ^[31,32](或 Mn^{2+} ^[4])作为助浸剂,可以有效提高 O_3 的氧化效率。近年来,催化 O_3 氧化系统由于优异的氧化能力,已逐渐应用于金属溶出。例如,在酸性介质中,高硫高砷的难处理金精矿被 O_3 和 Fe^{3+} 氧化,最佳条件下(100℃、8 h、液固比20、转速869 r/min、 O_3 浓度54 mg/L、 Fe^{3+} 浓度1.4 mol/L),黄铁矿和砷黄铁矿的氧化比例分别为75%和72%,Au回收率提高了77%,达到96.5%^[31]。 O_3 氧化受反应条件影响大,氧化过程受气-液-固三相之间的传质控制。添加 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 作为均相催化剂可以有效提高浸出率。 H_2SO_4 介质中,用 $MnSO_4$ 和 O_3 预处理含金氰化尾矿,金浸出率提升显著。 O_3 首先将 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{3+} ,然后 Mn^{3+} 将黄铁矿氧化成硫酸和硫酸铁。同时,高价态的锰被还原为低价态。铁的浸出率和矿石样品的失重率分别达到94.85%和48.89%。与 Fe^{3+}/O_3 体系相比, Mn^{2+}/O_3 体系效率高,用药少,能耗低。

Tian等^[125]研究了闪锌矿在 $H_2SO_4-O_2-Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 体系中常压浸出机制,并利用反应溶液电极电位讨论 Fe^{3+}/Fe^{2+} 氧化还原偶联对闪锌矿浸出的影响。闪锌矿与酸反应生成 H_2S , H_2S 随后被 Fe^{3+} 氧化, Fe^{3+} 还原生成的 Fe^{2+} 随后被溶解 O_2 氧化,该过程符合收缩核心模型,为化学反应-扩散混合控制。与之相似, MnO_2/Mn^{2+} 电子对也可用于硫酸体系闪锌矿加压浸出体系中, MnO_2/Mn^{2+} 电子对可通过加速闪锌矿的间接氧化促进锌溶出^[126]。

2.6.2 H_2O_2 , O_3 和 Fe^{3+} 协同氧化浸出

将 H_2O_2 与其他氧化剂协同使用可显著促进金属溶出。 O_3 , H_2O_2 和 Fe^{3+} 氧化还原电位较高,三者可通过直接氧化和间接氧化促进金属溶出。改变三种氧化剂的比例可控制该过程。温度通过影响 H_2O_2 的自分解、 O_3 的溶解度、反应速率和平衡,对金属浸出率的影响较大。 $H_2SO_4-O_3-H_2O_2-Fe^{3+}$ 体系中,探究了三种氧化剂协同氧化浸出硫化铜精矿效果,加入 H_2O_2 和 Fe^{3+} 可使 O_3 投加量降低一半^[127]。

此外,大多数金属原料伴生矿物都含有铁元素,如黄铜矿、黄铁矿等。在浸出过程中, Fe^{3+} 浓度将逐渐升高,这可以提高浸出反应速率。以方铅矿在HCl中的浸出过程为例,在 H_2O_2 , O_3 和氯化铁的协同氧化作用下,硫元素被氧化为硫酸盐,并生成氯化铅和相应的盐。在最佳条件下,铅的浸出率为99.5%^[33]。

2.6.3 过硫酸盐(或 H_2O_2)和重金属离子协同氧化浸出

金氰化浸出过程中,常用 O_2 作为氧化剂。铈离子的加入可将金的溶解速度提高到传统氰化反应的4倍^[124]。而选用其他强氧化剂,可在此基础上再次提高金属溶出速率。

在碱性条件下(pH=12~13)以过硫酸钾为氧化剂,在金氰化中取得良好效果。浸出结果表明,当使用10 mmol/L 过硫酸盐和0.5 mmol/L 铈离子进行氰化浸金时,金的溶解速率比常规氰化高8倍^[124]。另一项研究中,金精矿的浸出过程中,常规氰化浸出48 h金浸出率只有54.89%,通过铈离子和 H_2O_2 协同强化浸出,16 h金浸出率可达92%,大大加快了氰化浸金速率,缩短了浸出时间^[128]。

2.6.4 微生物-氧化协同浸出技术

除氧化剂之间的协同外,生物-氧化协同近年来也得到一定关注。金属硫化矿生物浸出机理为微生物促进 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} ,再利用 Fe^{3+} 的强氧化性浸出矿物^[129]。随着矿物种类不同,生物-氧化协同浸出过程也有所差异。对于辉钼矿、黄铁矿和辉钨矿等矿物,微生物- Fe^{3+} -硫代硫酸盐起协同浸出作用;对于黄铜矿、闪锌矿和方铅矿等,微生物- Fe^{3+} - H^+ 协同促进矿物溶出^[130]。

3 化学氧化湿法冶金强化方法

在加入氧化剂的基础上,还可通过外场强化促进金属溶出,常见手段有加压强化、介质强化、微波强化和超声强化等,可显著缩短反应时间,提升金属浸出率。

3.1 加压强化

加压强化是指在密闭反应容器中,提升温度和压力,强化 O_2 溶解,提升体系的氧化能力,以实现更高的浸出效率。

黄铜矿加压浸出氧气消耗量少、溶液杂质少、成本低,已得到广泛研究。根据反应体系温度、压力不同,黄铜矿加压浸出可分为全压氧化浸出(温度大于180℃,压力大于2 MPa)、中温中压氧化浸出(温度120~180℃,压力0.5~2 MPa)和低温低压氧化浸出(温度小于120℃,压力小于0.5 MPa)^[131]。固、液、气三相反应体系中,增大浸出过程的氧气压力,能够提高铜的浸出率,但当氧分压增大到0.45 MPa后,铜的浸出率变化缓慢^[132]。随氧分压增加,铁被氧化生成 Fe^{3+} 并以 Fe_2O_3 或针铁矿的形式进入浸出渣中,浸出液中铁浓度下降,溶液中杂质含量减少^[132]。

加压氧化是闪锌矿最常用的湿法冶金技术之一。凡杰等^[133]研究了 H_2SO_4 -加压浸出体系中含铁闪锌矿浸出行为机制,动力学研究表明,该过程受化学反应控制,

活化能为42.43 kJ/mol。 O_2 分压增大有助于加速硫化锌溶解,提高铁入渣率。范阳阳等^[134]报道了 H_2SO_4 -加压浸出体系高镓闪锌矿浸出动力学研究,采用有固态产物层的液-固相浸出反应动力学模型,浸出速率受界面化学反应控制,活化能为69.735 kJ/mol。该过程中, H_2SO_4 过量会导致镓浸出率下降,原因可能是过量 H_2S 对镓浸出的抑制作用或溶解氧浓度的下降。

钼矿可通过加压酸浸、加压碱浸、氧压水浸等强化氧气氧化实现高效浸出。Khoshnevisan等^[135]研究了硝酸-加压氧化体系中辉钼矿溶解机制,该反应受化学反应控制,计算的活化能为68.8 kJ/mol。

加压强化操作简单,金属浸出率高,大气污染小,是一种清洁冶金技术^[70]。加温加压条件下, O_2 还可转变为羟基自由基等活性氧^[136],对金属溶出可能具有促进作用。由于在更高的温度下进行加压湿法冶金,大大提高了工艺动力学,加快了浸出速度,实现了更高的浸出率。目前加压氧化已广泛用于黄铜矿、闪锌矿、辉钼矿等硫化矿的酸性浸出。但加压氧化具有以下缺点:①对温度和压力要求高、设备成本高、能耗大;②硫转变为硫酸比例高,产酸量大,难以处理;③加压设备容量小,不适用于大型矿物浸出。随材料科学发展,耐高温、耐酸碱合金材料成本不断降低,加压氧化强化技术发展前景较好。

3.2 介质强化

3.2.1 离子液体强化

离子液体作为一种新型离子溶剂,可用于强化硫化矿浸出^[38-41]。离子液体(Ionic Liquids, ILs),也称室温离子液体,由有机阳离子和无机阴离子构成。离子液体熔点低,稳定性高。离子液体阴阳离子体积不对称,可发生振动、平动和转动,相互静电作用强,有利于破坏晶体结构,降低矿物晶格能^[38]。

H_2SO_4 介质中可使用离子液体促进黄铜矿溶出,当离子液体在水中的占比从10wt%增加到100wt%时,铜的浸出率从55%提高到87%,而相同条件下,1 mol/L H_2SO_4 对铜的浸出率仅为23%^[39]。Teimouri等^[41]研究了酸性离子液体 $[BMIm^+HSO_4^-]$ -硫脲- Fe^{3+} 体系的水溶液浸出黄铁矿浮选尾矿中金的过程,发现温度越高, $[BMIm^+HSO_4^-]$ -水溶液黏度越低,溶液传质或扩散性能越好,最终提金效果越好。该过程符合收缩核心模型,为化学反应-扩散混合控制,活化能为17.97~27.47 kJ/mol。

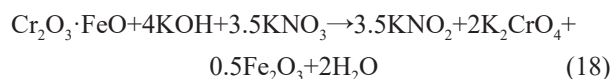
离子液体介质可强化加速硫化矿浸出,促进难浸金银矿中金的的选择性浸出,离子液体使用过程循环性好、损失少,合理设计离子液体结构可以开发绿色湿法冶金

技术。但离子液体成本较高,机理研究缺乏,尚未广泛应用。

3.2.2 亚熔盐强化

密闭容器常压或近常压条件下, O_2 可在亚熔盐体系中转变为活性氧(HO_2^- , O_2^- , O_2^{2-} 等)^[1,9]。张懿院士及其团队开发的亚熔盐介质清洁化工冶金技术,可在实现两性金属资源(铬、铝、钒和钛等)接近100%的原子经济性转化,实现过程污染控制,取得应用突破^[9,137-139]。

在亚熔盐工艺中,调控化学场可强化反应体系活性氧的生成,例如在化学场中引入硝酸盐助剂、调节温度和介质浓度等。以 $NaOH$ - $NaNO_3$ 亚熔盐体系为例,硝酸根等氧化性酸根离子在亚熔盐介质中充当氧原子的载体,释放活性氧物种,提升介质氧化能力^[1]。纯 $NaOH$ 体系反应钒、铬转化率达97%和70%所需反应时间为6 h,而在 $NaOH$ - $NaNO_3$ 体系中最优反应条件下(固液比1:4、碱盐比1:1、搅拌速率700 r/min、气体流速0.4 L/min)仅需2 h。此外, KOH - KNO_3 - H_2O 体系中以铬铁矿为原料可生产铬酸钾^[9]。该过程中, KNO_3 作为无机催化剂可促进铬铁矿的分解。第一阶段,硝酸钾与铬铁矿反应生成 KNO_2 ,如方程式(18)所示;第二阶段, KNO_2 被 O_2 氧化成硝酸钾,如方程式(19)所示。在温度350℃、 KOH 与铬铁矿比例2:1、 KNO_3 与铬铁矿比例0.8:1、搅拌速度700 r/min、氧气比例50%、气体流速1 L/min以及反应时间300 min的条件下,铬转化率可达98%。



亚熔盐介质中,两性金属转化率高,过程清洁无污染。但亚熔盐介质中氧气转变为活性氧的转化机理尚需深入研究。

3.3 微波和超声强化

微波加热是一种非常规的加热方法,速度快,效率高,可应用于金属物料预处理。在传统的湿法冶金过程中,反应产物经常包裹未反应的矿物表面,阻碍浸出反应,反应时间长、能耗大。微波与矿物成分之间的相互作用可促进矿物内部分解,增强浸出反应过程。在富锆褐煤浸出过程中,微波辅助浸出将锆的浸出率从传统方法的83.62%提高到89.49%^[45]。对于含金的硫精矿,微波处理后金的浸出率从9.82%增加到71.56%^[44]。在硫化锌矿浸出过程中,微波使浸出锌的浸出率从30.62%提高到82.06%^[140]。当浸出含钒和钼的废催化剂时,微波浸出的使用可浸出94.35%的钒和96.23%的钼^[141]。

超声可强化浸出硫化矿石中的扩散过程,提高溶解速率。超声可增加扩散层的厚度,且空化效应可以降低

矿物粒径,增强颗粒内部的扩散,提高传质速率。同时,超声波还可以去除某些矿物表面的氧化膜,从而提高传质效率。薛娟琴等^[46]选用过硫酸盐、银盐作氧化剂和催化剂,在超声波作用下对硫化镍矿进行直接氧化浸出,结果表明,在一定范围内,使用超声波可有效缩短镍的浸出时间。对锌矿浸出来说,超声 15 min,反应 30 min,锌浸出率可从 87% 提升至 99%^[142]。对铜转炉渣浸出来

说,在加入 Fe^{3+} 的体系中,铜、锌、钴和铁浸出率分别从 80.41%, 48.28%, 64.52% 和 12.16% 提升至 89.28%, 51.32%, 69.87% 和 13.73%^[143]。

图 1 为目前各种化学氧化强化湿法冶金技术的总结,包括各种氧化剂适用的处理对象以及各种氧化方法的优缺点。

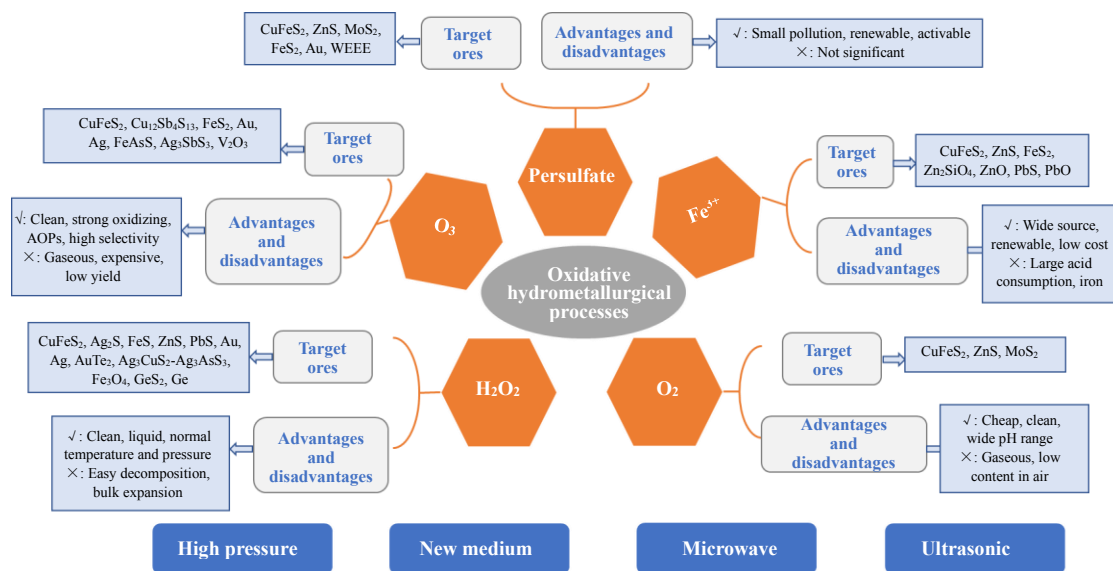


图 1 化学氧化强化湿法冶金清洁生产技术总结

Fig.1 Summary of chemical oxidation enhanced hydrometallurgical cleaner production technology

4 结语与展望

当前全球制造业正向高值化、智能化、可持续的方向转型升级,矿产资源综合利用面临绿色化技术升级的需求。基于化学氧化的湿法冶金过程强化技术可有效强化复杂矿物分解转化,减少反应时间,同时强化污染控制,减少生产过程污染排放,在资源和环境等多个领域具有很好的发展前景。化学氧化可缩短浸出时间并提高金属浸出率,有助于开发更清洁的湿法冶金工艺。且协同氧化技术对金属浸出有明显提升作用,可提升氧化效率,降低综合成本;介质强化可显著促进金属选择性溶出,但相关机理仍需探究;外场强化方法可进一步提高氧化浸出金属的效率,但对设备要求较高,固定投资较大。

为了进一步提升金属溶出的效率,还应加强研究协同氧化、催化氧化、介质强化和外场强化对金属溶出的影响和相关反应机理,优化工艺设计。金属浸出过程中产生的金属氧化物或金属离子,可进一步对化学氧化过程起催化作用,相关机理值得深入探究。此外,化学氧化湿法冶金工艺还可处理复杂二次金属资源,如废催化

剂、氧化物尾矿和铜转化炉渣等,可为提高资源利用率、降低环境污染提供有效的技术支持,但目前相关的技术研究和应用还较少。

参考文献

- [1] 郑诗礼, 薛玉冬, 杜浩, 等. 碱性介质活性氧调控技术在湿法冶金中的研究进展 [J]. 过程工程学报, 2019, 19(S1): 58–64.
Zheng S L, Xue Y D, Du H, et al. Research progress on alkaline media reactive oxygen species tuning technique in hydrometallurgy [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(S1): 58–64.
- [2] Chen G J, Gao J M, Zhang M, et al. Efficient and selective recovery of Ni, Cu and Co from low-nickel matte via a hydrometallurgical process [J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2017, 24(3): 249–256.
- [3] Aydin B, Basturkcü H, Gul A. The influence of pre-aeration on cyanide leaching of a non-refractory sulphide gold and silver ore [J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2015, 51 (2): 647–660.
- [4] 翟毅杰. 臭氧催化氧化预处理氰化尾渣的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2009: 59–60.
Zhai Y J. Study on the pretreatment of cyanided tailings by catalytic ozonation [D]. Shanghai: Donghua University, 2009: 59–60.
- [5] 田国才, 胡均贤, 字富庭. 氧化剂在黄铜矿氧化浸出中应用的研

- 究进展[J]. 过程工程学报, 2017, 17(4): 664–676.
- Tian G C, Hu J X, Zi F T. Research advances in applications of oxidants in oxidation leaching of chalcopyrite [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(4): 664–676.
- [6] Nikoloski A N, Omalley G P. The acidic ferric sulfate leaching of primary copper sulfides under recycle solution conditions observed in heap leaching. part 1. effect of standard conditions [J]. Hydrometallurgy, 2018, 178: 231–239.
- [7] Hidalgo T, Kuhar L, Beinlich A, et al. Kinetic study of chalcopyrite dissolution with iron(III) chloride in methanesulfonic acid [J]. Minerals Engineering, 2018, 125: 66–74.
- [8] Liu Z X, Sun L, Hu J, et al. Selective extraction of molybdenum from copper concentrate by air oxidation in alkaline solution [J]. Hydrometallurgy, 2017, 169: 9–15.
- [9] Sun Z, Zhang Y, Zheng S L, et al. A new method of potassium chromate production from chromite and KOH-KNO₃-H₂O binary submolten salt system [J]. AIChE Journal, 2009, 55(10): 2646–2656.
- [10] Cao Y J, Yuan J F, Du H, et al. A clean and efficient approach for recovery of vanadium and tungsten from spent SCR catalyst [J]. Minerals Engineering, 2021, 165: 106857.
- [11] Solís-Marcial O J, Lapidus G T. Improvement of chalcopyrite dissolution in acid media using polar organic solvents [J]. Hydrometallurgy, 2013, 131/132: 120–126.
- [12] Torres R, Lapidus G. Platinum, palladium and gold leaching from magnetite ore, with concentrated chloride solutions and ozone [J]. Hydrometallurgy, 2016, 166: 185–194.
- [13] Rodríguez C R, Alonso F N, Salas A U, et al. Pyrargyrite (Ag₃SbS₃): silver and antimony dissolution by ozone oxidation in acid media [J]. Hydrometallurgy, 2016, 164: 28–33.
- [14] Romanovskaia E, Romanovski V, Kwapinski W, et al. Selective recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts of sulfuric acid production: sustainable approach [J]. Hydrometallurgy, 2021, 200: 105568.
- [15] Aracena A, Rodríguez E, Jerez O. Enargite leaching under ammoniacal media with sodium persulfate and consecutive precipitation of As/Cu with Na₂S/NaHS [J]. Hydrometallurgy, 2020, 192: 105290.
- [16] Hirato T K, Awakura M, Majima Y H. The leaching of chalcopyrite with ferric chloride [J]. Metallurgical Transactions B, 1986, 17(1): 19–28.
- [17] Asadi T, Azizi A, Lee J C, et al. Leaching of zinc from a lead-zinc flotation tailing sample using ferric sulphate and sulfuric acid media [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(5): 4769–4775.
- [18] Jpetrovi S, Dbogdanovi G, Mantonijevi M. Leaching of chalcopyrite with hydrogen peroxide in hydrochloric acid solution [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(7): 1444–1455.
- [19] 马英强, 盛秋月, 印万忠, 等. 某含砷硫金精矿酸性氧化预处理机理及其反应动力学 [J]. 过程工程学报, 2018, 18(3): 522–528.
- Ma Y Q, Sheng Q Y, Yin W Z, et al. Mechanism and reaction kinetics of acidic oxidation pretreatment of arsenic and sulfur-bearing gold concentrate [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(3): 522–528.
- [20] Bayat O, Vapur H, Akyol F, et al. Effects of oxidising agents on dissolution of Gumuskoy silver ore in cyanide solution [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(4): 395–398.
- [21] Liu F P, Liu Z H, Li Y H, et al. Extraction of Ga and Ge from zinc refinery residues in H₂C₂O₄ solutions containing H₂O₂ [J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 163: 14–23.
- [22] Pedroza F R C, Aguilar M D J S, Trevino T P, et al. Treatment of sulfide minerals by oxidative leaching with ozone [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2012, 33(4): 269–279.
- [23] Liu Z X, Yin Z L, Chen Y G, et al. Leaching of calcareous bornite ore in ammoniacal solution containing ammonium persulfate [J]. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2014, 45(6): 2027–2032.
- [24] Molnár L U, Virčíková E, Lech P. Experimental study of As(III) oxidation by hydrogen peroxide [J]. Hydrometallurgy, 1994, 35(1): 1–9.
- [25] Nishimura T, Umetsu Y. Oxidative precipitation of arsenic(III) with manganese(II) and iron(II) in dilute acidic solution by ozone [J]. Hydrometallurgy, 2001, 62(2): 83–92.
- [26] 陈晔, 许大洪, 陈建华, 等. 大厂多金属硫化矿尾矿硫砷分离氧化剂试验研究 [J]. 矿产保护与利用, 2013, (6): 47–50.
- Chen Y, Xu D H, Chen J H, et al. Experimental study on the oxidant for sulfur-arsenic separating from the tailing of cassiterite-polymetallic sulfide ore in dachang [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2013, (6): 47–50.
- [27] 华骏, 颜文斌, 高峰, 等. 过硫酸钠氧化浸出石煤中的钒及其动力学研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2019, 47(1): 1–5.
- Hua J, Yan W B, Gao F, et al. Study on oxidation leaching of vanadium from stone coal with sodium persulfate and its kinetics [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2019, 47(1): 1–5.
- [28] Alzate A, López E, Serna C, et al. Gold recovery from printed circuit boards by selective breaking of internal metallic bonds using activated persulfate solutions [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 166: 1102–1112.
- [29] Hyk W, Kitka K. Highly efficient and selective leaching of silver from electronic scrap in the base-activated persulfate-ammonia system [J]. Waste Management, 2017, 60: 601–608.
- [30] Yao Y L, Zhu M Y, Zhao Z, et al. Hydrometallurgical processes for recycling spent lithium-ion batteries: a critical review [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 13611–13627.
- [31] Li Q C, Li D X, Qian F J. Pre-oxidation of high-sulfur and high-arsenic refractory gold concentrate by ozone and ferric ions in acidic media [J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(1/2): 61–66.
- [32] Carrillo Pedroza F R, Sánchez Castillo M A, Soria Aguilar M J, et al. Evaluation of acid leaching of low grade chalcopyrite using ozone by statistical analysis [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2010, 49(3): 219–226.
- [33] 湛雪辉, 李朝辉, 湛含辉, 等. 臭氧-过氧化氢联合浸出方铅矿 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(5): 1651–1655.
- Zhan X H, Li Z H, Zhan H H, et al. Combined leaching of galena by ozone-hydrogen peroxide solution [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 43(5): 1651–1655.
- [34] Watling H R. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. review of acidic chloride process options [J]. Hydrometallurgy, 2014, 146: 96–110.
- [35] Hidalgo T, Kuhar L, Beinlich A, et al. Kinetics and mineralogical analysis of copper dissolution from a bornite/chalcopyrite composite sample in ferric-chloride and methanesulfonic-acid solutions [J]. Hydrometallurgy, 2019, 188: 140–156.
- [36] Rasouli S, Mojtahedi B, Yoozbashizadeh H. Oxidative leaching of chalcopyrite by cupric ion in chloride media [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2020, 73(4): 989–997.

- [37] Bogdanović G D, Petrović S, Sokić M, et al. Chalcopyrite leaching in acid media: a review [J]. *Metallurgical and Materials Engineering*, 2020, 26(2): 177–198.
- [38] 胡均贤. 离子液体介质中氧化浸出黄铜矿的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017: 87–89.
Hu J X. Study on oxidation leaching of chalcopyrite in ionic liquid medium [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017: 87–89.
- [39] Whitehead J A, Zhang J, Pereira N, et al. Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores [J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 88(1): 109–120.
- [40] Wongsawa T, Traiwongsa N, Pancharoen U, et al. A review of the recovery of precious metals using ionic liquid extractants in hydrometallurgical processes [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 198: 105488.
- [41] Teimouri S, Potgieter J H, Simate G S, et al. Oxidative leaching of refractory sulphidic gold tailings with an ionic liquid [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 156: 106484.
- [42] 朱军, 白苗苗, 李凡, 等. 硫化镍矿氧压浸出试验研究 [J]. *矿冶工程*, 2016, 36(2): 71–74.
Zhu J, Bai M M, Li F, et al. Oxygen pressure leaching of nickel sulfide [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2016, 36(2): 71–74.
- [43] Xu Z M, Weng Z P, Guo H Z. Experimental study on the treatment of complex refractory gold concentrates by pressure oxidation pretreatment [J]. *Gold*, 2017, 38(2): 54–57.
- [44] 陈伟, 丁德鑫, 胡南, 等. 微波焙烧预处理难浸含金硫精矿 [J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(7): 276–281.
Chen W, Ding D X, Hu N, et al. Pretreatment of refractory gold-bearing sulfur concentrates by microwave roasting [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(7): 276–281.
- [45] Chen Y Q, Zhou J W, Zhang L B, et al. Microwave-assisted and regular leaching of germanium from the germanium-rich lignite ash [J]. *Green Processing & Synthesis*, 2018, 7(6): 538–545.
- [46] 薛娟琴, 毛维博, 卢曦, 等. 超声波辅助硫化镍矿氧化浸出动力学 [J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(5): 1013–1020.
Xue J Q, Mao W B, Lu X, et al. Dynamics of ultrasound-assisted oxidation leaching of nickel sulfide concentrate [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(5): 1013–1020.
- [47] 李俊萌. 难处理金矿石预处理方法研究现状及其发展趋势 [J]. *稀有金属*, 2003, 27(4): 478–490.
Li J M. Preparation of nanosized zirconia powders by hydrothermal method [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2003, 27(4): 478–490.
- [48] 田庆华, 王浩, 辛涛涛, 等. 难处理金矿预处理方法研究现状 [J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(2): 83–89.
Tian Q H, Wang H, Xin Y T, et al. Research status of pretreatment of refractory gold ore [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2017, 8(2): 83–89.
- [49] Wang Q, Liu T, Chen Y L, et al. Eco-friendly and economical extraction of gold from a refractory gold ore in iodide solution using persulfate as the oxidant [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 198: 105502.
- [50] Jiang T, Yang Y B, Huang Z C, et al. Simultaneous leaching of manganese and silver from manganese-silver ores at room temperature [J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 69(1): 177–186.
- [51] 何东升, 李巧双, 张刚, 等. 臭氧助浸提高石煤中钒浸出率 [J]. *金属矿山*, 2014, 43(5): 100–104.
He D S, Li Q S, Zhang G, et al. Improving vanadium leaching rate from stone coal aided by ozone [J]. *Metal Mine*, 2014, 43(5): 100–104.
- [52] Córdoba E M, Muñoz J A, Blázquez M L, et al. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. part I: general aspects [J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 93(3): 81–87.
- [53] Córdoba E M, Muñoz J A, Blázquez M L, et al. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. part II: effect of redox potential [J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 93(3): 88–96.
- [54] De Souza A D, Pina P D S, Leao V A, et al. The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate [J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 89(1): 72–81.
- [55] Tapera T, Sheean J, Nikoloski A N. The effect of silver on the acidic ferric sulfate leaching of primary copper sulfides under recycle solution conditions observed in heap leaching. part 2: synergistic additives [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 179: 1–7.
- [56] Baba A A, Adekola F A. Comparative analysis of the dissolution kinetics of galena in binary solutions of HCl/FeCl₃ and HCl/H₂O₂ [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2011, 18(1): 9–17.
- [57] Yang D, Kirke M, Fan R, et al. Investigation of chalcopyrite leaching using an ore-on-a-chip [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(2): 1557–1562.
- [58] 白健, 杨磊, 徐靓, 等. 湿法冶金过程除铁净化技术的应用研究进展 [J]. *化工设计通讯*, 2020, 46(10): 69–70.
Bai J, Yang L, Xu L, et al. Application and research progress of iron removal and purification technology in hydrometallurgical process [J]. *Research and Development*, 2020, 46(10): 69–70.
- [59] Nikkhou F, Xia F, Deditius A P. Variable surface passivation during direct leaching of sphalerite by ferric sulfate, ferric chloride, and ferric nitrate in a citrate medium [J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 188: 201–215.
- [60] Dutrizac J E. The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1981, 12 (2): 371–378.
- [61] Aydogan S, Aras A, Canbazoglu M. Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 114(1): 67–72.
- [62] Nikkhou F, Xia F, Deditius A P, et al. Formation mechanisms of surface passivating phases and their impact on the kinetics of galena leaching in ferric chloride, ferric perchlorate, and ferric nitrate solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 197: 105468.
- [63] Arslan F, Bulut G, Kangal M O, et al. Studies on leaching of massive rich copper ore in acidic ferric sulfate solutions [J]. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 2004, 33(1): 6–14.
- [64] Santos S M C, Machado R M, Correia M J N, et al. Ferric sulphate/chloride leaching of zinc and minor elements from a sphalerite concentrate [J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(8): 606–615.
- [65] Sokic M, Matkovic V, Markovic B, et al. Complex sulphide-barite ore leaching in ferric chloride solution [J]. *Metallurgical and Materials Engineering*, 2016, 22(2): 81–90.
- [66] Miki H, Iguchi A, Hirajima T, et al. Catalytic effect of silver on arsenic-containing copper sulfide dissolution in acidic solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 162: 1–8.
- [67] Veloso T C, Peixoto J J M, Pereira M S, et al. Kinetics of chalcopyrite leaching in either ferric sulphate or cupric sulphate media in the presence of NaCl [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 148: 147–154.
- [68] Fu Y F, Xiao Q G, Gao Y Y, et al. Pressure aqueous oxidation of

- molybdenite concentrate with oxygen [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 174: 131–139.
- [69] 徐志峰, 朱辉, 王成彦. 富氧硫酸体系中硫化锌精矿的常压直接浸出动力学 [J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(12): 3440–3447.
- Xu Z F, Zhu H, Wang C Y. Atmospheric direct leaching kinetics of zinc sulfide concentrate in oxygen-rich sulfuric acid system [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(12): 3440–3447.
- [70] 吕国志, 赵爱春, 张延安, 等. 硫化锌精矿富氧浸出的动力学研究 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2014, 45(12): 4116–4122.
- Lü G Z, Zhao A C, Zhang Y A, et al. Kinetic research on rich-oxygen leaching of zinc sulfide concentrate [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2014, 45(12): 4116–4122.
- [71] Karimi S, Rashchi F, Moghaddam J. Parameters optimization and kinetics of direct atmospheric leaching of Angouran sphalerite [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 162: 58–68.
- [72] Xu Z F, Jiang Q Z, Wang C Y. Atmospheric oxygen-rich direct leaching behavior of zinc sulphide concentrate [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(12): 3780–3787.
- [73] 陈永强, 邱定蕃, 王成彦, 等. 闪锌矿常压富氧浸出 [J]. *过程工程学报*, 2009, 9(3): 441–448.
- Chen Y Q, Qiu D F, Wang C Y, et al. Oxygen-rich leaching of sphalerite concentrate under normal pressure [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2009, 9(3): 441–448.
- [74] Lochmann J, Pedlík M. Kinetic anomalies of dissolution of sphalerite in ferric sulfate solution [J]. *Hydrometallurgy*, 1995, 37(1): 89–96.
- [75] Weisener C G, Smart R S C, Gerson A R. Kinetics and mechanisms of the leaching of low Fe sphalerite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(5): 823–830.
- [76] Jan R J, Hepworth M T, Fox V G. A kinetic study on the pressure leaching of sphalerite [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B—Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 1976, 7(3): 353–361.
- [77] Hiroyoshi N, Arai M, Miki H, et al. A new reaction model for the catalytic effect of silver ions on chalcopryrite leaching in sulfuric acid solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 63(3): 257–267.
- [78] Hiroyoshi N, Miki H, Hirajima T, et al. Model for ferrous-promoted chalcopryrite leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 57(1): 31–38.
- [79] 李政锋. 氧压碱浸镍钼矿提钼试验研究 [J]. *湖南有色金属*, 2017, 33(1): 30–33.
- Li Z F. Oxygen pressure alkali leaching nickel molybdenum experimental study of the molybdenum [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2017, 33(1): 30–33.
- [80] Adebayo A, Olasehinde E. Leaching kinetics of lead from galena with acidified hydrogen peroxide and sodium chloride solution [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2015, 124: 137–142.
- [81] Kim E, Horekmans L, Spooren J, et al. Recycling of a secondary lead smelting matte by selective citrate leaching of valuable metals and simultaneous recovery of hematite as a secondary resource [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169: 290–296.
- [82] Hu J X, Tian G C, Zi F T, et al. Leaching of chalcopryrite with hydrogen peroxide in 1-hexyl-3-methyl-imidazolium hydrogen sulfate ionic liquid aqueous solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169: 1–8.
- [83] Anugrah R I, Mubarak M Z, Amalia D. Study on the leaching behavior of galena concentrate in fluosilicic acid solution using hydrogen peroxide as oxidant [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2017, 1805(1): 030006.
- [84] 郭学益, 许志鹏, 李栋, 等. 基于AOP协同氧化浸出碲渣中的碲和价金属 [J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(1): 167–174.
- Guo X Y, Xu Z P, Li D, et al. Coordination oxidative leaching of tellurium and valuable metals from tellurium slag based on AOP [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(1): 167–174.
- [85] Olubambi P A, Potgieter J H. Investigations on the mechanisms of sulfuric acid leaching of chalcopryrite in the presence of hydrogen peroxide [J]. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, 2009, 30(4): 327–345.
- [86] Adebayo A O, Ipinmoroti K O, Ajayi O O. Leaching of sphalerite with hydrogen peroxide and nitric acid [J]. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2006, 5(2): 167–177.
- [87] Pecina T, Franco T, Castillo P, et al. Leaching of a zinc concentrate in H_2SO_4 solutions containing H_2O_2 and complexing agents [J]. *Minerals Engineering*, 2008, 21(1): 23–30.
- [88] Lasheen T, El Ahmady M, Hassib H, et al. Oxidative leaching kinetics of molybdenum-uranium ore in H_2SO_4 using H_2O_2 as an oxidizing agent [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2013, 7(1): 95–102.
- [89] Goodarzi M M, Rezai B, Seifikhani A. Leaching and kinetic modelling of molybdenite concentrate using hydrogen peroxide in sulfuric acid solution [J]. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*, 2014, 33(2): 73–85.
- [90] Adebayo A O, Ipinmoroti K O, Ajayi O O. Dissolution kinetics of chalcopryrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium [J]. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 2003, 17(3): 213–218.
- [91] Aydogan S. Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 123(3): 65–70.
- [92] Agacayak T, Aras A, Aydogan S, et al. Leaching of chalcopryrite concentrate in hydrogen peroxide solution [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2014, 50(2): 657–666.
- [93] Aydogan S, Aras A, Ucar G, et al. Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide [J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 89(3): 189–195.
- [94] Zárate-Gutiérrez R, Gregorio-Vázquez L, Lapidus G T. Selective leaching of lead from a lead-silver-zinc concentrate with hydrogen peroxide in citrate solutions [J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2015, 54(3): 305–309.
- [95] Mahajan V K, Misra M, Zhong K, et al. Enhanced leaching of copper from chalcopryrite in hydrogen peroxide-glycol system [J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(7): 670–674.
- [96] Kim S, Seo B, Son S H. Dissolution behavior of cobalt from WC-Co hard metal scraps by oxidation and wet milling process [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 143: 28–33.
- [97] Aracena A, Azocar A, Ibáñez J P, et al. Mechanism and leaching kinetics of molybdenite concentrate in a hydrogen peroxide-acid system [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2019, 55(1): 140–152.
- [98] Shao Y, Molnar L F, Jung Y, et al. Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry program package [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8(27): 3172–3191.
- [99] 张佳乐, 王天, 张利波, 等. 臭氧氧化技术在有色金属湿法冶金中的应用进展 [J]. *矿冶*, 2020, 29(3): 68–75, 116.

- Zhang J L, Wang T, Zhang L B, et al. Application progress of ozone oxidation technology in non-ferrous metal hydrometallurgy [J]. *Mining & Metallurgy*, 2020, 29(3): 68–75, 116.
- [100] 田庆华, 王恒利, 辛云涛, 等. 臭氧在湿法冶金领域的研究进展 [J]. *有色金属科学与工程*, 2014, 5(6): 8–13.
- Tian Q H, Wang H L, Xin Y T, et al. Research progress of ozone in the field of hydrometallurgy [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2014, 5(6): 8–13.
- [101] Viñals J, Juan E, Roca A, et al. Leaching of metallic silver with aqueous ozone [J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 76(3): 225–232.
- [102] 田庆华, 王浩, 王恒利, 等. 盐酸体系中辉锑矿的臭氧协同氧化浸出动力学 [J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(6): 1242–1249.
- Tian Q H, Wang H, Wang H L, et al. Ozonation synergistic leaching kinetics of stibnite in system of hydrochloric acid [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(6): 1242–1249.
- [103] González-Anaya J A, Nava-Alonso F, Pecina-Treviño E T. Use of ozone for gold extraction from a highly refractory concentrate [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2011, 33(1): 42–49.
- [104] Carrillo Pedroza F R, Aguilar M D J S, Martínez Luévanos A, et al. Ozonation pretreatment of gold-silver pyritic minerals [J]. *Ozone Science & Engineering*, 2007, 29(4): 307–313.
- [105] 王浩, 田庆华, 辛云涛, 等. 含锑难处理金矿臭氧氧化预处理工艺研究 [J]. *黄金科学技术*, 2016, 24(4): 154–159.
- Wang H, Tian Q H, Xin Y T, et al. Research on the process of pretreatment of refractory gold ores containing antimony by ozonation leaching [J]. *Gold Science and Technology*, 2016, 24(4): 154–159.
- [106] Elorzarodriguez E, Navaalonso F, Jara J, et al. Treatment of pyritic matrix gold-silver refractory ores by ozonation-cyanidation [J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(1): 56–61.
- [107] Havlik T, Skrobán M. Acid leaching of chalcopyrite in the presence of ozone [J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1990, 29(2): 133–139.
- [108] Havlik T, Dvorscikova J, Lvanova Z, et al. Sulphuric acid chalcopyrite leaching using ozone as oxidant [J]. *Metall*, 1999, 53(1): 57–60.
- [109] Ukasik M, Havlik T. Effect of selected parameters on tetrahedrite leaching by ozone [J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 77(1): 139–145.
- [110] 钱方琚, 李登新, 李青翠. 黄铁矿型难浸金精矿的试验研究 [J]. *矿业工程*, 2008, 6(5): 31–33.
- Qian F J, Li D X, Li Q C. Experimental research on pyrite type refractory gold concentrate [J]. *Mining Engineering*, 2008, 6(5): 31–33.
- [111] Rodríguez-Rodríguez C, Nava-Alonso F, Uribe-Salas A. Silver leaching from pyrrargyrite oxidation by ozone in acid media [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 168–176.
- [112] Tian Q H, Wang H L, Xin Y T, et al. Ozonation leaching of a complex sulfidic antimony ore in hydrochloric acid solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 159: 126–131.
- [113] Guo X Y, Xin Y T, Wang H, et al. Leaching kinetics of antimony-bearing complex sulfides ore in hydrochloric acid solution with ozone [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(9): 2073–2081.
- [114] Guo X Y, Xin Y T, Wang H, et al. Mineralogical characterization and pretreatment for antimony extraction by ozone of antimony-bearing refractory gold concentrates [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(8): 1888–1895.
- [115] Babu M N, Sahu K K, Pandey B D. Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates [J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 64(2): 119–129.
- [116] Liu Z X, Yin Z L, Xiong S F, et al. Leaching and kinetic modeling of calcareous bornite in ammonia ammonium sulfate solution with sodium persulfate [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 144: 86–90.
- [117] Dakubo F, Baygents J C, Farrell J. Peroxodisulfate assisted leaching of chalcopyrite [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 121: 68–73.
- [118] Turan M D. Direct selective leaching of chalcopyrite concentrate [J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2014, 53(4): 444–449.
- [119] Turan M D, Altundogan H S. Leaching of a copper flotation concentrate with ammonium persulfate in an autoclave system [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2014, 21(9): 862–870.
- [120] Liu Z X, Xiang Y H, Yin Z L, et al. Oxidative leaching behavior of metalliferous black shale in acidic solution using persulfate as oxidant [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(2): 565–574.
- [121] Babu M N, Sahu K K, Pandey B D, et al. Kinetics of leaching of zinc from sphalerite concentrate with sodium persulfate [J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2004, 43(3): 321–328.
- [122] Liu Z X, Yin Z L, Hu H P, et al. Leaching kinetics of low-grade copper ore containing calcium-magnesium carbonate in ammonia-ammonium sulfate solution with persulfate [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(11): 2822–2830.
- [123] Turan M D, Arslanoglu H, Altundogan H S. Optimization of the leaching conditions of chalcopyrite concentrate using ammonium persulfate in an autoclave system [J]. *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 50: 49–55.
- [124] Guzman L, Chimenos J M, Fernandez M A, et al. Gold cyanidation with potassium persulfate in the presence of a thallium (I) salt [J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 54(2): 185–193.
- [125] Tian L, Gong A, Wu X G, et al. Oxygen pressure acid leaching of artificial sphalerite catalyzed by $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ self-precipitation [J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(6): 1703–1713.
- [126] 陈丽杰, 龚傲, 吴选高, 等. 闪锌矿加压浸出体系下 Mn^{2+} 催化机理与动力学 [J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(9): 2151–2161.
- Chen L J, Gong A, Wu X G, et al. Catalytic mechanism and kinetics of Mn^{2+} under sphalerite pressure leaching system [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(9): 2151–2161.
- [127] Л.Н.Крегола. 采用新的药剂浸出有色金属硫化矿精矿 [J]. *国外金属矿选矿*, 2008, 44(7): 41–42.
- Л.Н.Крегола. Leaching non-ferrous metal sulfide ore concentrates with new reagents [J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2008, 44(7): 41–42.
- [128] 李骞, 杨永斌, 金勇士, 等. 铊离子强化金精矿氰化浸出的研究 [J]. *矿冶工程*, 2004, 24(4): 53–56.
- Li Q, Yang Y B, Jin Y S, et al. Investigation on enhancement of cyanide leaching of gold concentrate by thallium ions [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2004, 24(4): 53–56.
- [129] 宫晓杰, 华晓鸣, 宁志强, 等. 黄铜矿浸出工艺发展现状 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2015, (5): 18–23, 50.
- Gong X J, Hua X M, Ning Z Q, et al. Current status and future direction of copper leaching from chalcopyrite [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2015, (5): 18–23, 50.
- [130] Sand W, Gehrke T, Jozsa P G, et al. (Bio)chemistry of bacterial leaching—direct vs. indirect bioleaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 59(2): 159–175.
- [131] 张成松. 硫化铜矿湿法冶金技术与进展 [J]. *工程设计与研究*, 2007, 1: 15–17.

- Zhang C S. Technology and development of hydrometallurgy of copper sulfide ore [J]. *Engineering Design & Research*, 2007, 1: 15–17.
- [132] 谢洪珍, 黄怀国, 江城, 等. 黄铜矿精矿的酸性热压氧化提铜工艺研究 [J]. *矿业工程*, 2003, 23(4): 54–59.
- Xie H Z, Huang H G, Jiang C, et al. A study on copper extraction from chalcopyrite concentrate by acidic hot-pressure oxidation [J]. *Mining Engineering*, 2003, 23(4): 54–59.
- [133] 凡杰, 谢刚, 田林, 等. 闪锌矿加压酸浸工艺及动力学试验研究 [J]. *湿法冶金*, 2020, 39(6): 483–489.
- Fan J, Xie G, Tian L, et al. Leaching and kinetic analysis of sphalerite using sulfuric acid by oxygen pressure [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2020, 39(6): 483–489.
- [134] 范阳阳, 刘燕, 牛丽萍, 等. 高铜闪锌矿在氧压酸浸中铜浸出动力学研究 [J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2019, 40(9): 1257–1262.
- Fan Y Y, Liu Y, Niu L P, et al. Kinetics of indium leaching from high indium sphalerite in oxygen pressure acid leaching process [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2019, 40(9): 1257–1262.
- [135] Khoshnevisan A, Yoozbashizadeh H, Mozammel M, et al. Kinetics of pressure oxidative leaching of molybdenite concentrate by nitric acid [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 111/112: 52–57.
- [136] Zhou L B, Cao H B, Descorme C, et al. Wet air oxidation of indole, benzopyrazole, and benzotriazole: effects of operating conditions and reaction mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 496–503.
- [137] Zhang Y, Li Z H, Qi T, et al. Green manufacturing process of chromium compounds [J]. *Environmental Progress*, 2005, 24(1): 44–50.
- [138] Zheng S, Zhang Y, Li Z, et al. Green metallurgical processing of chromite [J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 82(3): 157–163.
- [139] Liu B, Du H, Wang S N, et al. A novel method to extract vanadium and chromium from vanadium slag using molten NaOH–NaNO₃ binary system [J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(2): 541–552.
- [140] Yang K, Li S W, Zhang L B, et al. Microwave roasting and leaching of an oxide–sulphide zinc ore [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 166: 243–251.
- [141] Ma Z Y, Liu Y, Zhou J K, et al. Recovery of vanadium and molybdenum from spent petrochemical catalyst by microwave–assisted leaching [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2019, 26(1): 33–40.
- [142] Slaczka A S. Effect of ultrasound on ammonium leaching of zinc from galmei ore [J]. *Ultrasonics*, 1986, 24(1): 53–55.
- [143] Bese A V. Effect of ultrasound on the dissolution of copper from copper converter slag by acid leaching [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14(6): 790–796.