

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.06.001

稀贵金属加压浸出技术现状及展望

王海北¹, 李贺², 王玉芳¹

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;

2. 万宝矿产有限公司, 北京 100053)

摘要: 加压浸出属于湿法冶金过程强化技术, 与常规湿法浸出相比, 具有反应速度快、浸出率高、环境友好等优点, 自 1887 年工业化以来, 已在铀、铜、铝、锌、镍、钴、钼、黄金等行业得到推广应用。总结了加压浸出技术在稀贵金属行业的应用和研究现状, 包括钼、黄金和铂族金属等原生矿产, 以及铜阳极泥、镓锗富集渣、含砷固废等二次资源。在总结归纳技术现状基础上, 对加压浸出技术在稀贵金属行业未来发展趋势进行了展望。

关键词: 稀贵金属; 加压浸出; 辉钼矿; 难处理金矿; 铂族金属; 二次资源

中图分类号: TF803.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2021)06-0001-09

Status and Prospect on Pressure Leaching Technologies for Rare and Precious Metals

WANG Hai-bei¹, LI He², WANG Yu-fang¹

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China; 2. Wanbao Mining Limited, Beijing 100053, China)

Abstract: Compared with traditional hydrometallurgy process, pressure leaching technology is a strengthening hydrometallurgical process with the advantages of fast reaction speed, high metal leaching rate and environmental friendly. Since industrialization in 1887, it has been widely used in uranium, copper, aluminum, zinc, nickel, cobalt, molybdenum, gold and other industries. In this paper, application and research status of pressure leaching technology in rare and precious metals industry were summarized, including primary minerals such as molybdenum, gold and PGMs, as well as secondary resources such as copper anode slime, scattered metal enrichment and arsenic-containing solid wastes. On the basis of summarization, the future development trend of pressure leaching technology in rare and precious metal industry is prospected.

Key words: rare and precious metals; pressure leaching; molybdenite; refractory gold ore; PGMs; secondary resources

稀贵金属由于其优良的物理化学性能、电学性能、高催化活性、强配位能力等, 被广泛用于现代工业和国防建设中, 是国家不可或缺的战略物资^[1]。稀贵金属在地壳中的丰度普遍较低, 通常与铜、铁、铝、铅、锌、镍等共生, 甚至部分稀贵金属如镓、铟等没有自己独立的矿床存在。因此, 稀贵金属的分

离提纯与主工艺流程密切相关, 主要从各种中间物料和副产物中得到富集, 然后再进行精炼。随着国民经济迅速发展, 含稀贵金属二次资源报废量越来越大, 也是回收利用的重要途径。加压湿法冶金作为一种过程强化的技术, 在该领域得到了广泛的应用。

加压浸出技术最早应用于氢氧化钠浸出铝土

收稿日期: 2021-04-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1903100)

作者简介: 王海北(1972-), 男, 山东郓城人, 正高级工程师, 博士生导师

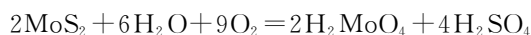
矿,19世纪80年代由俄国化学家拜耳提出,称为拜耳法。1887年,加压浸出率先在铝土矿方面得到工业化应用,并研制出高效管道化反应器,使得加压浸出技术在氧化铝生产方面得到迅速推广。20世纪50年代,加压浸出又拓展到铀矿的碱浸提取上,并在加拿大、南非及美国实现工业化。到20世纪80—90年代,加压浸出技术又在硫化锌精矿、高冰镍和难处理金矿等行业得到推广应用。进入21世纪以来,加压浸出技术在红土镍矿、辉钼矿和铂族金属提取等领域取得快速发展^[2]。本文主要介绍加压浸出技术在钼冶金、黄金冶金及铂族金属冶金方面的国内外技术现状及发展趋势。

1 钼加压湿法冶金

1.1 辉钼矿加压氧化分解

1.1.1 酸性加压氧化法

钼精矿加压氧化分解(以下简称氧压分解)是在一定的温度和压力下,将辉钼矿分解为三氧化钼和硫酸根,当温度超过200℃时,几乎全部的辉钼矿被氧化分解。由于钼在酸性溶液中具有一定的溶解性,所以15%~20%的钼以 $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)$ 或 $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)$ 形式被浸出进入溶液,80%的钼以三氧化钼形式留在浸出渣中。钼精矿加压氧化化学反应如下:



国外对钼精矿氧压分解已进行了不少研究和相关报道,一项1962年的日本专利报道了辉钼矿加压氧化法(POX法)^[3],该专利针对含Mo 55.5%、S 36.4%、Cu 4.4%的钼精矿,在200℃、氧分压2 MPa、反应时间6 h的条件下,钼转化率达98.4%。KERFOOT等^[4]采用硝酸(25 g/L)和硫酸(850 g/L),在120~160℃、氧分压1.4 MPa下反应4 h,钼浸出率达到99.6%,且铼全部进入溶液,过滤后酸性母液可以回收并返回利用。1985年德国的GUNTER^[5]在高品位钼精矿生产工业氧化钼中,通过调整浆液密度控制温度,控制系统温度230~245℃,氧分压0.1~0.5 MPa,反应时间2 h,生成90%的不溶性氧化钼及10%的可溶性氧化钼,最终钼的回收率达到了99%。

在低品位钼精矿氧压分解研究方面,KETCHAM等^[6]研究表明,在固液比1:20~1:2.5、200℃、2.2 MPa压力和0.5 MPa氧分压下,反应2 h,整个工艺钼回收率大于99.8%。BALLIETT等^[7]开发了POX优化工艺并命名为POX-MoSX法,该方法可从低品位钼精矿直接生产二钼酸铵或化学纯三氧

化钼。操作条件是含Mo 25.5%~29.3%的低品位钼精矿,在温度210~220℃、0.6~0.7 MPa氧分压条件下浸出2.0 h,99%以上的辉钼矿被氧化分解,几乎所有的硫被直接氧化成硫酸根,80%以上的钼留在浸出渣中,其余进入溶液。AMER^[8]研究了某含钼30.2%的辉钼精矿加浸出过程,在200℃、硝酸浓度10%、氧分压1.5 MPa、反应时间30 min的条件下,钼回收率为96%。

在国内,矿冶科技集团有限公司(原北京矿冶研究总院)针对钼精矿加压氧化分解开展了大量研究,先后与吉林镍业、江铜集团、紫金矿业等单位合作,开发了“钼精矿氧压分解—浸出液萃取—浸出渣氨浸—沉淀制备钼酸铵”工艺流程,完成了实验室和半工业连续试验。在钼精矿含钼45%~48%情况下,控制浸出温度180℃、氧分压600 kPa,辉钼矿氧化分解率大于98%、当浸出温度升高到200℃以上时,辉钼矿氧化分解率超过99%。另外,还研究了在低温160℃条件下硝酸辅助浸出试验,结果证明,硝酸初始浓度28.89 g/L条件下反应3 h,钼的氧化率也可以达到99%以上^[9]。王玉芳等^[10]对多种添加剂对钼精矿加压氧化的影响进行了详细研究,提出了一种添加剂可有效提高矿浆流动性、降低矿浆黏度、提高钼转化率。李贺等^[11]采用酸性氧压分解—N235萃取工艺处理低品位复杂钼精矿,钼转化率大于98%,浸出液用N235萃取回收钼,钼萃取率达到97%以上。

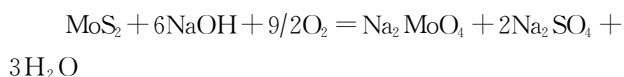
此外,20世纪70年代,株洲硬质合金厂和长沙矿冶研究院合作研究了辉钼矿氧压浸出和硝酸辅助加压浸出工艺^[12],在温度200℃、总压2.4~2.6 MPa条件下,辉钼矿氧化分解率达到98%以上。也进行了类似的试验,钼、铼的转化率也都在98%以上。秦玉楠^[13]、蒋丽娟等^[14]亦开展了钼精矿氧压分解试验研究,在温度200℃、氧分压700 kPa、助浸剂2%的条件下,辉钼矿氧化分解率大于99%。

目前,全世界建成投产的钼精矿氧压分解工厂共3座,分别位于美国自由港迈克墨伦铜金矿公司(Freeport-McMo-Ran Copper & Gold Inc.)Bagdad矿山、力拓集团下属美国肯尼科特尤他铜业公司(Kennecott Utah Copper, KUC)^[15]和中铝集团秘鲁Toromocho铜钼矿。值得一提的是,中铝集团与北京矿冶研究总院合作开发的“中低品位钼精矿氧压浸出—萃取铜—萃取钼”工艺,用于处理含Mo 20%左右的低品位钼精矿,2013年在秘鲁建成年处理3.3万t钼精矿的加压浸出—萃取工厂。除此之

外,我国的江铜集团、栾川钼业、洛钼集团等也在积极研究采用氧压分解处理钼精矿的可行性^[16]。

1.1.2 碱性加压浸出法

碱性加压浸出法处理钼精矿通常采用 NaOH、氨水、Na₂CO₃ 等作为浸出剂,反应过程通入空气或氧气作为氧化剂,使精矿中的钼进入浸出液,浸出过程主要化学反应如下:



REYNOLDS^[17]研究了加压碱浸含钼 53.7% 的钼精矿,在氢氧化钠与钼质量比为 0.65、温度 195 ℃、总压控制在 2.14 MPa 条件下反应 4 h,钼浸出率达到 96.2%。核工业冶金研究院研究了以 NaOH 为浸出剂,在温度 160 ℃,总压 1.6 MPa 条件下处理含钼 45% 的钼精矿,钼浸出率为 95.54%^[18]。中南大学采用碱性加压浸出处理高铜低钼精矿,钼、铜回收率可分别达到 95.6% 和 99%^[19]。紫金矿业技术有限公司对铜钼混合精矿开展了碱性加压浸出研究,在浸出剂过量系数为 1.12、温度 150 ℃、氧分压 0.5 MPa 条件下,钼浸出率可达 98%^[20]。

长沙矿冶研究院研究了钼精矿加压氨浸工艺^[21],以氨水作为浸出剂,在温度为 140~200 ℃、总压 1.0~2.5 MPa 的条件下,钼浸出率可达到 98% 以上,可直接生产钼酸铵产品。

我国 1990 年在陕西宝鸡曾采用加压碱浸—萃取工艺建成过年产钼酸铵 200 t 的半工业试验场,采用间断式作业,首先将钼精矿与氢氧化钠混合经浆化后泵入不锈钢加压釜内,通蒸汽升温并通入氧气使辉钼矿发生氧化分解反应,当温度升至 160 ℃ 后保温反应 3.0 h,反应结束后降温降压后将矿浆排出加压釜。钼浸出率可达到 98.5%,至钼酸铵钼全流程回收率 95.54%。

钼精矿加压碱浸具有介质腐蚀性小,浸出液杂质少等优点,但是该工艺浸出时碱耗大,导致生产成本高且环保废水处理量大而未实现大规模工业化应用。

1.2 其它低品位钼矿加压氧化

钼镍矿、钼酸钙矿、钼钨矿等是我国特色的钼资源,针对页岩型钼镍矿,北京矿冶研究总院提出了一种加压氧化、常压碱浸和溶剂萃取全湿法新工艺^[22-24]。采用含钼和镍分别为 4%~6% 的钼镍矿为原料,首先在加压釜中控制反应温度 160~180 ℃ 进行氧化分解,99% 以上的镍和 50%~60% 的钼被氧化分解进入溶液中,加压浸出渣继续采用 NaOH 进一步浸出剩余的钼,钼总浸出率超过 95%。加压浸出液首先采

用 N235 萃取回收钼,萃余液中和除杂后采用萃取—反萃制备电池级硫酸镍产品。该方法解决了传统钼镍矿焙烧钼和镍,特别是镍回收率低的技术难题,而且解决了焙烧烟气 SO₂ 浓度低难以制酸,环保压力大的问题,加压浸出液可产出满足建材要求的石膏渣。

盘茂森等^[25]采用加压碱浸处理钼酸钙矿,在浸出温度 180 ℃、控制 100 g/L Na₂CO₃ 条件下浸出 1 h,钼的浸出率可达到 94%。曹耀华等^[26]采用碳酸钠加压浸出处理低品位钨钼氧化矿,控制浸出温度 160 ℃、Na₂CO₃ 用量为 2.5 倍理论量条件下,钼浸出率大于 98%。

1.3 含钼废催化剂加压氧化

化肥工业、石油加工、化学品合成、高分子材料制备等领域每年都会产生大量的含钼废催化剂,将其加以回收具有显著的经济效益和社会效益。已有学者采用加压浸出工艺处理此类资源。

施友富等^[27]采用加压碱浸工艺处理含钼和钴的废催化剂,在碳酸钠用量为理论量的 1.3 倍、浸出温度 150 ℃ 的条件下,钼浸出率达 90%,钴留在浸出渣中,有效实现了钼与钴的分离。王淑芳等^[28]采用加压浸出工艺从重油加氢脱硫废催化剂中回收钼、钒,在 NaOH 加入量为理论量 1.3 倍、氧分压 300 kPa、温度 150 ℃ 下反应 2 h,钼浸出率可达 96% 以上,钒浸出率可达 95% 以上。

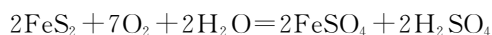
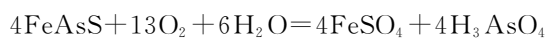
2 难处理金矿加压预氧化

难处理金矿是指不经过预处理,采用传统的氰化法金的浸出率低于 80% 的金矿石。因此,要获得理想的技术指标,必须对该类金矿进行预处理。

难处理金矿加压预氧化是在一定温度和压力及酸或碱的作用下,使金矿中的砷化物或硫化物氧化,使金颗粒暴露出来,为随后的氰化法浸金创造条件。

2.1 酸性加压预氧化

酸浸加压预氧化适合于处理黄铁矿和毒砂型的金矿,在一定温度和压力条件下,黄铁矿和毒砂被氧化分解,硫几乎全部被氧化成硫酸根进入溶液,大部分铁溶解在溶液中,随着反应的不进行,开始出现铁和砷的水解沉淀,从而生成砷酸铁起到固砷的作用。发生的主要反应有:



在反应初期,以黄铁矿和毒砂氧化分解和溶解为主,砷以 H₃AsO₄ 形式进入溶液,铁主要以 Fe³⁺ 形式进入溶液。随着反应不断深入和加剧,反应温度也不

断升高,反应后期以铁、砷水解沉淀为主,大部分砷以比较稳定的结晶状砷酸铁或臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)形式沉淀,硫主要被氧化成硫酸根进入溶液,最终采用氧化钙中和成为石膏进行堆存。加压预氧化不向空气中排放有毒气体,降低了对环境的污染。

DEMOPOULOS 等^[29]对含 Au 34.6 g/t、Ag 27.6 g/t 的金精矿进行酸性加压氧化预处理,在温度 200 ℃、氧分压 2 MPa、氧化时间 2 h 的条件下,金浸出率由直接氰化时的 5% 提高到 99%。

1988 年,北京矿冶研究总院对湖南省康家湾含砷硫精矿进行了 10 L 釜加压预氧化处理试验,原料含金 4.58%~5.72%,精矿粒度为 $-74\ \mu\text{m}$ 占 75.8%,在温度 180 ℃、氧分压 830 kPa、停留时间 120 min 的条件下,金浸出率可达 91%~95%。马育新^[30]以新疆哈图含砷难处理浮选金精矿为原料,进行酸性加压氧化预处理工艺研究。在反应温度 180℃、氧分压 1.0 MPa、液固比 3:1、反应时间 2 h、矿浆初始酸度 pH 1.9~2.1 的条件下,氰化金浸出率达 97.0%,较直接氰化提高了 16.5 个百分点。

工业应用方面,1985 年,美国 Homestake 公司在 McLaughlin 金矿建成世界首座酸性加压氧化浸出难处理金矿石厂,其生产规模为 2 700 t/d,金的回收率为 92%。1986 年,巴西的 Sao Bento 金矿投产,与 McLaughlin 金矿不同,其处理的是金精矿,是世界首家采用氧压预处理技术处理金精矿的工厂,设计能力为 240 t/d,工艺条件为 190 ℃、总压 1.6 MPa、停留时间 120 min,金的氰化浸出率达到 90%以上^[2]。2017 年 1 月,紫金矿业公司水银洞金矿正式投产,该项目是我国首个难选冶黄金加压预氧化工厂,设计能力 450 t/d,该项目处理的原料为原矿(Au 4.9 g/t)与精矿(Au 25.6 g/t)的混合矿,原矿与精矿比为 1:2。混合矿经预酸化除碳酸根后进入 $\Phi 3.1\text{ m} \times 17.5\text{ m}$ 的加压釜进行加压氧化,加压釜操作温度 215~225 ℃、压力 3 300~3 700 kPa、氧分压 500~800 kPa,反应时间约 60 min,主要元素浸出率:Fe 58%、As 63%、S 97%,金的氰化浸出率可达 94%~95%。

国内外采用酸性加压氧化预处理工艺的金矿山生产概况^[31-41]见表 1。

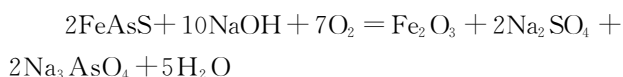
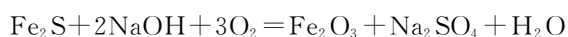
表 1 采用加压氧化预处理工艺的金矿山概况

Table 1 Survey of gold mine using pressure-oxidation pretreatment process

矿山名称	原料种类	投产时间	日设计能力/t	金品位/(g·t ⁻¹)	金浸出率/%	工艺条件
McLaughlin 美国	原矿	1985	2 700	5.8	92	粒度 $-75\ \mu\text{m}$ 80%、温度 160~180 ℃、氧分压 140~280 kPa、氧化时间 90 min
Sao Bento 巴西	精矿	1986	240		>90	粒度 $-40\ \mu\text{m}$ 90%、温度 190 ℃、总压 1 600 kPa、氧化时间 120 min
Mercur 美国	原矿	1988	680	1.5-2	83	粒度 $-74\ \mu\text{m}$ 75%~80%、温度 225 ℃、总压 3 350 kPa、氧化时间 70 min
Getchell 美国	原矿	1989	2 730	7	89	粒度 $-74\ \mu\text{m}$ 80%、温度 210 ℃、总压 2 900 kPa、氧化时间 90 min
Goldstrike 美国	原矿	1990	1 360	6	>90	温度 225 ℃、总压 2 861 kPa、氧化时间 75 min
		1991	5 450			
		1993	11 580			
Porgera 巴新	精矿	1991	1 350		95.5	粒度 $-30\ \mu\text{m}$ 80%、温度 190 ℃、总压 1 800 kPa、氧化时间 180 min
		1994	2 700			
Cambell 加拿大	精矿	1991	70		98.5	粒度 $-44\ \mu\text{m}$ 95%、温度 190 ℃、总压 2 100 kPa、氧化时间 120 min
Nerco Con 加拿大	精矿	1992	90	50	93	温度 210 ℃、总压 2 500 kPa、氧化时间 120 min
Lone Tree 美国	原矿	1994	2 270	6	90	温度 190 ℃、总压 1 862 kPa、氧化时间 48 min
Lihir 巴新	原矿	1997	9 500	3.5~4.5	95~96	温度 210 ℃、总压 2 400 kPa、氧化时间 65 min
Twin Creeks 美国	原矿	1997	3 764	4.12	90~93	粒度 $-22\ \mu\text{m}$ 80%、温度 225 ℃、总压 3 235 kPa、氧化时间 48~67 min
		1998	7 528			
Macraes 新西兰	精矿	1999	528			
Kittila 芬兰	精矿	2008	300			
紫金水银洞金矿中国	精矿	2017	450	18.65	94~95	粒度 $-45\ \mu\text{m}$ 80%、温度 215~225 ℃、总压 3 100~3 500 kPa、氧化时间 60 min

2.2 碱性加压预氧化

碱性加压预氧化是以氢氧化钠等为浸出剂,在一定温度和压力条件下通入氧气,硫被氧化成硫酸盐进入溶液,铁以 Fe_2O_3 形式进入渣中,砷则以砷酸钠等形式溶解进入溶液。主要反应为:



虽然该方法氧化温度低,但是仅适于碳酸盐含量高、硫化物含量低($<20\%$)的难选冶矿石,且试剂费用高,含砷渣不好处理,金的浸出率较低。

邹来昌等^[42]采用碱性热压氧化预处理某卡林型金矿,发现采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和片碱混合介质比单一介质效果要好。先在矿石粒度 $-43\ \mu\text{m}$ 90%、矿浆浓度20%、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 220 kg/t+片碱10 kg/t条件下化学预处理24 h,再进行加压浸出,条件为:220℃、压力3.2 MPa、催化剂2 kg/t、表面活性剂SAA 0.1 kg/t、浸出时间3 h,硫的氧化率达到98%以上,金浸出率达到95%以上。

1988年,美国Mercur矿建成世界上第一座碱性加压氧化处理低品位难选冶金矿石的提金厂。Mercur金矿体由薄层状炭质石灰岩构成,载金矿物有黄铁矿、白铁矿、雌黄、雄黄等。它用一台 $\Phi 3.66\ \text{m} \times 15.2\ \text{m}$ 的4隔室卧式高压釜处理含Au 2 g/t、S 1%~2%的碳质硫化矿石,处理量为680 t/d,氧化过程是在225℃和总压3.35 MPa条件下进行的,氧化时间70 min。金浸出率从直接氰化浸出的20%~60%提高到90%以上。

3 铂族金属加压浸出

我国铂族金属独立矿床少且品位低,目前最大的产量来自于镍冶炼系统副产铂族金属,其中金川公司产量最大,每年可产出1.5~2 t铂族金属。铜精矿冶炼和废杂铜等铜基固废冶炼每年也产出2 t左右的铂族金属,其余90%以上则依靠二次资源循环再生和从国外进口。

铂族金属主要应用于首饰、汽车尾气净化器催化剂、石化和医药行业催化剂等,随着汽车保有量的增长,铂族金属消费量逐年增加,其回收利用显得十分重要。

3.1 铂族金属原料的预处理

铂族金属原料的加压浸出预处理主要应用于高冰镍、镍精矿和阳极泥的浸出脱除贱金属等方面。我国金川公司、吉林镍业、新疆阜康冶炼厂等镍冶炼

企业,国外芬兰Outokumpu公司Harjavalta精炼厂等都有高冰镍或镍精矿加压硫酸选择性浸出生产线,采用1~2段常压浸出和1~2段加压浸出,将镍、铜、钴等金属浸出进入溶液,然后通过萃取、离子交换等净化技术获得纯净的硫酸镍溶液,经电积生产纯度99.96%的电积镍。铂族金属则富集在加压浸出渣中进一步精炼提取。通常常压浸出控制温度90℃,终点pH在6.2以上,目的是将高冰镍中金属化的镍进行溶解,同时将铜、铁、锌等贱金属脱除至0.002 g/L以下。常压浸出渣进入高压釜进行加压浸出,控制温度150~160℃、总压0.5~0.6 MPa,实现镍的选择性浸出,亦或者控制温度200℃以上,除铁和铂族金属外其它金属全部溶解,此时铂族金属富集率大于10,回收率98%以上。

南非是全球铂族金属的主要生产地,Impala工厂采用三段加压酸浸处理含铂族金属的铜镍钼。首先将铜镍钼球磨至45 μm 占60%~90%,用铜电解母液(含Cu 20 g/L、Ni 25 g/L、 H_2SO_4 90 g/L)浆化后送入一段加压浸出釜,控制反应温度135~145℃,通入空气作为氧化剂,实现镍的选择性浸出,铜和铂族金属则留在浸出渣中。一段加压浸出液送镍系统生产电积镍,浸出渣送入第二段加压浸出釜,控制反应温度135℃,通入空气作为氧化剂,将大部分铜浸出进入溶液,浸出液送铜系统生产电积铜,浸出渣进入第三段高压釜,进一步分离残余贱金属。第三段加压浸出液返回第二段,铂族金属则富集在第三段浸出渣中,富集比高达300倍,可得到品位达20%的铂族金属精矿。

目前,世界上主要炼镍厂采用两段加压浸出工艺处理高镍钼,第一段采用低温浸出,控制反应温度120~135℃,大部分镍浸出进入溶液,而铜和铂族金属留在渣中;第二段采用高温浸出,控制反应温度150~160℃,最大限度氧化分解硫化物,产出含铂族金属的氧化铁渣,富集比达100倍以上。该工艺首先在加拿大Sheritt Gordon矿业公司得到工业化应用,之后在南非Western铂厂、Barplats铂厂和Northan铂厂,国际镍公司(INCO公司)精炼厂,以及俄罗斯诺里尔斯克矿冶公司等得到推广应用。

我国新疆有色集团阜康冶炼厂在国内首次将加压硫酸选择性浸出实现工业化应用,1992—1994年,北京矿冶研究总院与新疆阜康冶炼厂合作完成了高冰镍硫酸选择性浸出的小型和半工业连续试验,于1995年建成投产我国第一座高冰镍加压浸出工厂。该厂目前年产1万t电积镍,设计采用两段

常压浸出和两段加压浸出,之后改为两段常压浸出和一段加压浸出,90%左右的镍选择性进入溶液,铜和铂族金属留在渣中。铜渣则采用氧化焙烧—稀硫酸浸出—电积生产阴极铜,浸出渣进一步硫酸化焙烧分离贱金属,获得铂族金属富集物,采用电炉还原熔炼得到富集铂族金属的镍铁合金,再通过精炼生产铂族金属产品,贵金属回收率高达98%。

贺山明等^[43]系统研究了铜阳极泥加压酸浸预处理工艺。研究的影响因素包括硫酸浓度、空气分压、浸出温度、浸出时间和液固比等。结果表明,在最优工艺条件下,铜浸出率98%,碲、硒、银的浸出率分别为49%、13%、1%。几乎所有的铜和部分碲能有效地从贵金属中分离出来,使贵金属得到富集。

3.2 铂族金属原料的加压氰化浸出

加压氰化处理含铂族金属物料是20世纪80年代才发展起来的新技术。通过提高反应温度来加快浸出速度,使得难以氰化的铂族金属在高温高压条件下被氰化物溶解,该方法在处理铂族金属精矿和失效汽车废催化剂方面开展相关研究。

HOFFMANN^[44]以含Pt 183 g/t、Pd 594.7 g/t、Rh 173.1 g/t的汽车废催化剂为原料,采用一段碱压预处理—二段氰化工艺进行处理。技术条件如下,碱压预处理:NaOH浓度25 g/L、液固比4:1、氧分压2.0 MPa、温度160℃、时间2 h。加压氰化:NaCN浓度6.25 g/L、液固比4:1、氧分压1.5 MPa、温度160℃、时间1 h。获得的回收率技术指标为:Pt 95.75%、Pd 97.18%、Rh 91.97%。

美国一项专利报道了一种两步法提取汽车废催化剂中铂族金属的工艺^[45],采用“低温加压氰化—高温加压分解铂族金属氰配合物”,首先将破碎磨细后的废催化剂与氰化钠浆化后送入加压釜,控制反应温度120~180℃,铂族金属形成氰配合物溶解进入溶液,液固分离后在高压釜中将铂族金属氰化液加热至250~270℃,使铂族金属氰配合物分解,得到铂族金属粉末。

加压氰化法在处理铂族金属一次矿产资源方面,目前仅有处理其氧化矿的一些报道。BRUCKARD^[46]采用加压氰化法处理波兰West Polkowice地区氧化型含铂钯低品位铜矿。铂和钯的氰化浸出率约75%~85%。

在我国,昆明贵金属研究所研究开发了低品位铂族金属原矿硫化浮选^[47-48],获得铂族金属精矿,然后采用加压氰化提取铂和钯,同时可综合回收铜、镍、钴等其它有价金属。研究结果表明,铜、镍、钴浸

出率均大于99%,铂浸出率96%,钯浸出率大于99%。

4 展望

随着我国经济的迅速发展,稀贵金属消费需求日益增加,在资源短缺、环境保护、碳达峰和碳中和等约束性条件下,原有工艺技术亟须升级改造,加压湿法冶金作为一种反应强化过程,在各领域的工业应用中显示出其独特的优势,未来发展前景良好。

1)未来加压浸出将向着精准化控制实现有价金属的选择性分离方向发展,特别是在镍、钴、铜、铂族金属等领域将会实现技术进步和推广应用。在处理高冰镍方面,将进一步实现镍的选择性高效浸出,显著提高铜、镍分离系数,从而降低浸出渣中镍的品位。

2)在低品位复杂难处理矿及二次资源回收利用方面应用前景广阔。单一高品位富矿越来越少,低品位复杂难处理矿及二次资源比例逐渐升高,给常规冶金工艺带来一定的挑战,加压湿法冶金则可显示出其优势。未来在难处理金矿加压预氧化、铜铅阳极泥预处理、汽车废催化剂等行业可得到推广应用。

3)加压浸出可作为现有工艺流程中的优势互补,在已有冶炼厂得到推广应用。例如,与传统氧化焙烧—浸出—净化—电积锌冶炼流程互补,采用加压浸出处理热酸浸出液,采用加压浸出实现镓锗铜与锌铁分离,采用加压浸出处理铅冰铜等,可显著提高冶炼厂资源综合利用效率。因此,加压浸出工艺将作为已有流程的有效补充而在各行业得到推广应用。

4)红土镍矿高温高压浸出工艺将得到进一步发展和推广应用。随着新能源汽车的迅猛发展,全球对硫酸镍的消费增长迅速,红土镍矿的开发利用已成为热点。作为红土镍矿湿法冶金的主要技术,高温高压虽然已经得到工业化推广应用,但仍存在投资大、能耗高、高温高压对设备要求高等不足,未来该技术将会实现进一步发展,对现有工艺进行优化升级。

参考文献

- [1] 于可利. 废弃电器电子产品中的稀贵金属回收利用[J]. 资源再生, 2016(1): 46-48.
YU K L. Recycling of rare metals in waste electrical and electronic products[J]. Resource Recycling, 2016(1): 46-48.
- [2] 蒋开喜. 加压湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社

- 社,2016.
- JIANG K X. Pressure Hydrometallurgy [M]. Metallurgical Industry Press,2016.
- [3] SAJI K. Extraction of molybdenum;JP15207[P]. 1962-09-26.
- [4] KERFOOT D G E,STANLEY R W. Hydrometallurgical production of technical grade molybdic oxide from molybdenite concentrates;US3988418[P]. 1976-10-26.
- [5] GUNTER B F. Method of recovering molybdenum oxide;US4512958[P]. 1985-04-23.
- [6] KETCHAM V J,COLTRINARI E L,HAZEN W W. Pressure oxidation process for the production of molybdenum trioxide from Molybdenite;US6149883[P]. 2000-11-21.
- [7] BALLIETT R W, KUMMER W, LITZ J E, et al. Production of pure molybdenum oxide from low grade molybdenite concentrates;US20030086864[P]. 2001-09-05.
- [8] AMER A M. Hydrometallurgical recovery of molybdenum from Egyptian Qattar molybdenite concentrate [J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2011,47:105-112.
- [9] 张邦胜,蒋开喜,王海北,等. 酸性加压氧化分解辉钼矿的实验研究[J]. 稀有金属,2007,31(3):384-390.
- ZHANG B S, JIANG K X, WANG H B, et al. Pressurized acidic oxidation of molybdenite concentrate[J]. Chinese Journal of Rare Metals,2007,31(3):384-390.
- [10] 王玉芳,赵磊,张磊,等. 钼精矿加压氧化过程中添加剂的选择[J]. 有色金属(冶炼部分),2009(1):18-20.
- WANG Y F,ZHAO L,ZHANG L, et al. Selection of additives for molybdenum concentrate pressure oxidation[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2009(1): 18-20.
- [11] 李贺,王海北,王玉芳. 复杂钼精矿湿法冶金工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(7):31-34.
- LI H, WANG H B, WANG Y F. Study on hydrometallurgical process for complex molybdenum concentrate[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2013(7):31-34.
- [12] 陈庭章. 非标准钼精矿氧压煮法制取仲钼酸铵和高铈酸铵[J]. 矿冶工程,1991,11(1):50-53.
- CHEN T Z. Investigation of the fluidized bed roasting on the Pb-Zn mixed concentrate with a high lead content [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1991,11(1):50-53.
- [13] 秦玉楠. 钼湿法生产中综合利用工艺[J]. 无机盐工业, 1996,28(3):35-37.
- QIN Y N. Comprehensive utilization technology in molybdenum wet production [J]. Inorganic Chemicals Industry,1996,28(3):35-37.
- [14] 蒋丽娟,奚正平,李来平,等. 由等外品钼精矿制备氧化钼实验研究[J]. 稀有金属,2011,35(1):106-111.
- JIANG L J, XI Z P, LI L P, et al. Preparation of molybdenum trioxide from off-grade molybdenite [J]. Chinese Journal of Rare Metals,2011,35(1):106-111.
- [15] POLYAK D E. 2011 Minerals Yearbook:Molybdenum[R]. USGS,2012.
- [16] 张文钰. 河南钼业在崛起[J]. 中国钼业,2008,32(2):1-4.
- ZHANG W Z. Rising abruptly of Henan molybdenum industry[J]. China Molybdenum Industry, 2008,32(2): 1-4.
- [17] REYNOLDS V R. Hydrometallurgical processing of molybdenite ore concentrates: US4165362 [P]. 1979-08-21.
- [18] 程光荣,张军. 用压热浸出和溶剂萃取技术生产钼酸铵[J]. 湿法冶金,1994,13(3):26-32.
- CHENG G R, ZHANG J. Production of ammonia molybdate by autoclave leaching and solvent extraction[J]. Hydrometallurgy of China,1994,13(3):26-32.
- [19] 唐忠阳,李洪桂,霍广生. 高压氧分解—萃取法回收铜钼矿中的钼[J]. 稀有金属与硬质合金,2003,31(1):1-3.
- TANG Z Y, LI H G, HUO G S. Recovery of molybdenum from copper and molybdenum middlings by high-pressure oxygen digestion-extraction[J]. Rare Metals and Cemented Carbides,2003,31(1):1-3.
- [20] 蔡开创. 碱性介质氧压煮—萃取法回收某非标准钼精矿中的钼[J]. 矿产综合利用,2010(4):19-23.
- CAI C K. Recovery of molybdenum from a nonstandard molybdenum concentrate by autoclave leaching-solvent extraction process [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2010(4):19-23.
- [21] 沈裕军,公彦兵,丁喻,等. 通过加压氨浸从钼精矿中提取钼酸铵的方法:CN101736153[P]. 2010-06-16.
- SHEN Y J, GONG Y B, DING Y, et al. Extraction of ammonium molybdate from molybdenum concentrate by pressurized ammonia leaching; CN101736153 [P]. 2010-06-16.
- [22] 蒋开喜,林江顺,王海北,等. 一种钼镍矿全湿法提取钼镍方法:CN,101323915B[P]. 2008-12-17.
- JIANG K X, LIN J S, WANG H B, et al. A method of extracting molybdenum and nickel from molybdenum nickel ore by wet method; CN101323915B [P]. 2008-12-17.
- [23] 张邦胜,蒋开喜,王海北. 镍钼矿加压酸浸新工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2012(11):10-12.

- ZHANG B S, JIANG K X, WANG H B. Study on new technology of nickel concentrate by acid pressure leaching[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2012(11):10-12.
- [24] 张邦胜, 蒋开喜, 王海波. 全湿法处理钼镍矿的新工艺[J]. *四川有色金属*, 2012(3):26-28.
- ZHANG B S, JIANG K X, WANG H B. Study on new technology of hydrometallurgy treating Ni-Mo ore[J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, 2012(3):26-28.
- [25] 盘茂森, 朱云. 高压浸出钼酸钙中钼的实验研究[J]. *中国钼业*, 2005, 29(6):19-21.
- PAN M S, ZHU Y. Experimental study on leaching molybdenum at high-pressure from calcium molybdate[J]. *China Molybdenum Industry*, 2005, 29(6):19-21.
- [26] 曹耀华, 刘红召, 高照国. 某细粒低品位钼钨氧化矿粗精矿浸出新工艺[J]. *湿法冶金*, 2012, 31(5):297-299.
- CAO Y H, LIU H Z, GAO Z G. New process of leaching of molybdenum and tungsten from rough concentrate of low-grade molybdenum oxidation ore[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2012, 31(5):297-299.
- [27] 施友富, 黄宪法. 加压浸出一萃取法从钼钴废催化剂中回收钼[J]. *中国钼业*, 2006, 30(3):21-23.
- SHI Y F, HUANG X F. Recovery of molybdenum from spent Mo-Co catalyst by pressure leaching-extraction[J]. *China Molybdenum Industry*, 2006, 30(3):21-23.
- [28] 王淑芳, 马成兵, 袁应斌. 从重油加氢脱硫废催化剂中回收钼和钒的研究[J]. *中国钼业*, 2007, 31(6):24-26.
- WANG S F, MA C B, YUAN Y B. Recovery of molybdenum and vanadium from heavy oil desulfurization catalysts [J]. *China Molybdenum Industry*, 2007, 31(6):24-26.
- [29] DEMOPOULOS G P, PAPANGELAKIS V G. Recent advances in refractory gold ore processing [J]. *CIM Bulletin*, 1989, 82:85-91.
- [30] 马育新. 新疆哈图金矿含砷金精矿加压氧化预处理工艺研究[J]. *新疆有色金属*, 2009, 30(1):54-56.
- MA Y X. Study on pressure oxidation pretreatment process of arsenic bearing gold concentrate in Hatu gold mine, Xinjiang [J]. *Xinjiang Youse Jinshu*, 2009, 30(1):54-56.
- [31] 张兴仁. 难浸金矿石的加压氧化预处理工艺研究[J]. *国外黄金参考*, 1996(8):19-27.
- ZHANG X R. Study on pressure oxidation pretreatment of refractory gold ore [J]. *Foreign Golden Reference*, 1996(8):19-27.
- [32] 刘汉钊. 国内外难处理金矿压力氧化现状和前景(第二部分)[J]. *国外金属矿选矿*, 2006(9):4-8.
- LIU H Z. Present situation and Prospect of pressure oxidation of refractory gold ores at home and abroad (Part 2) [J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2006(9):4-8.
- [33] 刘汉钊. 国内外难处理金矿压力氧化现状和前景(第一部分)[J]. *国外金属矿选矿*, 2006(8):4-9.
- LIU H Z. Present situation and Prospect of pressure oxidation of refractory gold ores at home and abroad (Part 1) [J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2006(8):4-9.
- [34] 谭希发. 难处理金矿的热压氧化预处理技术[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2012(9):38-43.
- TAN X F. Pressure oxidation pretreatment technology on refractory gold ore [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2012(9):38-43.
- [35] 金世斌, 石吉友, 鲁玉春, 等. 国外难处理金矿热压氧化工艺条件分析[J]. *黄金*, 2013, 34(6):52-56.
- JIN S B, SHI J Y, LU Y C, et al. Analysis of hot-pressure oxidation treatment conditions on refractory gold ores overseas [J]. *Gold*, 2013, 34(6):52-56.
- [36] 邓彤. 巴西 SaoBento 金矿 Sherritt Gordon 加压氧化过程投产[J]. *黄金科技动态*, 1992(3):18-20.
- DENG T. Sherritt Gordon pressure oxidation process of SaoBento gold mine in Brazil put into operation [J]. *Gold Science and Technology*, 1992(3):18-20.
- [37] 苏伊 S, 潘志兵. 圣本托金矿——巴西的瑰宝[J]. *国外金属矿选矿*, 1999(8):13-15.
- SUYI S, PAN Z B. San Bento gold mine: A treasure of Brazil [J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1999(8):13-15.
- [38] 邱云胜. 坎贝尔金矿加压氧化厂的试车和运行[J]. *有色矿山*, 1995(1):38-39.
- QIU Y S. The test run and operation of Campbell gold mine pressurized oxidation plant [J]. *Nonferrous Mine*, 1995(1):38-39.
- [39] 张兴仁. Lone Tree 金矿加压氧化系统一年的生产经验[J]. *国外黄金参考*, 1996(4):24-27.
- ZHANG X R. One year production experience of pressurized oxidation system in Lone Tree gold mine [J]. *Foreign Golden Reference*, 1996(4):24-27.
- [40] 张兴仁. Lihir 金矿加压氧化工艺开发史[J]. *国外黄金参考*, 1996(5):17-22.
- ZHANG X R. Development history of pressurized oxidation process in Lihir gold mine [J]. *Foreign Golden Reference*, 1996(5):17-22.
- [41] 柯普 L W, 潘志兵. 处理难选金矿的萨格金选冶厂[J]. *国外金属矿选矿*, 1999(7):6-9.
- KEPU L W, PAN Z B. Sagge gold dressing and smelting plant for refractory gold ore [J]. *Metallic Ore*

- Dressing Abroad,1999(7):6-9.
- [42] 邹来昌,罗吉束. 某卡林型金矿碱性热压氧化预处理试验研究[J]. 黄金科学技术,2006,14(1):23-28.
ZOU L C, LUO J S. Study on the pretreatment of a Kalin gold ores by alkaline hot-press oxidation[J]. Gold Science and Technology,2006,14(1):23-28.
- [43] 贺山明,王吉坤,徐志峰,等. 铜阳极泥加压酸浸预处理脱铜富集贵金属[J]. 贵金属,2014,35(4):48-53.
HE S M, WANG J K, XU Z F, et al. Removal of copper and enrichment of precious metals by pressure leaching pretreatment of copper anode slime in sulfuric acid medium[J]. Precious Metals,2014,35(4):48-53.
- [44] HOFFMANN J E. Recovering platinum-group metals from auto catalysts[J]. Journal of Metals,1988,40(6):40-44.
- [45] ATKINSON G B. Cyanide leaching method for recovering platinum group metals from a catalytic converter catalyst;US5160711[P]. 1992-11-03.
- [46] BRUCKARD T. Recovery of gold and PGM from low-grade copper ore of LOGM [J]. Fizkochemiczne Problemy Minerallurgi/Physico chemical Problems of Mineral Processing,1998,32:21.
- [47] 陈景,黄昆,陈奕然,等. 加压氰化处理铂钯硫化浮选精矿全湿法新工艺[J]. 中国有色金属学报,2004,14(增刊1):41-46.
CHEN J, HUANG K, CHEN Y R, et al. Pressure cyanide hydrometallurgical process for treatment of Pt-Pd sulfide flotation concentrates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2004,14(S1):41-46.
- [48] 黄昆,陈景,陈奕然,等. 加压氰化全湿法处理低品位铂钯浮选精矿工艺研究[J]. 稀有金属,2006,30(3):369-375.
HUANG K, CHEN J, CHEN Y R, et al. Hydrometallurgical pressure cyanide leaching process for treating low-grade Pt-Pd flotation concentrates[J]. Chinese Journal of Rare Metals,2006,30(3):369-375.