doi：10.3969/j.issn.1005-7854.2020.03.014

臭氧氧化技术在有色金属湿法冶金中的应用进展

张佳乐[1,2,3] 王 天[1,2,3] 张利波[1,2,3] 曲洪涛[4] 张 特[4] 张利华[1,2,3] 罗尧尧[1,2,3]

(1. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室，昆明 650093；
2. 昆明理工大学 非常规冶金教育部重点实验室，昆明 650093；
3. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院，昆明 650093；
4. 云南驰宏锌锗股份有限公司，云南 曲靖 655011)

摘 要：综述了臭氧氧化技术在有色金属湿法冶金领域的研究进展和应用现状，重点介绍了其在贵金属、重金属、稀有金属及轻金属等有色金属领域的应用研究。详细探讨了臭氧的强氧化性对含金银等低品位金属矿和含硫、砷、碳等杂质较高的难冶金属矿的浸出，锑、镍、钴等低价态金属离子氧化沉淀，溶液净化除铁、锰等杂质的作用机理等。展望了臭氧氧化技术在有色金属湿法冶金领域的应用前景。

关键词：臭氧；绿色氧化剂；氧化沉淀；有色金属；湿法冶金

中图分类号：TF111.3 **文献标志码：**A **文章编号：**1005-7854（2020）03-0068-09

Application progress of ozone oxidation technology in non-ferrous metal hydrometallurgy

ZHANG Jia-le[1,2,3] WANG Tian[1,2,3] ZHANG Li-bo[1,2,3] QU Hong-tao[4] ZHANG Te[4] ZHANG Li-hua[1,2,3] LUO Yao-yao[1,2,3]

(1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Ministry of Education, Kunming 650093, China;
3. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
4. Yunnan Chihong Zn & Ge Co. Ltd., Qujing 655011, Yunnan, China)

Abstract: In this paper, the research progress and application of ozonation technology in hydrometallurgy of non-ferrous metals are reviewed, focusing on the fields of precious metals, heavy metals, rare metals, light metals, etc. Moreover, the mechanism of ozone oxidation on leaching of low-grade ores including gold and silver and refractory metal ores with high impurities such as sulfur, arsenic and carbon, oxidative precipitation of low-valent metal ions such as antimony, nickel and cobalt, and purification of solutions and removal of impurities such as iron and manganese are discussed in detail. In addition, the application prospects of ozonation technology in non-ferrous metal hydrometallurgy are forecasted.

Key words: ozone; green oxidant; oxidative precipitation; nonferrous metal; hydrometallurgy

“臭氧”是由三个氧原子组成的分子(O_3)，是氧气的同素异形体，在水溶液中的标准氧化电位值 2.07 V，仅次于氟(3.06 V)而高于高锰酸钾(1.70 V)、双氧水(1.78 V)、氯(1.36 V)和氧气(1.23 V)等常见氧化剂的氧化电位，在化学反应过程中可以表现出强氧化性能[1-3]。与其它传统氧

收稿日期：2019-10-21
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51404116)；昆明理工大学人才培养项目(KKZ3201852050)
第一作者：张佳乐，硕士研究生，主要研究方向为有色金属湿法冶金新技术。E-mail：zhangjiale_1102@163.com
通信作者：张利华，博士，高级工程师；E-mail：zhanglihua@kust.edu.cn

化剂相比，臭氧氧化既可避免诸如高锰酸钾、二氧化锰、氟和氯等氧化时体系引入新的杂质源，也可避免如双氧水等氧化时溶液体系过度膨胀等问题[4]，具有氧化效率高、选择性好、操作简便、适用范围广等显著优点，且反应后的尾气在水中可快速分解为氧气，不会引起二次污染，是一种新颖、高效的绿色强氧化剂。因此，臭氧氧化技术已在有色金属湿法冶金领域得到越来越广泛的应用和推广。本文重点介绍了臭氧氧化技术在贵金属、重金属、稀有金属及轻金属等有色金属湿法冶金领域的研究进展，并对其应用前景进行展望。

1 臭氧氧化作用原理

目前，关于臭氧氧化原理仍未有确定的结论，一般认为氧化作用主要分为直接氧化和间接氧化两种，其中，直接氧化是指以 O_3 分子形式在水溶液中和其他物质发生氧化反应。通常情况下，在臭氧产生自由基过程受到抑制时，直接氧化反应会成为主要步骤，但是其反应速率较慢且氧化过程具有选择性，主要用来氧化硫化物、双键、活性芳香族等[5]。间接氧化是指由 O_3 分子在水中分解产生氧化能力更强的单原子氧 O 和羟基自由基 · OH 等中间产物进行氧化，如反应式(1)～(5)所示，属于自由基型反应。溶液中引入 OH^- 可以明显促进臭氧产生自由基的速度，而自由基的氧化速率接近离子扩散速率，是臭氧强氧化性的主要体现[6-8]。基于臭氧的强氧化能力，除铂、铱以外，在热力学上臭氧几乎可氧化元素周期表中包括金属在内的所有元素及难冶硫化矿物和砷化矿物等。

$$O_3 \rightarrow O + O_2 \tag{1}$$

$$O + H_2O \rightarrow 2HO\cdot \tag{2}$$

$$O_3 + OH^- \rightarrow \cdot O_2^- + HO_2\cdot \tag{3}$$

$$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2 \tag{4}$$

$$HO_2^- + O_3 \rightarrow \cdot HO_2 + \cdot O_3^- \tag{5}$$

2 在贵金属湿法冶金领域的应用

目前氰化浸出法是回收贵金属 Au、Ag 最常用的方法之一[9]。但由于金、银矿的大规模开采，易浸资源日渐枯竭，难处理矿将成为金银提取工业的主要资源。它们的主要特点就是贵金属以夹杂包裹或细小颗粒嵌布在矿物中，通过常规的氰化法难以有效浸出。因此一般需要进行氧化预处理，打开金属包裹体，提高贵金属的回收率。常用的预处理方法有焙烧、高压氧化、化学氧化和细菌氧化等[10-12]。这些预处理方法通常会造成环境污染，或具有所需资金要求过高、运营时间过长、操作过程繁琐等缺点。随着低电耗臭氧发生器和臭氧技术的发展，臭氧在水处理领域得到大规模应用，因此有许多学者在将臭氧用于难冶金银矿石进行预处理提高回收率方面也做了大量探索性的研究。

ELORZA-RODRÍGUEZ 等[13]采用间接法(用臭氧饱和水与矿浆接触三次)和直接法(直接将臭氧通入矿浆)研究氰化提金银反应中臭氧预处理的效果。结果表明，任何一种接触方法都可以在不同程度上提高贵金属的回收，并且对环境友好。因此臭氧氧化被认为是处理难冶金矿石的合适替代方法。GONZÁLEZ-ANAYA 等[14]对比了常规氰化浸出、氧预处理—氰化浸出、臭氧预处理—氰化浸出三种工艺对含砷酸盐—黄铁矿的高难选金精矿中金回收的处理效果。结果表明，在常规氰化浸出条件下仅有 9.25%的金被回收，氧气预处理后的金回收率为 14%，而采用臭氧预处理后可使金的回收率增加至 23.16%，同时氰化试剂的消耗降低了 10%。这主要是由于金精矿中金颗粒被黄铁矿(FeS)或毒砂(FeAsS)包裹，难以直接氰化浸出，利用臭氧的强氧化性可以增加氧化电势，氧化溶解这些难处理的黄铁矿和毒砂，从而释放被包裹的金，使其在后续氰化过程中得以有效浸出。此外，矿物中的硫被臭氧氧化成硫酸盐进入溶液，避免了浸出过程中形成单质的硫包裹矿物表面而影响浸出率及与氰化物反应形成硫氰酸盐而增加氰化物的消耗[15]。RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ 等[16]通过实验进一步研究了臭氧对黄铁矿的酸浸作用，浸出液中的黄铁矿在氧化 6 h 后低至 1%，并提出了反应的化学计量，如式(6)所示，进一步证实黄铁矿中 Fe^{2+} 会被强氧化剂氧化形成 Fe^{3+}，而硫并没有形成单质硫包覆在黄铁矿表面阻滞浸出，而是直接被臭氧的强氧化性氧化形成硫酸氢盐。由于金银等贵金属微细粒形式存在于黄铁矿的基体内，在黄铁矿被臭氧氧化溶解后，金银被释放并在后续氰化过程中得以回收。

$$2FeS_2 + 15O_3 + H_2O + 2H^+ = 4HSO_4^- + 2Fe^{3+} + 15O_2 \tag{6}$$

对于双难处理矿石，由于含碳物质和硫化物的双重存在，并且含碳材料可以包裹或吸附氰化物溶液中的金，因此金的回收率进一步受到限制。

BAZHKO 等[17]研究了臭氧氧化技术在双难处理矿石上的应用前景，并对硫氰酸盐氧化进行了分析。发现在酸性介质(pH 值为 1～2)中用臭氧预氧化双难处理矿石会使硫化物发生氧化反应并将金释放，含碳物质被破坏，在随后的氰化过程中提高了金的回收率。但另一方面，氰化物的消耗也增加，这是由于臭氧作用下硫化物氧化的中间产物如元素硫或硫代硫酸盐等与氰化物反应形成硫氰酸盐。相反，在较高 pH 值范围内(6～8)臭氧预氧化后虽然氰化物消耗及生成 SCN^- 会减少，但金的回收率却没有显著提高。CARRILLO-PEDROZA 等[18]也观察到了类似的现象。这主要是由于高 pH 值下，在氧化过程中硫化物表面形成的氢氧化铁胶体包裹抑制了硫化矿物的进一步溶解，影响了金的浸出率。同时通过臭氧对含氰化物/硫氰酸盐的金浸出浆液和滤液进行氰化物再生实验，证实臭氧氧化 30 min 后，超过 99%的硫氰酸盐转化为氰化物后可用于氰化提金过程，但在低 pH 值条件下的臭氧氧化氰化物再生前景需进一步研究。

对于含硫、砷、碳等杂质较高的难处理金矿，在常规浸出条件下，回收率仅为 20%～50%[19]。因此，在浸出之前一般也都需要进行预处理以提高回收率。钱方珺[20]通过研究发现，采用三氯化铁对高硫高砷难浸金精矿的预浸出过程中会产生易与金形成二次包裹的单质硫，阻碍三价铁离子与矿石的进一步接触，对后续氰化提金反应极为不利。为了阻止大量单质硫的产生，他们利用臭氧协助三氯化铁预氧化该精矿，预处理前后矿石的 SEM 图如图 1 所示。从图 1 可以看出，原矿中矿石多为块状，经臭氧和三氯化铁预处理后，金颗粒包裹层被打开，矿渣变得疏散，颗粒更加微细。KURNIAWAN 等[21]以臭氧为氧化剂在水溶液中预氧化处理硫化金精矿，研究铜、铁、锌的溶解行为。在水溶液中矿物颗粒会和臭氧相互作用产生泡沫，这个就是强氧化剂臭氧溶解精矿中金属的现象。

深红银矿(Ag_3SbS_3)因其矿床丰度和赋存性高而成为最重要的银矿之一，但由于银颗粒在硫化物晶格的镶嵌而不能有效地被氰化物溶解，造成银回收率较低。RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ 等[22]选择采用臭氧预处理此含银硫化矿，矿石中 80%以上的 Ag 被溶解，回收率得到显著提高。这是因为利用臭氧的强氧化性能够夺取深红银矿中的 Sb、S 元素，破坏 Ag_3SbS_3 的整体结构，使 Ag 更容易释放出来，化学反应式见式(7)。

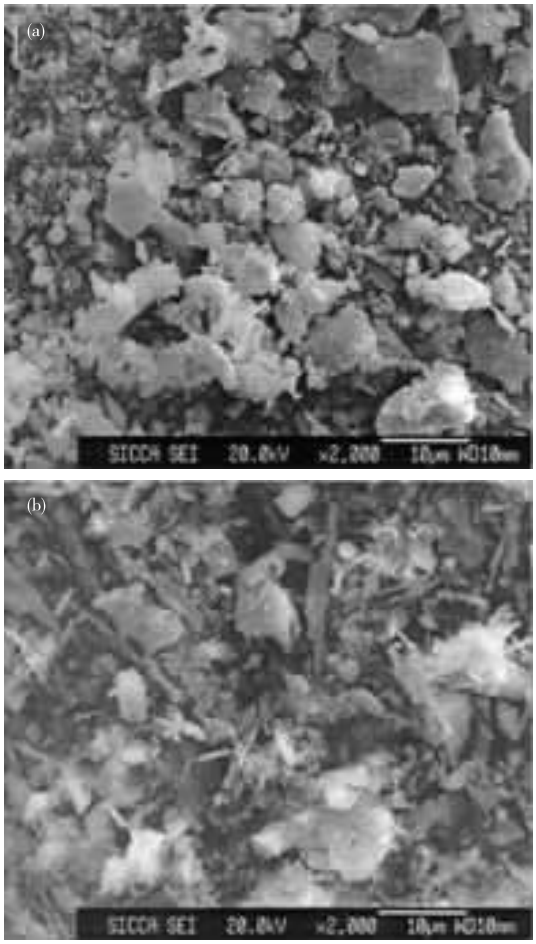

图 1　高硫高砷难处理原矿的 SEM 图像(a)；臭氧协同三氯化铁处理后的 SEM 图像(b)[20]

Fig. 1　SEM images of refractory raw ore with high sulfur and high arsenic(a) and after treatment with ozone and ferric chloride(b)[20]

$$Ag_3SbS_3+14.5O_3+0.5H_2O+2H^+=3Ag^{2+}+SbO_3^-+3HSO_4^-+14.5O_2 \quad (7)$$

贵金属钌(Ru)很难用常规的酸、碱、氧化剂、甚至王水等将其溶解，因此它的高效快速溶解技术是贵金属冶金领域公认的难题之一[23]。MUN 等[24]发现在核压反应水堆(PWR)安全壳内具有高放射性的气态 RuO_4，是钌与空气辐解形成的臭氧相互作用的结果，说明钌可被 O_3 氧化形成气态 RuO_4。ARAI 等[25]获得了从湿法炼铅的难溶残留物中高效回收钌的工艺。具体操作流程是首先将含铅难溶残留物进行熔炼，硝酸溶铅并过滤，将不溶的活性残渣及含铅滤液放入氧化装置内，通入臭氧并加热，钌的溶解率可高达 99.8%。臭氧氧化工艺简化了 Ru 和 Pb 的相互分离的过程，可作为钌分离的有效手段。

3 在重金属湿法冶金方面的应用

铜、锌、锑、铅与臭氧接触会被强烈氧化。目前臭氧在重金属浸出、回收等方面均有一定的研究和应用，以下将对这些内容分别进行介绍。

随着高品位矿床的日益枯竭，从低品位矿物以及冶炼的废水废渣中回收有价金属具有长远的意义。郭学益等[26]在盐酸体系中采用臭氧协同氧气从低品位含锑复杂硫化矿中回收锑。结果表明，在85 ℃时臭氧协同氧化作用下，锑的浸出率可达86.1%，而用氧气氧化浸出时，锑浸出率仅为26.6%，说明臭氧的存在极大地促进了锑浸出反应的进行。在反应过程中，升高温度会导致臭氧分解，但由于反应速率和传质过程都较快，反应消耗和溶解在溶液中的臭氧量基本一致，臭氧分解并不影响反应的进行，并且升高温度可以增强气液固传质效率，提高锑的浸出率。在低温条件下，利用氧气做氧化剂时是化学反应速率较低的混合过程控制，而在臭氧存在时化学反应速度明显增快，表现为控制步骤为扩散控制。这一对比充分说明臭氧在低温时对反应过程的促进作用。

针对冶炼废水或废渣中的大量镍，CALZADO等[27]采用臭氧氧化—沉淀的方法从硫酸浸出冶炼污泥的浸出液中回收其中的镍，重点研究了沉淀pH值对产品组成和形貌等的影响。研究表明，在pH值较低时，只有钴被氧化沉淀，而镍依旧存在于溶液中。pH值≥6.8时，Ni(Ⅱ)形成$Ni(OH)_2$悬浊物后被臭氧氧化形成β-NiOOH沉淀。两种产品的SEM图如图2所示。从图2可以看出，与$Ni(OH)_2$沉淀物相比，利用臭氧处理后所得的β-NiOOH沉淀产物颗粒更致密，粒度更小。ICHLAS等[28]提出在处理含钴、锰等杂质的氢氧化镍沉淀的过程中，利用具有高氧化还原电位的臭氧代替过硫酸盐做氧化剂，将溶解的镍和杂质钴、锰分离，同时避免了钠离子的引入。结果表明，在pH值为5时，以臭氧为氧化剂反应2.5 h后，可以将钴、锰氧化到高价态再水解沉淀为钴氢氧化物和二氧化锰，实现了与镍的分离，而溶液中的镍需要在更高pH值条件下才能形成沉淀。

钴冶炼过程中常常涉及到氧化沉淀工艺进行钴的分离和富集，常用的氧化剂有高锰酸钾、二氧化锰、氯气和双氧水等，但存在氧化效率不高、体系引入杂质元素造成废液后续处理困难等问题[29]。

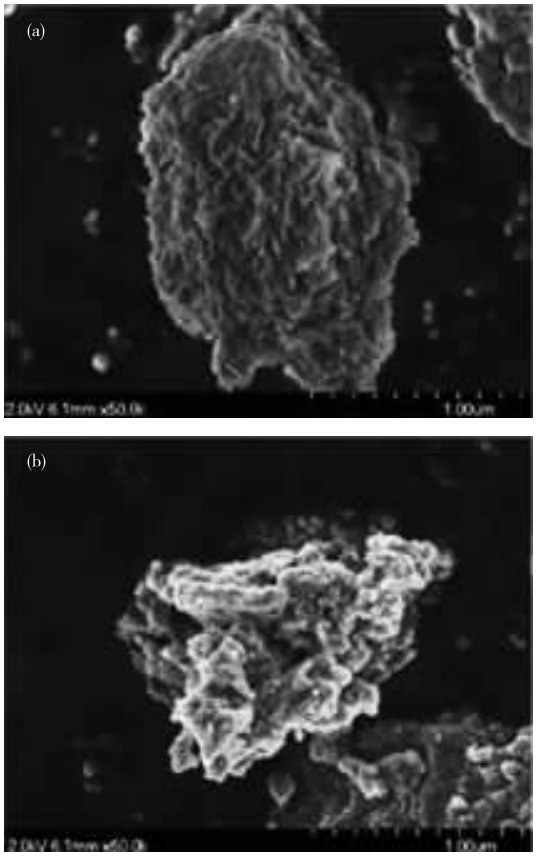

图2 $Ni(OH)_2$的SEM形貌(a)和β-NiOOH的SEM (b)形貌[27]

Fig. 2 SEM morphologies of $Ni(OH)_2$(a)and β-NiOOH(b)[27]

选择使用臭氧作氧化剂可在快速氧化沉钴的同时避免系统中引入新的杂质而造成二次污染。辛云涛[30]以臭氧氧化硫酸钴溶液中的Co^{2+}，然后水解得到了主要物相为羟基氧化钴(CoOOH)的沉淀物，发现该法具有氧化速率快、氧化时间短、无二次污染的明显优势。获得此反应的标准吉布斯自由能$\Delta_r G_m^\theta = -198.88$ kJ/mol，从热力学上证实了臭氧氧化沉钴反应的可行性，并进一步通过研究反应动力学得到臭氧氧化沉钴反应受气—液传质过程控制。NISHIMURA等[31]为了回收硫酸镍溶液中的钴并生产高纯镍，研究了臭氧氧化分离钴镍工艺。在低pH值下，溶液中的钴需经过一定的诱导期后浓度才会迅速减少。以臭氧做氧化剂时，诱导期明显缩短，更易生成CoOOH沉淀从溶液中分离，而镍的氧化速率极慢。在pH值为2.5～4.0，臭氧氧化能有效地从硫酸镍溶液中选择性分离钴，实现钴与镍的分离。

目前，硫化矿(如黄铁矿FeS_2、黄铜矿$CuFeS_2$、闪锌矿ZnS、方铅矿PbS等)是铜、锌、

铅等重金属冶炼的重要资源。但是在这些矿石中硫与金属的结合力很强，使得金属通常不容易被有效地浸出提取，造成金属的回收率较低。用强氧化剂臭氧处理这类硫化矿时，可以增加硫的氧化，破坏硫化矿物的结构，从而使金属有效释放，进入浸出液。此外，可在有效缩短反应时间的同时不带入任何杂质，从而降低低品位硫化矿浸出的操作成本[32]。

MUBAROK 等[33]探讨了臭氧作为氧化剂在硫酸介质中直接常压浸出硫化锌(闪锌矿)精矿的可行性，考察了酸浓度、进料气体喷射速率、矿石粒度分布、搅拌速率、温度、浆料密度等因素对锌提取效率的影响。结果表明，除搅拌速率外，其它影响因素对锌的溶解产生显著影响，且最终生成易于漂浮的独立元素硫，并且对锌的溶解没有明显的影响。通过浸出动力学分析发现，锌的浸出速率遵循收缩核模型，受表面反应控制。湛雪辉等[34]探索了在 90 ℃的盐酸溶液中，以臭氧为氧化剂、三氯化铁为助浸剂联合浸出方铅矿精矿制备氯化铅的工艺。发现浸出过程中，方铅矿中的硫元素被臭氧和氯化铁深度氧化成硫酸盐，同时生成氯化铅和相应的硫酸盐，而 Fe^{3+} 先被硫化铅还原成 Fe^{2+}，再被臭氧氧化为 Fe^{3+}，可实现三氯化铁的循环使用。该工艺铅的浸出率达 99.5%，并且可以直接用于制备合格的氯化铅产品，具有工艺流程短、环境污染少、产品附加值高的优点。PEDROZA 等[35]发现在酸性介质中，O_3 是氧化浸出黄铜矿($CuFeS_2$)最好的氧化剂，在其强氧化作用下，Cu^{2+} 被氧化形成 $CuSO_4$ 进入溶液，而 Fe^{2+} 形成 $FeSO_4$ 后被臭氧氧化为 Fe^{3+}，Fe^{3+} 可以通过反应式(8)的反应促进黄铜矿的浸出。结果表明，超过 70%的与铜相结合的硫能被氧化去除，从而提高铜及其他有价金属的浸出率。并且指出虽然利用臭氧需要消耗高电量，增加了浸出成本，高温条件下容易分解为氧气，导致铜浸出率降低，但与氧气的氧化相比，臭氧的强氧化性可以缩短浸出时间，并允许使用较低浓度的 Fe^{3+} 和 H_2SO_4，可减少试剂的消耗，降低从低品位黄铜矿中提取铜的成本。

$$CuFeS_2 + 4Fe^{3+} = Cu^+ + Fe^{2+} + S^0 \quad (8)$$

4　在稀有金属和轻金属湿法冶金领域的应用

在稀有金属、轻金属等其它金属的制备、改性和除杂等方面，臭氧的绿色强氧化作用也非常明显。

工业上人们利用高价态 Ce^{4+} 的氧化性去除附着于金属表面的放射性污染物，另外也用做催化剂去除废水中的有机物。但 Ce^{4+} 在去除污染物的过程中被还原为 Ce^{3+}，导致污染物中 Ce^{4+} 含量减少，氧化能力也减弱。因此，潘延波等[36]在硝酸介质中利用臭氧的强氧化性将 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+}，提高了去污液的氧化能力。利用双膜理论研究臭氧氧化 Ce^{3+} 过程的传质问题，证实臭氧的氧化反应发生在液相主体中，属于慢速反应动力学区域。MATHESWARAN 等[37]的研究也表明，在硝酸介质中，Ce^{3+} 被臭氧氧化成 Ce^{4+}，转化率较高。实验表明该反应过程对温度的变化最敏感，而增加硝酸的浓度会使溶液的酸性增加，从而降低臭氧在水中的分解速率，增加液相的臭氧浓度。

含铊矿石、冶炼废渣是铊生产的主要来源[38]。Tl^{3+}/Tl^+ 的氧化还原电位较高。王娜[39]的研究表明利用臭氧和高锰酸钾预氧化均能强化 $FeCl_3$ 混凝(微粒凝结现象)对 Tl^+ 的去除，但强化机理不同。臭氧对 Tl^+ 的去除机理是通过产生氧化还原电位更高的自由基使 Tl^+ 氧化成络合能力更强且溶解性更低的 Tl^{3+}，并且铊的去除率与 O_3 投加量成正比，在氧化过程中未引入杂质离子；高锰酸钾不能将 Tl^+ 氧化成 Tl^{3+}，而是具有较好的吸附 Tl^+ 的性能，但需要较高的 $KMnO_4$ 投加量。

在湿法冶金工艺上，稀有高熔点金属一般都是先通过矿石在酸性或碱性介质中浸出后制取氧化物或卤化物，再用热还原或熔盐电解法制取金属。但这类金属矿在常温和低温(<300 ℃)下在空气中很稳定，不易被 O_2 氧化后浸出[40]。因此，何东升等[41]研究了在常温下硫酸介质中用臭氧氧化含钒石煤中的钒，臭氧氧化对浸出效率的影响。结果表明，通入臭氧可提高原生石煤和风化石煤的钒浸出率，且随着臭氧流量的增大钒浸出率上升，提高浸出温度和 H_2SO_4 溶液浓度有助于强化臭氧对原生石煤中钒的浸出效果。对比臭氧与三价钒和四价钒的标准电极电位，可知臭氧均可以氧化三价钒和四价钒生成 V_2O_5 进入溶液。并且臭氧可以提高低浓度硫酸对含钒矿物晶体结构破坏能力，促进钒的浸出。对于高锰酸钾、氯酸钠等氧化剂比较，臭氧氧化工艺不会引起后续溶液除杂和废水处理的难度和成本等问题，显著提高五氧化二钒的纯度。皮关华等[42]采用焙烧—常压活性氧化(臭氧)浸出工艺对

某钼镍矿进行回收。在进行焙烧脱硫后，在碱性条件下通入臭氧对该钼镍矿进行浸出，3 h 后钼的浸出率达到 98%。此外，在浸出过程中，臭氧可以将该矿石中含有铁、钙、镁等主要杂质氧化后发生水解沉淀进入渣相，提高浸出所得钼的纯度。

此外，在利用拜耳法生产氧化铝过程中，由于有机物会在铝酸钠溶液中不断积累，影响氧化铝生产的产量、质量和成本，而臭氧多用于水中有机物处理领域[43]。陈映等[44]用臭氧去除铝酸钠溶液中的有机物的研究结果表明，臭氧对铝酸钠溶液除有机碳和草酸钠效果明显，反应最终生成 CO_2 和 H_2O，对铝酸钠溶液污染小，并且臭氧还能氧化溶液中的还原性杂质，达到铝酸钠溶液脱色的净化效果。

利用臭氧可将铁、锰、砷氧化形成不溶性氧化物沉淀性质，可将臭氧用于废水中铁、锰、砷等离子的去除。潘正棵[45]采用臭氧生物沸石工艺研究了臭氧对微污染水中铁、锰杂质的去除作用。发现与单独生物沸石工艺相比，通入臭氧可分别使铁和锰的去除率提高到 66% 和 70%。NISHIMURA 等[46]采用臭氧氧化沉淀稀酸性溶液中的砷与锰。在无砷溶液中，对于 Mn(Ⅱ)的臭氧氧化分为两个阶段，第一阶段随着臭氧浓度的缓慢增加，锰离子被氧化形成 MnO_2 的沉淀。而在氧化电位增加的第二阶段，溶液中锰的浓度却增加，这是由于二氧化锰被氧化溶解为高锰酸盐。而在对含 As(Ⅲ)的废酸水处理中，臭氧氧化的第一阶段比在具有相同初始浓度的锰(Ⅱ)的无砷溶液中出现的结束时间早，这是由于锰(Ⅱ)氧化成锰(Ⅲ)形成了砷酸锰沉淀物而不是 MnO_2。

5 结论与展望

臭氧氧化能力仅次于氟而高于高锰酸钾、二氧化锰、双氧水、氯和氧气等传统氧化剂，具有氧化效率高、选择性好、反应速率快等优点，且在常温下可快速自行分解为氧气，不会引起二次污染。因此，臭氧氧化技术作为一种新颖、高效的清洁工艺引起了广泛关注，在贵金属、重金属、稀有金属及轻金属等有色金属的湿法冶金领域表现出巨大的应用潜力。但是如何克服臭氧生产成本高、利用率低的问题，进一步提高氧化效率和效果是值得关注的方向。随着科技的发展以及臭氧在水处理领域的成功工业化应用越来越多，将为其在冶金领域的工程化和产业化提供经验借鉴和指导。

当前，臭氧氧化难冶复杂金属硫化物及低品位硫化矿的机理研究将成为重要发展方向，同时在目前已有的研究资料中，各种金属硫化物及低价金属离子的臭氧氧化浸出的有关热力学数据很少，而且氧化机理和动力学特征需要进一步深入探索，并创建一套系统的臭氧氧化/浸出机制，使其在有色金属湿法冶金领域发挥更好的作用。

参考文献

[1] 李昂，李燕，孙少龙. 臭氧氧化技术及其在水处理中的应用[J]. 中国资源综合利用，2013，31(9)：20-24.
LI A，LI Y，SUN S L. Application of the ozone oxidation technology in the treatment of orangic waste water [J]. China Resources Comprehensive Utilization，2013，31(9)：20-24.

[2] 马军，李圭白，李晓东. 高锰酸钾除微污染效能-GC/MS 分析[J]. 中国给水排水，1999，15(5)：13-15.
MA J，LI G B，LI X D. Removal of organic micropollutants from water by permanganate pre-oxidation-GC/MS analysis [J]. China Water & Wastewater，1999，15(5)：13-15.

[3] 生瑜，陈建定，朱德钦. 聚苯胺/纳米二氧化锰复合材料 I. 原位氧化合成制备[J]. 功能高分子学报，2004，17(1)：5-10.
SHENG Y，CHEN J D，ZHU D Q. Polyanilne/nanometer manganese dioxide composite I. In-situ oxidation synthesis [J]. Journal of Functional Polymers，2004，17(1)：5-10.

[4] 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.

[5] 刘明国，吴昌永，周岳溪，等. 臭氧—曝气生物滤池组合工艺处理石化二级出水的试验研究[J]. 环境科学，2014，35(2)：651-656.
LIU M G，WU C Y，ZHOU Y X，et al. Treatment of petrochemical secondary effluent by ozone-biological aerated filter [J]. Environmental Science，2014，35(2)：651-656.

[6] 代莎莎，刘建广，宋武昌，等. 臭氧氧化法在深度处理难降解有机废水中的应用[J]. 水科学与工程技术，2007(2)：24-26.

DAI S S, LIU J G, SONG W C, et al. Application of advanced treatment for refractory organic wastewater with ozone oxidization method[J]. Water Sciences and Engineering Technology, 2007 (2): 24-26.

[7] STAEHELIN J, HOIGNE J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide [J]. Environmental Science & Technology, 1982, 16(10): 676-681.

[8] 徐武军，张国臣，郑明霞，等. 臭氧氧化技术处理含抗生素废水[J]. 化学进展，2010，22(5)：1002-1009.
XU W J, ZHANG G C, ZHENG M X, et al. Treatment of antibiotic wastewater by ozonation[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(5): 1002-1009.

[9] SPARROW G J, WOODCOCK J T. Cyanide and other lixiviant leaching systems for gold with some practical applications [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1995, 14 (3/4): 193-247.

[10] ROBINS R G, JAYAWEERA L D. Arsenic in gold processing [J]. Mineral Procesing and Extractive Metallurgy Review, 1992, 9(1/4): 255-271.

[11] FRASER K S, WALTON R H, WELLS J A. Processing of refractory gold ores [J]. Minerals Engineering, 1991, 4(7/11): 1029-1041.

[12] DENG T. Aqueous pressure oxidation of minerals-a salient development in hydrometallurgy[J]. Mineral Procesing and Extractive Metallurgy Review, 1993, 12(2/4): 185-222.

[13] ELORZA-RODRÍGUEZ E, NAVA-ALONSO F, JARA J, et al. Treatment of pyritic matrix gold-silver refractory ores by ozonization-cyanidation[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(1): 56-61.

[14] 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.

[15] ELLOS S, SENANAYAKE G. The effects of dissolved oxygen and cyanide dosage on gold extraction from a pyrrhotite-rich ore [J]. Hydrometallurgy, 2004, 72(1/2): 39-50.

[16] RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ C, NAVA-ALONSO F, URIBE-SALAS A. Pyrite oxidation with ozone: stoichiometry and kinetics[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2018, 57(3): 294-303.

[17] BAZHKO V, YAHORAVA V. Evaluation of ozonation technology for gold recovery and cyanide management during processing of a double refractory gold ore [J]. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2017, 117(8): 749-756.

[18] CARRILLO-PEDROZA F R, NAVA-ALONSO F, URIBE-SALAS A. Cyanide oxidation by ozone in cyanidation tailings: Reaction kinetics[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(5): 541-548.

[19] 姜涛. 提金化学 [M]. 长沙：湖南科学技术出版社，1998.
JIANG T. Chemistry of extractive metallurgy of gold [M]. Changsha: Hunan Science Technology Press, 1998.

[20] 钱方珺. 臭氧和三氯化铁氧化高硫高砷难浸金精矿的预处理试验研究 [D]. 上海：东华大学，2009.
QIAN F J. Experimental study in pretreatment of high-sulfur and high-arsenic refractory gold concentrate by ozone and ferric chloride [D]. Shanghai: Donghua University, 2009.

[21] KURNIAWAN, MUBAROK M Z. Dissolution behavior of Cu, Fe and Zn from gold sulfide concentrate during pre-oxidation using ozone in neutral media [C]. //America: AIP Conference Proceedings, 2018: 20-55.

[22] RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ C, NAVA-ALONSO F, URIBE-SALAS A. Silver leaching from pyrargyrite oxidation by ozone in acid media [J]. Hydrometallurgy, 2014, 149: 168-176.

[23] 李继刚，董海刚，李强，等. 钌物料溶解技术研究进展[J]. 贵金属，2017，38(1)：83-86.
LI J G, DONG H G, LI Q, et al. Progress in dissolution technique of ruthenium material [J]. Precious Metals, 2017, 38(1): 83-86.

[24] MUN C, CANTREL L, MADIC C. Oxidation of ruthenium oxide deposits by ozone[J]. Radiochimica Acta, 2008, 96(6): 375-384.

[25] ARAI K, AYABE M, HAM M, et al. Study on separation of Ru using ozone oxidizing method[J]. Progress in Nuclear Energy, 1995, 29: 235-242.

[26] 郭学益，辛云涛，王浩，等. 含锑复杂硫化矿臭氧协同氧化浸出机理[J]. 中国有色金属学报，2017，27(12)：2583-2589.
GUO X Y, XIN Y T, WANG H, et al. Mechanism of synergistic oxidation leaching of antimony-bearing complex sulfides ore by ozone[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(12): 2583-2589.

[27] CALZADO L E，GOMEZ C O，FINCH J A. Nickel recovered from solution by oxidation using ozone：some physical properties[J]. Minerals Engineering，2005，18(5)：537-543.

[28] ICHLAS Z T，MUBAROK M Z，MAGNALITA A，et al. Processing mixed nickel-cobalt hydroxide precipitate by sulfuric acid leaching followed by selective oxidative precipitation of cobalt and manganese [J]. Hydrometallurgy，2020，191：105-185.

[29] 容蓉，何厚华，曾睿. 湿法炼锌净化除钴工艺研究现状[J]. 湿法冶金，2015，34(2)：88-91.
RONG R，HE H H，ZENG R. Research progress on removal of cobalt in zinc hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy of China，2015，34(2)：88-91.

[30] 辛云涛. 含钴溶液臭氧氧化沉淀及其在冶金中的应用研究 [D]. 长沙：中南大学，2014.
XIN Y T. Study on the oxidation-precipitation of cobalt(Ⅱ) insolution by ozone and its application in metallurgy [D]. Changsha：Central South University，2014.

[31] NISHIMURA T，UMETSU Y. Separation of cobalt and nickel by ozone oxidation[J]. Hydrometallurgy，1992，30(1/3)：483-497.

[32] HAVLIK T，SKROBIAN M. Acid leaching of chalcopyrite in the presence of ozone[J]. Canadian Metallurgical Quarterly，2013，29(2)：133-139.

[33] MUBAROK M Z，SUKAMTO K，ICHLAS Z T，et al. Direct sulfuric acid leaching of zinc sulfide concentrate using ozone as oxidant under atmospheric pressure[J]. Minerals & Metallurgical Processing，2018，35(3)：133-140.

[34] 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)：62-66.
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)：62-66.

[35] PEDROZA F R C，AGUILAR M J S，TREVIÑO 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.

[36] 潘延波，刘敬军，黄志钰，等. Ce^{3+} 的臭氧氧化动力学研究[J]. 高校化学工程学报，2014，28(5)：998-1003.
PAN Y B，LIU J J，HUANG Z Y，et al. Kinetics study on the ozonation process of Ce^{3+} [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities，2014，28(5)：998-1003.

[37] MATHESWARAN M，BALAJI S，CHUNG S J，et al. Studies on cerium oxidation in catalytic ozonation process：A novel approach for organic mineralization[J]. Catalysis Communications，2007，8(10)：1497-1501.

[38] 周涛发，范裕，袁峰，等. 铊的环境地球化学研究进展及铊污染的防治对策[J]. 地质论评，2005(2)：181-188.
ZHOU T F，FAN Y，YUAN F，et al. A review on progresses and problems on environmental geochemistry studies of thallium element and the countermeasures to prevent and cure the thallium pollution [J]. Geological Review，2005 (2)：181-188.

[39] 王娜. 腐殖质在混凝与预氧化工艺中的特性及对水处理效能的影响研究 [D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2012.
WANG N. Property of humic substances in coagulation and pre-oxidation processes and the impact on water treatment effectiveness [D]. Harbin：Harbin Institute of Technology，2012.

[40] 冯瑞姝，徐盛明. 难溶高熔点金属合金回收工艺研究进展[J]. 湿法冶金，2012，31(6)：338-343.
FENG R S，XU S M. Research progress on recycling technology of in dissoluble alloy with high melting point[J]. Hydrometallurgy of China，2012，31(6)：338-343.

[41] 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(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(5)：100-104.

[42] 皮关华，徐徽，陈白珍，等. 从难选镍钼矿中回收钼的研究[J]. 湖南有色金属，2007，23(1)：9-12.
PI G H，XU H，CHEN B Z，et al. Study on recovering molybdenum from refractory Ni-Mo ore[J]. Hunan Nonferrous Metals，2007，23(1)：9-12.

[43] 龚剑丽，刘勇弟，孙贤波，等. 城市生活污水生化出水中有机物的臭氧氧化特性[J]. 华东理工大学学报(自然科学版)，2008(3)：74-77.
GONG J L，LIU Y D，SUN X B，et al. Removal of dissolved organic matters of biologically treated municipal wastewater effluent during ozonation[J]. Journal of East China University of Science and Technology，2008(3)：74-77.

(下转第 116 页)

捕集到硅酸盐熔渣里的金银，以减少熔炼渣中含金银量。

参考文献

[1] 罗晓华. 提高武山铜矿伴生金银回收率选矿试验研究[J]. 矿业快报，2006，22(5)：17-20.
LUO X H. Beneficiation experimental research on increasing recovery of associated gold and silver of Wushan copper mine[J]. Express Information of Mining Industry，2006，25(5)：17-20.

[2] 叶岳华，王立刚，胡志强，等. 蒙古某铜矿伴生金银浮选回收工艺技术研究[J]. 中国矿业，2017，26(增刊2)：355-358.
YE Y H，WANG L G，HU Z Q，et al. Study on the technology of gold and silver flotation recycle of a copper ore in mongolia[J]. China Mining Magazine，2017，26(S2)：355-358.

[3] 李崇德，孙传尧. 铜硫浮选分离的研究进展[J]. 国外金属矿选矿，2000(8)：2-7.
LI C D，SUN C Y. The research development of copper sulfur flotation separation[J]. Metallic Ore Dressing Abroad，2000(8)：2-7.

[4] 罗晓华，黄万抚. 伴生金银回收研究与进展[J]. 矿业快报，2004，20(1)：5-7.
LUO X H，HUANG W F. Research and progress of associated gold and silver recovery[J]. Express Information of Mining Industry，2004，20(1)：5-7.

[5] 冯博，朱贤文，彭金秀，等. 有色金属硫化矿中伴生金银资源回收研究进展[J]. 贵金属，2016，37(2)：70-76.
FENG B，ZHU X W，PENG J X，et al. Research progress in recovering associated gold and silver from Non-ferrous metal sulfide ores[J]. Precious Metals，2016，37(2)：70-76.

[6] 李春棠. 中国的造锍捕金炼铜新工艺诞生[J]. 有色金属再生与利用，2006(5)：8-9.
LI C T. The birth of new process of gold collection in matte with oxygen enriched bottom blowing smelting process in China[J]. Non-ferrous Metals Recycling and Utilization，2006(5)：8-9.

[7] 刘梦飞，李兵. 中国恩菲：氧气底吹冶炼技术擎起“中国创新”的旗帜[J]. 中国有色金属，2015(22)：29-34.
LIU M F，LI B. Enfi，China：Oxygen bottom blowing smelting technology holding the banner of “innovation in China”[J]. China Nonferrous Metals，2015(22)：29-34.

[8] 侯金刚，董凤书，赵俊蔚，等. 造锍捕金工艺处理复杂金精矿试验研究[J]. 黄金，2013，34(6)：60-62.
HOU J G，DONG F S，ZHAO J W，et al. Treatment of complex gold concentrates by made matte[J]. Gold，2013，34(6)：60-62.

[9] 樊蕾，梁可，张春生，等. 某高铜难处理硫化金精矿火法冶炼与湿法冶炼工艺对比[J]. 黄金，2016，37(1)：65-67.
FAN L，LIANG K，ZHANG C S，et al. Contrast of pyrometallurgy and hydro-metallurgy processes of one high copper content refractory sulfide gold concentrate[J]. Gold，2016，37(1)：65-67.

(上接第 75 页)

[44] 陈映，朱杨昆，段昌祥，等. 臭氧氧化拜耳法铝酸钠溶液中有机物的试验研究[J]. 云南冶金，2018，47(1)：81-85.
CHEN Y，ZHU Y K，DUAN C X，et al. The experimental study on organic matter in sodium aluminate solution used in ozonation bayer process[J]. Yunnan Metallurgy，2018，47(1)：81-85.

[45] 潘正棵. 臭氧—生物沸石去除微污染原水中铁、锰的试验研究[D]. 长沙：长沙理工大学，2011.
PAN Z K. Study on removal of iron and manganese in micro-polluted raw water by O_3-biological zeolite[D]. Changsha：Changsha University of Science & Technology，2011.

[46] 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.