

引文格式:肖毕高,曾国礼,兰国辉,等. 超声活化过硫酸盐预处理复杂金矿工艺及机理分析[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(1): 69-75.

XIAO Bigao, ZENG Guoli, LAN Guohui, et al. Process and mechanism analysis of ultrasound-activated persulfate pretreatment of complex gold ores[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(1): 69-75.

超声活化过硫酸盐预处理复杂金矿工艺及机理分析

肖毕高, 曾国礼, 兰国辉, 马绍斌

(云南驰宏锌锗股份有限公司, 云南 会泽 654200)

[摘要] 复杂金矿难处理的一个主要原因是矿物中黄铁矿包裹微细颗粒金, 无法使金浸出。传统的氰化法无法有效打开黄铁矿, 不能有效利用金资源。为提高复杂金矿的金浸出率, 本研究基于过硫酸盐的优异氧化性能及超声波的空化效应, 对复杂难处理金矿进行了预氧化处理试验, 考察了工艺参数对金矿氧化及浸出效果的影响, 并结合表征结果分析了预氧化机理, 得到以下主要结论。氧化预处理较佳条件为超声功率 480 W、过硫酸钠浓度 180 g/L、液固比 5:1、搅拌速率 600 r/min、pH=2、预处理时间 3 h, 在该条件下, 金浸出率可达 86.97%; 在超声活化作用下, 过硫酸盐可以释放大量的·OH 和 $SO_4^{\cdot-}$ 自由基, 这是复杂金矿中硫化物得以有效氧化的关键, 另外超声空化作用可有效打开黄铁矿对金的包裹、提高反应物颗粒的比表面积、改变复杂金矿的微观结构, 从而大幅提高金浸出率。该技术使得复杂金矿的金浸出率由 49.12% 提高到 86.97%, 效果显著, 对我国复杂金矿的高效利用及超声应用领域的拓展具有重要意义。

[关键词] 复杂金矿; 金浸出率; 黄铁矿; 预氧化技术; 过硫酸盐; 超声波技术; 空化效应

[中图分类号] TF831; TF803.7 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2025)01-0069-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.01.008

0 引言

随着黄金资源的长期开采, 优质金矿已逐渐枯竭, 含砷、碳、高硫的微细浸染型金矿成为当前最主要的金矿资源, 其中硫化物对金的包裹抑制了金浸出, 并显著增加了浸出过程中试剂的消耗^[1-2], 因此, 为了提高复杂金矿中金的回收率, 对金矿进行预氧化处理以去除黄铁矿的包裹显得尤为重要。目前, 复杂金矿的预氧化工艺主要有焙烧法、高压氧化法、微生物氧化法及其他化学法等, 其中氧化焙烧是工业上最广泛应用的复杂金矿预氧化方法^[3], 在焙烧过程中, 如果操作不当, 容易造成硫化矿的“欠烧”或“过烧”, 影响金的浸出率。欠烧是由于硫化

物分解不充分, 而过烧则可能造成金粒包裹在焙烧形成的不透性物相中, 阻碍金在氰化溶液中溶解, 且该工艺烟气处理成本较高、环保压力大, 亟需新的替代工艺。近年来, 高压氧化、微生物法、化学法等预处理方法因更具环保优势而成为研究热点^[4-6]。Fomchenko 等^[4]和 Purnomo 等^[5]研究表明, 生物湿法冶金方法可有效克服金浸出过程中黄铁矿包裹的抑制作用; 高压氧化法也用于复杂金矿的预处理^[7], 能有效氧化硫化物包裹体, 尤其是黄铁矿。但上述方法还存在诸多不足, 微生物法生产周期长且适应性差, 高压氧化法则存在设备腐蚀严重、生产投资高的问题。因此, 开发新复杂金矿预处理方法仍是提高复杂金矿金回收率的一个重要研究方向。

高级氧化工艺 (advanced oxidation processes, AOPs) 作为一种高效的氧化处理方法, 已引起金冶炼行业的高度重视^[8-9]。过硫酸盐作为一种新兴的氧化剂, 凭借其优异的氧化性能, 逐渐受到重视, 目前研究主要集中于过硫酸盐降解有机废水、修复污染土壤和地下水等领域^[10]。TAN 等^[11]研究表明,

[收稿日期] 2024-08-12

[第一作者] 肖毕高(1981—), 男, 汉族, 云南会泽人, 冶金高级工程师, 主要从事铅锌冶金工艺技术研究。

[通信作者] 马绍斌(1978—), 男, 汉族, 云南易门人, 冶金高级工程师, 研究方向为铅锌冶金技术。

热活化过硫酸盐产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是地下水中敌草隆降解的关键因素; Hou 等^[12] 和 Anipsitakis 等^[13] 使用过硫酸盐去除水中多种有机污染物, 发现效果显著。在氧化过程中, 过硫酸盐通过产生强氧化自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等), 展现出极高的氧化活性, 能够快速氧化大部分物质, 但过硫酸盐通常需要通过光能、热能、辐射或过渡金属等方法进行活化, 以释放这些自由基^[14-16]。由于光能和热能在悬浮液中的传输能力较差, 辐射法不适用于固液反应, 过渡金属法则会影响溶液性质, 还会带来环境问题。因此, 需要寻找一种更高效、环保的过硫酸盐活化方法。

超声波技术已被应用于湿法冶金, 并具有具有广阔前景^[17-18]。在溶液中, 超声波产生的空化效应不仅具有显著的机械和化学效应, 还能加快反应速率。同时, 空化效应释放的能量可促进反应物和产物的扩散, 加快非均相反应物的均匀混合, 从而大幅提高非均相反应的反应速率。WANG 等^[19] 在超声强化作用下从锌渣中回收锌, 回收率由原来的 20% 提高到 80%; CHEN 等^[20] 比较了常规浸出工艺和超声波辅助浸出工艺对页岩中钒提取过程的影响, 发现超声波空化能有效增加固液反应的比表面积, 提高颗粒表面反应活性。基于过硫酸盐和超声均可强化冶金反应的特性, 本研究采用超声活化过硫酸盐对复杂金矿进行预氧化处理, 以期增强氧化效果, 提高金浸出效率。

表 1 复杂金矿成分表(质量比)

Table 1 Chemical composition of complex gold deposits (mass percent) %

成分	Au *	Fe	S	As	Sb	CaMg(CO ₃) ₂	SiO ₂
含量	27.5	14.47	16.42	0.87	0.36	13.13	18.92

注: * 元素单位为 g/t。

1.1.2 试剂

试验所用到的试剂包括 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 NaOH , 均为分析纯, NaCN 液(金蝉)直接取自云南某黄金冶炼厂, 浓度为 1%。

1.2 试验设备

试验用到的主要仪器包括: DHG-9030IALr 电热烘箱, DF-101S 集热式磁力搅拌器, 雷磁 pHSJ-5 精密 pH 剂, 定制 20 kHz 超声波发生器, Malvern Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪, X'Pert3 powder 型 X 射线衍射仪, Phenom ProX 型扫描电镜, Bruker

1 试验方案

1.1 试验原料及试剂

1.1.1 原料

本试验所使用的复杂金矿来自于云南, 试验前用辊式破碎机将复杂金矿破碎至 150 目 (100 μm) 以下。图 1 为复杂金矿的 XRD 物相分析图谱, 由图可知该矿主要物相组成为黄铁矿 (FeS_2)、石英 (SiO_2) 和白云岩 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), 此外, 还检出少量的毒砂和辉锑矿。表 1 为复杂金矿的主要成分组成, 其中金含量为 27.5 g/t, 主要存在于硫化物包裹体中。该金矿成分中的黄铁矿易包裹超微细颗粒金, 如果后续氧化预处理不充分会严重影响金浸出率。

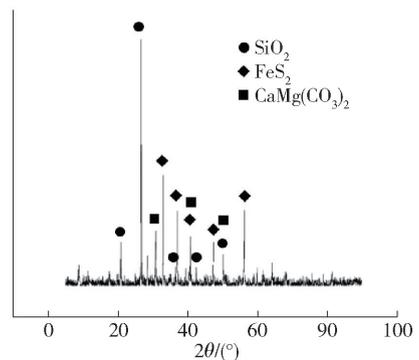


图 1 复杂金矿 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of complex gold deposits

EMXplus 顺磁共振波谱仪。

1.3 试验方法

首先将过硫酸钠充分溶解在去离子水中, 利用氢氧化钠调节 pH 值后与复杂金矿混合均匀制备成矿浆; 然后在一定功率的超声波中进行活化反应。待反应结束后, 将预氧化后的滤渣洗涤并烘干。最后将预处理后的金矿进行浸出提金。

预处理试验条件为超声功率 0 ~ 480 W、过硫酸钠浓度 50 ~ 180 g/L、pH 值 2 ~ 12、金矿质量 100 g、液固比 5 : 1 (mL : g); 浸出试验条件为金蝉浓度

0.8% (wt)、pH 值 11.5、液固比 5:1、浸出时间 8 h、浸出温度 20 ℃。试验目的主要是分析预氧化处理的可行性,考察预处理过程中活化方式、超声功率、过硫酸钠浓度、pH 值等参数对金矿氧化及浸出效果的影响,得出较佳工艺参数,并结合表征结果分析预氧化机理。试验流程如图 2 所示。

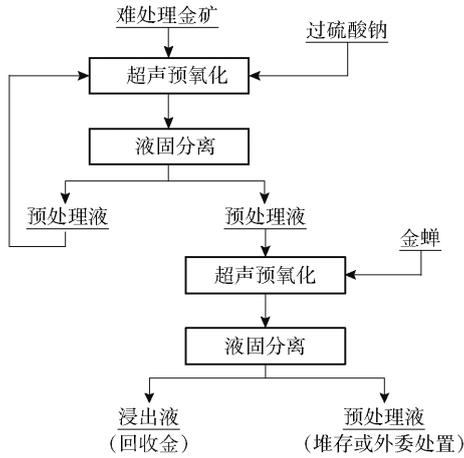
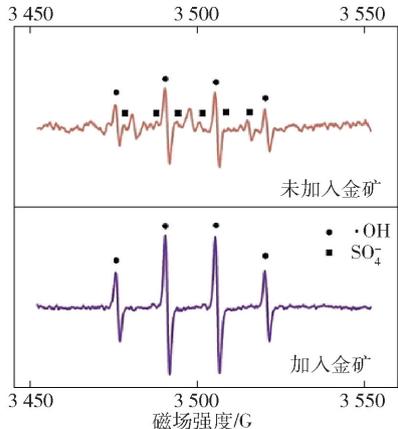
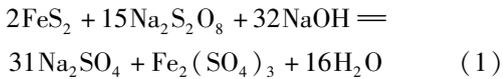


图 2 超声活化过硫酸盐预处理-浸出工艺流程图

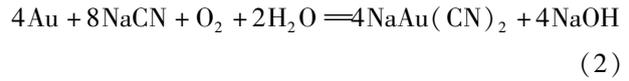
Fig. 2 Process flow chart of ultrasonic activated persulfate pretreatment-leaching

1.4 浸出机理

对该难处理复杂金矿进行预处理时,理论上, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 会将 FeS_2 氧化为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (式(1)),使包裹金的 FeS_2 溶解,从而金得以暴露,与 NaCN 反应(式(2))。



(a) 预氧化溶液中及预氧化混合溶液的EPR图谱



2 结果与讨论

2.1 可行性分析

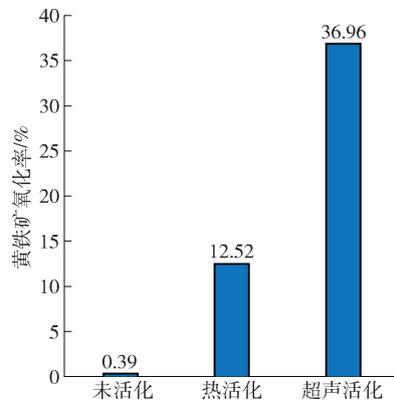
为确定过硫酸盐预处理的可行性,使用电子顺磁共振波普(EPR)分析不同体系下过硫酸盐活化产物的自由基种类,其EPR图谱如图3(a)所示。

由图3(a)可以看出,含有复杂金矿的体系在超声活化下,过硫酸盐生成了大量的·OH氧化自由基,进而促进了复杂金矿的预氧化过程。此时,过硫酸盐分解的主要过程机理可用式(3)和(4)表示。图3(b)则比较不同预处理条件下对黄铁矿氧化效率影响,结果表明,经过超声活化过硫酸盐预处理后,复杂金矿中黄铁矿的氧化效率远远高于热活化和未经活化处理方式,该方式预处理后金矿的失重超过30%,大部分黄铁矿及其他硫化物转化为硫酸盐进入溶液。因此,超声活化过硫酸盐预氧化的方法在复杂金矿预处理过程中表现极为显著。



为了探究超声活化过硫酸盐预氧化过程机制,分别对预处理后的复杂金矿表面形貌、颗粒尺寸分布及样品表面元素 S 和 Fe 的化学形态进行了 XPS 分析,见图 4、图 5。

由图4(a)和(b)可以发现,经过预处理后,样品表面产生了明显裂痕,并且处理后样品的颗粒尺寸明显减小。超声对样品结构造成的这些破坏促进



(b) 不同预处理条件下黄铁矿的氧化速率

图 3 过硫酸盐分解 EPR 图谱及其对黄铁矿的氧化速率

Fig. 3 EPR spectrum of persulfate decomposition and its oxidation rate to pyrite

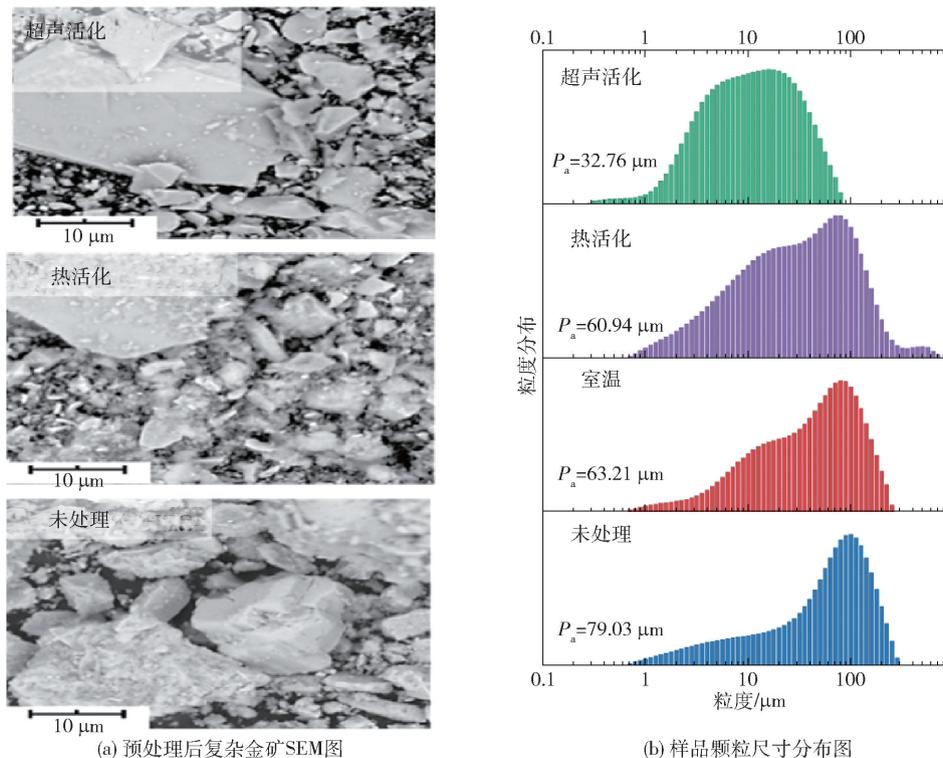


图4 金矿 SEM 图(左)及颗粒尺寸分布(右)

Fig. 4 SEM image of gold deposit (left) and particle size distribution (right)

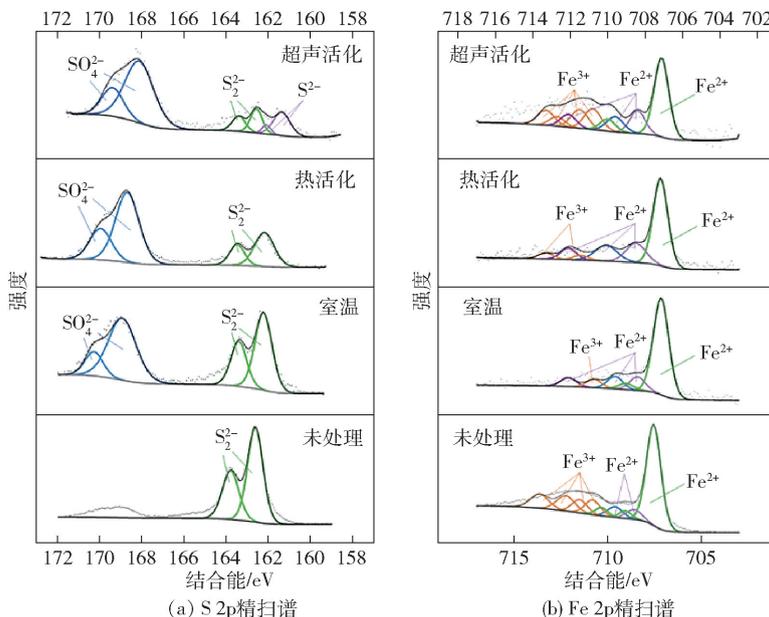


图5 预处理后复杂金矿 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectrum of complex gold deposit after pretreatment

了浸出剂的渗透,有助于金浸出效率的显著提高。由图 5(a)和(b)可以发现,经过预氧化处理后的样

品中硫化物含量大幅下降,大量硫化物转化为硫酸盐进入溶液,这表明超声波对复杂金矿中硫化物的

氧化是有效的。

2.2 条件优化

图6(a)~(c)是不同预氧化条件对复杂金矿中黄铁矿氧化率的影响;图6(d)~(f)是不同预氧化条件对复杂金矿中金浸出率的影响。

由图6(a)和(d)可以看出,超声活化与热活化相比,其对黄铁矿的氧化率及金的浸出率都有更明显的促进作用;经过超声活化预处理后的金浸出率可以超过70%,远远高于热活化时的金浸出率(<

45%)。图6(b)和(e)中过硫酸盐浓度对黄铁矿的氧化率及金浸出率的影响主要取决于活化方式。当使用热活化时,黄铁矿氧化率及金浸出率的变化并不明显;而当使用超声活化时,黄铁矿氧化率及金的浸出率有了明显提升。由图6(c)和(f)可以看出,无论是对于黄铁矿氧化率还是金浸出率,pH值的影响并不显著。优化试验结果表明,在超声功率480 W、过硫酸盐浓度180 g/L、液固比5:1、搅拌速率600 r/min、pH=2和反应时间3 h的预处理条件下,

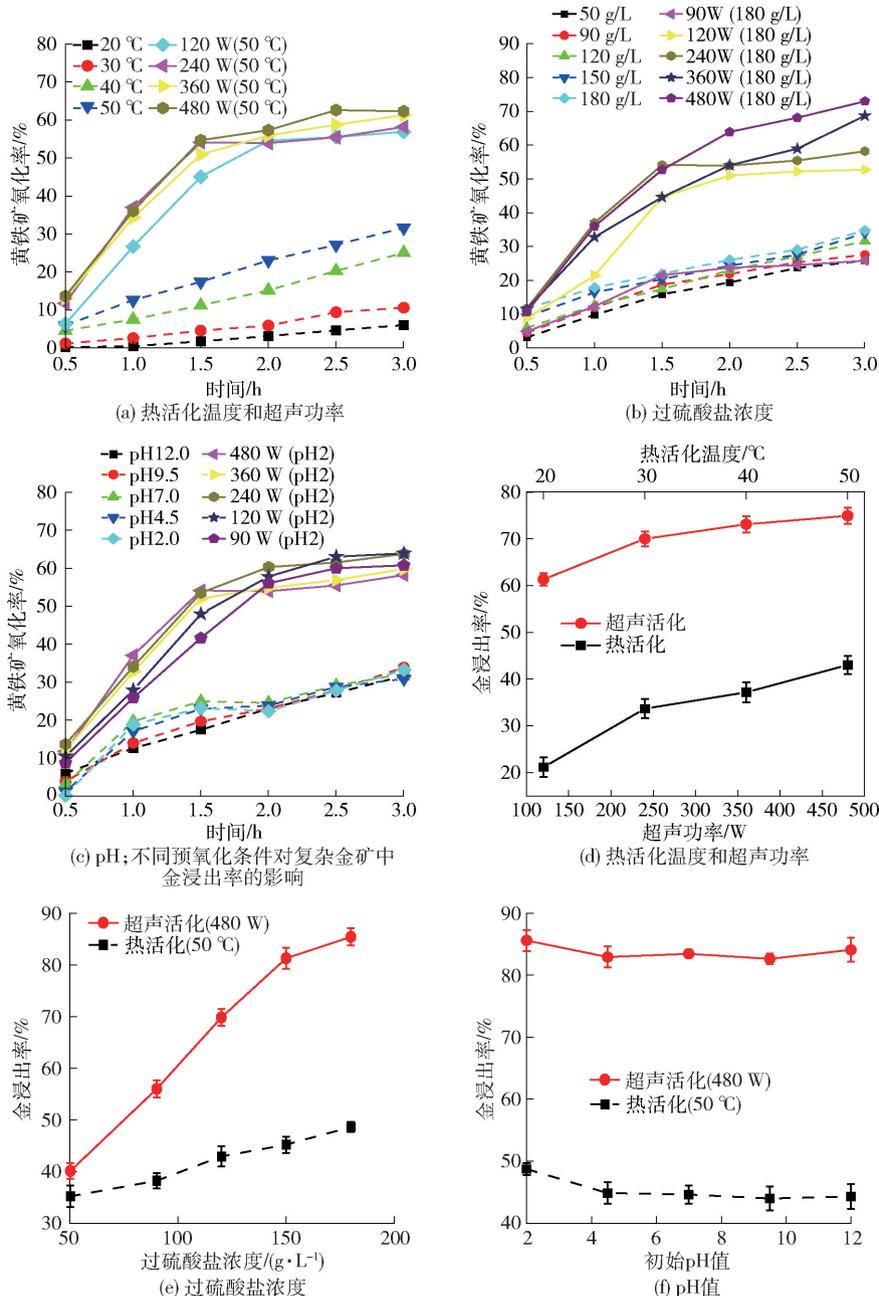


图6 不同预氧化条件对复杂金矿中黄铁矿氧化率的影响

Fig. 6 Effect of different pre-oxidation conditions on oxidation rate of pyrite in complex gold deposits

复杂金矿中黄铁矿氧化率为 63.7%，此时金浸出率达到 86.97%。

2.3 预氧化过程机理分析

图 7 展示了复杂金矿预氧化过程的机理简图，超声活化过硫酸盐预氧化过程主要包括以下三个关键步骤。首先，过硫酸盐在氧化过程中与黄铁矿包裹体表面发生反应(式(1))，同时超声的机械作用

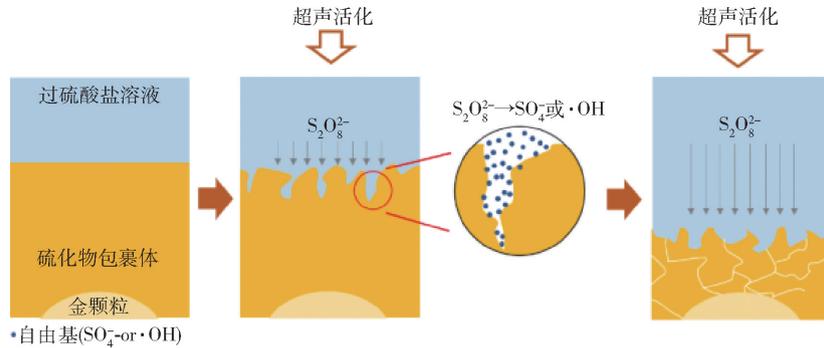


图 7 超声活化过硫酸盐预氧化过程机理

Fig. 7 Mechanism of ultrasonic activated persulfate preoxidation process

3 结论

针对复杂难处理金矿中黄铁矿包裹超微细颗粒金影响金浸出率的问题,本研究基于过硫酸盐的优异氧化性能及超声波的空化效应,对复杂难处理金矿进行了预氧化处理试验,在验证该技术可行性的基础上,考察了工艺参数对金矿氧化及浸出效果的影响,并结合表征结果分析了预氧化机理,得到以下主要结论。

1) 试验用复杂难处理金矿的较佳预处理条件为超声功率 480 W、过硫酸钠浓度 180 g/L、液固比 5:1、搅拌速率 600 r/min、pH=2、预处理时间 3 h,在该条件下,金浸出率可达 86.97%。

2) 在超声活化作用下,过硫酸盐可以释放大量的·OH 和 SO_4^- 自由基,这是复杂金矿中硫化物得以有效氧化的关键。超声空化作用可有效打开黄铁矿对金的包裹、提高反应物颗粒的比表面积、改变复杂金矿的微观结构,从而大幅提高金的浸出率。

[参考文献]

[1] KONADU K T, MENDOZA D M, HUDDY R J, et al. Biological pretreatment of carbonaceous matter in double refractory gold ores: A review and some future considerations [J]. Hydrometallurgy, 2020, 196: 105434.
[2] GUO Ping, WANG Shixing, ZHANG Libo. Selective removal of

在硫化物表面产生微小孔洞或裂纹。其次,过硫酸盐扩散进入孔洞和裂纹,并在超声激发下产生大量·OH 和 SO_4^- 自由基。最后,随着氧化作用的持续进行,黄铁矿结构逐渐变得不稳定,裂纹扩展至黄铁矿包裹体的内部,直至金颗粒表面暴露出来。这一过程显著降低了黄铁矿包裹体对浸出剂的扩散阻力,最终有效提高了金浸出率。

antimony from refractory gold ores by ultrasound [J]. Hydrometallurgy, 2019, 190: 105161.

[3] QIN Hong, GUO Xueyi, TIAN Qinghua, et al. Recovery of gold from sulfide refractory gold ore: Oxidation roasting pretreatment and gold extraction [J]. Minerals Engineering, 2021, 164: 106822.
[4] FOMCHENKO N V, KONDRATEVA T F, MURAVYOV M I. A new concept of the bihydrometallurgical technology for gold recovery from refractory sulfide concentrates [J]. Hydrometallurgy, 2016, 164: 78-82.
[5] PURNOMO I, CHAERUN S K, MUBAROK M Z. Biooxidation pretreatment of low grade refractory gold tailings using a sulfur-oxidizing mixotrophic bacterium [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 478: 012020.
[6] LI Qingcui, LI Dengxin, QIAN Fangjun. Pre-oxidation of high-sulfur and high-arsenic refractory gold concentrate by ozone and ferric ions in acidic media [J]. Hydrometallurgy, 2009, 97: 61-65.
[7] KOSLIDES T, CIMINELLI V S T. Pressure oxidation of arsenopyrite and pyrite in alkaline solutions [J]. Hydrometallurgy, 1992, 30, 87-106.
[8] GUO Xueyi, XIN Yuntao, WANG Hao, 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: 1888-1895.
[9] LV Xin, ZHAO Hongbo, ZHANG Yisheng, et al. Active destruction of pyrite passivation by ozone oxidation of a biotic leaching system [J]. Chemosphere, 2021, 277: 130335.

- [10] FURMAN O S, TEEL A L, WATTS R J. Mechanism of base activation of persulfate [J]. *Environmental Science & Technology* 2010, 44, 6423–6428.
- [11] TAN Chaoqun, GAO Naiyun, DENG Yang, et al. Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 203: 294–300.
- [12] HOU Xiaojing, ZHAN Guangming, HUANG Xiaopeng, et al. Persulfate activation induced by ascorbic acid for efficient organic pollutants oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122355.
- [13] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Degradation of Organic Contaminants in Water with Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate with Cobalt [J]. *Environmental science & technology*, 2003, 37(20): 4790–4797.
- [14] GAO Yuqing, GAO Naiyun, DENG Yang, et al. Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 195: 248–253.
- [15] ZHAO Dan, LIAO Xiaoyong, YAN Xiulan, et al. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil[J]. *Journal of hazardous materials*, 2013, 254: 228–235.
- [16] YANG Shiyong, WANG Ping, YANG Xin, et al. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater; Microwave-activated persulfate oxidation[J]. *Journal of environmental sciences*, 2009, 21(9): 1175–1180.
- [17] VERDAN S, BURATO G, COMET M, et al. Structural changes of metallic surfaces induced by ultrasound [J]. *Ultrasonics sonochemistry*, 2003, 10(4–5): 291–295.
- [18] GUI Qihao, Khan M I, WANG Shixing, et al. The ultrasound leaching kinetics of gold in the thiosulfate leaching process catalysed by cobalt ammonia [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 196: 105426.
- [19] WANG Xin, Srinivasakannan C, DUAN Xinhui, et al. Leaching kinetics of zinc residues augmented with ultrasound [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 115: 66–72.
- [20] CHEN Bo, BAO Shenxu, ZHANG Yimin, et al. A high-efficiency and sustainable leaching process of vanadium from shale in sulfuric acid systems enhanced by ultrasound [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 240:116624.

Process and mechanism analysis of ultrasound-activated persulfate pretreatment of complex gold ores

XIAO Bigao, ZENG Guoli, LAN Guohui, MA Shaobin

(Yunnan Chihong Zinc Germanium Co., Ltd., Huize 654200, China)

Abstract: One of the main reasons for the difficulty in treating complex gold ores is the presence of fine gold particles encapsulated within pyrite, which prevents the gold from being leached out. Traditional cyanidation methods cannot effectively break down pyrite, leading to inefficient utilization of gold resources. To improve the gold leaching rate of complex gold ores, this study conducted pre-oxidation treatment experiments based on the excellent oxidation performance of persulfates and the cavitation effect of ultrasound. The effects of process parameters on the oxidation and leaching of gold ores were investigated, and the pre-oxidation mechanism was analyzed in conjunction with characterization results, leading to the following main conclusions. The optimal conditions for oxidative pretreatment were an ultrasonic power of 480 W, a sodium persulfate concentration of 180 g/L, a liquid-to-solid ratio of 5:1, a stirring rate of 600 r/min, pH = 2, and a pretreatment time of 3 hours. Under these conditions, the gold leaching rate could reach 86.97%. With the activation of ultrasound, persulfates can release a large number of $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radicals, which are key to the effective oxidation of sulfides in complex gold ores. Additionally, the cavitation effect of ultrasound can effectively open up the encapsulation of gold by pyrite, increase the specific surface area of the reactant particles, and change the microstructure of complex gold ores, thereby significantly improving the gold leaching rate. This technology increases the gold leaching rate from 49.12% to 86.97%, with significant effects, and is of great importance for the efficient utilization of complex gold ores in China and the expansion of the application field of ultrasound.

Key words: Complex gold ores; Gold leaching efficiency; Pyrite; Pre-oxidation technology; Persulfates; Ultrasonic technology; Cavitation effect