

超声波场作用下 Na_3PO_4 分解白钨矿的动力学

李江涛, 赵中伟, 丁文涛

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究有无超声波作用下 Na_3PO_4 分解白钨矿的动力学。考察浸出温度、 Na_3PO_4 浓度、 NaOH 浓度和矿物粒径对白钨矿浸出速率的影响。结果表明: 超声波场的引入加快了白钨矿浸出过程中的反应速率; 超声波场的作用使得浸出过程由扩散控制转变为化学反应控制, 浸出反应的表现活化能也从 78 kJ/mol 降低至 50 kJ/mol; 在超声波作用下反应级数减小, NaOH 的反应级数由 0.34 降为 0.07; 而当 Na_3PO_4 浓度高于 0.2 mol/kg 后, 其反应级数从 0.39 减为 0。

关键词: 白钨矿; 磷酸钠; 超声波; 浸出; 动力学

中图分类号: TF801

文献标志码: A

Kinetics of scheelite concentrate leached by sodium phosphate under ultrasound

LI Jiang-tao, ZHAO Zhong-wei, DING Wen-tao

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The leaching kinetics of scheelite concentrates by sodium phosphate in the absence or presence of ultrasound was approached. The influences of leaching temperature, Na_3PO_4 concentration, NaOH concentration and particle size of mineral on the leaching rate of scheelite concentrate were investigated. The results show that ultrasound accelerates the leaching rate of the scheelite concentrate. The diffusion through the solid film is the rate limiting step in the decomposition process of scheelite concentrate in the absence of ultrasound. In the presence of ultrasound, the rate limiting step changes from the diffusion through solid film to the chemical reaction, and the apparent activation energy changes from 78 to 50 kJ/mol. Compared with the results in the absence or presence of ultrasound, the apparent reaction order of NaOH decreases from 0.34 to 0.07, and the apparent reaction order of Na_3PO_4 decreases from 0.39 to 0 when the concentration of Na_3PO_4 is up to 0.2 mol/kg.

Key words: scheelite concentrate; sodium phosphate; ultrasound; leaching; kinetics

钨业是我国的优势产业, 其资源储量、产量和出口量均居世界第一。我国钨矿基础储量中 2/3 以上为白钨资源, 形成了绝对优势^[1]。目前, 白钨矿的处理工艺主要有 Na_2CO_3 高压浸出工艺和 NaOH 高压浸出工艺。国外主要采用 Na_2CO_3 压煮工艺来分解白钨矿^[2-4]。该反应的平衡常数 K_a 不大, 因此, Na_2CO_3 用量达到了理论量的 2.5~4.5 倍, 对于品位较低的白钨

精矿, 甚至需要 5 倍以上^[5], 大大过量的碳酸钠难以经济地回收, 而且需采用高温、高压手段来强化浸出。操作温度高达 225 °C 以上, 因而设备必须能承受的压力要大于 2 MPa, 高压设备材料存在碱脆、高压釜结垢、球阀等配件磨损严重等问题。基于此, Na_2CO_3 高压浸出工艺在国内应用很少。国内主要用 NaOH 分解白钨矿^[6-9], 其反应式为 $\text{CaWO}_4 + 2\text{NaOH} =$

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51334008); 国家青年科学基金资助项目(51304246)

收稿日期: 2013-10-25; **修订日期:** 2014-01-05

通信作者: 赵中伟, 教授, 博士; 电话: 0731-88830476; E-mail: zhongweizhao@hotmail.com

$\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 。这实际上是沿用了处理黑钨的工艺。氢氧根与钙的结合能力很弱,导致 NaOH 分解白钨矿时的平衡常数很小(25 °C 时为 2.5×10^{-4} , 150 °C 也只有 1.05×10^{-2} [10]), 过程中采取浓度很高的 NaOH 以强化浸出。国内开发的热球磨工艺,液固比仅为 0.6:1, 高压釜分解工艺的液固比也仅为 1:1 左右。低液固比意味着设备单位生产能力很高。但是工艺的缺点是操作要求严格,往往在进行浸出、过滤操作时,因平衡常数太小容易造成反应不彻底或发生逆反应,导致渣中 WO_3 含量急增 [11]。

而磷酸盐与钙的结合能力很强,因而分解白钨的平衡常数较大。由王识博等 [12] 绘制的磷酸盐分解白钨矿体系各溶解组分的 $\lg C\text{-pH}$ 图可以看出,在高 pH 值下只需较低的磷浓度就可实现白钨矿的高效分解,可见, Na_3PO_4 是很好的分解白钨矿的试剂。

在早期的研究中, Na_3PO_4 多作为添加剂用来处理含有少量白钨的黑钨精矿。例如中国科学院过程研究所在处理含有少量白钨的黑钨精矿时,在用 NaOH 分解黑钨的冶炼条件下,通过添加 Na_3PO_4 来促进其中白钨矿的分解,将钨分解率由原来的 85% 提高至 98% [13]。不过随着易冶炼的黑钨资源的日趋消耗,钨冶炼企业不得不面对处理复杂的白钨矿。特别是遇到复杂低品位白钨精矿时,国内主流的 NaOH 分解工艺的钨分解率仅为 90% 左右,已不能满足工业的需要,因此,需要通过加入 Na_3PO_4 的方式,来促使产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 转化为溶解度更小的 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, 且不会发生逆反应和造成钨的二次损失,从而大幅提高钨的浸出率。

从热力学方面来看,由于 Na_3PO_4 与白钨矿反应的平衡常数远远大于 NaOH 和 Na_2CO_3 与白钨矿反应的平衡常数, Na_3PO_4 分解白钨矿的操作条件理应比 NaOH 高压浸出工艺和 Na_2CO_3 高压浸出工艺的浸出条件温和。但从文献 [14] 研究 Na_3PO_4 分解白钨矿的实际情况来看,其反应仍需采用高温、高压强化,温度甚至只有高达 270 °C 时,钨浸出率才能达到 97% 以上。那究竟是什么原因导致原本趋势很大的反应仍需在高温、高压等强化措施下才能进行呢?

从动力学的角度来分析,上述的白钨矿用 Na_2CO_3 高压浸出工艺的分解产物 CaCO_3 的摩尔体积(摩尔质量与密度之比)和 NaOH 高压浸出工艺的分解产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的摩尔体积都小于所消耗的白钨矿(CaWO_4)的摩尔体积,因此,在上述工艺分解过程中易形成疏松产物层 [15], 可能为化学反应控制,大量研究 [16-20] 表明证实了此推论,因此,上述工艺采用高浓度浸出

剂和高温、高压来促进反应浸出取得了很好的效果。然而,对于 Na_3PO_4 分解白钨矿工艺,分解产物 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 的摩尔体积大于消耗的 CaWO_4 摩尔体积,易成为致密产物层,可能受扩散步骤控制,仅采用高温、高压强化手段已非最佳的选择,因此,非常有必要弄清该体系浸出过程的动力学行为。

与 Na_3PO_4 分解白钨矿情况类似, HCl 分解白钨矿的反应趋势也很大,由于过程中产生 H_2WO_4 固体膜的阻碍作用,反应属于扩散控制 [21]。对于该过程,彭少芳等 [22] 引入超声波场来消除固体膜的影响,大幅降低了反应活化能,降低了反应温度和浸出剂浓度。可见,对于类似生成固体膜的反应,超声波是极其有效的强化手段。并且大型化、高功率的超声发生器的设计和制造技术也得到迅速发展,超声技术的应用面也越来越广。为此,本文作者引入超声波作为强化手段,利用超声波场的空化作用形成的气泡在破裂时产生的高速微射流,来冲击、剥离、侵蚀产物层表面,促使露出新的反应物表面,克服致密产物层的阻碍,使得原本反应趋势很大的白钨矿分解快速进行。因此,有必要研究超声波场作用下白钨矿分解过程的动力学行为,为 Na_3PO_4 分解白钨矿工艺的强化浸出提供理论依据,有望大幅度降低反应温度和试剂用量。

1 实验

1.1 实验原料

本研究中使用的原料为江西省崇义章源钨业股份有限公司提供的白钨精矿。矿物经筛分后粒度分布范围和白钨矿化学成分如表 1 所列。所用矿物的 XRD 谱如图 1 所示。

实验中所用主要试剂 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 Na_2O_2 、 KSCN 、 HCl 和 TiCl_3 均为分析纯。

表 1 不同粒度范围白钨矿的化学成分

Table 1 Chemical content of scheelite concentrate with different particle sizes

Size/ μm	$w(\text{WO}_3)/\%$
80-100	63.60
58-80	64.06
45-58	68.55
38-45	68.70

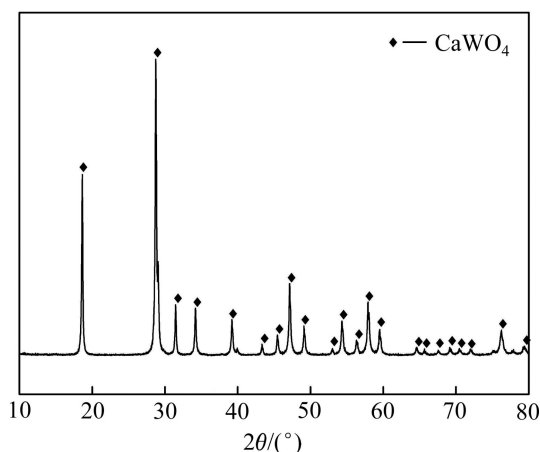


图1 白钨精矿的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of scheelite concentrate

1.2 实验方法

实验装置示意图如图2所示。该装置由超声波发生器(GY-USM-1000,北京钢铁研究总院生产)、四颈烧瓶、智能控温仪(ZNHW,巩义市予华仪器有限公司生产)、变频调速搅拌器(JJ-1,金坛市医疗仪器厂生产)、冷凝管和温度计组成。

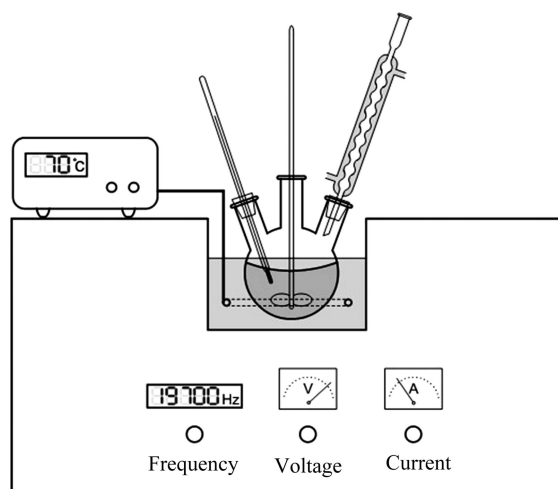


图2 白钨矿超声浸出动力学实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental device of ultrasonic leaching dynamics experiment

在超声波发生器中间存在 $d\ 150\ \text{mm}\times 150\ \text{mm}$ 的水浴区域,实验所需温度由智能控温仪控制,浸出反应在 $500\ \text{mL}$ 的四颈烧瓶中进行,超声波的发生由开关控制。每次实验时,将 $300\ \text{mL}$ 的 Na_3PO_4 和 NaOH 混合溶液加入到烧瓶中,开启搅拌桨,在有超声波的情况下还需打开超声波发生仪并调节各参数,当烧瓶内的溶液温度达到设定值(观察温度计的读数)后,加

入 $3\ \text{g}$ 白钨矿,并开始计时,每隔一段时间从烧瓶中取出 $1\ \text{mL}$ 溶液移入 $50\ \text{mL}$ 的容量瓶中稀释、定容并过滤后待分析。

样品中的钨浓度采用紫外-可见分光光度计(TAS-990,北京普析通用仪器有限责任公司生产)进行分析。

1.3 数据处理方法

在动力学研究过程中,最重要的是动力学模型的选择。首先必须要弄清楚使用该模型来处理数据的前提条件,否则就会造成分析问题上的偏差。在研究白钨矿浸出动力学过程中,许多文献中^[16-20]都选用了收缩核模型来分析问题。应用收缩核模型的前提条件如下:1)流动相反应剂浓度可视为不变,因而要求起始浓度大大过量或在实验过程中按消耗量连续补充,这一点在实际的实验操作过程中很容易实现;2)反应物固体颗粒为单一粒度致密球形且在各个方向上的化学性质相同。实际操作上难以得到真正单一粒度的物料,一般动力学实验都选用筛分出粒度分布范围较窄的物料近似看作单一粒度。

根据该模型,反应首先在固体颗粒外表面发生,随着反应的进行,反应表面不断向内收缩,留下固体膜层包围在未反应核周围。 Na_2CO_3 分解白钨矿的情况便是如此,许多学者认为^[16-17]在 $150\ ^\circ\text{C}$ 以上,白钨矿周围所生成的 CaCO_3 固体膜疏松多孔,而且采用此模型也得到了很好的验证。本文作者采用 Na_3PO_4 来分解白钨矿,与 Na_2CO_3 分解白钨矿的情况类似,同样会在白钨矿的表面会产生固体膜,因此,采用收缩核模型来分析问题。

根据此模型,如果通过所生成的固体膜层比较致密,构成扩散的阻滞膜,则内扩散过程是整个反应速率的控制步骤,那么反应速率应遵循以下方程:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = K_d t \quad (1)$$

$$K_d = \frac{2DC^n}{\rho r_0^2} \quad (2)$$

如果反应速率受化学反应控制,那么反应速率遵循以下方程:

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = K t \quad (3)$$

$$K = \frac{kC^n}{\rho r_0} \quad (4)$$

式中: K 和 K_d 是综合反应速率常数(s^{-1}); α 为浸出率(%); t 是浸出时间(s); C 为浸出剂浓度(mol/kg); D 为

扩散系数(m^2/s); k 为表面化学反应速率常数(s^{-1}); ρ 为白钨矿颗粒密度(g/cm^3); r_0 为白钨矿物颗粒的初始半径(μm).

2 结果与讨论

2.1 温度对浸出效果的影响

实验在 Na_3PO_4 浓度为 0.4 mol/kg 、 NaOH 浓度为 1 mol/kg 、矿粒粒度为 $38\sim 45 \mu\text{m}$ 、固液比为 $1:100$ 、搅拌速度为 600 r/min 的条件下,分别考察有无超声波的作用且温度为 70 、 75 、 80 、 85 和 90°C 时白钨矿的浸出效果,实验结果如图 3 所示。

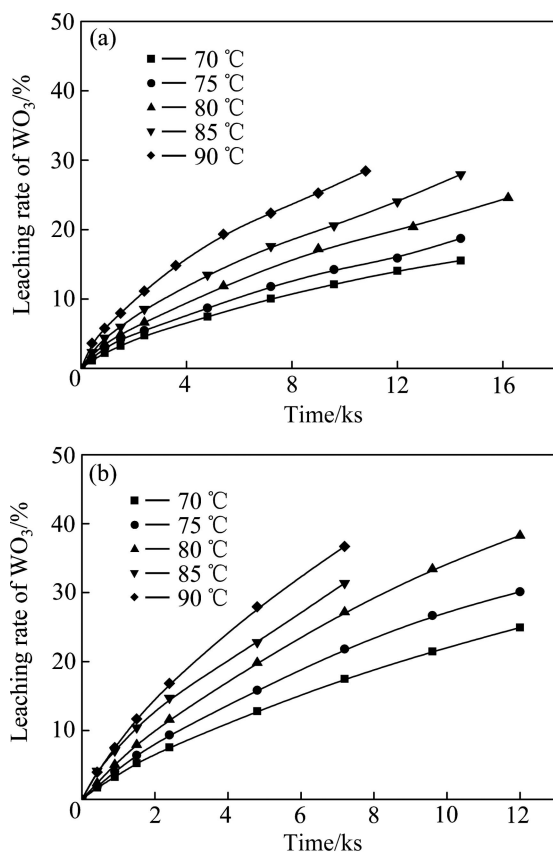


图 3 有无超声波作用下温度对白钨矿浸出率的影响
Fig. 3 Effect of temperature on leaching rate of scheelite concentrate: (a) Without ultrasound; (b) With ultrasound

由图 3 可知,随着温度的升高,白钨矿浸出率逐渐增大,超声波对白钨矿浸出有着积极的作用,相同条件下浸出率增幅明显。将实验数据按照式(1)和(3)进行线性拟合,其结果分别如图 4 和 5 所示。由图 4 和 5 可知,在无超声波作用下,实验数据与扩散控制模型线性拟合得更好,而在有超声波作用下,实验数据与化学反应控制模型线性拟合得更好。由于在浸出

过程中会生成固态沉淀羟基磷酸钙 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$,在矿粒表面形成一层致密的固体膜,阻碍反应的继续进行,使反应溶液的内扩散成为主要控制步骤,而在有超声波的作用下,超声波的界面效应对固体膜产生冲击、剥离以及侵蚀,使得反应界面不断得到更新,产生新的活性表面,反应溶液不需要通过固体膜就能接触未反应颗粒表面进行反应,所以其控制步骤为化学反应控制。

根据阿累尼乌斯公式可知,反应速率常数与温度之间存在以下关系:

$$k = A_0 \exp[-E/(RT)] \quad (5)$$

结合式(1)与(3),将 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图,根据其斜率求得表观反应活化能,结果如图 6 所示。由图 6 可知,无超声波作用时,反应体系表观活化能为 78 kJ/mol ;而在有超声波作用下,体系表观活化能降为 50 kJ/mol ,说明当反应控制模型发生改变时,活化能将发生变化。

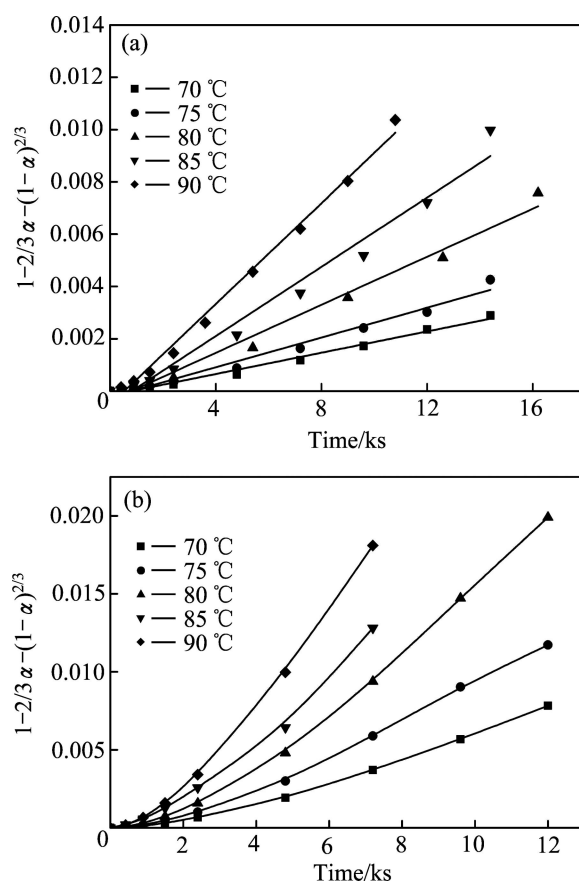


图 4 不同温度下白钨矿 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ 与浸出时间的线性关系

Fig. 4 Linear relationship between $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ and leaching time for leaching of scheelite concentrate at various temperatures: (a) Without ultrasound; (b) With ultrasound

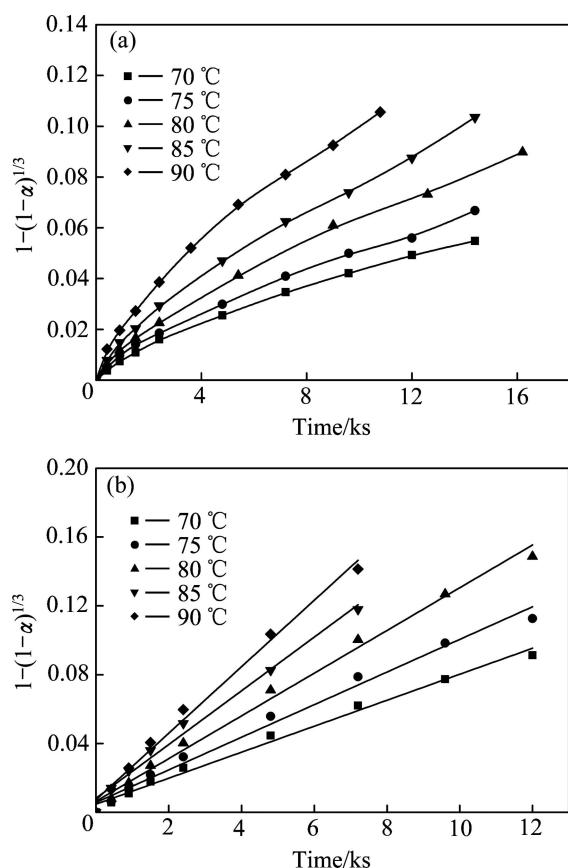


图5 不同温度下白钨矿的 $1-(1-\alpha)^{1/3}$ 与浸出时间的线性关系

Fig. 5 Linear relationship between $1-(1-\alpha)^{1/3}$ and leaching time for leaching of scheelite concentrate at various temperatures: (a) Without ultrasound; (b) With ultrasound

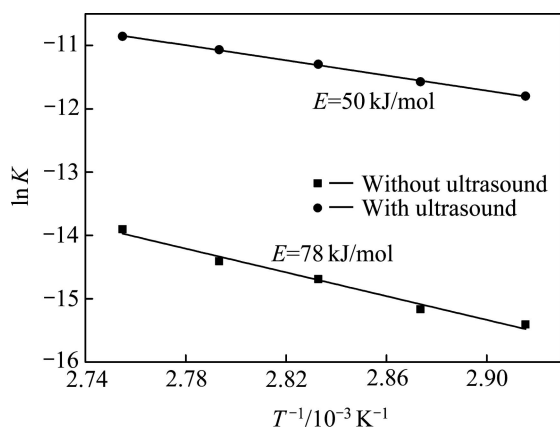


图6 反应体系活化能的比较

Fig. 6 Comparison for activation energy of reaction system

2.2 Na_3PO_4 浓度对浸出效果的影响

实验中所用矿物粒度为 $38\sim 45\ \mu\text{m}$, 在反应温度为 $80\ ^\circ\text{C}$ 、 NaOH 浓度为 $1\ \text{mol/kg}$ 、固液比为 $1:100$ 、搅拌速度为 $600\ \text{r/min}$ 的条件下, 分别考察有无超声波的作

用且 Na_3PO_4 浓度分别为 0.1 、 0.2 、 0.4 和 $0.8\ \text{mol/kg}$ 时白钨矿的浸出效果, 实验结果如图7所示。

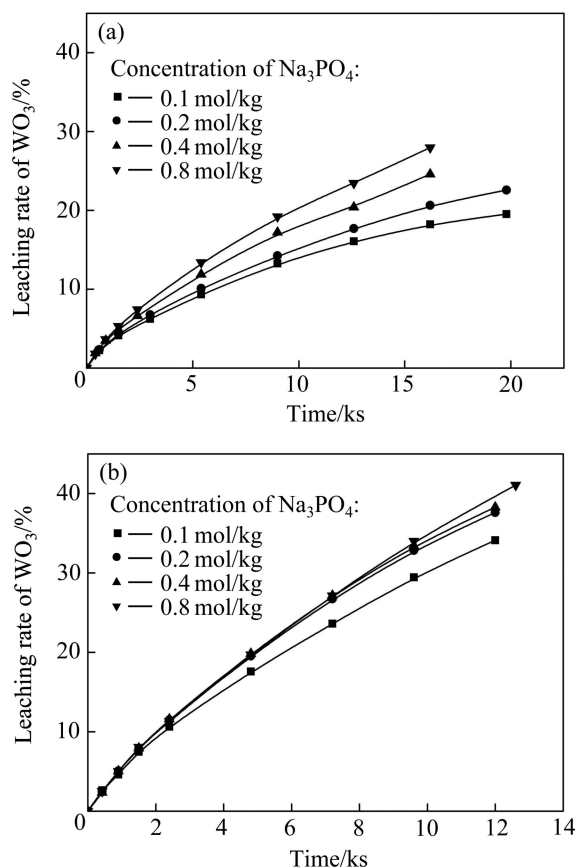


图7 Na_3PO_4 浓度对白钨矿浸出率的影响

Fig. 7 Effect of Na_3PO_4 concentration on leaching rate of scheelite concentrate: (a) Without ultrasound; (b) With ultrasound

由图7可以看出, 超声波的引入对浸出过程有着很大的促进作用, 反应速率也随着浸出剂浓度的升高而增大, 但当 Na_3PO_4 浓度高于 $0.2\ \text{mol/kg}$ 后, 浸出曲线基本重合, 浸出率保持不变, 可认为在超声波场的作用下, 超声波的湍动和微扰效应使 Na_3PO_4 的传质得到加强, 因此, Na_3PO_4 浓度对白钨矿的浸出速率影响不大, 其反应级数为 0 。

在无超声波作用下, 随着 Na_3PO_4 浓度的升高, 白钨矿浸出率也随之增大。采用式(3)进行数据处理, 绘制无超声波作用下综合速率常数与其对应的 Na_3PO_4 浓度的对数图, 结果如图8所示, 可得出其反应级数为 0.39 。

2.3 NaOH 浓度对浸出效果的影响

实验中所用矿物粒度为 $38\sim 45\ \mu\text{m}$, 在反应温度为 $80\ ^\circ\text{C}$ 、 Na_3PO_4 浓度为 $0.4\ \text{mol/kg}$ 、固液比为 $1:100$ 、

搅拌速度为 600 r/min 的条件下,分别考察有无超声波作用下 NaOH 浓度对白钨矿浸出效果的影响,实验结果如图 9 所示。

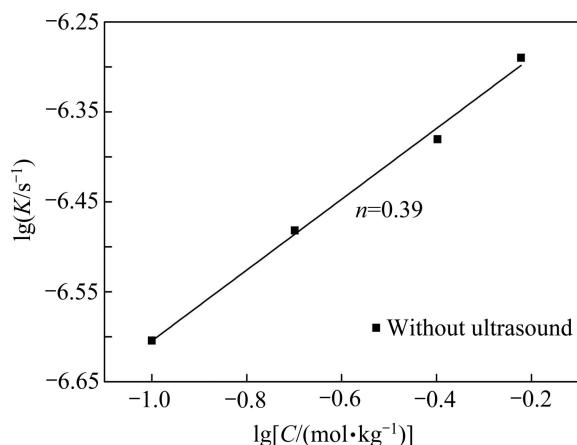


图 8 无超声波作用下 Na_3PO_4 浓度反应级数的确定

Fig. 8 Determination of reaction order with respect to Na_3PO_4 concentration in absence of ultrasound

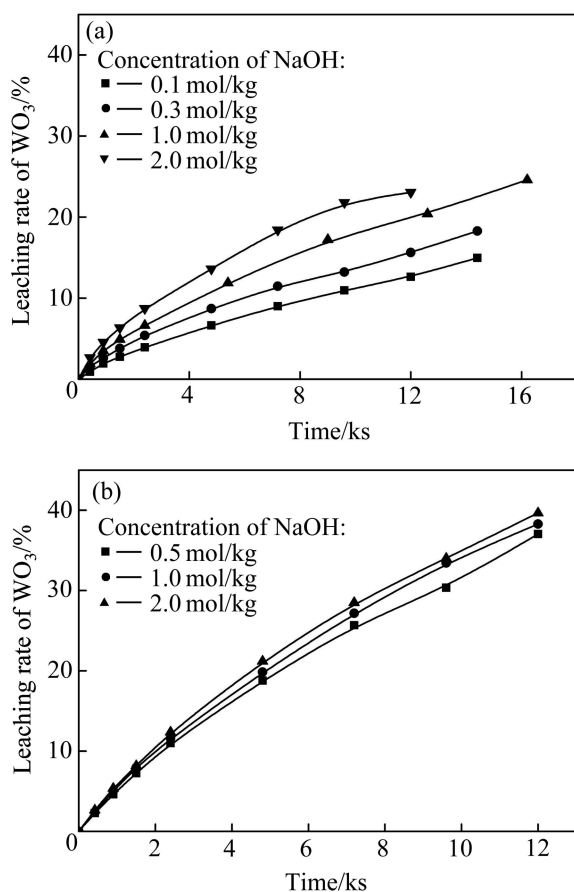


图 9 NaOH 浓度对白钨矿浸出率的影响

Fig. 9 Effect of NaOH concentration on leaching rate of scheelite concentrate: (a) Without ultrasound; (b) With ultrasound

由图 9 可以看出,在有无超声波的情况下,随着 NaOH 浓度的升高,白钨矿的浸出率都随之增大,且超声波场作用下浸出速率明显加快,但 NaOH 浓度变化对浸出率的影响减弱。根据式(1)和(3),分别绘制综合速率常数与其对应的 NaOH 浓度的对数图,结果如图 10 所示。由图 10 可见,无超声波作用下 NaOH 浓度的反应级数为 0.34;而有超声波作用时,NaOH 浓度的反应级数为 0.07。由此可见,超声波的引入减小了反应过程对 NaOH 浓度的依赖,降低了反应级数。

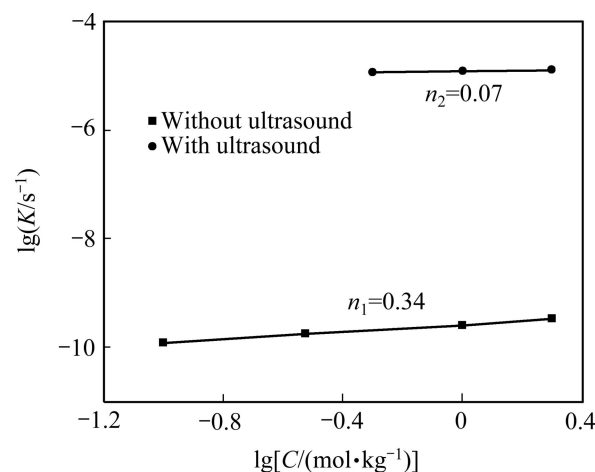


图 10 不同条件下 NaOH 浓度反应级数的比较

Fig. 10 Comparison of reaction order with respect to NaOH concentration

2.4 矿物粒度对浸出效果的影响

在 Na_3PO_4 浓度为 0.4 mol/kg、NaOH 浓度为 1 mol/kg、反应温度为 80 °C、固液比为 1:100、搅拌速度为 600 r/min 的条件下,分别考察矿物粒径对白钨矿浸出效果的影响,实验结果如图 11 所示。

图 11 表明,随着矿物颗粒粒度的减小,白钨矿浸出率逐渐升高,同时,超声波对浸出效果的影响明显,且使得粒径对浸出反应的影响变大。这是因为无超声波作用下,在颗粒表面产生的固体膜阻碍反应的进行;而超声波的界面效应能够破坏固体膜,使得反应正常进行,所以,粒径的改变使得浸出率的变化趋势增大。矿物粒径大小对白钨精矿品位的影响不大,采用式(1)和(3)分别对无有超声波作用下的浸出数据进行处理,结果见图 12。由图 12 可知,在无超声波作用下综合速率常数 K 与 $1/r_0^2$ 和有超声波作用下综合速率常数 K 与 $1/r_0$ 都在过零截距的直线附近,进一步验证了无超声波作用下过程为扩散控制,有超声波作用下过程为化学反应控制。

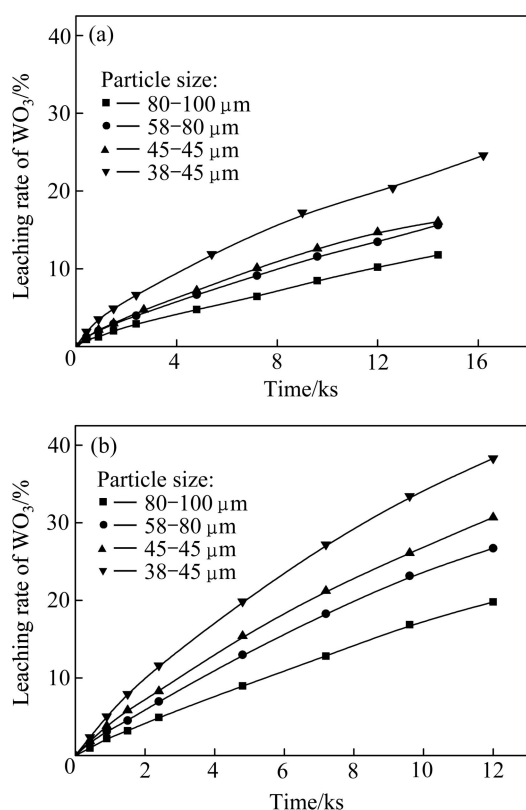


图11 矿物粒度对白钨矿浸出率的影响

Fig. 11 Effect of concentrate particle size on leaching rate of scheelite concentrate: (a) Without ultrasound; (b) With ultrasound

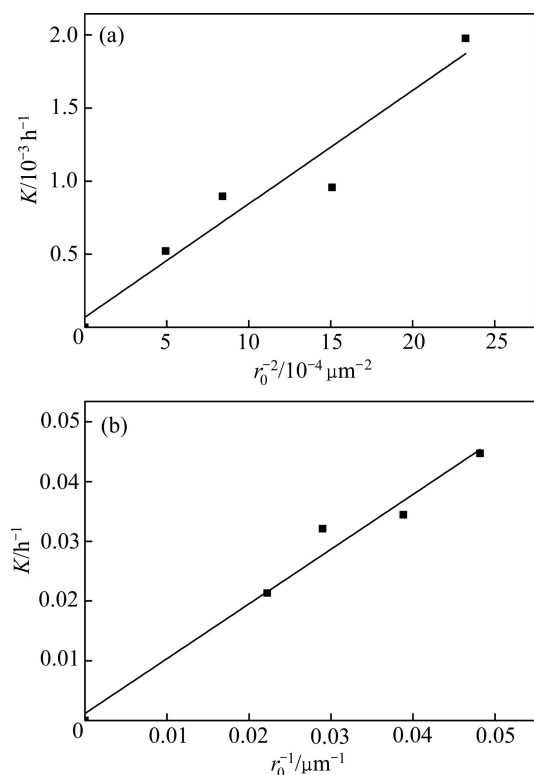
图12 综合反应速率常数 K 与平均粒径 r_0 的关系

Fig. 12 Relationship between K and r_0 : (a) Without ultrasound; (b) With ultrasound

2.5 动力学总方程式的建立

根据式(1)和(5),无超声波条件下的动力学方程式可以表示为

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = K_d t = \frac{2DC^n t}{\rho r_0^2} = \frac{B}{\rho} C^n r_0^{-2} \exp[-E/(RT)]t \quad (6)$$

式中: B 为扩散过程中的指前因子。

根据式(3)和(5),有超声波条件下白钨矿分解的动力学方程式可以表示为

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = Kt = \frac{kC^n t}{r_0 \rho} = \frac{A_0}{\rho} C^n r_0^{-1} \exp[-E/(RT)]t \quad (7)$$

将不同条件下无超声波和有超声波作用下得到的实验数据分别代入式(6)和(7),分别得到图13和14。从图13和14可以看出,实验数据点基本分布在一条线性相关系数 $R^2 > 0.98$ 的直线周围。根据线性关系得到在无超声波作用下式(6)中 B/ρ 为 $92.19 \text{ mol}^{-0.73} \cdot \text{kg}^{0.73} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;而在有超声波作用下,当 Na_3PO_4 浓度超过 0.2 mol/kg 时,白钨矿浸出率基本上没有变化,可认为其反应级数为0,所以式(7)中 A_0/ρ 为 $6.20 \text{ mol}^{-0.07} \cdot \text{kg}^{0.07} \cdot \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

根据求得反应级数、活化能及 A_0/ρ 和 B/ρ 值,在有超声波的作用下, Na_3PO_4 和 NaOH 共同分解白钨矿的动力学方程可分别表示为

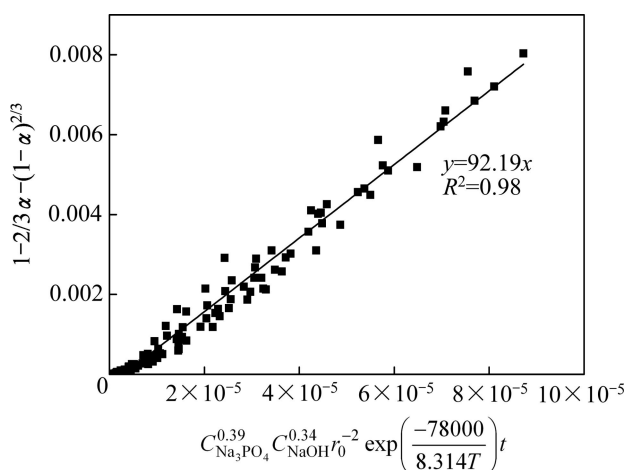


图13 无超声波作用下 Na_3PO_4 分解白钨矿体系中 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ 与 $C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^{0.39} C_{\text{NaOH}}^{0.34} r_0^{-2} \exp\left(\frac{-78000}{8.314T}\right)t$ 的关系

Fig. 13 Relationship between $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ and $C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^{0.39} C_{\text{NaOH}}^{0.34} r_0^{-2} \exp\left(\frac{-78000}{8.314T}\right)t$ in absence of ultrasound in decomposition process of scheelite concentrate by Na_3PO_4

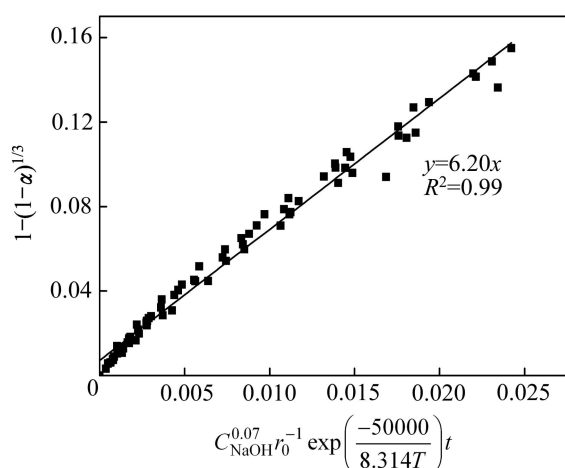


图 14 有超声波作用下 Na_3PO_4 分解白钨矿体系中 $1-(1-\alpha)^{1/3}$ 与 $C_{\text{NaOH}}^{0.07} r_0^{-1} \exp\left(\frac{-50000}{8.314T}\right)t$ 的关系

Fig. 14 Relationship between $1-(1-\alpha)^{1/3}$ and $C_{\text{NaOH}}^{0.07} r_0^{-1} \exp\left(\frac{-50000}{8.314T}\right)t$ in presence of ultrasound in decomposition process of scheelite concentrate by Na_3PO_4

无超声波作用下,

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = 92.19 C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^{0.39} C_{\text{NaOH}}^{0.34} r_0^{-2} \exp\left(\frac{-78000}{8.314T}\right)t \quad (8)$$

有超声波作用下,

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = 6.20 C_{\text{NaOH}}^{0.07} r_0^{-1} \exp\left(\frac{-50000}{8.314T}\right)t \quad (9)$$

3 结论

1) 超声波的作用使白钨矿分解过程由扩散控制转变为化学反应控制, 浸出反应的表现活化能也从 78 kJ/mol 降低至 50 kJ/mol。

2) 超声波的引入降低了反应过程对 Na_3PO_4 和 NaOH 浓度的依赖性, 当 Na_3PO_4 浓度高于 0.2 mol/kg 后, 其反应级数从 0.39 降低至 0, NaOH 浓度影响的反应级数由 0.34 降低至 0.07。

REFERENCES

[1] 中国钨业协会. 中国钨工业“十二五”发展规划[J]. 中国钨业, 2011, 26(3): 3-4.

China Tungsten Industry Association. “12th Five-year” development program of China tungsten industry[J]. China Tungsten Industry, 2011, 26(3): 3-4.

[2] MARTIN J P. Kinetics of soda ash leaching of low-grade scheelite concentrates[J]. Hydrometallurgy, 1996, 42: 221-236.

[3] RAJ P S. Modern hydrometallurgical production methods for tungsten[J]. JOM, 2006, 58: 45-49.

[4] 赵中伟, 曹才放, 李洪桂. 碳酸钠分解白钨矿的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 356-360.

ZHAO Zhong-wei, CAO Cai-fang, LI Hong-gui. Thermodynamics on soda decomposition of scheelite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(2): 356-360.

[5] 李洪桂, 羊建高, 李 昆. 钨冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010: 98-100.

LI Hong-gui, YANG Jian-gao, LI Kun. Tungsten metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2010: 98-100.

[6] ZHAO Zhong-wei, LI Jiang-tao, WANG Shi-bo, LI Hong-gui, LIU Mao-sheng, SUN Pei-mei, LI Yun-jiao. Extracting tungsten from scheelite concentrate with caustic soda by autoclaving process[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108: 152-156.

[7] LI Hong-gui. Production of high purity APT from scheelite and complex tungsten raw material with high Mo content[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(2): 367-369.

[8] ZHAO Zhong-wei, LIANG Yong, LIU Xu-heng, CHEN Ai-liang, LI Hong-gui. Sodium hydroxide digestion of scheelite by reactive extrusion[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(6): 739-742.

[9] SINGH G R. Effect of normality, temperature and time on the tungsten losses in the residue separated from diluted scheelite-slurry-in-NaOH after digestion[C]// Proceedings of the 2006 TMS Annual Meeting. San Antonio: The Minerals, Metals and Materials Society, 2006: 1094-1105.

[10] ZHAO Zhong-wei, LI Hong-gui. Thermodynamics for leaching of scheelite-pseudo-ternary system phase diagram and its application[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2008, 39: 519-523.

[11] LI Hong-gui, LIU Mao-sheng, SUN Pei-mei, LI Yun-jiao. Caustic decomposition of scheelite and scheelite-wolframite concentrates through mechanical activation[J]. Journal of Central South University of Technology, 1995, 2(2): 16-20.

[12] 王识博, 赵中伟, 李洪桂. 磷酸盐浸出白钨矿的热力学分析[J]. 稀有金属与硬质合金, 2005, 33(1): 1-4.

WANG Shi-bo, ZHAO Zhong-wei, LI Hong-gui. Thermodynamic analysis on phosphate decomposition of scheelite[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2005, 33(1): 1-4.

[13] 陈家镛, 杨守志, 柯家骏, 毛铭华. 湿法冶金的研究与发展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 195-200.

- CHEN Jia-yong, YANG Shou-zhi, KE Jia-jun, MAO Ming-hua. The development of hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 195–200.
- [14] 李 军, 丁 伟, 郭荣金, 刘恒嵩. 磷酸分解高钙钨矿试验研究[C]// 中国有色金属学会第八届学术年会论文集. 北京: 中国有色金属学会, 2010: 265–268.
- LI Jun, DING Wei, GUO Rong-jin, LIU Heng-song. Research on the decomposition process of tungsten ore-containing high calcium by H_3PO_4 [C]// Proceedings of the 8th Annual Conference of Chinese Nonferrous Metals Society. Beijing: The Nonferrous Metals Society of China, 2010: 265–268.
- [15] 莫鼎成. 冶金动力学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987: 293–295.
- MO Ding-cheng. Metallurgical kinetic theory[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1987: 293–295.
- [16] EUNG H C. Kinetics of sodium carbonate leaching of scheelite[J]. Journal of Metals, 1988, 40(7): 32–34.
- [17] ZHAO Zhong-wei, DING Wen-tao, LIU Xu-heng, LIANG Yong. Effect of ultrasound on kinetics of scheelite leaching in sodium hydroxide[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2013, 52(2): 138–145.
- [18] MARTINS J P. Kinetics of soda ash leaching of low-grade scheelite concentrates[J]. Hydrometallurgy, 1996, 42: 221–236.
- [19] ZHAO Zhong-wei, LIANG Yong, LI Hong-gui. Kinetics of sodium hydroxide leaching of scheelite[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29: 289–292.
- [20] GAO Hao-qi, SU Yuan-fu. Kinetics of the decomposition of scheelite concentrate by leachex process[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 1991, 6(1): 70–79.
- [21] MARTINS J P, MOREIRA A, COSTA S C. Leaching of synthetic scheelite by hydrochloric acid without the formation of tungstic acid[J]. Hydrometallurgy, 2003, 70: 131–141.
- [22] 彭少芳, 向 兰, 张 昭. 超声振动下盐酸浸出白钨矿的研究[J]. 中国钨业, 1989(2): 7–13.
- PENG Shao-fang, XIANG Lan, ZHANG Zhao. Research on HCl digesting scheelite concentrates process by ultrasonic[J]. China Tungsten Industry, 1989(2): 7–13.

(编辑 陈卫萍)