文章编号: 1004-0609(2014)07-1888-07

煤粉炉高铝粉煤灰碱溶脱硅反应动力学

贺实月^{1,2},李会泉²,李少鹏²,李勇辉²,解 强¹

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083;

2. 中国科学院 过程工程研究所 绿色过程与工程重点实验室 湿法冶金清洁技术国家工程实验室, 北京 100190)

摘 要: 以內蒙古中西部地区某电厂煤粉炉高铝粉煤灰为对象,研究 NaOH 溶液脱除粉煤灰非晶态 SiO₂ 过程中 搅拌速度、反应温度、NaOH 溶液初始浓度对粉煤灰非晶态 SiO₂ 浸出率的影响,通过实验数据与液固多相反应缩 芯模型拟合的方法确定动力学规律及动力学方程。结果表明: SiO₂ 的浸出过程分为 2 个阶段,反应前期为表面反 应控制,表观活化能为 80.15 kJ/mol;反应后期为固膜扩散控制,表观活化能为 29.93 kJ/mol。结合动力学实验结 果及扫描电镜(SEM)、能谱(EDS)分析可知,随着反应的进行,固相产物逐渐附着于粉煤灰表面形成固膜导致控制 步骤转变。

关键词:高铝粉煤灰;脱硅;浸出;动力学;缩芯模型
 中图分类号:X758
 文献标志码:A

Kinetics of desilication process of fly ash with high aluminum from pulverized coal fired boiler in alkali solution

HE Shi-yue^{1, 2}, LI Hui-quan², LI Shao-peng², LI Yong-hui², XIE Qiang¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering,

China University of Mining and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology,

Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Using high-aluminum fly ash from pulverized coal fired boiler in midwest of Inner Mongolia as an object, the effects of stirring speed, reaction temperature and initial NaOH concentration on the leaching rate of SiO_2 in the desilication of fly ash in NaOH solution were studied. The kinetic rules and kinetic equations were confirmed by the experimental data fitting with shrinking core model of liquid-solid multiphase reaction. The results show that there are two stages in the leaching process. Earlier stage is limited by the surface reaction, and the apparent activation energy is 80.15 kJ/mol. Later stage is proven that the internal diffusion on the solid product layer is the rate-controlling step in the leaching process, and the apparent activation energy is 29.93 kJ/mol. The results of the kinetic experiment and SEM, EDS analysis show that solid product attached to the surface of fly ash leads to the rate-controlling step changes with the reaction progress.

Key words: high-aluminum fly ash; desilication; leaching; kinetics; shrinking core model

高铝粉煤灰是近年来出现在我国山西北部及内蒙 古中西部地区的一种新型粉煤灰类型,氧化铝含量可

达 40%~50%, 相当于我国中低品位铝土矿中氧化铝的 含量, 是一种宝贵的含铝二次资源^[1-2]。有效利用高铝

收稿日期: 2013-09-09; 修订日期: 2014-01-14

基金项目:国家"十二五"科技支撑计划项目(2012BAF03B01);国家自然科学基金资助项目(51304184)

通信作者: 李会泉, 研究员, 博士; 电话: 010-82544830; E-mail: hqli@home.ipe.ac.cn

粉煤灰将会缓解我国铝土矿资源的紧张现状^[3]。近年 来,从粉煤灰中提取氧化铝已经成为非铝土矿含铝资 源生产氧化铝的重要途径^[3-4]。

目前,高铝粉煤灰提取氧化铝主要采用烧结法工 艺,高铝粉煤灰铝硅比较低(A/S<1.5)且部分铝硅成键 以莫来石形式存在,导致该工艺能耗高、产渣量巨 大^[5]。研究表明^[6-7],粉煤灰中 SiO₂的含量约为 40%, 其存在开式主要有两种:一部分与氧化铝结合形成莫 来石,另一部分以非晶态 SiO2 形式包裹于莫来石表 面。针对高铝粉煤灰中非晶态 SiO2 反应活性较高的特 点,研究者通常采用低碱脱硅的方式脱除非晶态 SiO2 以降低提铝过程产生的硅酸钙废渣^[8]。BAI等^[9]、苏双 青等[10]和杜淄川等[11]从工艺优化角度对高铝粉煤灰 脱硅工艺进行研究。薄春丽等[12]对中煤集团循环流化 床粉煤灰进行了动力学研究,证明脱硅过程受固膜扩 散控制。内蒙古中西部地区的火力电厂以煤粉炉为主, 相比于循环流化床锅炉,由于原料粒径、燃烧温度、 脱硫方式等不同,因此,产生的粉煤灰在化学活性、 晶相结构、微观形貌等方面差别显著^[13]。循环流化床 粉煤灰形成温度低(850~900℃),主要为少量的晶相石 英及非晶相玻璃体,大多为非晶质不定型物质,而煤 粉炉粉煤灰形成温度较高(1250~1450℃),含有大量晶 相莫来石及非晶相玻璃体,多为球形^[14-15]。循环流化 床粉煤灰与煤粉炉粉煤灰的差异会影响粉煤灰碱溶脱 硅反应动力学规律。目前,对煤粉炉粉煤灰脱硅反应 动力学等基础性研究较少。

本文作者以内蒙古中西部地区煤粉炉高铝粉煤灰 为研究对象,研究 NaOH 溶液脱除粉煤灰非晶态 SiO₂ 过程中搅拌速度、反应温度、NaOH 溶液初始浓度影 响粉煤灰中 SiO₂浸出率的规律,通过实验数据与液固 多相反应缩芯模型拟合的方法确定动力学规律及动力 学方程,并进一步采用扫描电镜、能谱等分析手段验 证所得结论。通过浸出动力学研究,为工程设计与放 大提供基础数据^[16]。

1 实验

1.1 试样及药剂

实验所用高铝粉煤灰来自内蒙古某电厂,其主要 化学组成列于表 1,X 射线衍射(XRD)谱见图 1。由图 1 可知,高铝粉煤灰主要物相为莫来石、刚玉、无定 形 SiO₂ 及少量石英。

实验采用分析纯 NaOH, 购自西陇化工股份有限

表1 高铝粉煤灰的化学组成

Table 1Composition of high-aluminum fly ash (massfraction, %)

Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K_2O	MgO	Na ₂ O
44.74	45.21	2.23	1.35	0.73	1.05	0.47	0.52



图 1 高铝粉煤灰的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of high-aluminum fly ash sample

公司, 纯度≥96%。

1.2 实验方法

将盛有定量 NaOH 溶液的三口圆底烧瓶置于恒温 油浴中,打开搅拌及冷凝回流装置。待溶液升至设定 温度后,按一定的液固比(NaOH 溶液体积与粉煤灰的 质量比,mL/g)加入粉煤灰,定时取样,经过滤、洗涤、 烘干后,分别表征液相和固相样品。通过测定液相中 硅元素浓度,计算 SiO₂浸出率(*X_B*):

$$X_{\rm B} = \frac{15c_{\rm B}V_{\rm B}}{7w_{\rm B}m} \times 100\%$$
(1)

式中: $c_{\rm B}$ 为固液分离后液相中硅元素浓度, g/L; V_{B} 为固液分离后液相体积, L; w_{B} 为原始粉煤灰中 SiO₂ 的质量分数, %; m 为加入粉煤灰的总质量, g。

1.3 分析表征

采用美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Optimal 5300DV 型电感耦合等离子体-原子发射光谱仪 (ICP-OES)测定液相元素浓度;采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PROMPD 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu K_a辐射,40 kV,40 mA)分析固相样品物相组成; 采用荷兰 PANalytical 公司 AXIOS 型 X 射线荧光光谱 仪(XRF)测定固体样品元素组成;采用 FEI 电子光学 公司生产的 FEIMLA250 型矿物解离分析仪(MLA)所 带 Quanta 250 环境扫描电镜分析固体形貌。

1890

(3)

2 表观动力学模型选择

液-固非均相催化反应最常见的反应模型为收缩 未反应芯模型^[16-19],简称为"缩芯模型"。缩芯模型又 分为粒径不变缩芯模型和颗粒缩小缩芯模型。粒径不 变缩芯模型的特点是有固相产物层生成,反应过程中 颗粒粒径不变,在碱性浸出反应中该类模型较为常 见^[20],且固相原料多为球形颗粒^[21],如图2所示,有 固态产物层的浸出反应由以下步骤组成:

1) 液相中的浸出剂 A 通过矿粒(半径为 r₀)外面的 液膜扩散到颗粒外表面,即反应物外扩散过程,浓度 由 c_A减小到 c_{AS};

2) 浸出剂由矿粒外面通过固相产物层或惰性残 留层扩散到收缩未反应芯(半径为 r)的界面,即反应物 内扩散过程,浓度由 c_{AS} 减小到 c_{AC};

3) 浸出剂与矿粒在半径为r的界面上进行反应, 即表面化学反应控制过程;

4) 生成的可溶性反应产物通过固相产物层或惰性残留层扩散到颗粒外表面,及产物内扩散过程,浓度由 c_{EC}减小到 c_{FS};

5) 可溶性反应产物由颗粒外表面通过液膜扩散 到液相主体,即产物外扩散过程,浓度由 *c*_{FS} 减小到 *c*_F。

反应动力学方程通常由浸出过程速率控制步骤确 定。因此,当单位时间内浸出矿物的量取决于浸出剂 通过液膜层的扩散速度,速率方程可表示为

 $kt = X_B$

(2)

当浸出过程中固态产物层对浸出剂的扩散阻力远 大于外扩散,同时化学反应速度很快,即反应受固膜 扩散控制,此时速率方程可表示为



图 2 有固态产物层的缩芯反应模型示意图

Fig. 2 Schematic diagram of shrinking-core model with solid product layer

$$kt = 1 - 2/3X_B - (1 - X_B)^{2/3}$$

当浸出过程中浸出剂通过液膜扩散层及固膜的扩 散阻力很小,以致反应受化学反应控制时,速率方程 可表示为

 $kt = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \tag{4}$

式中: k 是速率常数; t 为反应时间。

为研究煤粉炉高铝粉煤灰碱溶脱硅反应动力学, 本文作者从以上3种模型着手进行数据拟合,最终确 定动力学方程。动力学方程表示反应温度和反应物系 中各组分的浓度与反应速率之间的定量关系,反应温 度和反应物浓度是影响动力学方程的重要参数。另外, 通过搅拌速度的研究可确定外扩散的影响。因此,选 择搅拌速度、反应温度和 NaOH 溶液初始浓度 3 个因 素来研究煤粉炉高铝粉煤灰碱溶脱硅反应动力学。

3 结果与讨论

3.1 搅拌速度的影响

搅拌速度对 SiO₂浸出率的影响较大时,表明反应 受液膜扩散控制。因此,在反应温度为 95℃、液固比 为 3:1、NaOH 溶液浓度为 20%条件下,考察搅拌速度 对 SiO₂浸出率的影响,其结果如图 3 所示。由图 3 可 以看出,不同搅拌速度对 SiO₂浸出率影响不大,这说 明液膜扩散不是浸出反应的控制步骤。为了减小外扩 散影响,本研究选择在搅拌速度为 350 r/min 条件下 进行。

3.2 反应温度的影响

在液固比为 3:1, NaOH 溶液浓度为 20%, 搅拌速



图 3 不同搅拌速度时 SiO₂浸出率与浸出时间的关系

Fig. 3 Relationship between leaching rate of SiO_2 and leaching time at different stirring speeds

度为 350 r/min 条件下,考察反应温度对 SiO₂浸出率的影响,结果如图 4 所示。反应温度对 SiO₂浸出率的影响显著,SiO₂浸出率随着温度升高及反应时间延长 而升高。在不同反应温度下,反应前期缩芯模型 1-(1-*X_B*)^{1/3} 与浸出时间同样呈良好的线性关系,表明 前期反应受表面反应控制,结果如图 5 所示。反应后 期缩芯模型 1-2/3*X_B*-(1-*X_B*)^{2/3} 与浸出时间呈良好的线 性关系,表明后期反应受固膜扩散控制,其结果如图 6 所示。将前期及后期缩芯模型分别与浸出时间之间 的关系进行线性回归,所得直线斜率即为不同温度下的 *k* 值。根据 Arrhenius 方程 ln*k*=ln*A*-*E*/(*RT*),将 ln*k* 对 1/*T* 作图,结果如图 7 所示,前期及后期均呈现良 好的线性关系。由直线斜率可求得在实验条件下,浸 出反应前期表观活化能 *E*=80.15 kJ/mol,后期表观



图 4 不同反应温度时 SiO2 浸出率与浸出时间的关系

Fig. 4 Relationship between leaching rate of SiO_2 and leaching time at different reaction temperatures



图 5 不同反应温度时反应前期动力学方程式与浸出时间的关系





图 6 不同反应温度时反应后期动力学方程式与浸出时间的关系

Fig. 6 Relationship between kinetic equation at later stage and leaching time at different reaction temperatures



图7 lnk 与 T¹的关系

Fig. 7 Relationship between $\ln k$ and T^{-1}

活化能 *E*=29.93 kJ/mol。

3.3 NaOH 溶液初始浓度的影响

在液固比 3:1,反应温度 95 ℃、搅拌速度 350 r/min 条件下,考察 NaOH 溶液初始浓度(c)对 SiO₂浸出率的 影响,结果如图 8 所示。SiO₂浸出率随 NaOH 溶液浓 度升高及反应时间延长而提高,随着 NaOH 溶液浓度 的增大,其对 SiO₂浸出率的影响差距逐渐减小。在不 同 NaOH 溶液浓度下,反应前期缩芯模型 1-(1-*X_B*)^{1/3} 与浸出时间同样呈良好的线性关系,表明前期反应受 表面反应控制,结果如图 9 所示。反应后期缩芯模型 1-2/3*X_B*-(1-*X_B*)^{2/3} 与浸出时间呈良好的线性关系,表 明后期反应受固膜扩散控制,其结果如图 10 所示。将 前期及后期缩芯模型分别与浸出时间之间的关系进行 (6)

-15%

-10%

-5%

100

120

线性回归,所得直线斜率即为不同初始 NaOH 溶液浓度下的 k 值。将 ln k 对 ln c 作图,其结果如图 11 所示,前期及后期均呈现良好的线性关系。由直线斜率可求得反应前期表观反应级数为 1.28,反应后期表观反应级数为 0,此时 NaOH 溶液浓度不是影响反应速率的主要因素。

从以上分析可以看出,不同实验影响因素下所得 实验数据反应前期均符合表面反应控制,后期均符合 固膜扩散控制。因此,所用粉煤灰碱溶脱硅反应前期 动力学方程为

 $1-(1-X_B)^{1/3}=9.967 \times 10^5 \exp[-80150/(RT)]$ ·t (5) 反应后期动力学方程为

 $1-2/3X_{B}-(1-X_{B})^{2/3}=3.46\exp[-29930/(RT)]$ ·t

10

20

40



图 8 不同 NaOH 溶液浓度时 SiO₂浸出率与浸出时间的关系

60

t/min

80

Fig. 8 Relationship between leaching rate of SiO₂ and leaching time under various NaOH concentrations



图9 不同 NaOH 溶液浓度时反应前期动力学方程式与浸出时间的关系

Fig. 9 Relationship between kinetic equation at earlier stage and leaching time at different NaOH concentrations



图 10 不同 NaOH 溶液浓度时反应后期动力学方程式与浸 出时间的关系

Fig. 10 Relationship between kinetic equation and leaching time under different NaOH concentrations at later stage



图 11 ln k 与 ln c 的关系

Fig. 11 Relationship between $\ln k$ and $\ln c$

4 浸出机理分析

高铝粉煤灰碱溶脱硅过程可能发生的反应包括

 $Al_2O_3(s)+2NaOH(aq)=2NaAlO_2(aq)+H_2O(l)$ (7)

 $Al_6Si_2O_{13}(s)+10NaOH(aq)=6NaAlO_2(aq)+$

$$2Na_2SiO_3(aq)+5H_2O(l)$$
 (8)

2NaAlO₂(aq)+2Na₂SiO₃(aq)+4H₂O(aq)=

$$NaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O(s) + 4NaOH(aq)$$
(10)

根据反应动力学分析结果,高铝粉煤灰与 NaOH 溶液的反应前期符合表面反应控制,后期符合固膜扩

1893

散控制。为进一步证明上述结论,在反应温度 95 ℃、 NaOH 溶液浓度 20%的条件下,将反应不同时间后的 渣相进行 XRD 及 SEM 和 EDS 分析,其结果分别如 图 12 和 13 所示。

由图 12 可以看出, 25 min 时, XRD 谱与原料粉



图 12 不同反应时间所得渣相的 XRD 谱





图 13 粉煤灰、25 min 碱溶渣、2h 碱溶渣的 SEM 像和 EDS 分析结果

Fig. 13 SEM images and EDS analysis results of fly ash (a), fly ash treated by alkali solution for 25 min (b) and 2 h (c)

煤灰 XRD 谱(图 1)相比,并无其他特征峰出现,表明 没有新相生成或生成量很小,不足以改变反应的控制 步骤。2h时,在20为12.45°、21.52°和28.14°处出现 沸石特征衍射峰,表明此时已生成沸石相。

图 13 所示为粉煤灰、25 min 碱溶渣、2 h 碱溶渣 的 SEM 像和 EDS 分析结果。由图 13(a)可知,粉煤灰 原料为表面光滑的球形。25 min 时,部分非晶态 SiO₂ 反应进入液相导致表面非晶态 SiO₂ 减少,此时球形表 面呈现网状结构。由能谱分析结果可以看出,颗粒表 面无 Na 元素,表明表面没有生成沸石或生成量很少, 即没有形成固膜。2 h 时,球形表面被较多颗粒所附着, 同时结合能谱分析表明,该颗粒为含钠相,结合 XRD 可知其为沸石,从而证明了固膜的存在。

由以上分析得出,反应前期粉煤灰主要进行脱硅 反应,没有产生固膜。随着反应的进行,不断生成新 相附着于粉煤灰表面形成固膜,从而使反应后期受固 膜扩散控制,这与动力学的研究结果相符。

5 结论

 1) 煤粉炉高铝粉煤灰碱溶脱硅反应过程中,搅拌 速度对 SiO₂浸出率的影响较小,反应温度、NaOH 溶 液浓度对 SiO₂浸出率的影响显著。

2) 煤粉炉高铝粉煤灰脱硅反应符合有固态产物 层的缩芯模型,反应分为两个阶段进行,前期反应符 合表面反应控制,表观活化能为 80.15 kJ/mol,后期反 应符合固膜扩散控制,表观活化能为 29.93 kJ/mol。

3)确定了煤粉炉高铝粉煤灰碱溶脱硅反应动力 学方程,反应前期动力学方程为

 $1-(1-X_B)^{1/3} = 9.967 \times 10^5 \exp[-80150/(RT)]$ ·t

反应后期动力学方程为

 $1-2/3X_B-(1-X_B)^{2/3}=3.46\exp[-29930/(RT)]\cdot t_{\odot}$

REFERENCES

 [1] 中国人民共和国国家发展与改革委员.关于进一步加强高铝 粉煤灰资源开发利用的指导意见[EB/OL]. [2011]. http://www. Nmgjxw.gov.cn/cms/tzgl/20110318/4308.html.

The national development and reform commission. Guidance of develop and use high aluminum fly ash[EB/OL]. [2011]. http://www.nmgjxw.gov.cn//cms/tzgl/20110318/4308.html.

[2] CAO Da-zuo, SELIC E, HERBELL J. Utilization of fly ash from coal-fired power plants in China[J]. Journal of Zhejiang University, Sciences, 2008, A9: 681–687.

- [3] WU Cheng-you, YU Hong-fa, ZHANG Hui-fang. Extraction of aluminum by pressure acid-leaching method from coal fly ash[J]. Transaction of Nonferrous Society of China, 2012, 22(9): 2282–2288.
- [4] 张晓云,张 毅,陈 刚,孙俊民,张占军.非铝土矿含铝资源生产氧化铝的方法[J]. 轻金属, 2012(11): 21-25.
 ZHANG Xiao-yun, ZHANG Yi, CHEN Gang, SUN Jun-min, ZHANG Zhan-jun. Alumina production methods from non-bauxite aluminium resources[J]. Light Metal, 2012(11): 21-25.
- [5] 邬国栋, 叶亚平, 钱维兰, 孙月华, 马凤云, 王雅男. 低温碱 溶粉煤灰中硅和铝的溶出规律研究[J]. 环境科学研究, 2006, 19(1): 53-56.

WU Guo-dong, YE Ya-ping, QIAN Wei-lan, SUN Yue-hua, MA Feng-yun, WANG Ya-nan. Research on the rules of leaching silicon and aluminum from fly ash in alkaline solution at low temperature[J]. Research of Environmental Sciences, 2006, 19(1): 53–56.

- [6] BROWN P, JONES T, BÉRUBÉ K. The internal microstructure and fibrous mineralogy of fly ash from coal-burning power stations[J]. Environmental Pollution, 2011, 159: 3324–3333.
- [7] 陈江峰, 邵龙义. 高铝粉煤灰特性及其在合成莫来石和堇青石中的应用[M]. 北京: 地质出版社, 2009: 21-66.
 CHEN Jiang-feng, SHAO Long-yi. Characterisation of high aluminum fly ash and utilization in synthetic mullite and cordierite[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2009: 21-66.
- [8] HERRY J, TOWLER M R, STANTON. Characterisation of the glass fraction of a selection of European coal fly ash[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79(5): 540–546.
- [9] BAI Guang-hui, TENG Wei, WANG Xiang-gang. ZHANG Hui, XU Peng. Processing and kinetics studies on the alumina enrichment of coal fly ash by fractionating silicon dioxide as nano particles[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91: 175–184.
- [10] 苏双青,马鸿文,邹 丹,李 歌. 高铝粉煤灰碱溶法制备氢 氧化铝的研究[J]. 岩石矿物学杂志,2011,20(6):981-986. SU Shuang-qing, MA Hong-wen, ZOU Dan, LI Ge. The preparation of aluminum hydroxide from high-alumina fly ash based on alkali dissolution method[J]. Acta Petrologica et Mineralogical, 2011, 20(6): 981-986.
- [11] 杜淄川,李会泉,包炜军,李少鹏,蔡卫权.高铝粉煤灰碱溶 脱硅过程反应机理[J].过程工程学报,2011,11(3):442-447.
 DU Zhi-chuan, LI Hui-quan, BAO Wei-jun, LI Shao-peng, CAI Wei-quan. Research on reaction mechanism of desilication process of high aluminum fly ash by alkali solution[J]. The

Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(3): 442-447.

- [12] 薄春丽,马淑花,郑诗礼,解华.高铝粉煤灰在碱介质中脱 硅反应动力学研究[J].中国稀土学报,2012,30(s):154-157.
 BO Chun-li, MA Shu-hua, ZHENG Shi-li, XIE Hua. Research on kinetics of desilication process of high aluminum fly ash in alkaline medium[J]. Journal of Chinese Society Rare Earths, 2012, 30(s): 154-157.
- [13] 李军旗,宫 敏,金会心,蒲 锐.不同燃烧方式粉煤灰性质研究[J].粉煤灰,2010(5):10-13.
 LI Jun-qi, GONG Min, JIN Hui-xin, PU Rui. Research on pulverized coal ash charater with different combustion way[J]. Coal Ash, 2010(5): 10-13.
- [14] 盛广宏. 循环流化床锅炉粉煤灰的特点及其在水泥工业中的应用[J]. 水泥工程, 2009(5): 79-81.
 SHENG Guang-hong. Character of the circulating fluidized bed boiler fly ash and the application in cement industry[J]. Cement Engineering, 2009(5): 79-81.
- [15] 邵靖邦, 邵绪新, 王祖讷, 李 浩. 沸腾炉粉煤灰的特性研究
 [J]. 中国环境科学, 1997, 17(5): 454-457.
 SHAO Jing-bang, SHAO Xu-xin, WANG Zu-ne, LI Hao. Charater of coal fly ash from fluidized bed furnace[J]. China Environmental Science, 1997, 17(5): 454-457.
- [16] 刘挥彬, 杜 浩, 刘 彪, 王少娜, 郑诗礼, 张 懿. KOH 亚 熔盐中钒渣的溶出行为[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1129-1139.
 LIU Hui-bin, DU Hao, LIU Biao, WANG Shao-na, ZHENG Shi-li, ZHANG Yi. Dissolution behavior of vanadium slag in KOH sub-molten salt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous
- [17] TKACOVO K, BALAZ P. Selective leaching of zinc from mechanically activated complex Cu-Pb-Zn concentrate[J]. Hydrometallurgy, 1993, 33(3): 291–300.

Metals, 2013, 23(4): 1129-1139.

- [18] EKINCI Z, COLAK S, CAKICI A. Technical note leaching kinetics of sphalerite with pyrite in chloride saturated water[J]. Minerals Engineering, 1998, 11(3): 279–283.
- [19] BREED A W, HANSFORD G S. Studies on the mechanism and kinetics of bioleaching[J]. Minerals Engineering, 1999, 12(4): 383–392.
- [20] 赵由才,张承龙,蒋家超.碱介质湿法冶金技术[M].北京: 冶金工业出版社,1999:14-16.
 ZHAO You-cai, ZHANG Cheng-long, JIANG Jia-chao.
 Hydrometallurgy technology in alkaline medium[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 14-16.
- [21] SCHILM J, HERRMANN M, MICHAEL G. Kinetic study of the corrosion of silicon nitride material in acid[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(4): 577–584.

(编辑 李艳红)