

采用 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐从模拟钨矿苏打高压浸出液中萃取钨

陈世梁, 张贵清, 肖连生, 关文娟

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 针对现行季铵盐碱性介质下萃取钨工艺存在的再生步骤需消耗氢氧化钠试剂, 并产生不能返回浸出的再生液, 从而导致系统中碱和水的平衡。针对此问题, 采用 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐为萃取剂, 取消萃取剂再生步骤, 对直接从模拟钨矿苏打高压浸出液中萃取钨进行研究。考察温度、相比、接触时间和 Na_2CO_3 浓度等因素对钨萃取性能的影响以及杂质在萃取过程中的行为, 测定有机相的饱和萃取容量并绘制萃取等温线, 并在此基础上进行模拟串级逆流萃取实验。结果表明: 采用 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐萃取剂能有效地从钨矿苏打浸出液中选择性萃取钨; 相对于采用 CO_3^{2-} 型季铵盐萃取剂, WO_3 的萃取率和 P、As 的去除率虽有所减小, 但能省去后续有机相再生步骤, 实现萃取工序碱和水的平衡; 模拟串级逆流萃取实验结果表明, 经 9 级逆流萃取, WO_3 的萃取率达 95.64%, P、As 的去除率达 90% 以上。

关键词: 季铵盐; 钨; 溶剂萃取

中图分类号: TF841.1

文献标志码: A

Extraction of tungsten from simulated autoclave-soda leaching liquor of tungsten ore with quaternary ammonium salt of bicarbonate and carbonate

CHEN Shi-liang, ZHANG Gui-qing, XIAO Lian-sheng, GUAN Wen-juan

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

Abstract: The present technology of extracting tungsten from alkaline solution using quaternary ammonium salt as extractant has problem of disequilibrium of alkali and water because the sodium hydroxide is consumed and regenerated liquid is produced in the regeneration procedure. Aiming at this problem, the direct extraction of tungsten from simulated autoclave-soda leaching liquor was researched in order to shorten the flowsheet and cancel the regeneration process by using mixed quaternary ammonium salt of bicarbonate and carbonate as extractant. The effect of various factors, such as temperature, phase ratio, contact time and Na_2CO_3 concentration in leaching solution on the extraction of tungsten and the behaviors of impurities in the extraction were investigated. The saturated loading capacity (for WO_3) of organic was measured and the extraction isotherm was plotted. On this basis, the simulated counter current extraction was carried out. The results show that the mixed quaternary ammonium salt of bicarbonate and carbonate can selectively extract tungsten effectively from the autoclave-soda leaching liquor of tungsten ore. The regeneration procedure can be cancelled in the new process although both the extraction rate of WO_3 and removing rates of P and As are a little lower than those in the process using quaternary ammonium salt of carbonate as extractant. For that, the balance of soda and water in the whole extraction process is realized. The extraction rate of WO_3 is 95.64% and the removing rates of P and As are higher than 90% in the 9-stage simulated countercurrent extraction.

Key words: quaternary ammonium; tungsten; solvent extraction

从钨矿碱浸出液中提取钨制取仲钨酸铵(APT)的主要生产工艺有离子交换^[1-2]和酸性萃取^[3-4]。现有钨湿法冶金行业普遍存在水耗高,排水量大及废水污染严重等问题^[5-7]。解决上述问题的一个重要方向是采用在碱性介质中直接萃取钨的新工艺。

20世纪60年代,DROBNICK等^[8]最先探索了季铵盐从含有 CO_3^{2-} 的 Na_2WO_4 溶液萃取钨的规律;随后,CARVALHO等^[9]研究表明,季铵盐萃取钨为阴离子交换过程;20世纪90年代,ZAITSEV等^[10]首先提出采用 CO_3^{2-} 型季铵盐为萃取剂在钨矿苏打高压浸出液中直接萃取钨。

20世纪90年代至今,我国学者张贵清等^[11-13]、关文娟等^[14-15]、柯兆华等^[16]相继采用 CO_3^{2-} 型季铵盐为萃取剂对该工艺进行了系统深入的研究,解决了原有萃取体系分相慢、反萃液浓度偏低等不足,为碱性萃取新工艺的工业化应用打下了坚实基础。碱性萃取得到的萃余液可直接返回或经石灰处理后返回钨矿浸出工艺^[17],从而实现碱和水的回用。

为进一步完善碱性萃取钨工艺并推动其在工业上的应用,我国学者近年来对该工艺中存在的实际问题展开了有针对性的研究。如针对碱性萃取工艺处理河南栾川低品位高钨白钨矿碱浸液含钼高的问题,张贵清等^[11-13]、GUAN等^[18-19]和欧惠^[20]提出了双氧水配合萃取分离钨钼新工艺,取得了很好的钨钼分离效果;针对国内市售N263为 Cl^- 型季铵盐,在碱性萃钨工艺中使用前需转型为 CO_3^{2-} 型的问题;张魁芳等^[21]对直接合成并转型为 CO_3^{2-} 型的季铵盐展开研究,得到的 CO_3^{2-} 型季铵盐用于从模拟钨矿苏打浸出液直接萃取钨获得了较好的效果。

上述研究均采用 CO_3^{2-} 型季铵盐为萃取剂。萃取工艺过程包括萃取、洗涤、反萃取和再生4个步骤,其中洗涤剂为纯水,反萃剂为碳酸氢铵或碳酸氢铵-碳酸铵混合溶液,再生剂为氢氧化钠溶液。再生的目的是将反萃后有机相中季铵的碳酸氢盐转化为季铵的碳酸盐,然后返回萃取使用。再生步骤需消耗氢氧化钠试剂,且会产生主要成分为碳酸钠的再生液。该再生液若返回浸出步骤将会导致系统中碱和水的平衡,因此必须另行回收处理。

针对此,张贵清等^[22]提出一种直接采用 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐为萃取剂,从而取消再生步骤的碱性萃取的新方法。该工艺在湖南省某钨冶炼企业进行了连续运转实验,证明该萃取体系循环使用效果稳定,性能优异。

本文作者采用 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐为萃取剂从模拟钨矿苏打高压浸出液中萃取钨。考察萃取过

程温度、相比、接触时间和 Na_2CO_3 浓度等因素的影响以及杂质在萃取过程中的行为。采用饱和浓度法绘制萃取等温线,并在此基础上采用分液漏斗进行模拟串级逆流萃取实验。

1 实验

1.1 主要试剂及与料液

采用三辛基甲基氯化铵(TOMAC)为萃取剂、仲辛醇为极性改善剂,磺化煤油为稀释剂,有机相的组成为50%(体积分数)TOMAC、30%(体积分数)仲辛醇和20%(体积分数)磺化煤油。其中,TOMAC为工业级产品,纯度为99%;仲辛醇为化学纯。为保证反萃液较高 WO_3 浓度且维持反萃过程水相有较高pH值而不产生仲钨酸铵结晶,经本课题组实验后确定该萃取体系反萃剂采用3 mol/L NH_4HCO_3 +1 mol/L NH_4OH 溶液,故萃取前将有机相用此反萃剂按相比(O/A)2:1处理20次,直至有机相中的 Cl^- 被 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 所取代,其中的季铵盐为 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐。将上述混合型季铵盐用2 mol/L NaOH溶液按相比(O/A)2:1处理,则有机相中的季铵盐转化为 CO_3^{2-} 型季铵盐。

料液用化学纯试剂模拟工业钨矿苏打高压浸出液配制而成,典型的配制料液成分如表1所列。

表1 料液的主要成分及含量

Table 1 Content of main components in feed solution

Main component	WO_3	Na_2CO_3	Mo	P	As
Content/(g·L ⁻¹)	105.4	101.12	0.667	0.0516	0.0566

1.2 操作方法和数据处理

萃取与反萃取实验在分液漏斗中于恒温水浴振荡器上进行,振荡频率为200 r/min;串级逆流萃取采用宝塔式启动。水相中 WO_3 浓度采用硫氰酸盐比色法测定;As用等离子发射光谱分析;P采用离子色谱法测定。有机相中各元素的浓度根据萃取前后水相的浓度和体积变化按差减法计算。

有机相中各元素质量浓度 $\rho_{0,x}$ (g/L)、萃取率 η_x (%)、杂质去除率 ξ_M (%)、分配比 D_x 、钨与各杂质的分离系数 $\beta_{\text{WO}_3/M}$ 等按下式计算:

$$\rho_{0,x} = \frac{\rho_{f,x}V_f - \rho_{a,x}V_a}{V_o} \quad (1)$$

$$\eta_x = \frac{\rho_{f,x}V_f - \rho_{a,x}V_a}{\rho_{f,x}V_f} \times 100\% \quad (2)$$

$$\xi_M = \frac{\rho_{a,M} V_a}{\rho_{f,M} V_f} \times 100\% \quad (3)$$

$$D_x = \frac{\rho_{o,x}}{\rho_{a,x}} \quad (4)$$

$$\beta_{\text{WO}_3/M} = \frac{D_{\text{WO}_3}}{D_M} \quad (5)$$

式中: V 表示体积, mL; 下标 x 代表 WO_3 、Mo、P 或 As; 下标 M 代表杂质 P 或 As; 下标 f 、 a 和 o 分别代表原料液、萃余液和负载有机相。

2 结果与讨论

2.1 混合 HCO_3^- - CO_3^{2-} 型季铵盐的萃钨性能

2.1.1 相比对混合型季铵盐萃钨性能的影响

考察不同相比条件下 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐的萃钨效果, 并与 CO_3^{2-} 型季铵盐的萃钨效果进行对比, 实验结果如图 1 所示。实验中料液 WO_3 浓度为 115 g/L, Na_2CO_3 浓度为 100 g/L, pH 值为 10.6, 萃取温度为 25 °C, 萃取时间为 5 min。

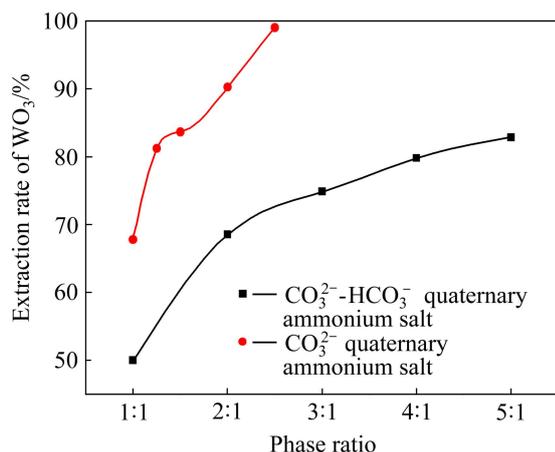


图 1 不同萃取条件下 WO_3 萃取率与相比 O/A 的关系

Fig. 1 Relationship between extraction rate of WO_3 and phase ratio (O/A) under different extraction conditions

由图 1 可看出, 无论是 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐还是 CO_3^{2-} 型季铵盐, WO_3 萃取率均随相比 O/A 的增大而增大。实验条件下, HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐具有较高的 WO_3 萃取率(50%~82.86%)。但相同条件下, HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐萃钨率明显低于 CO_3^{2-} 型季铵盐: 当 O/A=1:1 时, 前者 WO_3 萃取率为 50%, 后者为 67.8%; 当 O/A=2.5:1 时, CO_3^{2-} 型季铵盐的 WO_3 萃取率已经达到 99.04%; 而 O/A=5:1 时,

混合型季铵盐的 WO_3 萃取率仍只有 82.86%。其原因在于: CO_3^{2-} 、 WO_4^{2-} 和 HCO_3^- 与季铵盐的结合能力由强到弱的顺序为 HCO_3^- 、 WO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} [11]。混合型季铵盐主要是 HCO_3^- 型, CO_3^{2-} 型季铵盐含量较低, 故其萃钨能力明显弱于 CO_3^{2-} 型季铵盐的。由此可见, 当采用 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐为萃取剂时, 要实现高效率的 WO_3 萃取, 相对于采用 CO_3^{2-} 型季铵盐为萃取剂, 在串级萃取过程中需要适当增加萃取级数。

2.1.2 接触时间对混合型季铵盐萃钨性能的影响

考察接触时间对 WO_3 萃取率的影响, 实验结果如图 2 所示。料液中 WO_3 浓度为 105.4 g/L, Na_2CO_3 浓度为 101.12 g/L, pH 值为 10.6, 萃取温度为 25 °C, 萃取相比 O/A 为 1.5:1。

由图 2 可见, 该萃取反应速度非常快, 1 min 内即可达到平衡。这与 CO_3^{2-} 型季铵盐萃钨的反应类似。

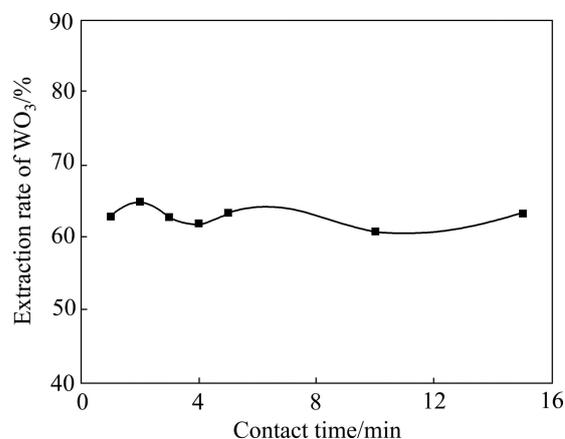


图 2 混合季铵盐为萃取剂时 WO_3 萃取率与接触时间的关系

Fig. 2 Relationship between extraction rate of WO_3 and contact time with mixed quaternary ammonium salt as extractant

2.1.3 反应温度对混合型季铵盐萃钨性能的影响

反应温度对钨萃取的影响如图 3 所示。料液 WO_3 浓度为 105.4 g/L, Na_2CO_3 浓度为 101.12 g/L, pH 值为 10.6, 萃取相比 O/A 为 1.5:1, 萃取时间为 5 min。

由图 3 可知, 在实验范围内, WO_3 萃取率随温度的升高而升高, 但幅度不大。上述规律与反应温度对 CO_3^{2-} 型季铵盐萃钨性能的影响规律相反, CO_3^{2-} 型季铵盐萃钨时 WO_3 萃取率随温度的升高而下降[21]。由此可见, CO_3^{2-} 型季铵盐的萃钨反应是放热反应, 但 HCO_3^- 型季铵盐的萃钨反应则是吸热反应。综合考虑 WO_3 萃取率、分相和有机相的挥发程度, 建议反应温度取 25~35 °C。

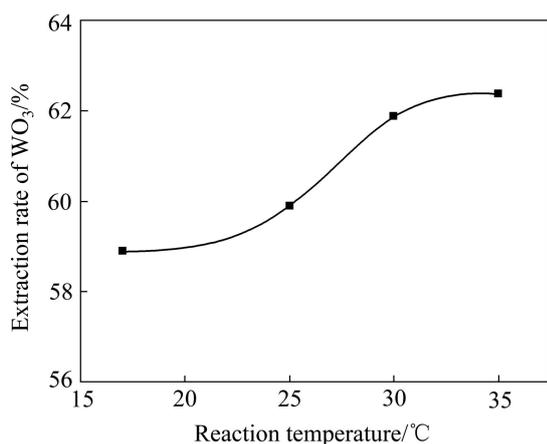


图3 混合季铵盐为萃取剂时 WO_3 萃取率与反应温度的关系

Fig. 3 Relationship between extraction rate of WO_3 and reaction temperature with mixed quaternary ammonium salt as extractant

2.1.4 Na_2CO_3 浓度对混合型季铵盐萃钨性能的影响

钨矿苏打高压浸出液中含有大量的 Na_2CO_3 ，考察 Na_2CO_3 浓度对 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐萃钨性能的影响。实验料液 WO_3 浓度为 103.4 g/L，萃取温度为 25 °C，萃取相比 O/A 为 1.5:1，萃取时间为 5 min。实验结果如图 4 所示。

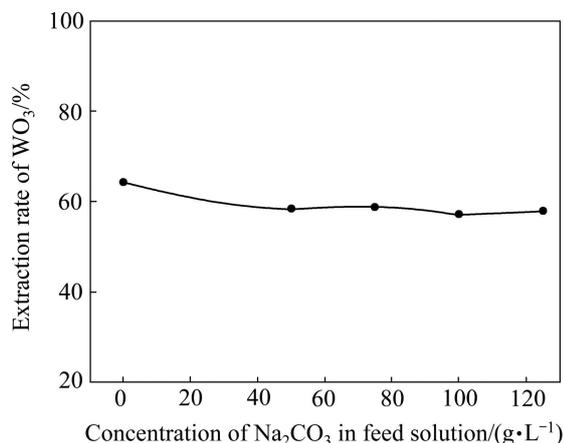


图4 料液中 Na_2CO_3 浓度对混合型季铵盐萃取性能的影响

Fig. 4 Influence of concentration of Na_2CO_3 in feed solution on extraction rate of WO_3 in extraction process using mixed quaternary ammonium salt as extractant

由图 4 可见， WO_3 萃取率随着料液 Na_2CO_3 浓度的升高有所下降，但下降幅度很小。当料液中 Na_2CO_3 浓度为 0 时， WO_3 萃取率为 64.26%；料液中加入 Na_2CO_3 后， WO_3 萃取率有小幅降低；而随着 Na_2CO_3

浓度从 40 g/L 升高至 120 g/L， WO_3 萃取率稳定在 57.2%~58.4% 之间。可见，料液中 Na_2CO_3 浓度对钨的萃取影响很小，这与 CO_3^{2-} 型季铵盐萃取钨规律类似^[9,10]。由此可知，该萃取体系可在很宽的料液 Na_2CO_3 浓度范围内实现钨的提取。

2.1.5 饱和萃取容量和萃取等温线

采用饱和法分别绘制萃取剂为 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐和 CO_3^{2-} 型季铵盐的萃取等温线，料液中 WO_3 浓度为 100.36 g/L， Na_2CO_3 浓度为 101.12 g/L，萃取温度为 25 °C，萃取相比 O/A 为 1:1，萃取时间为 5 min，其结果如图 5 所示。

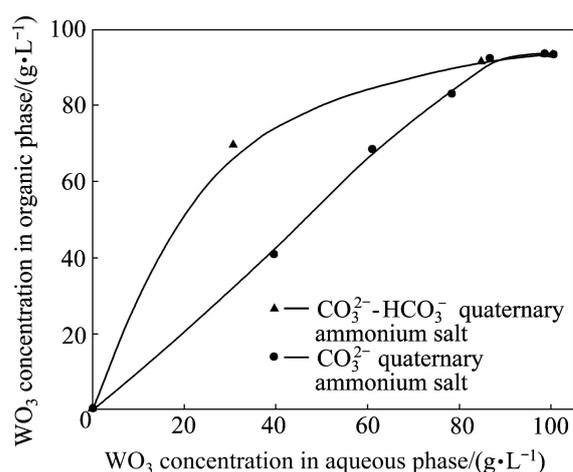


图5 不同萃取条件下 WO_3 的萃取等温线

Fig. 5 Extraction isotherms of WO_3 under different extraction conditions

由图 5 可见， HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐的饱和萃钨容量约为 93.6 g/L， CO_3^{2-} 型季铵盐萃取 WO_3 饱和容量约为 93.4 g/L，二者基本一致。由此可见，采用混合型季铵盐萃取并不会影响其有机相的饱和萃钨容量。从图 5 还可看出， CO_3^{2-} 型季铵盐萃取剂的萃钨等温线明显比混合型萃取剂的萃钨等温线陡峭，即有机相更容易达到饱和。由此说明，要达到同样的逆流萃取效果，相同条件下采用 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐为萃取剂需要的萃取级数要多于采用 CO_3^{2-} 型季铵盐为萃取剂，但考虑到取消再生步骤的优点，适当增加级数是可以接受的。

2.2 杂质 P 和 As 在萃取过程中的行为

张贵清等^[12-13]、关文娟等^[14-15]的研究表明，当在碱性条件下采用 CO_3^{2-} 型季铵盐萃取剂萃取钨时，绝大部分的杂质 P 和 As 留在萃余液中，因此该过程能实现钨与杂质 P、As 的分离，但钼与钨的行为相

似, 不能实现钨、钼的分离。为此, 对比研究了杂质 P 和 As 在 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐和 CO_3^{2-} 型季铵盐从钨矿苏打高压浸出液中的行为。实验料液成分如表 1 所列, 相比 O/A 为 1.5:1, 温度为 25 °C, 振荡时间为 5 min。实验结果如表 2 所列。

由表 2 可看出, HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐与 CO_3^{2-} 型季铵盐类似, 在萃取过程中 P 和 As 的分配比显著小于 WO_3 的分配比, 但前者的分离系数 $\beta_{\text{WO}_3/\text{M}}$ (M 代表 P 或 As) 明显小于后者的, 说明在单级萃取过程中, 前者分离杂质的效果要低于后者的。其主要原因在于前者在萃取过程中交换进入水相的 HCO_3^- 抑制了 WO_4^{2-} 的萃取, 使 WO_3 的萃取率下降, 导致 WO_3 的分配比下降, 从而使分离系数 $\beta_{\text{WO}_3/\text{M}}$ 减小。

2.3 模拟逆流串级萃取实验

在单级萃取实验的基础上, 根据萃取等温线, 用分液漏斗进行模拟串级逆流萃取实验。萃取剂为 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐, 实验料液成分如表 1 所列。逆流萃取级数为 9 级, 采用宝塔式启动, 相比 O/A 为 1.25:1, 温度为 25 °C, 混合振荡时间为 5 min, 共振荡 18 排。实验结果如表 3 和 4 所列。表 3 所列为串

级萃取获得的萃余液组成、 WO_3 和 Mo 的萃取率以及 P 和 As 的除去率; 表 4 所列为相关组分在各槽体的分布。

由表 3 可见, 通过 9 级逆流萃取, WO_3 和 Mo 的萃取率分别达 95.64% 和 95.44%, 杂质 P 和 As 的除去率分别高达 92.60% 和 91.50%。串级逆流萃取获得的 WO_3 萃取率和杂质 P、As 的除去率明显高于单级萃取。

由表 4 可见, 由第 9 级(水相出口级)至第 1 级(水相进口级), 槽体中有机相和水相中 WO_3 浓度逐级升高; 水相中 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 浓度逐级下降, 符合逆流萃取过程的一般规律。而水相中 P 和 As 的浓度则呈现先升高而后降低的趋势, 这是钨与 P 和 As 在各级竞争分配的结果。表 4 还显示, 钼与钨在串级萃取过程中的行为相似, 进一步说明该过程不能实现钨、钼的分离。

表 3 和 4 显示, 串级萃取获得的萃余液为含有少量杂质的 Na_2CO_3 - NaHCO_3 混合溶液。将该萃余液加石灰处理可使其中的 NaHCO_3 转化为 Na_2CO_3 , 处理后的溶液则转化为含少量钨和杂质的 Na_2CO_3 溶液, 该溶液可直接返回钨矿的苏打高压浸出工序, 实现萃取过程水和碱的回用。

表 2 杂质 P 和 As 在萃取过程中的行为

Table 2 Behavior of impurities P and As in extraction process

Extractant	Distribution ratio, D_x			Separation factor, $\beta_{\text{WO}_3/\text{M}}$	
	WO_3	P	As	P	As
CO_3^{2-} quaternary ammonium salt	4.175	0.090	0.121	46.31	34.51
Mixed HCO_3^- - CO_3^{2-} quaternary ammonium salt	0.880	0.095	0.168	9.31	5.23

表 3 模拟逆流串级萃取实验结果

Table 3 Experimental results of simulated counter current extraction

Concentration in raffinate/(g·L ⁻¹)						$\eta/\%$		$\xi/\%$	
WO_3	Mo	P	As	Na_2CO_3	NaHCO_3	WO_3	Mo	P	As
4.794	0.0156	0.0498	0.0540	111.03	67.22	95.64	95.44	92.60	91.50

表 4 相关组分在各级萃取槽体中的分布

Table 4 Distribution of related components in each stage of extraction tank

Stage No.	Concentration in aqueous phase/(g·L ⁻¹)						WO_3 concentration in organic phase/(g·L ⁻¹)
	Na_2CO_3	NaHCO_3	WO_3	Mo	P	As	
1	106.04	12.15	98.04	0.582	0.0489	0.0467	75.18
3	107.06	33.04	64.54	0.294	0.0496	0.0515	58.04
5	113.34	47.54	43.59	0.125	0.0545	0.0529	27.48
7	115.54	63.67	18.18	0.046	0.0548	0.0570	18.30
9	116.46	72.31	4.94	0.0162	0.0519	0.0558	5.64

3 结论

1) 采用 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐从钨矿苏打高压浸出液中萃取钨, 相对于 CO_3^{2-} 型季铵盐, 混合型季铵盐的 WO_3 萃取率和杂质除去率虽有所下降, 萃取等温线较为平缓, 但通过增加多级逆流萃取级数可以实现钨的有效萃取及其与 P 和 As 等杂质的分离。

2) 经 9 级逆流萃取, WO_3 萃取率达到 95% 以上, 萃余液中 WO_3 浓度低于 5 g/L, P 和 As 的除去率均高于 90%。

3) 采用 HCO_3^- - CO_3^{2-} 混合型季铵盐为萃取剂, 经 NH_4CO_3 和 NH_4OH 混合溶液反萃后的有机相无需经过再生步骤, 可直接返回萃取, 从而减少了碱的消耗, 实现了碱和水的平衡。

REFERENCES

- [1] 李洪桂, 李波, 赵中伟. 钨冶金离子交换新工艺研究[J]. 稀有金属和硬质合金, 2007, 35(1): 1-4.
LI Hong-gui, LI Bo, ZHAO Zhong-wei. Development of new ion-exchange process in tungsten metallurgy[J]. Rare Metal and Cemented Carbides, 2007, 35(1): 1-4.
- [2] 黄成通. 钨的离子交换新工艺的发展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2003, 31(3): 37-41.
HUANG Cheng-tong. Development of W ion-exchange new technology[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2003, 31(3): 37-41.
- [3] 张子岩, 简椿林. 溶剂萃取法在钨湿法冶金中的应用[J]. 湿法冶金, 2006, 25(1): 1-9.
ZHANG Zi-yan, JIAN Chun-lin. Application of solvent extraction in tungsten hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy of China, 2006, 25(1): 1-9.
- [4] 张邦胜, 蒋开喜, 王海北, 施友富. 萃取法分离钨钼的研究进展[J]. 有色金属, 2004, 56(4): 89-91.
ZHANG Bang-sheng, JIANG Kai-xi, WANG Hai-bei, SHI You-fu. Progress in W/Mo separation by solvent extraction[J]. Nonferrous Metals, 2004, 56(4): 89-91.
- [5] 张启修, 赵秦生. 钨钼冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 76-141.
ZHANG Qi-xiu, ZHAO Qin-sheng. Tungsten and molybdenum metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 76-141.
- [6] 李洪桂, 羊建高, 李昆. 钨冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010: 142-146.
LI Hong-gui, YANG Jian-gao, LI Kun. Tungsten metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2010: 142-146.
- [7] 朱屯. 溶剂萃取与离子交换[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 56-58.
ZHU Tun. Solvent extraction and ion exchange[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 56-58.
- [8] DRONBNICK J L, LEWIS C J. Recovery and purification of tungsten by liquid ion exchange process[C]// Unit Processes in Hydrometallurgy. London: Gordon and Breach Science Publishers, 1964: 504-514.
- [9] de CARVALHO R A G, SAMPAIO M N M. Solvent extraction of tungsten by alkylamines hydrochloric acid and alkylamines-sulphuric acid systems[J]. Hydrometallurgy, 1991, 26(2): 137-150.
- [10] ZAITSEV V P, IVANOV I M, KALISH N K, US T V. Scientific foundations of a new extraction technology for the processing of tungsten containing solutions[C]// Proceedings of the Second International Conference on Hydrometallurgy(ICHM). Changsha, 1992: 768-772.
- [11] 张贵清. 从碱性介质中萃取钨制取纯钨酸铵溶液的研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 1994: 20-50.
ZHANG Gui-qing. The study of tungsten extraction from alkaline media to produce ammonium tungsten solution[D]. Changsha: Central South University of Technology, 1994: 20-50.
- [12] 张贵清, 张启修. 一种钨湿法冶金清洁生产工艺[J]. 稀有金属, 2003, 27(2): 254-257.
ZHANG Gui-qing, ZHANG Qi-xiu. A new production technology for tungsten hydrometallurgy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(2): 254-257.
- [13] 张贵清, 关文娟, 张启修, 肖连生, 李青刚, 曹佐英. 从钨矿苏打浸出液中直接萃取钨的连续运转试验[J]. 中国钨业, 2009, 24(5): 49-52.
ZHANG Gui-qing, GUAN Wen-juan, ZHANG Qi-xiu, XIAO Lian-sheng, LI Qing-gang, CAO Zuo-ying. Continuous-running experiment for direct solvent extraction of tungsten from autoclave-soda leaching liquor of scheelite[J]. China Tungsten Industry, 2009, 24(5): 49-52.
- [14] 关文娟, 张贵清. 用季铵盐从模拟钨矿苏打浸出液中直接萃取钨[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7): 1756-1762.
GUAN Wen-juan, ZHANG Gui-qing. Extraction of tungsten from simulated autoclave-soda leaching liquor of sheltie with quaternary ammonium salt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(7): 1756-1762.
- [15] 关文娟. 从钨矿苏打高压浸出液中萃取钨制取纯钨酸铵溶液的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009: 33-34.
GUAN Wen-juan. The study of tungsten extraction from autoclave-soda leach solution of scheelite to produce ammonium

- tungsten solution[D]. Changsha: Central South University, 2009: 33-34.
- [16] 柯兆华, 张贵清, 关文娟, 尚广浩. 季铵盐从碱性钨酸钠溶液中萃取钨的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2012, 40(6): 1-4.
KE Zhao-hua, ZHANG Gui-qing, GUAN Wen-juan, SHANG Guang-hao. Research on tungsten extraction from alkali sodium tungstate solution with quaternary ammonium salt[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2012, 40(6): 1-4.
- [17] 曾之琪. 柿竹园低品位复杂钨矿苛性钠浸出—碱性萃取的新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013: 49-50.
ZENG Zhi-qi. Study on a novel technology of sodium hydroxide leaching-direct solvent extraction of tungsten from Shizhuyuan complex low grade tungsten ore[D]. Changsha: Central South University, 2013: 49-50.
- [18] GUAN Wen-juan, ZHANG Gui-qing, GAO Cong-jie. Solvent extraction separation of molybdenum and tungsten from ammonium solution by H_2O_2 -complexation[J]. Hydrometallurgy, 2012, 127/128: 84-90.
- [19] GUAN Wen-juan, ZHANG Gui-qing, GAO Cong-jie. Precursor solution prepared by evaporation deamination complex method for solvent separation of Mo and W by H_2O_2 complexation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(4): 1139-1146.
- [20] 欧 惠. 双氧水络合萃取分离钨相的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012: 45-47.
OU Hui. Research on separating molybdenum from tungsten by solvent extraction using H_2O_2 as complex agent[D]. Changsha: Central South University, 2012: 45-47.
- [21] 张魁芳, 曹佐英, 张贵清, 肖连生, 周小舟. 甲基碳酸酯季铵盐的合成、转型及萃取性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(12): 3529-3536.
ZHANG Kui-fang, CAO Zuo-ying, ZHANG Gui-qing, XIAO Lian-sheng, ZHOU Xiao-zhou. Synthesis, transformation and extraction performance of methyl carbonate quaternary ammonium salt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(12): 3529-3536.
- [22] 张贵清, 肖连生, 关文娟, 张启修, 李青刚, 陈世梁. 一种无需再生可循环萃取体系从碱性粗钨酸钠溶液中萃取钨的方法: 中国, CN 103572075 A[P]. 2014-02-12.
ZHANG Gui-qing, XIAO Lian-sheng, GUAN Wen-juan, ZHANG Qi-xiu, LI Qing-gang, CHEN Shi-liang. A method of recyclable extraction system in which tungsten can be extracted from alkaline coarse sodium without a process of extractant regeneration: China, CN 103572075 A[P]. 2014-02-12.

(编辑 陈卫萍)