

用 HCl-H₂SO₄ 协同分解白钨矿试验研究

徐国钻¹, 张代彬¹, 黄成龙¹, 张龙辉¹, 刘德刚^{1,2}

(1. 崇义章源钨业股份有限公司, 江西 赣州 341000;

2. 江西理工大学 冶金工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要:研究了采用 HCl-H₂SO₄ 协同分解白钨矿, 考察了各工艺参数对分解效果的影响, 并探讨了分解过程动力学。结果表明:在盐酸浓度 22%、浓硫酸用量 0.5%、液固体积质量比 2.5:1、分解温度 85℃、分解时间 2 h、搅拌速率 360 r/min 优化条件下, 白钨矿中钨酸钙分解率达 99.6%, 分解率较高; HCl-H₂SO₄ 协同分解白钨矿过程受化学反应和固体膜层混合控制, 表观活化能为 45.52 kJ/mol, 白钨矿中的钨酸钙可高效转变为钨酸, 从而使白钨矿中钨提取率得到有效提升。

关键词:白钨矿; HCl; H₂SO₄; 协同分解; 动力学

中图分类号: TF803.21; TF841.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2025)01-0045-07

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2025.01.007

钨因具有优异的物理化学性能被誉为“工业之齿”, 在民用、工业、军事等领域发挥着重要作用^[1-2]。我国钨资源丰富, 约占全球总钨资源量的 70%。但随着多年持续不断的开采, 黑钨矿资源面临日渐枯竭的挑战, 白钨矿精矿逐渐成为了生产钨的主要矿物原料^[3-4]。因此, 从白钨矿中高效提取钨具有重要意义。

目前, Na₂CO₃ 压煮法和 NaOH 压煮法是从白钨矿中回收钨应用较为广泛的方法。两种方法都能在高温高压条件下高效分解白钨矿得到钨酸钠溶液^[5-6]。由于 Na₂CO₃/NaOH 与 CaWO₄ 的反应平衡常数较小, 导致分解白钨矿时 Na₂CO₃ 或 NaOH 消耗量较大, 使生产成本升高。此外, NaOH 压煮法还会出现“返钙”现象, 即蒸压过程中生成的 Ca(OH)₂ 易与 Na₂WO₄ 发生反应重新生成 CaWO₄, 影响钨回收率^[7-9]。为解决从白钨矿中回收钨成本高、易“返钙”的问题, 有研究人员提出: 采用价格低廉的盐酸分解白钨矿, 但该法分解产生的钨酸会以细颗粒絮状致密形态粘附在未分解白钨

矿颗粒表面, 阻碍盐酸与白钨矿进一步反应, 造成白钨矿分解不完全^[10]。因此, 如何调控盐酸分解白钨矿体系, 即通过调控钨酸形貌使其从细颗粒絮状转变成疏松多孔颗粒状, 从而增加盐酸与白钨矿的接触概率, 促进分解反应进行, 是提高盐酸分解白钨矿效率的关键。有研究表明, SO₄²⁻ 对氢氧化钙晶体形貌具有一定调控作用, SO₄²⁻ 的存在能阻止氢氧化钙晶体的大块团聚, 促进大量板状小颗粒的形成, 同时使得六方板状氢氧化钙晶体的中心形成特征空洞^[11]; K₂SO₄ 对水热法制成的 WO₃ 海胆状微球结构也有很大促进作用^[12]。因此, 为改变盐酸分解白钨矿生成的钨酸形貌, 使其变得疏松多孔, 从而利于盐酸继续分解未分解的白钨矿, 提高钨提取率, 试验研究了在体系中添加硫酸, 即采用盐酸-硫酸协同法分解白钨矿。考察了盐酸浓度、浓硫酸用量、液固体积质量比、分解温度、分解时间对白钨矿中钨酸钙分解率的影响, 探讨了分解过程动力学, 并对分解渣形貌和物相进行了分析, 以期开发低成本白钨矿冶炼技术提供一种新思路。

收稿日期: 2024-08-04

基金项目: 江西省重点研发计划项目(20224BBE51043); 江西省双千计划项目(S2019GDQ1090); 江西省赣鄱俊才支持计划项目(20232BCJ23060)。

第一作者简介: 徐国钻(1984—), 男, 硕士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为钨湿法冶金及粉末冶金。

通信作者简介: 刘德刚(1986—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为稀有金属提取与分离、冶金固废资源化与无害化。

E-mail: liudegang6669@163.com。

1 试验部分

1.1 试验原料

白钨矿取自于江西某钨冶炼厂,外观呈灰色,在 105 °C 烘箱里烘干至恒重后进行球磨,过 200 目筛,待用。白钨矿的全元素 XRF 分析结果见表 1,XRD 图谱如图 1 所示。可以看出:白钨矿

中主要元素为 W、O、Ca、F,还含有少量 Sn、Fe、Si、Mg、S、P 和 Al 等;主要物相为 CaWO_4 和 CaF_2 。为了计算钨酸钙分解率,采用硝酸铵重量法对白钨矿中 WO_3 进行定量分析,结果表明, WO_3 质量分数为 53.88%。

试剂:浓盐酸、浓硫酸、氢氧化钠,均为分析纯。水为去离子水。

表 1 白钨矿的全元素 XRF 分析结果

Table 1 XRF analysis results of full elements of scheelite

WO_3	CaO	Fe_2O_3	SiO_2	Sn_2O	SO_3	P_2O_5	F	Al_2O_3	其他
52.46	31.10	0.90	0.57	1.26	0.51	0.49	11.28	0.39	1.04

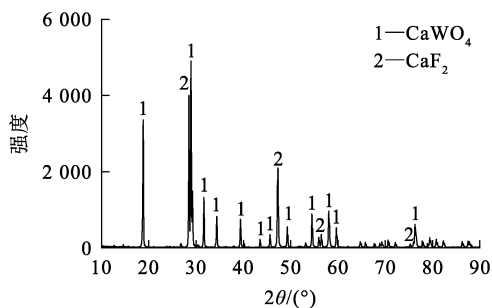


图 1 白钨矿的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of scheelite

1.2 试验原理及方法

在加热条件下,白钨矿可在 $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$ 强酸体系被分解,其中的 CaWO_4 会与 H^+ 反应生成钨酸沉淀与钙离子,反应式如下:



首先配制试验用 $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$ 溶液,即量取一定量浓盐酸并稀释至一定浓度,再量取适量浓硫酸缓慢加入至稀释后的盐酸溶液中,将上述溶液缓慢加入至一定量去离子水中;称取 50.0 g 白钨矿置于反应容器中,加入配制好的 $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$ 溶液,开启搅拌并加热;待温度达到设定温度后,反应一定时间,之后停止加热,在抽滤瓶中进行过滤、洗涤,得到分解渣;最后将分解渣置于 105 °C 烘箱中烘干至恒重,研磨后称量并记录。

为了计算分解渣中钨酸钙含量,将分解渣全部加入烧杯中,按液固体积质量比 1 : 1 加入 200 g/L 氢氧化钠溶液于烧杯中;开启搅拌,设定搅拌速率为 240 r/min,将恒温水浴锅设置为 80 °C,待反应 1 h 后停止搅拌;过滤、洗涤,将浸出渣置于 105 °C 烘箱中

烘干至恒重,研磨后称量并记录;测定浸出渣中 WO_3 含量,计算白钨矿中钨酸钙分解率 x 。计算公式如下:

$$x = \left(1 - \frac{m_1 w_1}{m w}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: x —白钨矿中钨酸钙分解率,%; m —白钨矿样品质量,g; w —白钨矿中 WO_3 质量分数,%; m_1 —浸出渣质量,g; w_1 —浸出渣中 WO_3 质量分数,%。

1.3 分析方法

物相分析:采用日本 Rigaku 公司生产的 TTR-III 型 X 射线衍射仪进行分析。

微观形貌分析:采用日本电子公司生产的 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM-EDS) 观察。

2 试验结果与讨论

2.1 $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$ 分解白钨矿

2.1.1 HCl 浓度对白钨矿分解的影响

在分解温度 85 °C、液固体积质量比 2.5 : 1 (mL : g,下同)、搅拌速率 360 r/min、分解时间 2 h、未添加硫酸条件下,考察盐酸浓度对白钨矿分解的影响,试验结果如图 2 所示。可知:钨酸钙分解率随盐酸浓度增大呈先显著增大后趋于平缓趋势,这是因为在固液非均相反应中,增大浸出剂浓度可以加快反应速率^[7];盐酸浓度增至 15% 时,钨酸钙分解率为 92.5%;盐酸浓度增至 22% 时,分解率提升 4%,升高明显;继续增至 30%,分解率仅提高 0.8%。这表明盐酸浓度对分解白钨矿效果影响显著,这一结果与文献[13]研究结果相似。因此,综合考虑盐酸用量及钨酸钙分解率,确定适宜的盐酸浓度为 22%。

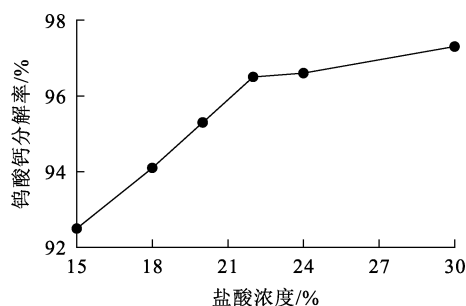


图 2 盐酸浓度对白钨矿分解的影响

Fig. 2 Effect of hydrochloric acid concentration on decomposition of scheelite

2.1.2 硫酸用量对白钨矿分解的影响

在盐酸浓度 22%、分解温度 85 °C、液固体积质量比 2.5 : 1、搅拌速率 360 r/min、分解时间 2 h 条件下,考察浓硫酸用量(相对于 HCl 溶液体积)对白钨矿分解的影响,试验结果如图 3 所示。不同硫酸用量下分解渣的 XRD 图谱、SEM 照片分别如图 4、5 所示。

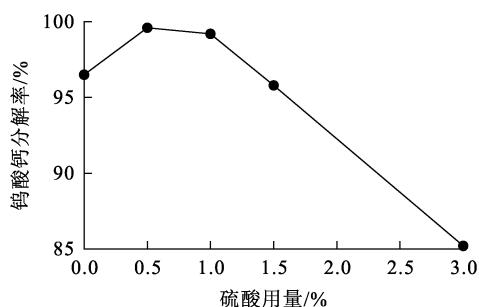
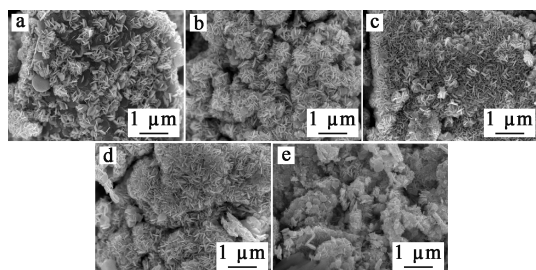


图 3 硫酸用量对白钨矿分解的影响

Fig. 3 Effect of sulfuric acid dosage on decomposition of scheelite



a—0; b—0.5%; c—1%; d—3%; e—5%。

图 4 不同硫酸用量下分解渣的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photos of decomposition slag obtained at different sulfuric acid dosage

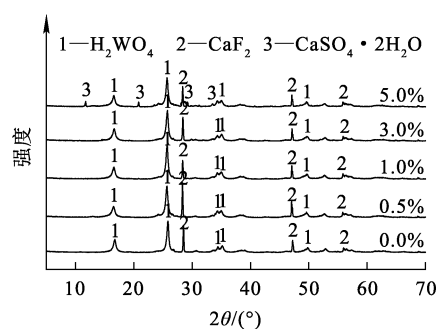


图 5 不同硫酸用量下分解渣的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of decomposition slag obtained different sulfuric acid dosage

由图 3 可知,钨酸钙分解率随硫酸用量增大呈先升高后迅速降低趋势:不添加硫酸时钨酸钙分解率为 96.5%;浓硫酸用量增至 0.5% 时,钨酸钙分解率显著增至 99.6%;浓硫酸用量增至 1% 时,钨酸钙分解率开始下降;浓硫酸用量至 3.0% 时,钨酸钙分解率迅速下降至 85.2%。由图 4 可知:浓硫酸用量为 0.5% 时,分解渣较未加入硫酸时变得疏松多孔,说明溶液中此条件下 HCl 溶液中存在的 SO₄²⁻ 有利于 H⁺ 通过附着在白钨矿颗粒表面的钨酸薄膜与 CaWO₄ 继续反应。由图 5 可知:HCl 溶液中 SO₄²⁻ 超过一定浓度时,会与 Ca²⁺ 生成 CaSO₄ · 2H₂O 沉淀,而 CaSO₄ · 2H₂O 会覆盖在未反应的白钨矿颗粒表面,阻止 H⁺ 与 CaWO₄ 继续反应^[14]。因此,确定适宜的浓硫酸用量为 HCl 溶液体积的 0.5%。

2.1.3 分解温度对白钨矿分解的影响

在盐酸浓度 22%、液固体积质量比 2.5 : 1、搅拌速率 360 r/min、浓硫酸用量为 HCl 溶液体积的 0.5%、分解时间 2 h 条件下,考察分解温度对白钨矿分解的影响,试验结果如图 6 所示。

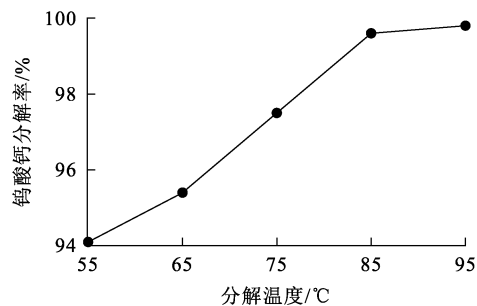


图 6 分解温度对白钨矿分解的影响

Fig. 6 Effect of decomposition temperature on decomposition of scheelite

由图 6 可知,分解温度对盐酸分解白钨矿影响较大,钨酸钙分解率随浸出温度升高呈先显著增大后趋于平缓趋势:温度为 55 ℃时,钨酸钙分解率为 94.1%;温度升至 65 ℃时,钨酸钙分解率仅提升 1.3%;继续升高温度至 85 ℃,钨酸钙分解率显著提升,达 99.6%;温度继续升至 95 ℃时,钨酸钙分解率仅提高 0.2%,变化较小。综合考虑能耗及白钨矿分解效果,确定适宜的分解温度为 85 ℃。

2.1.4 液固体积质量比对白钨矿分解的影响

在盐酸浓度 22%、分解温度 85 ℃、搅拌速率 360 r/min、浓硫酸用量为 HCl 溶液体积的 0.5%、分解时间 2 h 条件下,考察液固体积质量比对白钨矿分解的影响,试验结果如图 7 所示。

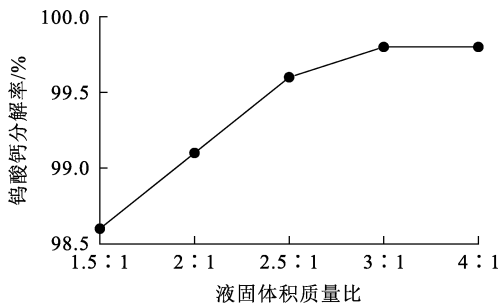


图 7 液固体积质量比对白钨矿分解的影响

Fig. 7 Effect of liquid volume to solid mass ratio on decomposition of scheelite

由图 7 可知,钨酸钙分解率随液固体积质量比增大呈先显著增大后趋于平缓趋势:液固体积质量比为 1.5 : 1 时,钨酸钙分解率为 98.6%;液固体积质量比增至 2.5 : 1 时,钨酸钙分解率为 99.6%;液固体积质量比进一步增至 3 : 1 时,钨酸钙分解率仅提高 0.2%,之后基本无变化。综合考虑白钨矿分解效果和试剂耗量,确定适宜的液固体积质量比为 2.5 : 1。

2.1.5 分解时间对白钨矿分解的影响

在盐酸浓度 22%、液固体积质量比 2.5 : 1、分解温度 85 ℃、搅拌速率 360 r/min、浓硫酸用量为 HCl 溶液体积的 0.5% 条件下,考察分解时间对白钨矿分解的影响,试验结果如图 8 所示。可知,钨酸钙分解率随分解时间增大呈先显著增大后趋于平缓趋势:分解时间为 1.0 h 时,钨酸钙分解率为 98.6%;分解时间延长至 2.0 h,钨酸钙分解率增

至 99.6%;继续延长时间,钨酸钙分解率变化不明显。综合考虑白钨矿分解效果和生产成本,确定适宜的分解时间为 2.0 h。

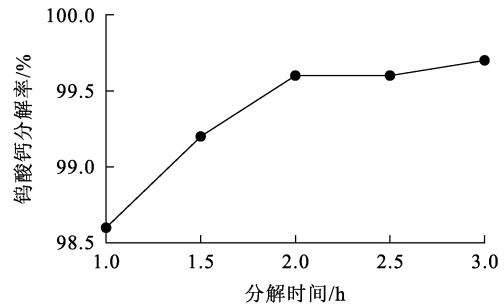


图 8 分解时间对白钨矿分解的影响

Fig. 8 Effect of decomposition time on decomposition of scheelite

2.2 分解渣的表征

2.2.1 XRD

在盐酸浓度 22%、液固体积质量比 2.5 : 1、分解温度 85 ℃、搅拌速率 360 r/min、浓硫酸用量为 HCl 溶液体积的 0.5% 条件下分解白钨矿,不同分解时间下分解渣的 XRD 图谱如图 9 所示。

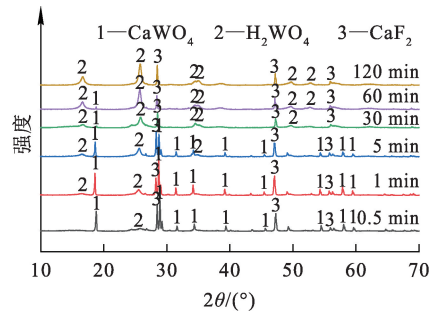


图 9 不同分解时间下分解渣的 XRD 图谱

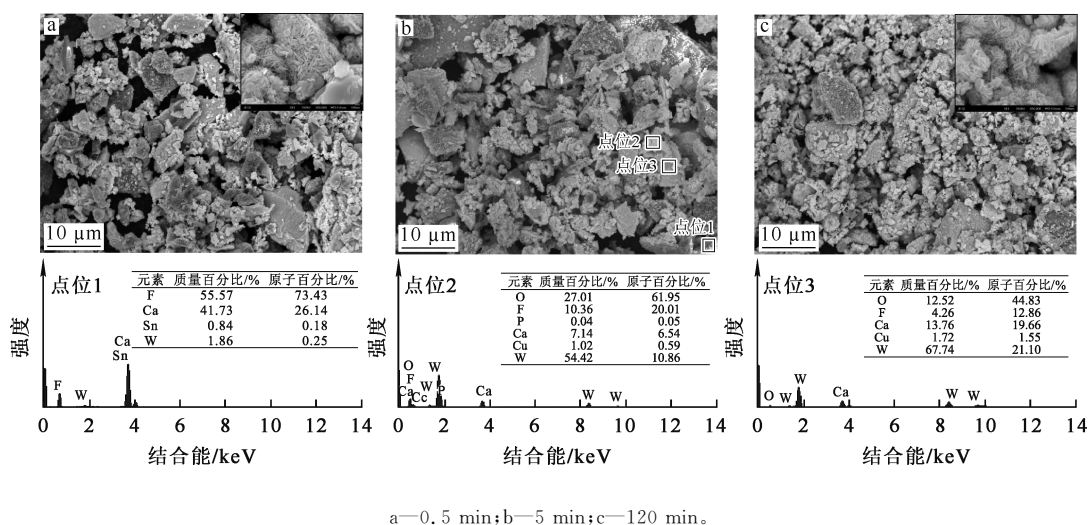
Fig. 9 XRD patterns of decomposed slag obtained at different decomposition times

对比图 1、9 看出:白钨矿原料中只存在 CaWO₄ 和 CaF₂ 物相,而用 HCl-H₂SO₄ 协同分解后,出现了 H₂WO₄ 新物相;随反应时间延长,H₂WO₄ 衍射峰不断增强;CaWO₄ 衍射峰不断减弱,并在反应 120 min 后消失,说明此时 CaWO₄ 已经基本分解完全;CaF₂ 衍射峰随反应时间延长,强度变化不明显,这主要由于 CaF₂ 是一种微溶于盐酸的矿物导致。

2.2.2 SEM-EDS

为了探究白钨矿在 HCl-H₂SO₄ 协同分解过

程的形貌变化和微区元素分布,对分解渣进行 SEM-EDS 分析,结果如图 10 所示。



a—0.5 min;b—5 min;c—120 min。

图 10 不同分解时间下分解渣的 SEM-EDS 分析结果

Fig. 10 SEM-EDS analysis results of decomposed slag obtained at different decomposition times

由图 10 可知:白钨矿颗粒的形貌呈不规则块状或颗粒状,用 HCl-H₂SO₄ 分解后,颗粒表面出现絮状物,对絮状物进一步放大后发现其形貌多孔且疏松;随反应时间延长,絮状物不断增多并附着在未反应颗粒表面;对分解 5 min 后的分解渣进行 EDS 能谱分析发现,点位 1 为大块颗粒,其中 Ca : F 原子数比为 26.14 : 73.43 接近 1 : 2,结合 XRD 结果推测其可能为 CaF₂;点位 2 为絮状物,其中 Ca : F : W : O 原子数比为 6.54 : 20.01 : 10.86 : 61.95,这可能是钨酸与 CaF₂、CaWO₄ 黏附在一起所致。

2.3 HCl-H₂SO₄ 分解白钨的矿动力学

用 HCl-H₂SO₄ 协同分解白钨矿的过程属于液-固两相反应。结合白钨矿分解渣的 XRD 与 SEM 分析结果可知,反应后白钨矿中的钨酸钙转变为钨酸沉淀,钨酸在白钨矿颗粒表面形成固体膜层,该固体膜层随反应进行不断加厚,而内部未反应的核半径不断缩小。因此,HCl-H₂SO₄ 协同分解白钨矿过程符合合金动力学中的收缩核模型^[15]。

当白钨矿中钨酸钙分解速率受化学反应控制时,动力学方程可表示为:

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = k_1 t ; \quad (3)$$

当白钨矿中钨酸钙分解速率受固体膜层控制时,动力学方程可表示为:

$$1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{\frac{2}{3}} = k_2 t ; \quad (4)$$

当白钨矿中钨酸钙分解速率受两者混合控制时,动力学方程可表示为:

$$\frac{1}{3} \ln(1 - x) - 1 + (1 - x)^{-\frac{1}{3}} = k_3 t . \quad (5)$$

式中: x —白钨矿中钨酸钙分解率,%; t —分解时间,min; k_1 —化学反应速率常数,min⁻¹; k_2 —反应扩散过程速率常数,min⁻¹; k_3 —混合控制反应速率常数,min⁻¹。

在盐酸浓度 22%、浓硫酸用量为 HCl 溶液体积的 0.5%、液固体积质量比 2.5 : 1、搅拌速率 360 r/min 条件下,考察不同温度下白钨矿中钨酸钙分解率与分解时间之间的关系,结果如图 11 所示。

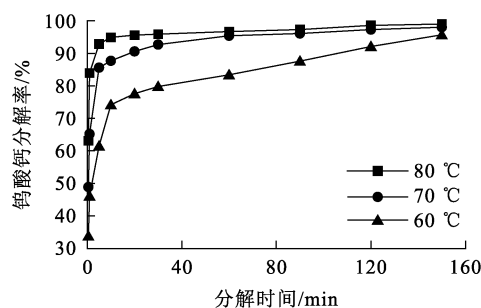


图 11 不同温度下白钨矿中钨酸钙分解率与分解时间之间的关系

Fig. 11 Relationship between decomposition rate of calcium tungstate in scheelite and time at different temperatures

为了确定 HCl-H₂SO₄ 协同分解白钨矿过程的动力学参数和控制步骤,将图 11 试验数据代入式(3)~(5),用 3 种动力学模型进行线性拟合,3 种动力学模型的拟合相关系数(R²)见表 2。可以看出:式(5)的线性相关系数较好,表明 HCl-H₂SO₄ 分解白钨矿过程受化学反应和固体膜层混合控制。该结果与分解渣形貌分析结果吻合,即 HCl-H₂SO₄ 分解白钨矿过程受 CaF₂ 和 H₂WO₄ 固体膜层控制。

表 2 不同温度下 3 种动力学模型的拟合相关系数(R²)
Table 2 Fitting correlation coefficients(R²) of three kinetic models at different temperatures

温度/℃	1-(1-x) ^{1/3}	1-2x/3-(1-x) ^{2/3}	1/3ln(1-x)+ (1-x) ^{-1/3} -1
60	0.826 2	0.881 5	0.925 9
70	0.655 4	0.661 9	0.962 6
80	0.560 2	0.523 9	0.913 5

根据阿伦尼乌斯方程:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

式中:k—化学反应速率常数, min⁻¹; A—频率因子, min⁻¹; R—理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); E_a—表观活化能, kJ/mol。

对式(6)两边同时取自然对数,得 ln k 与 1/T 的关系式(7),所得拟合直线的斜率经过换算可得反应过程表观活化能。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

图 12 为 ln k -1/T 拟合曲线,结合式(7)计算出该反应的表现活化能为 45.52 kJ/mol。

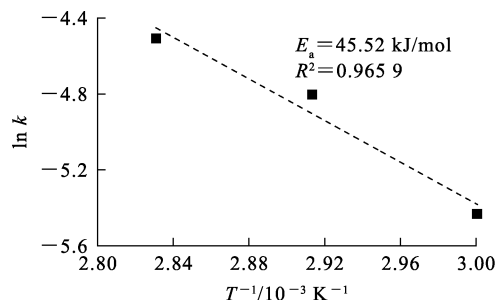


图 12 HCl-H₂SO₄ 分解白钨矿的阿伦尼乌斯曲线
Fig. 12 Arrhenius curve of HCl-H₂SO₄ decomposition of scheelite

3 结论

1)通过 HCl-H₂SO₄ 协同分解白钨矿提取钨是可行的,在盐酸浓度 22%、浓硫酸用量为 HCl 溶液体积的 0.5%、液固体积质量比 2.5:1、分解温度 85℃、分解时间 2 h、搅拌速率 360 r/min 最优条件下,白钨矿中钨酸钙分解率可达 99.6%,加入 H₂SO₄ 可明显提升分解效果。

2)HCl-H₂SO₄ 协同分解白钨矿的动力学过程符合收缩核模型,该分解过程受化学反应和 CaF₂、H₂WO₄ 固体膜层混合控制,表观活化能为 45.52 kJ/mol,分解产物为 H₂WO₄ 和 CaCl₂。

3)HCl-H₂SO₄ 协同法能实现白钨矿中钨酸钙到钨酸高效转化,分解渣中钨酸中的钨后续可通过 NaOH 溶液或氨水浸出。该法为白钨矿低成本提取钨提供了一种新思路,有望实现工业化生产,但该法会产生大量高钙高酸废液,关于废液的循环利用有待进一步研究。

参考文献:

- [1] HAN W, WANG W, LI M, et al. Electrochemical behavior and extraction of zirconium on Sn-coated W electrode in LiCl-KCl melts[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 232. DOI:10.1016/j.seppur.2019.115965.
- [2] LEAL-AYALA D, ALLWOOD J, PETAVTRATZI E, et al. Mapping the global flow of tungsten to identify key material efficiency and supply security opportunities[J]. Resources Conservation & Recycling, 2015, 103:19-28.
- [3] HENCKENS M, RYNGAERT C, DRIESSEN P, et al. Normative principles and the sustainable use of geologically scarce mineral resources[J]. Resources Policy, 2018, 59:351-359.
- [4] SREENIVAS T, SRINIVAS K, NATARAJAN R, et al. An integrated process for the recovery of tungsten and tin from a combined wolframite-scheelite-cassiterite concentrate[J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review, 2004, 25(3):193-203.
- [5] ZHAO Z, LI J, WANG S, et al. Extracting tungsten from scheelite concentrate with caustic soda by autoclaving process[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(1/2):152-156.
- [6] MARTINS J, MARTINS F. Soda ash leaching of scheelite concentrates: the effect of high concentration of sodium carbonate[J]. Hydrometallurgy, 1997, 46(1/2):191-203.
- [7] ZHANG W, CHEN Y, CHE J, et al. Green leaching of tungsten from synthetic scheelite with sulfuric acid-hydrogen peroxide solution to prepare tungstic acid[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 241. DOI:10.1016/j.seppur.2020.116752.
- [8] 赵中伟, 李江涛, 陈星宇, 等. 我国白钨矿钨冶炼技术现状与

- 发展[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(5): 11-14.
- ZHAO Zhongwei, LI Jiangtao, CHEN Xingyu, et al. Technology status and development of scheelite metallurgy in China[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(5): 11-14.
- [9] LIU D, LIAO C, LIU Y, et al. Efficient extracting of tungsten from scheelite via NaOH-SiO₂ roasting followed by water leaching[J]. Journal of Central South University, 2023, 30(6): 1856-1864.
- [10] MARTINS J. Leaching of synthetic scheelite by hydrochloric acid without the formation of tungstic acid[J]. Hydrometallurgy, 2003, 70(21): 131-141.
- [11] KAHRUMAN C, YUSUFOGLU I. Leaching kinetics of synthetic CaWO₄ in HCl solutions containing H₃PO₄ as chelating agent [J]. Hydrometallurgy, 2006, 81 (3/4): 182-189.
- [12] 黄金龙, 唐明亮, 沈晓冬. 杂质对氢氧化钙晶体形貌影响的探索研究[J]. 混凝土, 2013(8): 91-93.
- HUANG Jinlong, TANG Mingliang, SHEN Xiaodong. Effects of chemical admixtures on the morphology of portlandite crystal[J]. Concrete, 2013(8): 91-93.
- [13] 苗斌. 温和条件下不同形貌氧化钨的控制合成及其气敏性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [14] YIN C, JI L, CHEN X, et al. Efficient leaching of scheelite in sulfuric acid and hydrogen peroxide solution[J]. Hydrometallurgy, 2020, 192. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2020. 105292.
- [15] AWE S, SAMUELSSON C, SANDSTROM A. Dissolution kinetics of tetrahydroxide mineral in alkaline sulphide media [J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1/2/3/4): 167-172.

Synergistic Decomposition of Scheelite by HCl-H₂SO₄

XU Guozuan¹, ZHANG Daibin¹, HUANG Chenglong¹, ZHANG Longhui¹, LIU Degang^{1,2}

(1. Chongyi Zhangyuan Tungsten Co., Ltd., Ganzhou 341000, China;

2. School of Metallurgical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The synergistic decomposition of scheelite by HCl-H₂SO₄ was studied. The influence of various process parameters on the decomposition effect was investigated, and the kinetics of decomposition process was discussed. The results show that under the optimal conditions of hydrochloric acid concentration of 22%, liquid volume of concentrated sulfuric acid of 0.5%, liquid volume to solid mass ratio of 2.5 : 1, decomposition temperature of 85 °C, decomposition time of 2 h, stirring rate of 360 r/min, the decomposition rate of calcium tungstate in scheelite is 99.6%, and the decomposition rate is high. The process of HCl-H₂SO₄ synergistic decomposition of scheelite is controlled by chemical reaction and solid film mixing, and the apparent activation energy is 45.52 kJ/mol. The CaWO₄ in scheelite can be efficiently converted into tungstic acid, thus effectively improving the tungsten extraction rate in scheelite.

Key words: scheelite; hydrochloric acid; sulfuric acid; synergistic decomposition; kinetics