钨酸在草酸溶液中的溶解动力学研究

梁　勇[1,2],蒲　婷[1,2],陈赞鸿[1,2],刘寅亮[1,2],张明辉[1,2]

(1.战略有色金属绿色低碳冶金江西省重点实验室,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:针对传统湿法钨冶炼工艺存在的三废问题,在分析草酸与钨酸的配合配位特性基础上,研究了用草酸选择性从粗钨酸中提取钨。为探明钨酸在草酸中的溶解反应动力学机制,以钨酸纯物质为研究对象、草酸溶液为浸出剂,探讨了钨酸在不同温度、草酸浓度及搅拌速度下的溶解规律,并采用等浸出率法研究了钨酸在草酸溶液中的溶解动力学。结果表明:该反应的表观活化能为 48.9 kJ/mol,受化学反应控制,草酸浓度的反应级数为 1.103 5。

关键词:草酸;钨酸;浸出;溶解;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)06-0735-05

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.06.004

钨作为一种不可替代的战略金属,因具有优异的物理化学性质广泛应用于金属加工、军工及航空航天等高科技领域[1-3]。长期以来,我国的钨来源以开采黑钨矿为主[4-5],但随着黑钨矿资源的不断消耗,白钨矿及黑白混合钨矿逐渐成为了主要的原料[6-8]。

钨矿的处理方法主要为碱法和酸法。碱法是先将白钨矿通过碱压煮工艺分解得钨酸钠溶液,再进行稀释,之后通过离子交换工序转型为钨酸铵溶液,最后经蒸发结晶制得 APT[9-11];酸法是用廉价的盐酸将白钨矿分解得粗钨酸,之后通过氨溶粗钨酸得钨酸铵溶液,最后经蒸发结晶得 APT[12]。但这 2 种工艺均存在一些缺点。碱压煮试剂消耗量较大,离子交换工序会产生大量氨氮废水,碱法和酸法的蒸发结晶都可能有氨废气、废水产生。这些缺点使得钨冶炼企业面临经济和环保的双重压力[13-16]。已有研究表明,草酸溶解钨酸钙过程中形成的中间体钨酸可与草酸配合,得到的溶解液再经加热可结晶析出钨酸[17-19]。因此,试验研究了用草酸直接从粗钨酸中提取钨,即采用草酸配合溶解钨酸获得含钨溶液,再将其加热分解得到钨酸,探讨了钨酸在草酸溶液中的溶解机制及动力学,以期降低盐酸耗量,省去氨溶及蒸发结晶等工序,从源头控制氨氮废气、废水的产生,克服传统钨冶炼存在的突出问题,并为强化溶解过程提供理论依据。

1　试验部分

1.1　试验原料

二水草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)、二水钨酸钠($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)、盐酸(HCl)等,均为分析纯试剂。

1.2　试验原理

在草酸溶解钨酸钙过程中形成的中间体钨酸可与草酸溶液发生配合反应,所得到的溶解液经加热后可析出钨酸,反应方程如式(1)、(2)所示:

$$H_2WO_{4(s)} + H_2C_2O_{4(aq)} \longrightarrow H_2[WO_3(C_2O_4)H_2O]_{(aq)}; \quad (1)$$

$$H_2[WO_3(C_2O_4)H_2O]_{(aq)} \xrightarrow{\triangle} H_2WO_{4(aq)} + H_2C_2O_{4(s)}。 \quad (2)$$

1.3　钨酸制备及溶解

钨酸制备:试验在恒温水浴锅中进行,首先设

收稿日期:2025-04-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52364046);江西省主要学科学术与技术带头人培养项目-领军人才(20243BCE51049);战略有色金属绿色低碳冶金江西省重点实验室项目(2024SSY11031)。

第一作者简介:梁勇(1979—),男,博士,教授,主要研究方向为稀有金属冶金。

置搅拌速度为 400 r/min，加热至设定温度；称取 6.6 g 二水钨酸钠，用去离子水溶解后定容至 50 mL容量瓶中，摇匀，待用；再量取 50 mL 盐酸溶液(2 mol/L)置于 200 mL 烧杯中，并放在恒温水浴锅中；将钨酸钠溶液加入至装有盐酸溶液的烧杯中，待反应 0.5 h 后取下烧杯，采用真空过滤器分离得白钨酸，用纯水洗涤并抽滤至不滴水后备用。该过程的反应方程如式(3)所示：

$$Na_2WO_{4(aq)}+2HCl_{(aq)}=\!=\!=H_2WO_{4(S)}+2NaCl_{(aq)}。\quad(3)$$

钨酸溶解：试验在恒温水浴锅进行，设置搅拌速度为 400 r/min，并加热至设定温度；将装有一定量草酸溶液的烧杯置于恒温水浴锅中，之后加入备用钨酸，开始计时；每隔一定时间，用移液管从烧杯中移取 1 mL 溶液至 25 mL 容量瓶中，并稀释至一定倍数；分别采用重量法、电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)测定滤饼中 WO_3 质量分数、滤液中 WO_3 质量浓度，并按式(4)计算钨酸溶解率 μ。所有试验反应液固体积质量比定为 100∶1(mL∶g)，即保持反应物浓度不变。

$$\mu=\frac{\rho V}{\rho V+mw}\times100\%。\quad(4)$$

式中：ρ—滤液中 WO_3 质量浓度，g/L；V—滤液体积，L；w—滤饼中 WO_3 质量分数，%；m—滤饼质量，g。

2 试验结果与讨论

2.1 溶解温度对钨酸溶解率的影响

为确保符合研究动力学过程的基本条件，即保持该过程中反应物浓度近似不变，固定反应液固体积质量比为 100∶1(mL∶g)、草酸浓度为 0.03 mol/L、搅拌速度 300 r/min，考察不同温度下钨酸溶解率 μ 随时间 t 的变化，结果如图 1 所示。

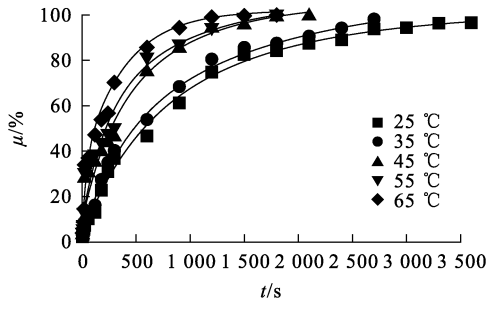


图 1 不同温度下钨酸溶解率随时间的变化曲线

Fig. 1 Varation curves of tungstic acid dissolution rate with time at different temperatures

由图 1 可知：随溶解温度升高，相同溶解时间下钨酸溶解率不断增大，这是因为随温度升高，体系黏度减小，扩散系数增大，且超过平均活化能分子的数量也相应增加；在溶解初始阶段，溶解速率较大，之后随溶解反应继续进行，反应速率逐渐趋于平缓；溶解温度升至 65 ℃时，溶解反应 5 min 时钨酸溶解率可达 70.22%。钨酸溶解率随温度升高而显著增大，表明该反应有可能受化学反应控制。

2.2 草酸浓度对钨酸溶解率的影响

固定溶解温度 35 ℃、液固体积质量比100∶1(mL∶g)、搅拌速度 300 r/min，考察不同草酸浓度下钨酸溶解率 μ 随时间 t 的变化，结果如图 2 所示。

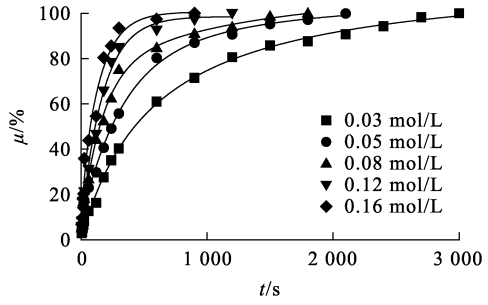


图 2 不同草酸浓度下钨酸溶解率随时间的变化曲线

Fig. 2 Varation curves of tungstic acid dissolution rate with time at different oxalic acid concentrations

由图 2 可知：随草酸浓度增大，相同溶解时间下钨酸溶解率不断增大；草酸浓度从0.03 mol/L 增至 0.16 mol/L 时，钨酸完全溶解所耗时间从 50 min 缩短至 15 min，诱导时间逐渐缩短。说明增大草酸浓度有利于钨酸溶解，且在有搅拌条件下，外扩散控制并非钨酸溶解的控制步骤。原因是该反应如受外扩散控制，随草酸浓度增大，溶液黏度会相应增大，反应试剂与反应产物的扩散阻力也会增加，钨酸溶解率会下降[20]。

2.3 搅拌速度对钨酸溶解率的影响

固定溶解温度为 35 ℃、液固体积质量比 100∶1(mL∶g)、草酸浓度 0.03 mol/L，考察不同搅拌速度下钨酸溶解率 μ 随时间 t 的变化，结果如图 3 所示。可知：随搅拌速度增大，相同溶解时间下钨酸溶解率不断增大；搅拌速度从 300 r/min增至 700 r/min 时，钨酸在草酸体系中完全溶解所耗时间仅从 50 min 缩短至 30 min，诱导时间缩短幅度较小。相较而言，搅拌速度相较

溶解温度与草酸浓度对钨酸在草酸体系下的溶解效果影响最小，因此初步判断草酸溶液中钨酸溶解反应可能不受扩散控制。

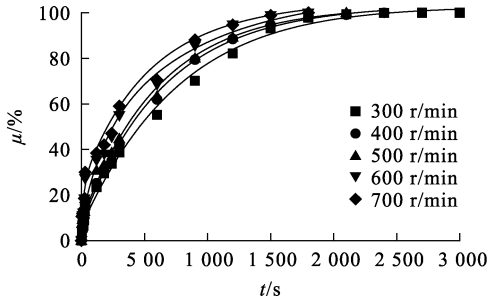


图 3　不同搅拌速度下钨酸浸出率随时间的变化曲线

Fig. 3　Varation curves of tungstic acid leaching rate with time at different stirring speeds

2.4　溶解反应表观活化能与反应级数

2.4.1　等浸出率法

液-固反应是冶金、材料、化工等领域中常见的反应，研究液-固反应动力学具有重要的现实意义。为简化动力学分析及其方程求解，试验通过控制浸出率恒定，对钨酸在草酸溶液中的溶解动力学进行研究[21]。假设溶解曲线如图 4 所示。若溶解反应的动力学规律完全一致，则：

当 $\mu=x$ 时，

$$\frac{t_a}{t_b}=\frac{k(T_b)}{k(T_a)}; \tag{5}$$

当 $\mu=x'$ 时，

$$\frac{t'_a}{t'_b}=\frac{k(T_b)}{k(T_a)}。 \tag{6}$$

由等比定律得

$$\frac{t_a-t'_a}{t_b-t'_b}=\frac{k(T_b)}{k(T_a)}。 \tag{7}$$

式中：t_a/t_b—温度为 T_a/T_b 时钨酸溶解率达到 x 所需时间，s；t'_a/t'_b—温度为 T_a/T_b 时钨酸溶解率达到 x' 所需时间，s；k—化学反应速率常数，s^{-1}。

根据式(5)～(7)及 Arrhenius 方程式(式(8))可推导出式(9)～(11)，并以 $\ln\Delta t$-1 000/T、$\ln\Delta t$-$\ln c$、$\ln\Delta t$-$\ln n$ 为坐标作图，经计算可得出该反应的表观活化能和反应级数。

$$k=A\mathrm{e}^{\frac{-E_a}{RT}}; \tag{8}$$

$$\ln\Delta t=\frac{E_a}{RT}; \tag{9}$$

$$\ln\Delta t=-\upsilon\ln c; \tag{10}$$

$$\ln\Delta t=-\upsilon\ln n。 \tag{11}$$

式中：k—反应速率常数，s^{-1}；A—频率因子，s^{-1}；E_a—表观活化能，kJ/mol；T—热力学温度，K；t—反应时间，s；c—草酸溶液浓度，mol/L；n—转速，r/min；υ—反应级数。

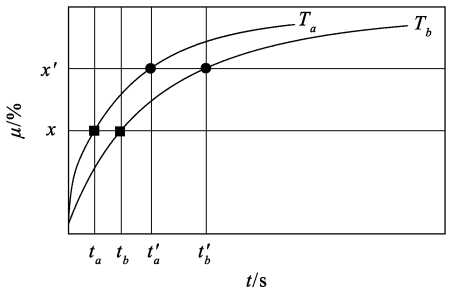


图 4　假设溶解曲线

Fig. 4　Assuming dissolution curve

2.4.2　表观活化能的计算

由图 1 得出不同温度下溶解率分别为 50%、80%所需时间，结果见表 1。经计算可知，在溶解温度分别为 25、35、45、55、65 ℃下，2 个溶解率所需时间差 $t_{80\%}-t_{50\%}$ 分别为 681、461、218、120、72 s。

表 1　不同温度下钨酸溶解率分别达 50%、80%所需时间

Table 1　Required times for tungstic acid dissolution rates to reach 50% and 80% respectively at different temperatures

溶解率/%	溶解时间/s				
	25 ℃	35 ℃	45 ℃	55 ℃	65 ℃
50	785	576	493	340	288
80	1 466	1 037	711	460	360

根据 $\ln(t_{80\%}-t_{50\%})$-1 000/T 计算结果绘制 Arrhenius 曲线，如图 5 所示。

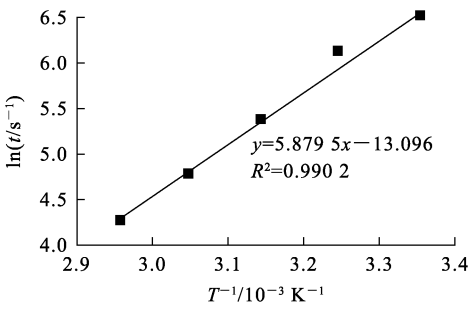


图 5　不同温度下的 Arrhenius 曲线

Fig. 5　Arrhenius curve at different temperatures

通过线性回归可得直线方程：

$$\ln \Delta t = \frac{5.879\ 5}{T} - 13.096。 \quad (12)$$

经计算得出表观活化能为 48.9 kJ/mol，进一步说明该溶解过程由化学反应控制[22]。可见，对于钨酸在草酸体系中的溶解，温度是至关重要的因素之一，温度越高，钨酸溶解速度越快。

2.4.3 反应级数的确定

根据等浸出率法，对图 2 试验数据进行计算，得到不同草酸浓度下溶解率分别达 50%和 80%时所需时间，结果见表 2。经计算可知，在草酸浓度分别为 0.03、0.05、0.08、0.12、0.16 mol/L 下，2 个溶解率所需时间差（$t_{80\%}-t_{50\%}$）分别为 538、345、165、109、75 s。根据该结果绘制 $\ln(t_{80\%}-t_{50\%})$-$v\ln c$ 关系曲线，如图 6 所示。线性回归后可得 $\ln(t_{80\%}-t_{50\%})$-$v\ln c$ 关系式为：

$$\ln \Delta t = -1.103\ 5\ln c + 2.333\ 6。 \quad (13)$$

经线性拟合，求得直线斜率，即反应级数 $v=1.103\ 5$，说明草酸钠浓度对该溶解过程的反应级数为 1.103 5。草酸浓度对于钨酸的溶解具有促进作用，草酸浓度越大时，钨酸溶解率越高。

表 2 不同草酸浓度下钨酸溶解率分别达 50%、80%所需时间

Table 2 Required times for tungstic acid dissolution rates to reach 50% and 80% respectively at different oxalic acid concentrations

溶解率/%	溶解时间/s				
	0.03 mol/L	0.05 mol/L	0.08 mol/L	0.12 mol/L	0.16 mol/L
50	389	245	170	136	100
80	927	590	335	245	175

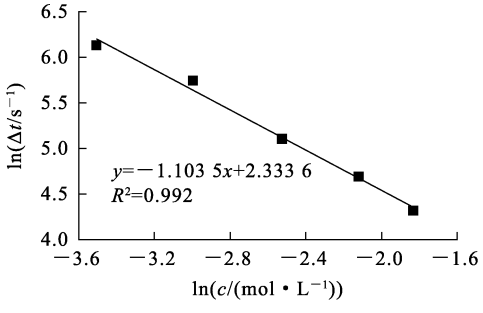


图 6 不同草酸浓度对反应级数的影响

Fig. 6 Effect of oxalic acid concentration on reaction order

3 结论

通过等浸出率法对钨酸在草酸中的溶解过程动力学进行了研究，结论如下：

1）在草酸溶解钨酸过程中，升高溶解温度、增大草酸浓度及搅拌速度均可提升钨酸在草酸体系中的溶解率，其中溶解温度与草酸浓度对钨酸溶解的影响更为显著。

2）草酸溶解钨酸的反应表观活化能为 48.9 kJ/mol，表明控制步骤受化学反应控制，经计算可知，草酸浓度的反应级数为 1.103 5，草酸浓度对于钨酸的溶解具有促进作用。

本试验是钨酸溶解的理论基础研究，排除了杂质干扰，若要适用于实际工业应用，后续还需进行实际体系模拟，以便对杂质影响进行详细分析。

参考文献：

[1] 赵中伟，孙丰龙，杨金洪，等. 我国钨资源、技术和产业发展现状与展望[J]. 中国有色金属学报，2019，29(9)：1902-1916.
ZHAO Zhongwei，SUN Fenglong，YANG Jinhong，et al. Status and prospect for tungsten resources，technologies and industrial development in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2019，29(9)：1902-1916.

[2] ZHU X H，LI X Y，ZHANG H W，et al. International market power analysis of China's tungsten export market：from the perspective of tungsten export policies[J]. Resources Policy，2019，61：643-652.

[3] LIU D G，LIAO C F，LIU Y X，et al. Efficient extracting of tungsten from scheelite via NaOH-SiO_2 roasting followed by water leaching[J]. Journal of Central South University，2023，30(6)：1856-1864.

[4] TANG L，WANG P，GRAEDEL T E，et al. Refining the understanding of China's tungsten dominance with dynamic material cycle analysis[J]. Resources，Conservation and Recycling，2020，158. DOI：10.1016/j.resconrec.2020.104829.

[5] 余泽全，苏刚，田雪芹. 2022 年中国钨工业发展报告[J]. 中国钨业，2023，38(2)：1-7.
YU Zequan，SU Gang，TIAN Xueqin. Developement report of china tungsten industry in 2022[J]. China Tungsten Industry，2023，38(2)：1-7.

[6] 徐国钻，张代彬，黄成龙，等. 用 HCl-H_2SO_4 协同分解白钨矿试验研究[J]. 湿法冶金，2025，44(1)：45-51.
XU Guozuan，ZHANG Daibin，HUANG Chenglong，et al. Synergistic decomposition of scheelite by HCl-H_2SO_4[J]. Hydrometallurgy of China，2025，44(1)：45-51.

[7] XIA X B，ZHANG G Q，GUAN W J，et al. A novel method for preparing tungsten and molybdenum per-oxy complex solution and its application to tungsten-molybdenum separation[J]. Hydrometallurgy，2023，215. DOI：10.1016/j.hydromet.2022.105974.

[8] 李义兵，刘开忠，张大增. 钨冶炼工业工艺及装备述评[J]. 稀有金属与硬质合金，2015，43(3)：1-4.

LI Yibing, LIU Kaizhong, ZHANG Dazeng. Review of process and equipment in tungsten smelting industry[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2015, 43(3): 1-4.

[9] 孟祥松，孙伟，高志勇，等. 钨矿选冶废水的处理与循环利用[J]. 金属矿山，2021(6)：86-97.
MENG Xiangsong, SUN Wei, GAO Zhiyong, et al. Treatment and recycling of tungsten dressing and smelting wastewater[J]. Metal Mine, 2021(6): 86-97.

[10] YANG L, ZHANG X Y, CAO C F, et al. Sustainable and efficient leaching of tungsten from scheelite using the mixture of ammonium phosphate, ammonia and calcium fluoride[J]. Hydrometallurgy, 2022, 210. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2022. 105846.

[11] XIAO L P, JI L, YIN C S, et al. Tungsten extraction from scheelite hydrochloric acid decomposition residue by hydrogen peroxide[J]. Minerals Engineering, 2022, 179. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2022. 107461.

[12] CHEN Y, HUO G, GUO X, et al. A review of flowsheets for tungsten recovery from scheelite, wolframite and secondary resources and challenges for sustainable production[J]. Hydrometallurgy, 2025, 234. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2025. 106455.

[13] HU Z R. Application of ion exchange method in tungsten metallurgy[J]. China Tungsten Industry, 1994(5): 1-4.

[14] LI H Q, TANG Z Y, HE L H, et al. Application and progress of ion exchange technology in tungsten metallurgy [J]. China Tungsten Industry, 2014, 29(5): 34-39.

[15] MING S, TANG Z Y, CHEN X Y. Status and development of wastewater treatment in modern tungsten smelting process [J]. Rare Metals and Cemented Carbide, 2015 (2): 1-5.

[16] 熊以俊，余欢荣，胡昌，等. 钨及钴冶炼高氨氮废液处理的实践[J]. 中国钨业，2014，29(2)：41-44.
XIONG Yijun, YU Huanrong, HU Chang, et al. High concentration ammonia nitrogen wastewater treatment out of tungsten and cobalt smelting[J]. China Tungsten Industry, 2014, 29(2): 41-44.

[17] KALPAKLI A O, ILHAN S, KAHRUMAN C, et al. Dissolution behavior of calcium tungstate in oxalic acid solutions[J]. Hydrometallurgy, 2012, 121/122/123/124: 7-15.

[18] 徐利华，李琳琳. 用草酸从白钨矿中配合浸出钨试验研究[J]. 湿法冶金，2022，41(4)：312-316.
XU Lihua, LI Linlin. Leaching of tungsten from scheelite using oxalic acid[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41 (4): 312-316.

[19] 梁勇，刘寅亮，蒲婷，等. 白钨盐酸分解渣工艺矿物学研究[J]. 湿法冶金，2025，44(3)：294-300.
LIANG Yong, LIU Yinliang, PU Ting, et al. Mineral characteristics of scheelite hydrochloric acid decomposition residue[J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(3): 294-300.

[20] 赵中伟，贾希俊，陈爱良，等. 碱浸氧化锌矿中硅的浸出动力学[J]. 江西有色金属，2008，22(4)：31-34.
ZHAO Zhongwei, JIA Xijun, CHEN Ailiang, et al. Leaching silicon kinetics of zinc oxide ore leached with alkali [J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2008, 22(4): 31-34.

[21] 赵中伟. 含金硫化矿的机械化学及其浸出工艺研究[D]. 长沙：中南大学，1995.

[22] 李洪桂. 冶金原理[M]. 北京：科学出版社，2005：308-309.

Dissolution Kinetics of Tungstic Acid in Oxalic Acid Solution

LIANG Yong[1,2], PU Ting[1,2], CHEN Zanhong[1,2], LIU Yinliang[1,2], ZHANG Minghui[1,2]

(1. *Jiangxi Provincial Key Laboratory of Green and Low Carbon Metallurgy for Strategic Nonferrous Metals, Ganzhou* 341000, *China*;
2. *School of Metallurgical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou* 341000, *China*)

Abstract: Aiming at the three wastes problem existing in the traditional hydrometallurgical tungsten smelting process, based on the analysis of the complexation coordination characteristics of oxalic acid and tungstic acid, the selective extraction of tungsten from crude tungstic acid using oxalic acid was studied. To clarify the dissolution reaction kinetics mechanism of tungstic acid in oxalic acid, taking pure tungstic acid as the research object and oxalic acid solution as the leaching agent, the dissolution rules of tungstic acid under different temperatures, oxalic acid concentrations and stirring speeds were investigated. The dissolution kinetics of tungstic acid in oxalic acid solution was studied by the equal leaching rate method. The results show that the apparent activation energy of this reaction is 48. 9 kJ/mol. Controlled by the chemical reaction, the reaction order of oxalic acid concentration is 1. 103 5.

Key words: oxalic acid; tungstic acid; leaching; dissolution; kinetics