



镍钼矿酸浸液中磷钼存在形态的热力学计算

邵康, 李青刚, 周钦, 张贵清, 曹佐英, 曾理, 关文娟

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 通过热力学计算 25℃时 H^+ - MoO_4^{2-} - HPO_4^{2-} 体系在水溶液中的离子形态并绘制其随 pH、磷浓度变化的关系图。为了模拟镍钼矿硫酸浸出液的液相环境, 控制模拟料液中钼的浓度在 0.1mol/L 左右, 分析磷钼摩尔比 ($n(P):n(Mo)$) 为 1:1、1:9、1:12、1:50 时其热力学平衡图的变化规律。结果表面: 随着 pH 值的降低, 钼的存在形态分别是钼酸根离子、磷钼杂多酸根离子和同多钼酸根离子。当氢离子浓度在 0.1mol/L 左右, 随着溶液中磷浓度的降低, 钼的存在形态由 Dawson 结构的 $Mo_{18}P_2O_{62}^{6-}$ 转变成 Keggin 结构的 $Mo_{12}PO_{40}^{3-}$ 。

关键词: H^+ - MoO_4^{2-} - HPO_4^{2-} 系; 磷钼杂多酸; 热力学平衡; 镍钼矿; 萃取

文章编号: 1004-0609(2017)-07-1513-07

中图分类号: TF801

文献标志码: A

镍钼矿是我国特有的一种多金属复合矿。镍钼矿中金属钼的提取工艺概括来讲分为碱法和酸法处理工艺。碱法处理工艺通常是先将镍钼矿中 MoS_2 氧化成 MoO_3 , 在碱溶液中 MoO_3 以 MoO_4^{2-} 浸入溶液, 而矿中的镍进入渣中。如李青刚^[1]提出的次氯酸钠和氢氧化钠浸出镍钼矿的工艺, 该工艺使用次氯酸钠作为氧化剂, 氢氧化钠浸出钼, 浸出率为 94%, 并已经工业化应用。相比于碱法处理工艺, 酸法处理工艺中可以将镍钼一同浸入浸出液, 且得到越来越多研究者的关注。如朱薇等^[2]提出的加钙固硫焙烧硫酸浸出工艺, 该工艺镍钼浸出率高, 而且可控制焙烧中 SO_2 烟气的排放。彭俊等^[3]提出的硫酸化焙烧-水浸工艺本质上也是一种酸法浸出工艺, 钼的浸出率可达 97.33%。本实验中即以酸法浸出工艺获得的高酸镍钼矿浸出液为研究对象。

本实验研究了高酸镍钼矿浸出液中钼的理论存在形态, 并推算了钼的萃取机理。影响水溶液中钼形态的因素有氢离子的浓度(pH)、钼的浓度、矿物酸的种类、磷钼硅等杂多原子的种类和浓度等因素^[4-6]。在无杂多原子存在时, 水溶液中钼离子的存在形态主要受 pH 值的影响, 溶液 pH 值在 6.5 以上时, 钼主要以 MoO_4^{2-} 形态存在于水溶液中, 随着 pH 值的降低单钼酸根离子聚合生成多钼酸根阴离子, 当 pH 值低于 5.8

高于 3.5 时钼主要以七钼酸盐 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 存在于水溶液中, 随着进一步酸化钼的离子形态的会逐渐变成三钼酸盐 $[Mo_3O_{10}]^{2-}$ 、八钼酸盐 $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 、三十六钼酸盐 $[Mo_{36}O_{112}]^{8-}$ 、二钼酸盐 $[Mo_2O_5(H_2O)_6]^{2+}$ 等^[7-9]。HIMENO 等^[10-11]通过研究指出当水溶液中钼的浓度小于 8×10^{-5} mol/L 时, 钼在水溶液中主要以单钼酸根离子存在, 存在形态有 $Mo(OH)_6$ 、 $Mo(OH)_5(H_2O)^+$, 若溶液中有大量 HCl 或者 H_2SO_4 等矿物酸时, 则会改变原有离子形态变成 $MoO_2Cl_3^-$ 或 $Mo(OH)_4(SO_4)_2^-$, 但该研究中只涉及了同多钼酸盐的研究, 没有考虑杂多原子磷钼硅存在的情况。如果溶液中存在磷钼硅等杂多原子时则会和钼生成杂多酸阴离子。无论是磷钼杂多酸、钼钼杂多酸还是硅钼杂多酸, 其在水溶液中具体的离子形态是多种类、与溶液 pH 密切相关的。PETTERSSON 等^[12]介绍了摩尔比($n(P):n(Mo)$)为 2:5、1:9、2:18、1:11 和 1:12 的磷钼杂多酸以及该系列杂多酸的热力学数据, 但本实验中没有考虑到溶液中少量同多钼酸盐的存在。综合考虑溶液中钼的同多酸和杂多酸同时存在的情况, 本文作者梳理了前人钼同多酸和磷钼杂多酸的热力学数据, 建立了更加完善的数据模型。根据张家靓等^[13]研究, 溶液中如果存在钨元素也会和钼同多酸生成复杂的钨钼杂多酸。而经对比研究, 从镍钼矿的高硫酸浸出液中萃取的钼主要以磷

基金项目: 国家“十三五”科技支撑计划资助项目(2012BAB07B05)

收稿日期: 2016-01-25; 修订日期: 2017-01-12

通信作者: 李青刚, 教授, 博士; 电话: 13873168326; E-mail: xlshlqg@csu.edu.cn

钼杂多酸形态被萃入,且溶液中几乎没有钨的存在,所以本实验主要研究水溶液中磷钼杂多酸的存在形态。

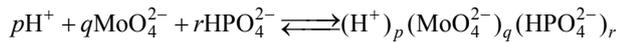
同时,钼的萃取研究中,比如肖朝龙等^[14]对 N235 从镍钼矿的盐酸金属液中钼的回收进行了研究,钼的萃取率达 98%,但会有磷砷硅铁的等部分杂质被萃入。比如廖小丽等^[15]使用了一种新型萃取剂 HBL101,钼的萃取率可达 96.8%,该研究可以实现对钼的有效富集。虽然前人对钼的萃取工艺进行了大量的研究,但钼的萃取机理研究相对较少,尤其对于复杂的磷钼杂多酸的萃取机理的研究。

本实验中基于镍钼矿的硫酸浸出液的液相环境,结合浸出液中最重要两种元素磷和钼的水溶液热力学数据,应用数学软件 MATLAB 绘制出 $H^+ - MoO_4^{2-} - HPO_4^{2-}$ 体系在水溶液中的离子形态热力学平衡图。确定相应酸度下的磷钼杂多酸和钼同多酸的形态,并理论上推算出了 N235 萃取该磷钼杂多酸的反应机理。同时配制模拟料液进行萃取实验验证。

1 水溶液中 $H^+ - MoO_4^{2-} - HPO_4^{2-}$ 体系热力学数据及计算

1.1 热力学数据

在水溶液中磷钼杂多酸总的反应方程式可总结为如下:



上述反应中系数 p 、 q 、 r 的改变会导致具体的磷钼杂多酸形态的变化。具体的磷钼杂多酸(同多酸)的形态以及反映热力学数据可见表 1^[12, 16-17],其中 $\beta_{p,q,r}$ 为由 MoO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 反应生成对应化学式的平衡常数。由于镍钼矿的硫酸浸出液中,钼的浓度约 0.1~0.16 mol/L,磷的浓度约 0.1~0.15 mol/L。经对比实验验证,浸出液中的钼主要与磷形成磷钼杂多酸,而仅有少量钼与砷、硅形成砷、硅钼杂多酸。所以,本研究只考虑磷钼杂多酸的形态以及其萃取行为。反应(1)与(2)是磷酸加氢反应不涉及钼,反应(17)~(30)是钼的同多酸聚合反应不涉及磷,其余的反应均有磷钼的参与。反应(6)~(9)尚未确定其具体化学式,所以均以系数代替。另由于缺乏活度因子数据,所以计算中所有的离子活度均由离子浓度代替。

1.2 利用 MATLAB 软件计算及绘图过程

设 $[Mo]_T$ 、 $[P]_T$ 分别为溶液中钼和磷的总浓度,“ $[]$ ”

为溶液中某形态游离组分的浓度,根据物质守恒原理,在 $H^+ - MoO_4^{2-} - HPO_4^{2-}$ 体系中可以得到如下的方程(其中有部分物质没有被合成出,用化学计量数表示如(14,9,1)):

$$\begin{aligned} [Mo]_T = & [MoO_4^{2-}] + [(HMoO_4)^-] + 5[Mo_5P_2O_{23}^{6-}] + \\ & 5[HMo_5P_2O_{23}^{5-}] + 5[H_2Mo_5P_2O_{23}^{4-}] + 9[(14,9,1) + \\ & (15,9,1) + (16,9,1) + (17,9,1)] + 9[Mo_9PO_{31}OH(OH_2)_2^{4-}] + \\ & 9[[Mo_9PO_{31}(OH_2)_2^{3-}] + 18[Mo_{18}P_2O_{62}^{6-}] + 11[Mo_{11}PO_{39}^{7-}] + \\ & 11[HMo_{11}PO_{39}^{6-}] + 11[H_2Mo_{11}PO_{39}^{5-}] + 12[Mo_{12}PO_{40}^{3-}] + \\ & [MoO_3(H_2O)_3] + [MoO_2(OH)(H_2O)_3^+] + \\ & 2[Mo_2O_5(OH)(H_2O)_5^+] + 2[Mo_2O_5(H_2O)_6^{2+}] + \\ & 2[Mo_2O_4(OH)(H_2O)_6^{3+}] + 6[(H_2Mo_6O_{21})^{4-}] + \\ & 7[(Mo_7O_{24})^{6-}] + 7[(HMo_7O_{24})^{5-}] + 7[(H_2Mo_7O_{24})^{4-}] + \\ & 7[(H_3Mo_7O_{24})^{3-}] + 8[(Mo_8O_{26})^{4-}] + \\ & 13[(HMo_{13}O_{42})^{5-}] + 18[(Mo_{18}O_{56}(H_2O)_8)^{4-}] \\ & 13[(HMo_{13}O_{42})^{5-}] + 18[(Mo_{18}O_{56}(H_2O)_8)^{4-}] \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} [P]_T = & [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] + \\ & 2[Mo_5P_2O_{23}^{6-}] + 2[HMo_5P_2O_{23}^{5-}] + 2[H_2Mo_5P_2O_{23}^{4-}] + \\ & [(14,9,1) + (15,9,1) + (16,9,1) + (17,9,1)] + \\ & [Mo_9PO_{31}OH(OH_2)_2^{4-}] + [[Mo_9PO_{31}(OH_2)_2^{3-}] + \\ & 2[Mo_{18}P_2O_{62}^{6-}] + [Mo_{11}PO_{39}^{7-}] + [HMo_{11}PO_{39}^{6-}] + \\ & [H_2Mo_{11}PO_{39}^{5-}] + [Mo_{12}PO_{40}^{3-}] \end{aligned} \quad (32)$$

如果给定了钼、磷的总浓度和固定的 pH 值,则将表 1 中 30 个等式代入上述两等式,联立上述两等式即可得到以 MoO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 为未知数的高次非线性方程组。

应用数学软件 MATLAB 可以应用两种方法来求解出每个组分的浓度。方法一是利用 fsolve 函数解上述二元非齐次方程组,得出特定 pH 下 MoO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} ,而后求出对应的其他组分的浓度;方法二是通过 MATLAB 编程应用逐步逼近的方法来求解。为了提高数据运算的效率,本实验采用第二种方法。计算出的数据可直接调用 plot 命令进行绘图,也可以导出*.txt 格式的数据通过其他绘图软件出图。由于 plot 命令对图像呈现不够美观,所以采用第二种绘图方法,用 Origin 调用 MATLAB 数据进行绘图。

表 1 磷钼杂多酸和钼同多酸的形态以及反应的平衡常数

Table 1 Equilibrium constants and formulas of molybdophosphate and molybdate

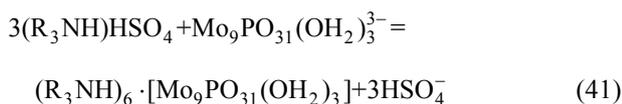
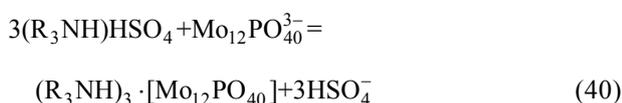
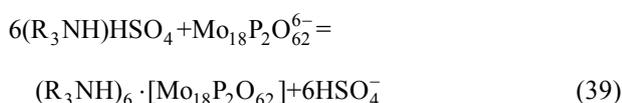
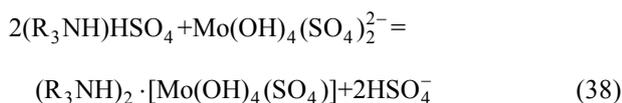
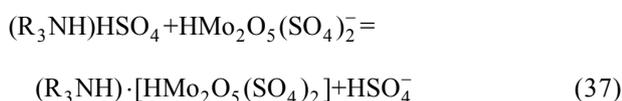
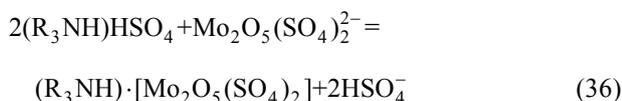
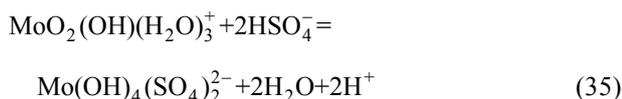
Coefficient (p, q, r)	$\lg\beta_{p,q,r}$	Formula	Reaction No.
(1,0,1)	6.244	H_2PO_4^-	(1)
(2,0,1)	8.096	H_3PO_4	(2)
(8,5,2)	61.97	$\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{23}^{6-}$	(3)
(9,5,2)	67.07	$\text{HMo}_5\text{P}_2\text{O}_{23}^{5-}$	(4)
(10,5,2)	70.86	$\text{H}_2\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{23}^{4-}$	(5)
(14,9,1)	98.21	(14,9,1)	(6)
(15,9,1)	102.04	(15,9,1)	(7)
(16,9,1)	104.89	(16,9,1)	(8)
(17,9,1)	106.42	(17,9,1)	(9)
(16,9,1)	104.71	$\text{Mo}_9\text{PO}_{31}\text{OH}(\text{OH}_2)_2^{4-}$	(10)
(17,9,1)	107.17	$\text{Mo}_9\text{PO}_{31}(\text{OH}_2)_2^{3-}$	(11)
(34,18,2)	217.8	$\text{Mo}_{18}\text{P}_2\text{O}_{62}^{6-}$	(12)
(17,11,1)	118.68	$\text{Mo}_{11}\text{PO}_{39}^{7-}$	(13)
(18,11,1)	123.10	$\text{HMo}_{11}\text{PO}_{39}^{6-}$	(14)
(19,11,1)	126.05	$\text{H}_2\text{Mo}_{11}\text{PO}_{39}^{5-}$	(15)
(23,12,1)	139.7	$\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40}^{3-}$	(16)
(1,1,0)	3.48	$[\text{HMoO}_4]^-$	(17)
(2,1,0)	7.75	$\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$	(18)
(3,1,0)	8.81	$\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3^+$	(19)
(5,2,0)	8.93	$\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$	(20)
(6,2,0)	19.60	$\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	(21)
(7,2,0)	18.98	$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	(22)
(8,6,0)	49.48	$[\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{4-}$	(23)
(8,7,0)	52.85	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	(24)
(9,7,0)	57.29	$[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$	(25)
(10,7,0)	60.42	$[\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$	(26)
(11,7,0)	62.51	$[\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{3-}$	(27)
(12,8,0)	71.4	$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$	(28)
(21,13,0)	119.29	$[\text{HMo}_{13}\text{O}_{42}]^{5-}$	(29)
(18,32,0)	171.37	$[\text{Mo}_{18}\text{O}_{56}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4-}$	(30)

2 结果与讨论

2.1 $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-} - \text{HPO}_4^{2-}$ 体系热力学平衡分析

在钼磷水溶液体系中, pH 值以 0.1 个单位为间隔从 pH=8 到 pH=-0.4 共有 85 个 pH 点。每点对应不同的离子含钼的摩尔分数。图 1 所示为不同 pH 值下各种钼磷杂多酸或者钼同多酸离子中含钼占总钼的摩尔分数曲线图。并且始终控制钼的浓度为 0.1 mol/L。

如图 1(a)所示, 当 $n(\text{P}):n(\text{Mo})=1:1$ 时, 由于该体系中很有大量的磷元素, 所以体系中的钼多以磷钼杂多酸的形态存在, 仅在 pH=8 附近有单钼酸根离子和 pH=8 附近有单钼和双钼阳离子存在, 其余部分几乎都以磷钼杂多酸形态存在。而且随着酸度的增加, 单钼和双钼阳离子的比例将增大。在 pH=-0.4~0 的高酸度条件下, 是磷钼杂多酸阴离子 $\text{Mo}_{18}\text{P}_2\text{O}_{62}^{6-}$ 和 $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 阳离子共存。如图 1(b)所示, 当 $n(\text{P}):n(\text{Mo})=1:9$ 时, 体系中磷元素有所降低, 所以整个 pH 值范围内, 同多酸的含量相比图 1(a)中的情况



由图 1 可知, 在高酸度条件下($\text{pH} < 0$)萃取过程主要有(36)~(40)这 6 个反应。反应(33)、(34)、(35)是钼同多酸和硫酸根的络合反应, 这 3 个络合反应来自文献[5, 11]。反应(36)~(38)中钼是以同多酸和硫酸根的络合阴离子形态被萃入有机相。反应(39)~(41)中钼以磷钼杂多酸形态被萃入有机相。上述 6 个主要的萃取反应之间还存在竞争关系, 通常离子半径比较大的磷钼杂多酸根阴离子优先被萃取。上述 6 个主要萃取反应过程是阴离子交换的过程。

2.2 N235 对料液中钼的萃取

在实际浸出料液中, 可滴定出其中全硫酸浓度为 2 mol/L。而硫酸溶液不会将其中的氢全部电离。根据 25 °C 下硫酸的解离常数 $K_{a1}=10^3$ 、 $K_{a2}=10^{-1.99}$ 可求得当硫酸浓度为 2 mol/L 时对应的游离氢离子浓度为 2 mol/L。

配制 5%N235+25%TBP+煤油(体积分数)作为有机相, 萃取磷钼摩尔比为 1:1、1:9、1:12、1:50 和纯钼(钼酸钠溶液, 不含磷)料液, 且保持钼浓度不变。水相为硫酸体系其中游离氢离子浓度为 2 mol/L。萃取后的有机相颜色见图 2。实际的萃取条件是, 相比 O:A=1:1, 温度为 30 °C, 萃取时间为 5 min。由图 2 可知, 含磷的萃合物显黄色而不含磷的萃合物为淡蓝色, 此现象可对比图 2(a)和其余图片明显得知。且在图 2(b)中当磷钼的摩尔比为 1:50 时, 明显观察有两种颜色的混合, 说明既有磷钼杂多酸又有单钼或双钼络合阴离子被萃取。

在表 2 中给出了同样钼浓度下不同磷钼摩尔比的单级萃取率。由表 2 可得出结论水相中含磷越多则单级萃取率越高。因为磷浓度高则有助于形成磷钼杂多酸, 对比钼同多酸和磷钼杂多酸的离子势(z/r)可知, 钼同多酸的离子水化作用要强于磷钼杂多酸的离子水化作用, 所以, 在钼同多酸和磷钼杂多酸共存的料液中, 磷钼杂多酸比钼同多酸更容易被萃取, 且在钼被萃入有机相过程中, 半径小的 HSO_4^- 即被半径大的钼同多酸和钼杂多酸替代。根据此萃取规律可以解释表 2 中, 当料液中的钼浓度保持不变, 改变单变量因素磷的浓度钼萃取率会发生明显变化。

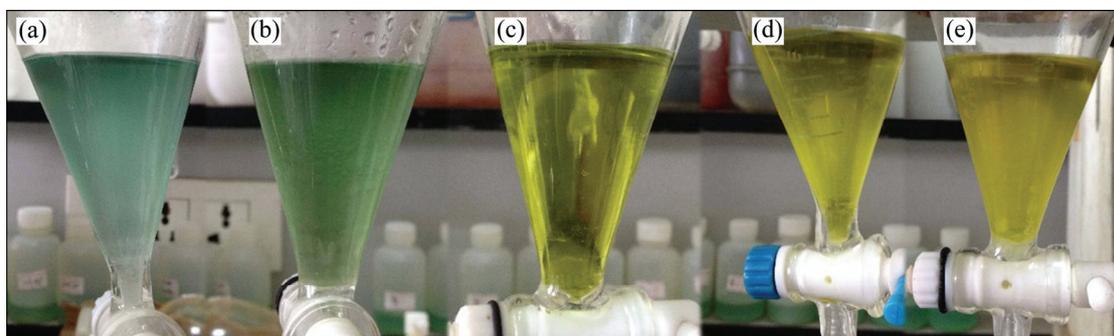


图 2 有机相 5%N235+25%TBP+煤油萃取不同磷钼摩尔比的料液后有机相的颜色变化

Fig. 2 Color of loaded organic solutions after extraction process with different P-Mo molar ratio in aqueous solution using 5%N235+25%TBP+kerosene: (a) Sodium molybdate solution without phosphate; (b) $n(\text{P}):n(\text{Mo})=1:50$; (c) $n(\text{P}):n(\text{Mo})=1:12$; (d) $n(\text{P}):n(\text{Mo})=1:9$; (e) $n(\text{P}):n(\text{Mo})=1:1$

表 2 有机相 5%N235+25%TBP+煤油 萃取不同磷钼摩尔比的料液中的钼单级萃取率

Table 2 Extraction rate of certain organic solution after extraction process with different P-Mo molar ratio in aqueous solution

$n(\text{P}):n(\text{Mo})$	Extraction rate/%
1:1	88.30
1:9	79.04
1:12	77.17
1:50	74.16
Sodium molybdate solution (without phosphorus)	53.89

3 结论

1) 综合考虑了钼在水溶液中的同多酸聚合反应和加入杂多原子磷后的杂多酸聚合反应, 将该两类反应一起进行热力学计算并绘制热力学平衡图。

2) 在碱性条件下钼通常以单钼酸根阴离子的形态存在, 随着 pH 值降低会有磷钼杂多酸根离子形成, 高酸度条件下钼会以二聚同多钼酸根阳离子形态存在。随着水溶液中磷浓度降低, 钼的存在形态从 $\text{Mo}_{18}\text{P}_2\text{O}_{62}^{6-}$ 分解成 $\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40}^{3-}$, 并最终主要以钼同多酸根离子存在。

3) 通过分析 $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-} - \text{HPO}_4^{2-}$ 体系的热力学平衡图, 可以对工业中一些含有磷钼的浸出液中复杂的离子形态有一个系统的认识。同时对萃钼实践过程中产生的一些问题尤其是对析出第三相问题有了更深的了解, 并为问题的解决找到了一个准确的方向。

REFERENCES

[1] 李青刚. 从镍钼矿中制取钼酸铵的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010: 1-100.
LI Qing-gang. Study of production ammonium molybdate from Ni-Mo ore[D]. Changsha: Central South University, 2010: 1-100.

[2] 朱 薇, 肖连生, 肖 超, 龚柏凡. N235 萃取镍钼矿硫酸浸出液中钼的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2010, 38(1): 1-4, 29.
ZHU Wei, XIAO Lian-sheng, XIAO Chao, GONG Bai-fan. Molybdenum extraction with N235 from the sulphuric acid leach liquor in Ni-Mo ore[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2010, 38(1): 1-4, 29

[3] 彭 俊, 王学文, 王明玉, 肖彩霞, 施丽华. 从镍钼矿中提取钼的工艺[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 553-559.

PENG Jun, WANG Xue-wen, WANG Ming-yu, XIAO Cai-xia, SHI Li-hua. Extraction process of molybdenum and nickel from Ni-Mo ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 553-559.

[4] PALANT A A, LATSENKO N A, PETROVA V A. Solvent extraction of molybdenum (VI) by diisododecylamine from sulphuric acid solution[J]. Hydrometallurgy, 1998, 48(1): 83-90.

[5] KASPRZAK M S, CROUCH S R, LEROI G E. A raman spectroscopic investigation of heteropolymolybdate species in aqueous solution[J]. Applied Spectroscopy, 1978, 32(6): 537-540.

[6] WANG M Y, JIANG C J, WANG X W, XIAN P F, WANG H G, YANG Y. Existing form of Mo (VI) in acidic sulfate solution[J]. Rare Metals, 2017, 36(7): 612-616.

[7] PENG J, WANG X W, JIANG C J, WANG M Y, MA Y Q, XIANG X Y. Separation of Mo (VI) and Fe (III) from the acid leaching solution of carbonaceous Ni-Mo ore by ion exchange[J]. Hydrometallurgy, 2014, 142: 116-120.

[8] WANG M Y, WANG X W, JIANG C J, TAO C F. Solvent extraction of molybdenum from acidic leach solution of Ni-Mo ore[J]. Rare Metals, 2014, 33(1): 107-110.

[9] GRIFFITH W P, LESNIAK P J B. Raman studies on species in aqueous solutions. Part III. Vanadates, molybdates, and tungstates[J]. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1969, 7(7): 1066-1071.

[10] HIMENO S, UEDA Y, HASEGAWA M. Spectrophotometric investigation on the equilibration of monomeric forms of Mo(VI) in aqueous sulfuric acid[J]. Inorganica Chimica Acta, 1983, 70: 53-57.

[11] HIMENO S, NIIYA H, UEDA T. Raman studies on the identification of isopolymolybdates in aqueous solution[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1997, 70(3): 631-637.

[12] PETERSSON L, ANDERSSON I, OEHRMAN L O. Multicomponent polyanions. 39. Speciation in the aqueous hydrogen ion-molybdate(MoO_4^{2-})-hydrogenphosphate(HPO_4^{2-}) system as deduced from a combined emf-phosphorus-31 NMR study[J]. Inorganic Chemistry, 1986, 25(26): 4726-4733.

[13] 张家靓, 赵中伟, 陈星宇, 刘旭恒. W-Mo-H₂O 体系钼钨分离的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1463-1470.
ZHANG Jia-liang, ZHAO Zhong-wei, CHEN Xing-yu, LIU Xu-heng. Thermodynamic analysis for separation of tungsten and molybdenum in W-Mo-H₂O system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1463-1470.

[14] 肖朝龙, 肖连生, 龚柏凡. 采用 N235 从镍钼矿盐酸浸出液中萃取钼的研究[J]. 中国钼业, 2011, 35(2): 7-11.
XIAO Chao-long, XIAO Lian-sheng, GONG Bai-fan. A study of extracting molybdenum from hydrochloric acid leach liquor of Ni-Mo ore using N235[J]. China Molybdenum Industry, 2011, 35(2): 7-11.

- [15] 廖小丽, 肖连生, 孙亚辉, 曾理. HBL101 从镍钼矿焙烧料高酸浸出液中直接萃取钼的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(1): 40-44, 53.
LIAO Xiao-li, XIAO Lian-sheng, SUN Ya-hui, ZENG Li. Study on molybdenum extraction with HBL101 from high acid leaching solution of Ni-Mo ore after roasting[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(1): 40-44, 53.
- [16] CRUYWAGEN J J, HEYNS J B B. Molybdenum(VI) equilibria at high perchloric acid concentration[J]. Polyhedron, 2000, 19(8): 907-911.
- [17] CRUYWAGEN J J. Molybdenum(VI) equilibria in different ionic media. Formation constants and thermodynamic quantities[J]. Inorganica Chimica Acta, 2002, 331(1): 322-329.
- [18] HIMENO S, HASHIMOTO M, UEDA T. Formation and conversion of molybdophosphate and arsenate complexes in aqueous solution[J]. Inorganica Chimica Acta, 1999, 284(2): 237-245.

Thermodynamic analysis for species of molybdenum and phosphorus in Ni-Mo ore acidic leaching solution

SHAO Kang, LI Qing-gang, ZHOU Qin, ZHANG Gui-qing, CAO Zuo-ying, ZENG Li, GUAN Wen-juan

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

Abstract: The thermodynamic diagrams of the ionic species were plotted at different pH values and phosphorus concentration in $H^+ - MoO_4^{2-} - HPO_4^{2-}$ system at 25 °C. To simulate the liquid phase environment of Ni-Mo ore leaching solution, the diagrams were plotted with different phosphorus-molybdenum molar ratios of 1:1, 1:9, 1:12 and 1:50 at certain molybdenum concentration of 0.1 mol/L. The results show that, as the pH value decreases, the species of molybdenum are molybdate anion, molybdophosphate anion and isopolymolybdate ion. As the phosphorus concentration decreases, the species of molybdenum is converted into Keggin-type $Mo_{18}P_2O_{62}^{6-}$ from Dawson-type $Mo_{12}PO_{40}^{3-}$ at certain hydrogen ion concentration 1 mol/L.

Key words: $H^+ - MoO_4^{2-} - HPO_4^{2-}$ system; molybdophosphate; thermodynamic equilibrium; Ni-Mo ore; extraction

Foundation item: Project (2012BAB07B05) supported by the National Science & Technology Pillar Program During the Thirteenth Five-year Plan Period, China

Received date: 2016-01-25; **Accepted date:** 2017-01-12

Corresponding author: LI Qing-gang; Tel: +86-13873168326; E-mail: xslqg@csu.edu.cn

(编辑 何学锋)