



硫磷混酸分解白钨矿过程中伴生稀土的行为

郭福亮, 陈星宇, 赵中伟, 何利华, 杨凯华, 杨 珍

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 通过热力学计算绘制 25 °C 时硫磷混酸分解白钨矿过程中伴生稀土物种随 pH 值以及混酸浓度变化的热力学平衡图, 利用这些分析从理论上寻找稀土与钨综合提取的技术, 并通过实验验证此技术的可行性。结果表明: 稀土离子可与磷酸、硫酸根以及杂多酸形成络合物而富集在溶液中, 不同的 pH 条件下稀土被络合成阳离子或阴离子。当 pH < 1 时, 稀土优先与磷酸、硫酸根络合形成阳离子; 而当 pH 约为 1~3 时, 稀土与杂多酸络合成稀土磷钨杂多阴离子, 这些配位可促进稀土矿物的分解。实验还表明了杂多酸对稀土分解有促进作用, 对于 WO₃、伴生稀土质量分数分别为 26.11% 和 0.13% 的白钨矿, 在温度 90 °C、反应时间 5 h、磷酸浓度 1 mol/L、硫酸浓度 2.5 mol/L 条件下, 稀土 La、Ce、Nd 浸出率可达 85.61%、45.68% 和 47.03%。此外, 根据稀土与钨络合物种形态的差异可设计稀土与钨分步或同步提取工艺。

关键词: 稀土矿; 白钨矿; 稀土钨杂多阴离子; 提取; 热力学

文章编号: 1004-0609(2018)-02-0387-10

中图分类号: TF111.31

文献标志码: A

钨与稀土具有独特的物理、化学性能, 被广泛应用于冶金、电子、航天航空、国防军工等领域, 是重要的战略金属。中国的钨与稀土资源分别占据了全球的 68% 和 55%^[1], 其中钨资源中, 约 70% 为白钨矿, 20% 为黑钨矿, 10% 左右为黑白钨混合矿^[2], 而稀土主要以 3 种形式赋存于地壳中: 1) 以离子形态存在晶格中形成矿床, 如独居石、氟碳铈矿等; 2) 以离子吸附在粘土质、云母质矿物表面, 如风化壳淋积离子型稀土; 3) 以杂质元素类质同象分散在矿物中, 如铝土矿、磷灰石等^[3]。由于成矿过程中, 物理化学性质相似的元素存在共生和伴生现象, 造成了元素的稀散分布, GOLDSCHMIDT^[4]依据成矿规律的相似性将元素分为亲石、亲铁、亲铜与亲气 4 大类型。

稀土、钨与钨等元素属于亲石元素, 因而在热液交代作用下易发生类质同象置换。地球化学家研究了钨矿床中稀土的分布规律, 认为中高温热液及偏碱性环境促进了稀土在钨矿床中的分布^[5]。元素离子半径是决定类质同象的重要因素, GOLDSCHMIDT^[4]认为, 成矿条件下, 半径差小于 15% 的离子可相互置换。基于此, 图 1(a) 对不同价态与配位数的稀土离子和部分过渡金属离子的半径进行比对, 发现多数稀土离子

半径比钨、铋稍小, 而轻稀土离子与钍、铀半径相当, 重稀土离子与钇半径也十分接近。文献[6~9]中则含钙、钡、钍等矿物中的稀土分布状态进行了研究, 表明稀土与上述元素存在一定伴生行为。综上所述, 稀土可取代钨矿中钨、铁、钼等元素发生类质同象而富集。

亨德森^[10]针对稀土富集问题, 研究了在不同矿石中的富集程度。在常见的辉石、长石、钛铁矿以及磁铁矿中, 稀土含量比岩石平均标准含量低, 但钨矿中的稀土与岩石相比则高出 2~3 个数量级(见图 1(b))。中国钨矿储量巨大, 随着优质稀土矿资源的消耗, 白钨矿伴生稀土资源的回收将具有重要意义。

目前, 绝大部分白钨矿采用碱性分解工艺, 在该体系中, 钨转变为钨酸根进入液相, 而稀土生成固体氢氧化物与未分解脉石进入渣相; 通常对钨渣酸分解可提取稀土, 但需耗费大量酸并且延长了工艺流程, 经济效益低而导致该方面的研究较少^[13~14]。若采用盐酸、硫酸直接分解, 则主金属钨形成固相而影响提取。为开发一种高效的钨矿酸法分解工艺, ZHAO 等^[15]采用了硫磷混酸体系, 利用专门引进的磷使钨被络合进入溶液, 而硫酸根则与钙结合生成石膏进入固相, 从而实现了钨矿的有效分解, 浸出率高达 99%; 石膏渣用

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51334008); 中南大学创新驱动计划(2015cx001); 中南大学升华育英计划(2015BAB19B03)

收稿日期: 2016-11-29; **修订日期:** 2017-04-24

通信作者: 陈星宇, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830476; E-mail: xyachen@csu.edu.cn

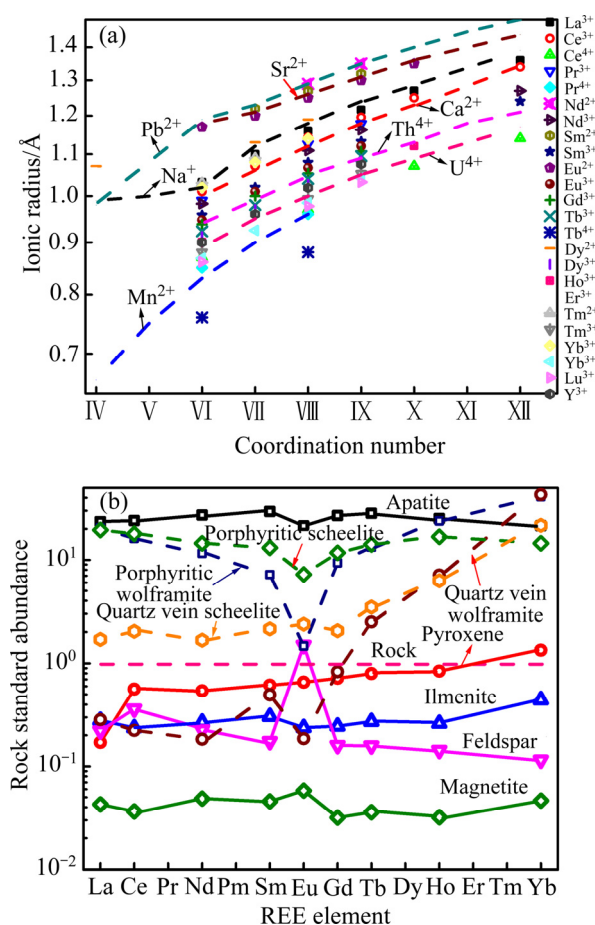


图1 稀土元素的类质同象性质^[10-12]

Fig. 1 Isomorphous property of REE elements^[10-12]: (a) Radius comparison of rare earth ions and common metal ions at different charge and coordination number; (b) Content of REEs in apatite, quartz vein scheelite (wolframite), porphyritic scheelite (wolframite), pyroxene, feldspar, ilmenite and magnetite

作建材可解决废渣的堆放问题, 酸溶液循环利用解决了废水排放问题, 技术已在厦门钨业成功实现产业化。

该工艺采用酸性浸出体系, 溶液中含有磷、硫、钨的含氧酸根离子以及它们的复杂络离子。若体系中存在稀土元素, 则有可能存在更加复杂的络合行为。实际上, 据 HAAS 等^[16]的研究, 磷酸与稀土的配合稳定常数大。这些作用或有利于稀土矿物的分解, 从而为伴生稀土的回收创造条件。由于尚无文献研究硫磷混酸体系稀土与钨的行为, 本文作者拟通过热力学分析并综合实验论证, 考察硫磷混酸分解白钨矿过程中稀土与钨的物种变化, 以期对元素综合利用提供借鉴和指导。

1 热力学数据及计算

硫磷混酸体系分解白钨矿伴生稀土可能存在的平衡关系可由表 1 所列。由于计算中体系物种复杂, 各离子活度系数较难获得, 以下计算均用离子浓度代替活度。稀土元素有 17 种, 但物化性质相似, 本研究仅以镧举例。在分解体系下有各类杂多酸(POM)形成, 主要有 Keggin 型磷钨杂多酸, 也可能有 Well-Dawson、Anderson、Wagh、Silverson 型, 但目前仅有 Keggin 型热力学数据。文献中部分数据为反应吉布斯自由能 ΔG , 根据 $\Delta G = RT \ln K$ 换算为平衡常数。

计算时, 以 $[La]_T$ 、 $[W]_T$ 等表示溶液中稀土与钨的总浓度, $[WO_4^{2-}]$ 、 $[La^{3+}]$ 等为溶液中各物种的浓度, 根据物质质量守恒原理及化学反应同时平衡原理, 在硫磷混酸分解体系中存在的关系:

$$[La]_T = [La^{3+}] + [LaOH^{2+}] + [La(OH)_2^+] + [La(OH)_3(aq)] + [La(OH)_4^-] + [LaH_2PO_4^{2+}] + [La(HPO_4)^+] + [La(HPO_4)_2^-] + [La(PO_4)_2^{3-}] + [LaPO_4(aq)] + [LaSO_4^+] + [La(SO_4)_2^-] \quad (1)$$

$$[W]_T = [WO_4^{2-}] + [HWO_4^-] + [H_2WO_4(aq)] + 2[W_2O_7^{2-}] + 3[W_3O_{10}^{2-}] + 4[W_4O_{13}^{2-}] + 5[W_5O_{16}^{2-}] + 7[W_7O_{22}^{2-}] + 7[W_7O_{24}^{6-}] + 7[W_7O_{24}^{5-}] + 8[W_8O_{25}^{2-}] + 10[W_{10}O_{31}^{2-}] + 11[W_{11}O_{34}^{2-}] + 12[H_2W_{12}O_{42}^{10-}] + 12[H_2W_{12}O_{40}^{6-}] + [PW_6O_6^-] + 2[PW_2O_9^-] + 3[PW_3O_{12}^-] + 4[PW_4O_{15}^-] + 5[PW_5O_{18}^-] + 6[PW_6O_{21}^-] + 8[PW_8O_{27}^-] + 10[PW_{10}O_{33}^-] + 12[PW_{12}O_{40}^-] \quad (2)$$

$$[P]_T = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] + [LaH_2PO_4^{2+}] + [La(HPO_4)^+] + 2[La(HPO_4)_2^-] + 2[La(PO_4)_2^{3-}] + [LaPO_4(aq)] + CaH_2PO_4^+ + [CaHPO_4] + 2[Ca(H_2PO_4)_2] + [CaPO_4^-] + [PW_6O_6^-] + [PW_2O_9^-] + [PW_3O_{12}^-] + [PW_4O_{15}^-] + [PW_5O_{18}^-] + [PW_6O_{21}^-] + [PW_8O_{27}^-] + [PW_{10}O_{33}^-] + [PW_{12}O_{40}^-] \quad (3)$$

$$[S]_T = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [H_2SO_4] + [LaSO_4^+] + 2[La(SO_4)_2^-] \quad (4)$$

$$[Ca]_T = [Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [CaH_2PO_4^+] + [CaHPO_4] + [Ca(H_2PO_4)_2] + [CaPO_4^-] \quad (5)$$

计算中伴生稀土的含量设定为自然界钨矿稀土含量的平均值, 约为钨矿质量的 0.5%~1%, 因类质同象的 $La_2(WO_4)_3$ $K_{sp}(10^{-3.9})$ 远远大于 $CaWO_4$ $K_{sp}(10^{-8.8})$, 可视作稀土与白钨矿同步分解, 计算时稀土取分解白钨矿浓度的 1%(摩尔分数)。

表 1 涉及反应的化学方程式及对应的平衡常数(25 °C)

Table 1 Chemical reaction equations and corresponding equilibrium constants of relevant reactions (25 °C)

Equilibrium reaction	Equilibrium constant	Reaction No.	Reference
$\text{La}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{LaH}_2\text{PO}_4^{2+}$	2.5	1	[17]
$\text{La}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{La}(\text{HPO}_4)^+$	5.1	2	[17]
$\text{La}^{3+} + 2\text{HPO}_4^{2-} = \text{La}(\text{HPO}_4)_2^-$	8.4	3	[17]
$\text{La}^{3+} + 2\text{PO}_4^{3-} = \text{La}(\text{PO}_4)_2^{3-}$	17.6	4	[17]
$\text{La}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} = \text{LaPO}_4(\text{aq})$	10.96	5	[17]
$\text{LaPO}_4(\text{s}) = \text{La}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	-22.43	6	[17]
$\text{La}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{LaSO}_4^+$	3.4	7	[17]
$\text{La}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{La}(\text{SO}_4)_2^-$	5.1	8	[17]
$\text{La}^{3+} + \text{OH}^- = \text{LaOH}^{2+}$	5.34	9	[17]
$\text{La}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{La}(\text{OH})_2^+$	9.86	10	[17]
$\text{La}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{La}(\text{OH})_3(\text{aq})$	14.09	11	[17]
$\text{La}^{3+} + 4\text{OH}^- = \text{La}(\text{OH})_4^-$	15.14	12	[17]
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	1.504	13	[18]
$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{CaHPO}_4$	2.8331	14	[18]
$\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} = \text{CaPO}_4^-$	6.5391	15	[18]
$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- = \text{CaOH}^+$	1.40	16	[18]
$\text{CaSO}_4(\text{s}) = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-4.5	17	[19]
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{s}) = 10\text{Ca}^{2+} + 6\text{PO}_4^{3-} + 2\text{OH}^-$	-116.8	18	[20]
$\text{La}_2(\text{WO}_4)_3(\text{s}) = 2\text{La}^{3+} + 3\text{WO}_4^{2-}$	-3.9	19	[19]
$\text{CaWO}_4(\text{s}) = \text{Ca}^{2+} + \text{WO}_4^{2-}$	-8.8	20	[21]
$\text{H}^+ + \text{WO}_4^{2-} = \text{HWO}_4^-$	3.5	21	[21]
$2\text{H}^+ + \text{WO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{WO}_4(\text{aq})$	8.1	22	[21]
$\text{WO}_3\text{OH}^- + \text{WO}_3\text{OH}^- = \text{W}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	1.8770	23	[22]
$\text{W}_2\text{O}_7^{2-} + \text{WO}_3\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{W}_3\text{O}_{10}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	6.1758	24	[22]
$2\text{W}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{W}_4\text{O}_{13}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	22.5979	25	[22]
$\text{W}_2\text{O}_7^{2-} + \text{W}_3\text{O}_{10}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{W}_5\text{O}_{16}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	24.1878	26	[22]
$\text{W}_2\text{O}_7^{2-} + \text{W}_5\text{O}_{16}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{W}_7\text{O}_{22}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	17.3569	27	[22]
$8\text{H}^+ + 7\text{WO}_4^{2-} = \text{W}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	65.19	28	[23]
$9\text{H}^+ + 7\text{WO}_4^{2-} = \text{W}_7\text{O}_{24}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$	69.96	29	[23]
$\text{W}_7\text{O}_{22}^{2-} + \text{WO}_3\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{W}_8\text{O}_{25}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	2.7088	30	[22]
$2\text{W}_5\text{O}_{16}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{W}_{10}\text{O}_{31}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	10.5923	31	[22]
$\text{W}_{10}\text{O}_{31}^{2-} + \text{WO}_3\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{W}_{11}\text{O}_{34}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	12.3147	32	[22]
$14\text{H}^+ + 12\text{WO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-} + 6\text{H}_2\text{O}$	115.38	33	[23]
$18\text{H}^+ + 12\text{WO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-} + 8\text{H}_2\text{O}$	135.02	34	[23]
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{WO}_3\text{OH}^- + 2\text{H}^+ = \text{PWO}_6^- + 2\text{H}_2\text{O}$	6.4187	35	[22]
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{W}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}^+ = \text{PW}_2\text{O}_9^- + 2\text{H}_2\text{O}$	22.7451	36	[22]
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{W}_3\text{O}_{10}^{2-} + 3\text{H}^+ = \text{PW}_3\text{O}_{12}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	29.7232	37	[22]
$\text{PWO}_6^- + \text{W}_3\text{O}_{10}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{PW}_4\text{O}_{15}^- + \text{H}_2\text{O}$	31.5192	38	[22]
$\text{PW}_2\text{O}_9^- + \text{W}_3\text{O}_{10}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{PW}_5\text{O}_{18}^- + \text{H}_2\text{O}$	14.3684	39	[22]
$\text{PWO}_6^- + \text{W}_5\text{O}_{16}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{PW}_6\text{O}_{21}^- + \text{H}_2\text{O}$	11.3725	40	[22]
$\text{PW}_6\text{O}_{21}^- + \text{W}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{PW}_8\text{O}_{27}^- + \text{H}_2\text{O}$	18.2844	41	[22]
$\text{PW}_8\text{O}_{27}^- + \text{W}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{PW}_{10}\text{O}_{33}^- + \text{H}_2\text{O}$	17.1214	42	[22]
$\text{W}_{11}\text{O}_{34}^{2-} + \text{PWO}_6^- = \text{PW}_{12}\text{O}_{40}^-$	91.3631	43	[22]

2 结果与讨论

2.1 La-W-S-P-Ca-H₂O 系热力学分析

在 La-W-S-P-Ca-H₂O 系中, 杂多酸物种因 pH 变化易变, 对稀土的络合极其复杂, 只能定性分析。未考虑杂多酸络合稀土情况下, 以 pH 值 0.1 为间隔可计算出液固比为 5 mL:1 g, 硫磷酸浓度均为 0.5 mol/L 条件下主要组分的 $\lg c$ -pH 图, 如图 2 所示。

当体系达到平衡时, 溶液中主要稀土物种有 La^{3+} 、 $\text{LaH}_2\text{PO}_4^{2+}$ 、 LaSO_4^+ 、 $\text{La}(\text{SO}_4)_2^-$, 钨物种为 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 。图 2 中的曲线①、②、③、④、⑤分别为生成 $\text{LaPO}_4(\text{s})$ 、 $\text{CaHPO}_4(\text{s})$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{s})$ 的临界线

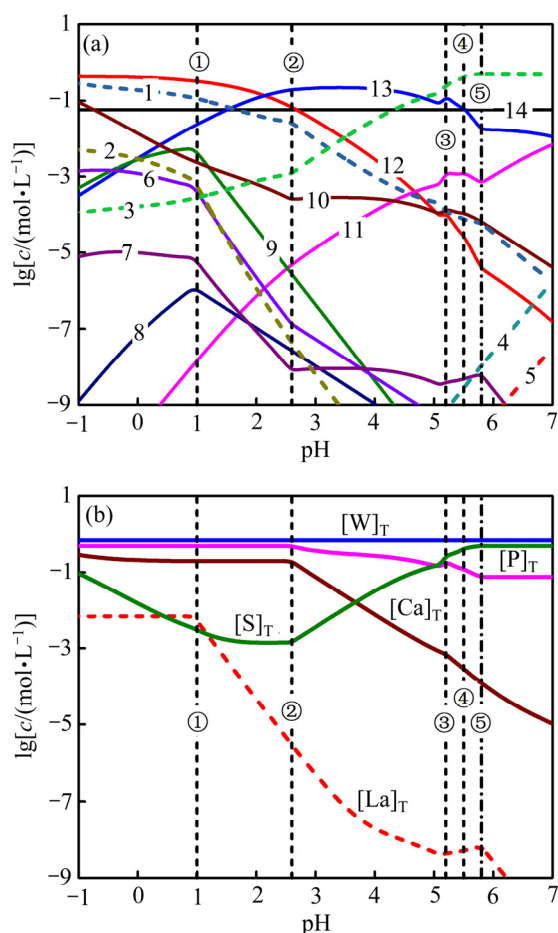


图 2 La-W-S-P-Ca-H₂O 体系主要溶解组分 $\lg c$ -pH 图与总钨、总钙、总磷、总硫、总镧的 $\lg c$ -pH 图(25 °C)

Fig. 2 $\lg c$ -pH diagrams of main species of La-W-S-P-H₂O system(a) and total tungsten, calcium, sulfur, phosphorus and lanthanum(b) (25 °C) (1— Ca^{2+} ; 2— La^{3+} ; 3— SO_4^{2-} ; 4— WO_4^{2-} ; 5— PO_4^{3-} ; 6— LaSO_4^+ ; 7— $\text{La}(\text{SO}_4)_2^-$; 8— LaHPO_4^+ ; 9— $\text{LaH}_2\text{PO}_4^{2+}$; 10— HSO_4^- ; 11— HPO_4^{2-} ; 12— H_3PO_4 ; 13— H_2PO_4^- ; 14— $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$)

和 $\text{CaSO}_4(\text{s})$ 的返溶线。线①以左, 白钨矿分解完全, 此时钨与稀土转变为可溶性盐, 而钙则形成石膏沉淀; 线①以右, 溶液中的钨会转变成 $\text{LaPO}_4(\text{s})$ 沉淀降低稀土收得率; 线②与线③之间为 $\text{CaHPO}_4(\text{s})$ 稳定区间, 此时磷酸不仅参与钨的络合分解, 还起除钙的作用, 引起磷酸的损耗; 线③与线④之间为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 稳定区, 钙可转变为更难溶物质而分解白钨矿, 由于磷酸足量, 分解形成的 WO_4^{2-} 会转化为杂多酸。与此同时, 磷夺去部分石膏中的钙而释放出 SO_4^{2-} , 引起稀土硫酸配合物含量的轻微上升; 随着 pH 升高至线④时, 有羟基磷灰石生成, 白钨矿分解的大部分钙与磷酸根结合, 到线⑤时分解已无 $\text{CaSO}_4(\text{s})$ 沉淀产生。从图 2 中分析可知, 伴生稀土的回收只能在线①以左的含钨溶液稳定区间进行, 在该区间, 稀土主要物种为 LaSO_4^+ 、 La^{3+} 和 $\text{LaH}_2\text{PO}_4^{2+}$ 。随着 pH 的升高, 磷酸电离 H_2PO_4^- 浓度增加, $\text{CaSO}_4(\text{s})$ 沉淀引起 SO_4^{2-} 浓度降低, 游离 La^{3+} 不断被磷酸络合, 对于分解反应 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 = 2\text{La}^{3+} + 3\text{WO}_4^{2-}$, 稀土矿朝分解正方向移动。

体系中能有效回收稀土的酸度区间取决于线①的 pH 值, pH 值越大, 含稀土溶液的的稳定区间越大, 对后续的稀土络合与提取也更有利。为此, 计算了不同总硫、总磷对线①pH 值的影响, 如图 3 所示。当 $[\text{S}]_T = 0.5 \text{ mol/L}$ 时, 无论 $[\text{P}]_T$ 如何变化, 线①保持 pH=1 不变(参照线 1、2、3), 而当 $[\text{P}]_T$ 恒定, $[\text{S}]_T$ 浓度增大, 线①pH 值也随之增大(参照曲线 1、4、5), 且同时增加 $[\text{S}]_T$ 、 $[\text{P}]_T$ 浓度时亦符合该规律(参照曲线 1、6、7)。

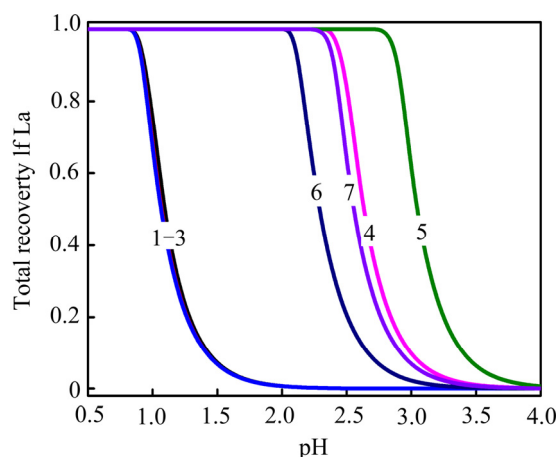


图 3 不同总硫总磷浓度条件下总镧回收率随 pH 的变化(25 °C)

Fig. 3 Change of total recovery of La with pH at different concentrations of total sulfur and phosphorus(25 °C) (1— $[\text{S}]_T = 0.5 \text{ mol/L}$, $[\text{P}]_T = 0.5 \text{ mol/L}$; 2— $[\text{S}]_T = 0.5 \text{ mol/L}$, $[\text{P}]_T = 2 \text{ mol/L}$; 3— $[\text{S}]_T = 0.5 \text{ mol/L}$, $[\text{P}]_T = 4 \text{ mol/L}$; 4— $[\text{S}]_T = 2 \text{ mol/L}$, $[\text{P}]_T = 0.5 \text{ mol/L}$; 5— $[\text{S}]_T = 4 \text{ mol/L}$, $[\text{P}]_T = 0.5 \text{ mol/L}$; 6— $[\text{S}]_T = 2 \text{ mol/L}$, $[\text{P}]_T = 2 \text{ mol/L}$; 7— $[\text{S}]_T = 4 \text{ mol/L}$, $[\text{P}]_T = 4 \text{ mol/L}$)

为进一步解释图3的规律,分析了 $\text{pH}=0.5$ 时体系中主要稀土物种随总硫、总磷变化的分布以及硫酸、磷酸的电离情况,如图4所示。由图4可见,当 $[\text{S}]_{\text{T}}$ 含量较低时,硫酸根由于含量过低(见图2),绝大部分稀土以 $\text{LaH}_2\text{PO}_4^{2+}$ 形态存在,且随着总磷含量升高组分比例增加,此时磷酸为主要稀土络合剂;但磷酸电离生成 H_2PO_4^- 的同时亦增大了 PO_4^{3-} 的浓度,导致线①的 pH 值不变(见图4(a))。当 $[\text{P}]_{\text{T}}=0.5\text{mol/L}$ 时,随着 $[\text{S}]_{\text{T}}$ 含量的增加, LaSO_4^+ 含量先升后降,而 $\text{La}(\text{SO}_4)_2^-$ 比例越来越高,这说明更多的稀土被硫酸根络合,故而线①的 pH 会随硫酸根浓度增加而增大;同时增大总硫、总磷含量规律亦相近。根据图4(d)可知, H_2PO_4^- 与 SO_4^{2-} 的电离趋势十分接近,但从表1的数据可看出,稀土与 SO_4^{2-} 络合常数比 H_2PO_4^- 大1~2个数量级,很显然存在大量总硫情况下,磷不具优势。

混酸体系中,磷与钨络合形成可溶杂多酸,驱动了白钨矿的分解。在磷酸过量而硫酸少量的情况下,

稀土主要与磷酸形成配阴离子,此配位推动了稀土矿分解的正向移动。湿法磷酸过程提取稀土的实验也显示,随着磷酸浓度的升高,磷灰石中稀土的分解率逐渐增大^[24];白钨伴生稀土的提取可以此为鉴。此外,硫酸根与稀土离子有较强的配位能力,可有效降低游离稀土离子浓度,并提高 $\text{LaPO}_4(\text{s})$ 和 $\text{CaHPO}_4(\text{s})$ 的沉淀 pH 值,扩大稀土溶液的稳定区,有利于稀土离子进入溶液。而过量硫酸会引起酸度急剧增加,抑制了硫酸和磷酸的电离,从而减少了溶液中的 H_2PO_4^- 与 SO_4^{2-} ,不利于稀土的溶解。WIRTH^[25]研究即发现随着硫酸浓度的增大,稀土硫酸盐溶解度先增大后减小。

通过以上热力学分析以及相关文献可知,若只考虑硫磷与稀土的配位,在一定条件下对稀土的浸出是有利的,但若酸度过高则对稀土溶解不利。为高效提取主金属钨,同时又有效回收伴生稀土,单一的酸度调控显然已不满足要求。此时,值得注意的是,混酸体系中不只有硫磷两种络合剂,尚有大量的杂多酸产

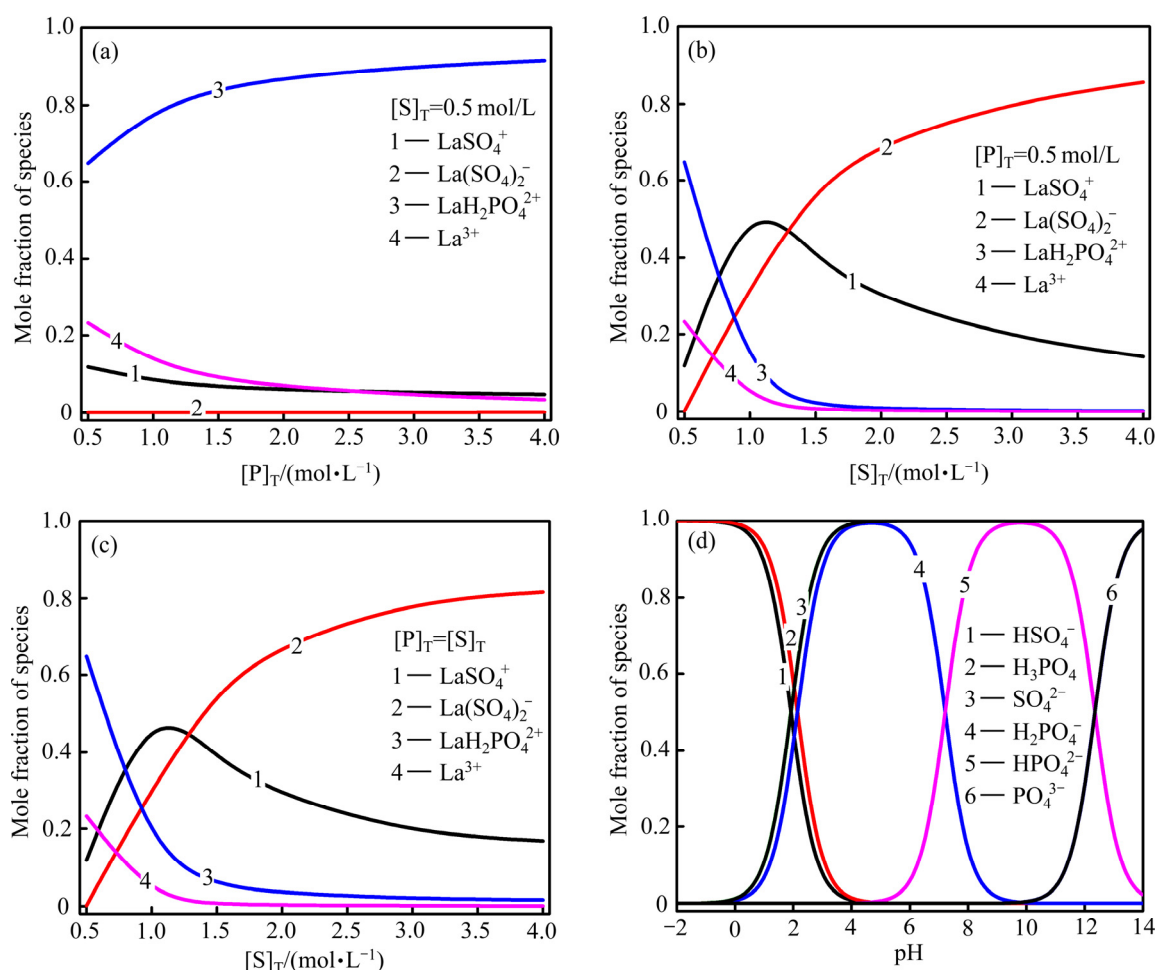


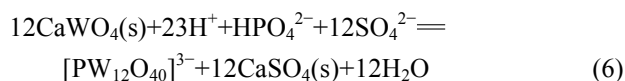
图4 La-W-P-S-Ca- H_2O 系中主要含稀土物种在不同总硫总磷浓度条件下的摩尔分数变化以及硫酸、磷酸在不同 pH 条件下的电离情况(25 $^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=0.5$)

Fig. 4 Mole fraction of species of lanthanum at different concentrations of total sulfur and phosphorus in La-W-P-S-Ca- H_2O system and ionization of sulfur and phosphorus acid at different pH (25 $^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=0.5$): (a) $[\text{S}]_{\text{T}}=0.5\text{ mol/L}$; (b) $[\text{P}]_{\text{T}}=0.5\text{ mol/L}$; (c) $[\text{S}]_{\text{T}}=[\text{P}]_{\text{T}}$; (d) Ionization of sulfur and phosphorus acid

物,有研究显示磷钨杂多酸与稀土离子存在配位反应作用^[26]。体系中磷钨杂多酸的存在或可克服酸度过高带来的弊端。

2.2 稀土与钨杂多酸的配位以及伴生稀土提取工艺

硫磷混酸体系分解白钨矿的基本反应如下:



当然,上述方程仅仅为宏观层面的表达,钨与磷酸形成杂多酸的路径和机理有可能极其复杂,目前尚无公认的解释。

KEGGIN^[27]利用XRD分析了1:12型杂多酸结构,提出金属氧基团(MO_6)可能以共顶角和楞边的形式建造,此后POPE等^[28]又发现了 MO_6 不同堆积排列形式的结构,大致归纳为Well-Dawson、Anderson、Waugh、Silverson结构。POPE等^[29-30]则详细地探索了杂多酸的建造过程,认为杂原子以四面体 XO_4 ($\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Si}$ 等)形式,金属以 MO_6 ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$ 等)八面体形式存在于溶液中,当溶液温度、酸度以及试剂浓度等热力学条件改变时,杂多酸将以杂原子团为内核,金属氧基

团为外壳发生缩合或解聚,从而对应形成完整或缺位型等不同物种。

对钨杂多酸而言,无论物种如何变化,其外层均分布大量的端氧,该氧原子有较强的配位倾向,当缺位构型失去 WO_4^{4-} 后杂多酸的整体负电荷增加,配位能力进一步增强,而溶液中的稀土以高价的离子形态存在,具有很强的吸电子作用,故同一稀土下两者发生络合作用的概率非常大。此外,杂多酸酸性远比硫酸高,通常认为在水溶液中三级解离完全;且溶解有吸热效应,这些性质均有利于金属离子络合。

针对稀土与杂多酸的配位问题,PEACOCK等^[26,31]首次进行系统研究,发现对于缺位Keggin型 $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{3-}$ 与Wells-Dawson型 $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$,控制稀土与杂多酸比例可分别形成1:1和1:2络合物。LUO等^[32]分析单缺位Wells-Dawson杂多酸与Sm、Eu与Lu络合物钾盐的键长、晶体结构以及荧光光谱信息,以助于理解具体的配位方式。一些学者^[33-35]研究杂多酸与稀土配位后P、W、O等元素核磁共振特征,该特征对认定不同络合物物种有重要作用,部分杂多酸物种与稀土的络合常数如表2所示。

从表2中可知,大部分稀土与杂多酸的络合常数

表2 部分稀土与POMs的络合常数(25℃)

Table 2 Coordination constant of some rare earth ions with POMs (25℃)

Type	Polyoxometalate	Rare earth cation	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$
Keggin	$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	Eu^{3+}	1.8 ^[36] , 7.68 ^[37]	—
		Ce^{3+}	9.4 ^[38]	15.6 ^[38]
		Ce^{4+}	24.6 ^[38]	35 ^[38]
	$[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$	Eu^{3+}	8.1 ^[36]	14.2 ^[36]
		Ce^{3+}	8.7 ^[38]	15.4 ^[38]
		Ce^{4+}	22.9 ^[38]	33.5 ^[39]
Well-Dawson	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$	Nd^{3+}	2.86 ^[36]	—
		Eu^{3+}	3.86 ^[36] , 6.71 ^[37]	—
		Dy^{3+}	3.53 ^[36]	—
		Er^{3+}	3.30 ^[36]	—
		Yb^{3+}	3.18 ^[36]	—
	$[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	La^{3+}	8.00 ^[38]	10.19–11.4 ^[38]
		Ce^{3+}	6.6 ^[38]	8.1 ^[38]
		Ce^{4+}	21.7 ^[38]	27.9 ^[38]
		Nd^{3+}	8.63 ^[38]	10.70–11.95 ^[38]
		Eu^{3+}	10.35 ^[38]	12.53–13.57 ^[38]
	$\alpha_1\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$	La^{3+}	7.53 ^[38] , 11.33 ^[33]	12.97 ^[38] , 17.12 ^[33]
		Ce^{3+}	8.8 ^[38]	14.8 ^[38]
		Ce^{4+}	23.1 ^[38]	33.6 ^[38]
		Nd^{3+}	7.92 ^[38] , 11.66 ^[33]	12.42 ^[38] , 17.92 ^[33]
		Eu^{3+}	8.05 ^[38] , 11.40 ^[33]	14.59 ^[38] , 18.51 ^[33]
	$\alpha_2\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$	La^{3+}	7.53 ^[38] , 11.33 ^[33]	12.97 ^[38] , 17.12 ^[33]
		Ce^{3+}	8.8 ^[38]	14.8 ^[38]
		Ce^{4+}	23.1 ^[38]	33.6 ^[38]
		Nd^{3+}	7.92 ^[38] , 11.66 ^[33]	12.42 ^[38] , 17.92 ^[33]
		Eu^{3+}	8.05 ^[38] , 11.40 ^[33]	14.59 ^[38] , 18.51 ^[33]

均很大,这给溶液中稀土的提取提供了理论支撑。然而,表中不同杂多酸物种与稀土配位存在差异,如缺位型络合常数远大于完整型,因此,弄清不同酸度条件下的物种分布则至关重要;SMITH等^[39]应用核磁共振分析了pH与钨杂多酸物种和含量的关系,结果(见图5)发现:pH<1时,杂多酸主要以Keggin型 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 形式存在;3<pH<8时,单缺位Keggin型 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ 占主要比例,而Wells-Dawson型杂多酸只少量存在于pH为1~3,且该区间大量物质尚未被确认,由文献[40~41]中可看出,在该区域能稳定存在 $\alpha_1\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ 与 $\alpha_2\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ 。

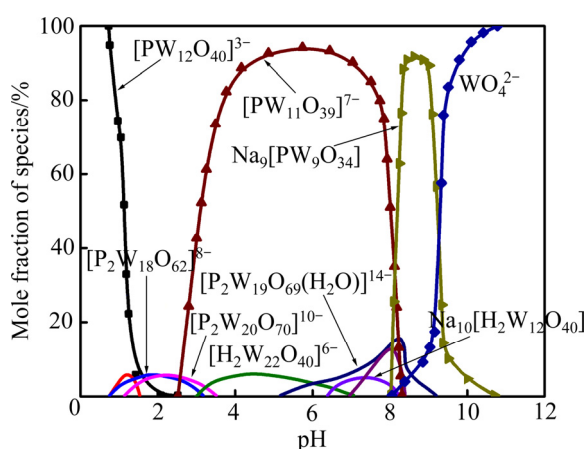


图5 钨杂多酸物种的含量随pH的变化^[39]

Fig. 5 Change of mole fraction and species of heteropolytungstate with pH^[39]

为探索杂多酸对稀土的实际络合效果,研究了不同温度条件下硫酸镧随磷钨酸浓度变化的溶解情况(见图6)。图6(a)显示,相对于纯水体系的溶解度,硫酸镧在磷钨酸溶液中的溶解增加显著,且随着磷钨酸浓度的增加呈增大趋势。然而,表2启示杂多酸可能以不同物种形态存在,从而引起络合差异化。为此,检测了对应磷钨酸浓度条件下的pH值(见图6(b)),发现pH随磷钨酸含量的增大而降低,并且实验值与质子解离理论值高度吻合,说明质子已完全解离;根据检测,当磷钨酸浓度为50 g/L时,溶液pH=1.38,从图5知,溶液中有Keggin、Wells-Dawson等杂多酸及对应缺位类型的形成,而浓度增至100 g/L时,pH=1.02,但硫酸镧的溶解度并未因杂多酸浓度翻倍呈倍数增加,此时完整型(如Keggin型 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$)磷钨酸含量的增加引起了差异;当浓度进一步增加时,完整Keggin型磷钨酸为主要物种,溶解度增加愈为缓慢。综上实验结果分析证实了以下3点理论:1) 磷钨

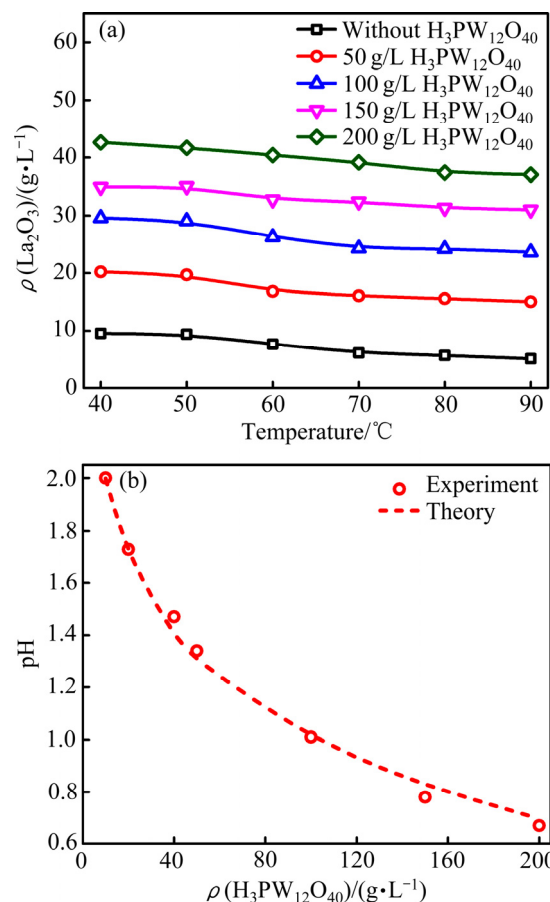


图6 不同温度与磷钨酸浓度条件下的硫酸镧溶解度与25℃时对应浓度磷钨酸溶液的实际与理论pH值

Fig. 6 Solubility of lanthanum sulfate at different temperatures(a) and heteropolytungstate acid concentrations(b) and pH value of heteropolytungstate acid in theory and experiment at 25 °C

杂多酸与稀土确实有较强的配位作用;2) 不同种类的磷钨杂多酸对稀土的配位存在差异,且缺位型磷钨杂多酸与稀土配位的能力比完整型强;3) 温度对磷钨杂多酸配合稀土的影响较小。

根据热力学理论与实验分析,有必要探讨白钨矿的实际分解效果。因此,采用 WO_3 、伴生稀土质量分数分别为26.11%与0.13%的白钨矿为原料。每次实验取矿25 g,置于250 mL不同硫酸浓度的浸出剂中。分解温度为90℃,磷酸浓度1 mol/L,反应时间为5 h。分解效果如表3所列。由实验效果可见,稀土La、Ce、Nd最高浸出率分别达到了85.61%、45.68%与47.03%,且钨在混酸体系下也易于分解。而同条件下的湿法磷酸过程中,稀土基本以渣相进入石膏;显然,杂多酸对稀土的络合可克服高温高酸度的影响。

表3 不同条件下白钨矿钨与稀土的分解实验效果

Table 3 Leaching results of tungsten and rare earth of scheelite under different conditions

Test No.	$c(\text{H}_2\text{SO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Leaching rate/%		
		La	Ce	Nd
1	1.0	65.49	33.61	32.91
2	2.0	77.48	41.50	40.50
3	2.5	85.61	45.68	47.03
4	3.0	63.50	40.18	35.41

此外, 基于上述分解热力学理论与实验分析, 在分解终态, 或可利用磷酸、钨杂多酸与稀土的配位性质及其差异, 设计可能的提取技术路线。

1) 利用磷酸、硫酸根形成络合阳离子

磷酸过量且保持硫酸适量, $\text{pH} < 1$ 时, 杂多酸以完整型 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 形式存在, 根据 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 与稀土的配位常数推断其配合能力小于磷酸、硫酸根, 因而稀土主要形成 $\text{REH}_2\text{PO}_4^{2+}$ 及 RESO_4^+ 络合物的。此时, 可用阳离子萃取剂(或树脂)提取稀土再用阴离子萃取剂(或树脂)提取钨。

2) 利用杂多酸形成络合阴离子

反应终态的 pH 控制在 1~3 之间, 溶液中钨杂多酸转变为缺位构型。这种构型的杂多酸有强烈的给电子能力, 稀土离子会被大量配合形成稀土钨杂多酸阴离子, 且其配位能力远大于磷酸、硫酸根的。此时, 利用胺类萃取剂(或树脂)将稀土与钨同步萃取, 用硫酸或草酸反萃稀土, 再用氢氧化钠反萃钨。

3 结论

1) 从地球化学的角度简单阐述稀土易与钨矿发生类质同象取代而富集, 结合目前白钨矿硫磷混酸分解新工艺, 通过热力学计算, 绘制了 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时 La-W-P-S-Ca-H₂O 系中稀土物种随 pH 值、硫磷混酸浓度变化的热力学平衡图以期指导元素的综合利用。

2) 伴生稀土在硫磷混酸体系中能与磷酸、硫酸根形成稳定络合离子而促进稀土矿的分解, 但在高酸度条件下稀土溶解度降低会导致磷酸稀土的沉淀。

3) 白钨矿分解形成的钨杂多酸可与稀土生成稀土钨杂多阴离子, 分析显示在一定条件下的杂多酸络合稀土能力远大于磷酸与硫酸根的, 或可避免高酸条件引起的稀土沉降问题。

4) 实验验证杂多酸在高温高酸度条件下对稀土的络合作用, 在分解温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 5 h、磷酸

浓度 1 mol/L 、硫酸浓度 2.5 mol/L 时, La、Ce、Nd 分解率分别为 85.61%、45.68%与 47.03%。

5) 通过控制反应终态的 pH 值以及硫磷混酸浓度, 调节稀土与磷酸或磷钨杂多酸络合形态, 或可实现稀土与钨的分步或同步提取。

REFERENCES

- [1] 韩晓英, 李平, 王勇, 王新林. 中国稀土发展概况[J]. 中国有色金属, 2010, 20(2): 34–38.
HAN Xiao-ying, LI Ping, WANG Yong, WANG Xin-lin. Development situation of China's rare earth[J]. China Nonferrous Metals, 2010, 20(2): 34–38.
- [2] 孙延绵. 论我国白钨资源现状及其开发利用[J]. 矿业研究与开发, 2003(S1): 69–72.
SUN Yan-mian. On current situation and exploitation of scheelite resources in China[J]. Mining Research and Development, 2003(S1): 69–72.
- [3] 黄礼煌. 稀土提取技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 52–88.
HUANG Li-huang. Rare earth extraction technology[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2006: 52–88.
- [4] GOLDSCHMIDT V M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks[J]. Journal of the Chemical Society, 1937: 655–673.
- [5] 刘英俊. 钨的地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 38–60.
LIU Ying-jun. Geochemistry of tungsten[M]. Beijing: Science Press, 1987: 38–60.
- [6] 马东升. 钨的地球化学研究进展[J]. 高校地质学报, 2009, 15(1): 19–34.
MA Dong-sheng. Progress in research on geochemistry of tungsten[J]. Geological Journal of China Universities, 2009, 15(1): 19–34.
- [7] 曾志刚, 李朝阳, 刘玉平, 涂光炽. 滇东南南秧田两种不同成因类型白钨矿的稀土元素地球化学特征[J]. 地质地球化学, 1998, 26(2): 34–38.
ZENG Zhi-gang, LI Chao-yang, LIU Yu-ping, TU Guang-zhi. REE geochemistry of scheelite of two genetic types from Nanyangtian, Southeastern Yunnan[J]. Geology-Geochemistry, 1998, 26(2): 34–38.
- [8] 干国梁, 陈志雄. 广西都庞岭地区锡矿床黑钨矿主要、微量及稀土元素的组成特点及赋存状态[J]. 矿物学报, 1991, 11(2): 122–132.
GAN Guo-liang, CHEN Zhi-xiong. The compositional characteristics and existing state of major, trace and rare-earth elements in wolframite from the Dupanling tin ore-field, Guangxi[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1991, 11(2): 122–132.
- [9] 郭承基. 稀土矿物化学[M]. 北京: 中国工业出版社, 1963.
GUO Cheng-ji. Rare earth minerals chemistry[M]. Beijing:

- China Industry Press, 1963.
- [10] 亨德森. 稀土元素地球化学[M]. 田丰, 施琅, 译. 北京: 地质出版社, 1989: 1-69.
- HENDERSON P. Rare earth element geochemistry[M]. TIAN Feng, SHI Lang, transl. Beijing: Geological Publishing House, 1989: 1-69.
- [11] 张玉学, 刘义茂, 高思登, 何其光. 钨矿物的稀土地球化学特征—矿床成因类型的判别标志[J]. 地球化学, 1990(1): 11-20.
- ZHANG Yu-xue, LIU Yi-mao, GAO Si-deng, HE Qi-guang. REE geochemical characteristics of tungsten minerals as the genetic types of ore deposits[J]. Geochemical, 1990(1): 11-20.
- [12] 满发胜. 与华南某些钨矿床有关的花岗岩类的稀土模式特征及其成因问题[J]. 矿床地质, 1985, 4(1): 49-55.
- MAN Fa-sheng. The rare earth patterns and origin of tungsten-related granitic rocks in South China[J]. Mineral Deposits, 1985, 4(1): 49-55.
- [13] 朱海玲, 邓海波, 吴承松, 何小民. 钨渣的综合回收利用技术研究现状[J]. 中国钨业, 2010, 25(4): 15-18.
- ZHU Hai-ling, DENG Hai-bo, WU Cheng-hui, HE Xiao-min. The current comprehensive recovery technology of tungsten slag[J]. China Tungsten Industry, 2010, 25(4): 15-18.
- [14] 梁焕龙, 罗东明, 刘晨, 谢营邦, 黄泰元. 从钨渣中浸出氧化钪的试验研究[J]. 湿法冶金, 2015(2): 114-116.
- LIANG Huan-long, LUO Dong-ming, LIU Chen, XIE Ying-bang, HUANG Tai-yuan. Leaching of scandium from tungsten slag[J]. Hydrometallurgy of China, 2015(2): 114-116.
- [15] ZHAO Zhong-wei. LI Jiang-tao. Method for extracting tungsten from scheelite: U.S., Patent 8771617[P]. 2014-07-08..
- [16] HAAS J R, SHOCK E L, SASSANI D C. Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(21): 4329-4350.
- [17] SPAHIU K, BRUNO J. A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises[M]. Cerdanyola, Spain: MBT. Tecnologia Ambiental, 1995: 24-56.
- [18] LU Xiong, YANG Leng. Theoretical analysis of calcium phosphate precipitation in simulated body fluid[J]. Biomaterials, 2005, 26(10): 1097-1108.
- [19] SPEIGHT J G. Lange's handbook of chemistry[M]. New York: McGraw-Hill, 2005: 341-352.
- [20] DOROZHNIKIN S V. Calcium orthophosphates[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(4): 1061-1095.
- [21] OSSEO-ASARE K. Solution chemistry of tungsten leaching systems[J]. Metallurgical Transactions B, 1982, 13(4): 555-564.
- [22] 郎中玲, 关威, 颜力凯, 苏忠民. α -Keggin 型 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 形成机理的热力学研究 [EB/OL]. [2011-09-02]. <http://www.paper.edu.cn/html/releasepaper/2011/09/42/>.
- LANG Zhong-ling, GUANG Wei, YAN Li-kai, SU Zhong-min. Theoretical study on formation thermodynamic of α -Keggin-type $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ anion [EB/OL]. [2011-09-02]. <http://www.paper.edu.cn/html/releasepaper/2011/09/42/>.
- [23] 张家靓, 赵中伟, 陈星宇, 刘旭恒. W-Mo-H₂O 体系钨钼分离的热力学分析[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.
- [24] 王良士, 龙志奇, 黄小卫, 彭新林, 韩业斌, 崔大立. 湿法磷酸生产过程中控制稀土走向的研究[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(3): 307-312.
- WANG Liang-shi, LONG Zhi-qi, HUANG Xiao-wei, PENG Xin-lin, HAN Ye-bin, CUI Da-li. Rare earth distribution control during wet process of phosphoric acid production[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2008, 26(3): 307-312.
- [25] WIRTH F. Contribution to the chemistry and technology of thor and rare earth[J]. Journal of Inorganic Chemistry, 1912, 76(1): 174-200.
- [26] PEACOCK R D, WEAKLEY T J R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions[J]. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1971: 1836-1839.
- [27] KEGGIN J F. Structure of the crystals of 12-phosphotungstic acid[J]. Nature, 1933(3331): 351.
- [28] POPE M T, MÜLLER A. Polyoxometalate chemistry: An old field with new dimensions in several disciplines[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1991, 30(1): 34-48.
- [29] POPE M T. Polyoxometalates: From platonic solids to anti-retroviral activity: From platonic solids to anti-retroviral activity[M]. New York: Springer Science & Business Media, 1994: 1-40.
- [30] POPE M T, MÜLLER A. Polyoxometalate chemistry from topology via self-assembly to applications[M]. New York: Springer Science & Business Media, 2001: 69-135.
- [31] PEACOCK R D, WEAKLEY T J R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part II. Electronic spectra: A metal-ligand charge-transfer transition of cerium (III)[J]. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1971: 1937-1940.
- [32] LUO Qun-Hui, HOWELL R C, DANKOVA M, BARTIS J, WILLIAMS C W, HORROCKS W D, YOUNG V G, RHEINGOLD A L, FRANCESCONI L C, ANTONIO M R. Coordination of rare-earth elements in complexes with monovacant Wells-Dawson polyoxoanions[J]. Inorganic Chemistry, 2001, 40(8): 1894-1901.
- [33] ZHANG C, BENSALID L, MCGREGOR D, FANG Xi-kui, HOWELL R C, BURTON-PYE B, LUO Qun-hui, TODARO L, FRANCESCONI L C. Influence of the lanthanide ion and solution conditions on formation of lanthanide Wells-Dawson polyoxotungstates[J]. Journal of Cluster Science, 2006, 17(2): 1-10.

- 389–425.
- [34] BARTIS J, DANKOVA M, LESSMANN J J, LUO Qun-hui, HORROCKS W D, FRANCESCONI L C. Lanthanide Complexes of the α -1 Isomer of the $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ heteropolytungstate: Preparation, stoichiometry, and structural characterization by ^{183}W and ^{31}P NMR spectroscopy and europium(III) luminescence spectroscopy[J]. *Inorganic Chemistry*, 1999, 38(6): 1042–1053.
- [35] FEDOTOV M A, PERTSIKOV B Z, DANOVICH D K. ^{17}O , ^{31}P and ^{183}W NMR spectra of paramagnetic complexes with the heteropolytungstate anion $[Ln(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$ and their co[J]. *Polyhedron*, 1990, 9(10): 1249–1256.
- [36] VANPELT C E, CROOKS W J, CHOPPIN G R. Stability constant determination and characterization of the complexation of trivalent lanthanides with polyoxometalates[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, 346: 215–222.
- [37] SAITO A, CHOPPIN G R. Interaction of metal cations with heteropolytungstate ions $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ and $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 1991, 30(24): 4563–4566.
- [38] GSCHNEIDNER K A, BÜNZLI J, PECHARSKY V K. Handbook on the physics and chemistry of rare earths(Volume 38)[M]. North-Holland: Elsevier, 2002: 337–375.
- [39] SMITH B J, PATRICK V A. Quantitative determination of aqueous dodecatungstophosphoric acid speciation by NMR spectroscopy[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2004, 57(3): 261–268.
- [40] MASSART R, CONTANT R, FRUCHART J M, FRUCHART J M, CIABRINI J P, FOURNIER M. Phosphorus-31 NMR studies on molybdic and tungstic heteropolyanions. Correlation between structure and chemical shift[J]. *Inorganic Chemistry*, 1977, 16(11): 2916–2921.
- [41] ACERETE R, HARMALKER S, HAMMER C F, POPE M T, BAKER L C W. Concerning isomerisms and interconversions of 2:18 and 2:17 heteropoly complexes and their derivatives[J]. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 1979, 17: 777–779.

Behavior of accompanying rare earth during process of decomposing scheelite by sulfuric-phosphoric mixed acid

GUO Fu-liang, CHEN Xing-yu, ZHAO Zhong-wei, HE Li-hua, YANG Kai-hua, YANG Zhen

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

Abstract: The thermodynamic equilibrium diagrams for the distribution of species of accompanying rare earth(REE) at different pH values, sulfuric and phosphorous acid concentrations were drawn at 25 °C. Using these diagrams, the technical methods for extracting rare earth and tungsten were found theoretically and tested by experiments. It appears that rare earth ions can be coordinated by phosphorous acid, sulfate anion or hereopolytungstate anion at different pH values. When the pH value is less than 1, rare earth ions coordinate with phosphorous acid or sulfate anion preferentially and transform to cation cluster. At the pH range of 1–3, rare earth ions coordinate with hereopolytungstate anion and transform to lanthanide containing anion cluster. These complexations are favorable to decompose rare earth minerals. The heteropoly acid can promote the decomposition of rare earth. When the mass fraction of WO_3 and rare earths in scheelite are 26.11% and 0.13%, and the concentration of sulfuric and phosphoric acid are 2.5 and 1 mol/L, respectively, the leaching rates of La, Ce, Nd reach 85.61%, 45.68% and 47.03% at 90 °C for 5 h. Besides, rare earth and tungsten also can be extracted separately or simultaneously as the species of complexations difference.

Key words: rare earths; scheelite; lanthanide containing hereopolytungstate anion; extraction; thermodynamics

Foundation item: Project(51334008) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2015cx001) supported by the Innovation Driven Projects of Central South University, China; Project(2015BAB19B03) supported by the Shenghua Yuying Program of Central South University, China

Received date: 2016-11-29; **Accepted date:** 2017-04-24

Corresponding author: CHEN Xing-yu; Tel: +86-731-88830476; E-mail: xychen@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)