

# 独居石碱分解热力学研究

雷鑫, 徐略涓, 何秉轩, 胡皓东, 梁勇

(江西理工大学 材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000)

[摘要] 独居石是一种轻稀土含量丰富的磷酸盐稀土矿,热碱浸出法对独居石的分解率可达97%,具有较高的经济效益。目前关于独居石碱分解的理论相对较少,缺少对独居石中稀土元素(Ce、Pr、Nd)的转变规律研究。本文通过热力学计算,绘制了25℃与160℃温度条件下碱分解独居石RE-P-H<sub>2</sub>O体系(RE为La、Ce、Pr、Nd)溶解组分lgc-pH平衡图,并利用热力学平衡相图对碱分解独居石进行分析,结果表明:25℃条件下,在所研究的pH值范围内,LaPO<sub>4</sub>固相稳定存在的区域为0.08 < pH < 14.62,REPO<sub>4</sub>(RE为Ce、Pr、Nd)固相稳定存在的区域为0 < pH < 14.62;当pH ≥ 14.62时,Pr(OH)<sub>3</sub>、Ce(OH)<sub>3</sub>、La(OH)<sub>3</sub>、Nd(OH)<sub>3</sub>依次沉淀的pH值为14.62、15.06、15.24、15.46;体系温度升高至160℃后,RE(OH)<sub>3</sub>初始沉淀pH值降为10.70,沉淀顺序依次为Ce(OH)<sub>3</sub>、Nd(OH)<sub>3</sub>、La(OH)<sub>3</sub>、Pr(OH)<sub>3</sub>。因此,从理论分析可知,常温常压下可以实现独居石碱分解,高温高压条件对该分解过程有明显促进作用,与现有独居石碱分解工艺相符。

[关键词] 轻稀土;独居石;碱分解;沉淀反应;热力学计算;lgc-pH平衡图

[中图分类号] TF845;TF801+.3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)04-0136-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.04.017

稀土元素被称作“工业维生素”与“工业黄金”<sup>[1-3]</sup>,主要赋存于独居石、磷钇矿和氟碳铈矿中,独居石是一种轻稀土含量丰富的磷酸盐稀土矿<sup>[4-5]</sup>,稀土含量占比为50%~68%<sup>[6]</sup>。目前,独居石处理方法主要有硫酸焙烧-浸出法和热碱浸出法<sup>[7]</sup>。硫酸焙烧-浸出法常被用于处理独居石与氟碳铈矿的混合矿<sup>[8-9]</sup>,在200~230℃条件下采用浓硫酸将独居石中的磷酸稀土转变为可溶的稀土硫酸盐,然后通过调节浸出料液的酸碱度分离RE和Th<sup>[10]</sup>;热碱浸出法处理独居石,则是采用高浓度氢氧化钠溶液在高温、高压条件下将独居石中的P转

变为可溶的Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,稀土则转变为形成RE(OH)<sub>3</sub>,该法对独居石的分解率可达97%,具有较高的经济效益<sup>[11]</sup>。

查文献知<sup>[12]</sup>,不同RE(La、Ce、Pr、Nd)形成RE(OH)<sub>3</sub>沉淀的K<sub>sp</sub>各不相同,在碱分解处理独居石过程中,REPO<sub>4</sub>转变为RE(OH)<sub>3</sub>沉淀的pH值区间及沉淀顺序存在显著差异,利用这一特性可以实现分离稀土的目的。Wantae Kim等<sup>[13]</sup>采用机械化学法分解独居石,并分别研究了RE的产率,试验数据表明几乎所有的独居石在120min内可形成水溶性的Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和RE(OH)<sub>3</sub>,实现稀土的分离与提取,但缺乏相关的理论支撑。目前关于独居石碱分解的理论研究相对较少,仅中南大学杨珍等<sup>[14]</sup>以LaPO<sub>4</sub>为代表做了初步的热力学研究,表明足够高的碱浓度可以彻底分解独居石,但没有对独居石中其他稀土元素(Ce、Pr、Nd)的转变规律进行补充阐明。

对此,本文选择以La、Ce、Pr、Nd等4个元素为研究对象,对独居石进行更全面的热力学研究。最终通过热力学平衡计算绘制出独居石RE-P-H<sub>2</sub>O体系(RE为La、Ce、Pr、Nd)的溶解组分lgc-pH图、各组分离子总浓度lgc-pH图,旨在从热力学的角度确

[收稿日期] 2023-01-20

[第一作者] 雷鑫(1996—),男,甘肃白银人,硕士研究生,主要研究方向为稀有金属冶金。

[通信作者] 梁勇(1979—),男,江西南昌人,教授,主要从事稀有金属冶金方面的研究。

[基金项目] 江西理工大学清江青年英才支持计划项目(JXUSTQJB2017004);江西省离子型稀土资源绿色开发与高值利用国家重点实验室培育计划项目(2019AFD44003)。

[引用格式] 雷鑫,徐略涓,何秉轩,等.独居石碱分解热力学研究[J].中国有色冶金,2023,52(4):136-143.

定碱分解独居石的条件,为生产提供实践指导,完善独居石碱分解理论。

## 1 热力学平衡关系

本文选择某独居石作为目标矿物进行热力学计

算,矿物稀土总量占比 65%,稀土氧化物配分见表 1。为方便热力学计算,本文将稀土百分含量转化为物质的量浓度,设定体系中 P 元素初始浓度为  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,具体元素初始浓度见表 2。

表 1 独居石稀土氧化物总量配分<sup>[15]</sup>

Table 1 Total distribution table of rare earth oxides in monazite

稀土组分	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
百分含量/%	23.00	42.70	4.10	17.00	3.00	0.10	2.00	0.7	0.80	0.12	0.30	1.24	2.40	0.14	2.40

表 2 独居石完全溶解时 La、Ce、Pr、Nd 的初始物质的量浓度

Table 2 Initial molar concentrations of La, Ce, Pr, Nd when monazite is completely dissolved

P 及稀土组分元素	P	La	Ce	Pr	Nd
物质的量浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	1	0.217 1	0.415 3	0.037 0	0.155 4

有文献表明在温度 160 °C 条件下,独居石分解率最高,因此,本文列出各文献在 25 °C、160 °C 条件下独居石碱分解过程的相关反应平衡关系式,如表 3 所示。其中,160 °C 平衡常数数据来源于 HSC Chemistey 9 database,体系中主要涉及离子有 La<sup>3+</sup>、La(HPO<sub>4</sub>)<sup>+</sup>、La(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>2+</sup>、La(OH)<sup>2+</sup>、La(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>、La(OH)<sub>3</sub>(aq)、La(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Ce(HPO<sub>4</sub>)<sup>+</sup>、

表 3 25 °C 及 160 °C 碱分解独居石 RE-P-H<sub>2</sub>O 体系平衡反应及平衡常数

Table 3 Equilibrium reaction and equilibrium constant of alkali decomposition monazite RE-P-H<sub>2</sub>O system at 25 °C and 160 °C

编号	平衡反应	平衡常数 lgK(25 °C)	平衡常数 lgK(160 °C)	参考 文献	编号	平衡反应	平衡常数 lgK(25 °C)	平衡常数 lgK(160 °C)	参考 文献
1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> = H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	-2.15	-3.16	[12]	19	Ce <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> = Ce(OH) <sub>3</sub> (s)	19.80	23.96	[12]
2	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> = HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup>	-7.20	-7.64	[12]	20	LaPO <sub>4</sub> (s) = La <sup>3+</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-22.43	-27.69	[12]
3	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> + H <sup>+</sup>	-11.90	-12.25	[12]	21	La(HPO <sub>4</sub> ) <sup>+</sup> = La <sup>3+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-5.10	—	[18]
4	NdPO <sub>4</sub> (s) = Nd <sup>3+</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-25.90	-29.84	[16]	22	La(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sup>2+</sup> = La <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-2.50	-1.64	[17]
5	Nd(HPO <sub>4</sub> ) <sup>+</sup> = Nd <sup>3+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-4.54	—	[16]	23	La <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> = La(OH) <sup>2+</sup>	5.39	7.62	[17]
6	Nd(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sup>2+</sup> = Nd <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-2.31	-1.86	[17]	24	La <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> = La(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	9.86	—	[17]
7	Nd <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> = Nd(OH) <sup>2+</sup>	5.84	8.38	[17]	25	La <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> = La(OH) <sub>3</sub> (aq)	14.09	—	[17]
8	Nd <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> = Nd(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10.96	—	[17]	26	La <sup>3+</sup> + 4OH <sup>-</sup> = La(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	15.14	—	[17]
9	Nd(OH) <sub>3</sub> (aq) = Nd <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup>	15.59	—	[17]	27	La <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> = La(OH) <sub>3</sub> (s)	18.70	22.51	[19]
10	Nd <sup>3+</sup> + 4OH <sup>-</sup> = Nd(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	18.90	—	[17]	28	PrPO <sub>4</sub> (s) = Pr <sup>3+</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-26.10	-31.28	[16]
11	Nd <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> = Nd(OH) <sub>3</sub> (s)	21.49	25	[12]	29	Pr(HPO <sub>4</sub> ) <sup>+</sup> = Pr <sup>3+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-4.45	—	[16]
12	CePO <sub>4</sub> (s) = Ce <sup>3+</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-23	-24.22	[13]	30	Pr(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sup>2+</sup> = Pr <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.37	-3.985	[17]
13	Ce(HPO <sub>4</sub> ) <sup>+</sup> = Ce <sup>3+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-4.32	—	[16]	31	Pr <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> = Pr(OH) <sup>2+</sup>	5.73	10.347	[17]
14	Ce(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sup>2+</sup> = Ce <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-2.43	-1.66	[17]	32	Pr <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> = Pr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10.73	—	[17]
15	Ce <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> = Ce(OH) <sup>2+</sup>	5.59	8.90	[17]	33	Pr <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> = Pr(OH) <sub>3</sub> (aq)	15.36	—	[17]
16	Ce <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> = Ce(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	11.62	—	[17]	34	Pr <sup>3+</sup> + 4OH <sup>-</sup> = Pr(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	18.39	—	[17]
17	Ce <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> = Ce(OH) <sub>3</sub> (aq)	15.85	—	[17]	35	Pr <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> = Pr(OH) <sub>3</sub> (s)	23.45	25.86	[12]
18	Ce <sup>3+</sup> + 4OH <sup>-</sup> = Ce(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	17.22	—	[17]	36	H <sub>2</sub> O = H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	-14.00	-11.56	—

$Ce(H_2PO_4)^{2+}$ 、 $Ce(OH)^{2+}$ 、 $Ce(OH)_2^+$ 、 $Ce(OH)_3(aq)$ 、 $Ce(OH)_4^-$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Pr(HPO_4)^+$ 、 $Pr(H_2PO_4)^{2+}$ 、 $Pr(OH)^{2+}$ 、 $Pr(OH)_2^+$ 、 $Pr(OH)_3(aq)$ 、 $Pr(OH)_4^-$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Nd(HPO_4)^+$ 、 $Nd(H_2PO_4)^{2+}$ 、 $Nd(OH)^{2+}$ 、 $Nd(OH)_2^+$ 、 $Nd(OH)_3(aq)$ 、 $Nd(OH)_4^-$ 、 $H^+$  和  $OH^-$ 。

根据热力学平衡常数的定义,在 25 °C 条件下,独居石碱浸溶液中存在式(1)~(28)所示的物料守恒关系。

$$[H_2PO_4^-] \cdot [H^+] = [H_3PO_4] \times 7.11 \times 10^{-3} \quad (1)$$

$$[HPO_4^{2-}] \cdot [H^+] = [H_2PO_4^-] \times 6.34 \times 10^{-8} \quad (2)$$

$$[PO_4^{3-}] \cdot [H^+] = [HPO_4^{2-}] \times 1.26 \times 10^{-12} \quad (3)$$

$$[La^{3+}] \cdot [HPO_4^{2-}] = [La(HPO_4)^+] \times 10^{-5.10} \quad (4)$$

$$[La^{3+}] \cdot [H_2PO_4^-] = [La(H_2PO_4)^{2+}] \times 10^{-2.5} \quad (5)$$

$$[La^{3+}] \cdot [OH^-] = [La(OH)^{2+}] \times 10^{-5.34} \quad (6)$$

$$[La^{3+}] \cdot [OH^-]^2 = [La(OH)_2^+] \times 10^{-9.86} \quad (7)$$

$$[La^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = [La(OH)_3(aq)] \times 10^{-14.09} \quad (8)$$

$$[La^{3+}] \cdot [OH^-]^4 = [La(OH)_4^-] \times 10^{-15.14} \quad (9)$$

$$[Ce^{3+}] \cdot [HPO_4^{2-}] = [Ce(HPO_4)^+] \times 10^{-4.32} \quad (10)$$

$$[Ce^{3+}] \cdot [H_2PO_4^-] = [Ce(H_2PO_4)^{2+}] \times 10^{-2.43} \quad (11)$$

$$[Ce^{3+}] \cdot [OH^-] = [Ce(OH)^{2+}] \times 10^{-5.59} \quad (12)$$

$$[Ce^{3+}] \cdot [OH^-]^2 = [Ce(OH)_2^+] \times 10^{-11.62} \quad (13)$$

$$[Ce^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = [Ce(OH)_3(aq)] \times 10^{-15.85} \quad (14)$$

$$[Ce^{3+}] \cdot [OH^-]^4 = [Ce(OH)_4^-] \times 10^{-17.22} \quad (15)$$

$$[Nd^{3+}] \cdot [HPO_4^{2-}] = [Nd(HPO_4)^+] \times 10^{-4.54} \quad (16)$$

$$[Nd^{3+}] \cdot [H_2PO_4^-] = [Nd(H_2PO_4)^{2+}] \times 10^{-2.37} \quad (17)$$

$$[Nd^{3+}] \cdot [OH^-] = [Nd(OH)^{2+}] \times 10^{-5.73} \quad (18)$$

$$[Nd^{3+}] \cdot [OH^-]^2 = [Nd(OH)_2^+] \times 10^{-10.73} \quad (19)$$

$$[Nd^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = [Nd(OH)_3(aq)] \times 10^{-15.36} \quad (20)$$

$$[Nd^{3+}] \cdot [OH^-]^4 = [Nd(OH)_4^-] \times 10^{-18.39} \quad (21)$$

$$[Pr^{3+}] \cdot [HPO_4^{2-}] = [Pr(HPO_4)^+] \times 10^{-4.45} \quad (22)$$

$$[Pr^{3+}] \cdot [H_2PO_4^-] = [Pr(H_2PO_4)^{2+}] \times 10^{-2.31} \quad (23)$$

$$[Pr^{3+}] \cdot [OH^-] = [Pr(OH)^{2+}] \times 10^{-5.84} \quad (24)$$

$$[Pr^{3+}] \cdot [OH^-]^2 = [Pr(OH)_2^+] \times 10^{-10.96} \quad (25)$$

$$[Pr^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = [Pr(OH)_3(aq)] \times 10^{-15.59} \quad (26)$$

$$[Pr^{3+}] \cdot [OH^-]^4 = [Pr(OH)_4^-] \times 10^{-18.90} \quad (27)$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = [H_2O] \times 10^{-14.00} \quad (28)$$

在溶液体系无沉淀产生的条件下存在式(29)~(33)所示的物料平衡关系。

$$[P_{\text{总}}] = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] + [La(HPO_4)^+] + [La(H_2PO_4)^{2+}] + [Ce(HPO_4)^+] + [Ce(H_2PO_4)^{2+}] + [Nd(HPO_4)^+] + [Nd(H_2PO_4)^{2+}] + [Pr(HPO_4)^+] + [Pr(H_2PO_4)^{2+}] \quad (29)$$

$$[La_{\text{总}}] = [La^{3+}] + [La(HPO_4)^+] + [La(H_2PO_4)^{2+}] + [La(OH)^{2+}] + [La(OH)_2^+] + [La(OH)_3(aq)] + [La(OH)_4^-] \quad (30)$$

$$[Ce_{\text{总}}] = [Ce^{3+}] + [Ce(HPO_4)^+] + [Ce(H_2PO_4)^{2+}] + [Ce(OH)^{2+}] + [Ce(OH)_2^+] + [Ce(OH)_3(aq)] + [Ce(OH)_4^-] \quad (31)$$

$$[Pr_{\text{总}}] = [Pr^{3+}] + [Pr(HPO_4)^+] + [Pr(H_2PO_4)^{2+}] + [Pr(OH)^{2+}] + [Pr(OH)_2^+] + [Pr(OH)_3(aq)] + [Pr(OH)_4^-] \quad (32)$$

$$[Nd_{\text{总}}] = [Nd^{3+}] + [Nd(HPO_4)^+] + [Nd(H_2PO_4)^{2+}] + [Nd(OH)^{2+}] + [Nd(OH)_2^+] + [Nd(OH)_3(aq)] + [Nd(OH)_4^-] \quad (33)$$

根据式(1)~(33)进行平衡浓度计算,求出独居石碱分解 RE-P-H<sub>2</sub>O 体系的 6 个沉淀稳定区间,分别为:① CePO<sub>4</sub>、PrPO<sub>4</sub>、NdPO<sub>4</sub>;② CePO<sub>4</sub>、PrPO<sub>4</sub>、NdPO<sub>4</sub>、LaPO<sub>4</sub>;③ CePO<sub>4</sub>、NdPO<sub>4</sub>、LaPO<sub>4</sub>、Pr(OH)<sub>3</sub>;

④  $\text{NdPO}_4$ 、 $\text{LaPO}_4$ 、 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ; ⑤  $\text{NdPO}_4$ 、 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ ; ⑥  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ 。

1) 当体系中沉淀为  $\text{CePO}_4$ 、 $\text{PrPO}_4$ 、 $\text{NdPO}_4$  时, 存在式(34)~(36)所示的沉淀平衡关系。

$$[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{Ce}^{3+}] = 10^{-23} \quad (34)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{Nd}^{3+}] = 10^{-25.9} \quad (35)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{Pr}^{3+}] = 10^{-26.10} \quad (36)$$

从关系式可以看出, 溶液中元素 P、Ce、Pr、Nd 的减少与  $\text{CePO}_4$ 、 $\text{PrPO}_4$ 、 $\text{NdPO}_4$  沉淀的生成有关。当溶液体积一定时, 由于  $\text{REPO}_4$  沉淀中  $n(\text{RE}) : n(\text{P}) = 1 : 1$ , 故溶液中离子满足关系式(37)。

$$c(\text{P}) + (c_0(\text{La}) - c_1(\text{La})) + (c_0(\text{Ce}) - c_1(\text{Ce})) + (c_0(\text{Pr}) - c_1(\text{Pr})) + (c_0(\text{Nd}) - c_1(\text{Nd})) = 1 \quad (37)$$

式中:  $c(\text{P})$  为溶液中元素 P 离子状态的总浓度;  $c_0$  为稀土元素初始浓度;  $c_1$  为溶液中稀土元素离子状态的总浓度。

2) 当溶液中产生  $\text{CePO}_4$ 、 $\text{PrPO}_4$ 、 $\text{NdPO}_4$ 、 $\text{LaPO}_4$  沉淀时, 满足式(1)~(38)平衡方程。

$$[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{La}^{3+}] = 3.7 \times 10^{-23} \quad (38)$$

3) 当溶液中产生  $\text{CePO}_4$ 、 $\text{NdPO}_4$ 、 $\text{LaPO}_4$ 、 $\text{Pr}(\text{OH})_3$  沉淀时, 满足(1)~(39)平衡方程。

$$[\text{Pr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 3.39 \times 10^{-24} \quad (39)$$

此时溶液中存在关系式(40)。

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = (10^{-26.10}) \cdot c(\text{Pr}^{3+})^{-1} \quad (40)$$

4) 当产生  $\text{NdPO}_4$ 、 $\text{LaPO}_4$ 、 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$  沉淀时, 满足(1)~(41)平衡方程。

$$[\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 1.6 \times 10^{-19.80} \quad (41)$$

5) 当产生  $\text{NdPO}_4$ 、 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$  沉淀时, 满足(1)~(42)平衡方程。

$$[\text{La}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 2.0 \times 10^{-18.70} \quad (42)$$

6) 当产生  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{OH})_3$  沉淀时, 满足(1)~(43)平衡方程。

$$[\text{Nd}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 3.2 \times 10^{-21.49} \quad (43)$$

在不同的沉淀稳定区, 各组分的离子浓度由表3关系式分别计算所得。

采用上述相同的计算方法, 分别对 25 °C 及 160 °C 条件下溶液中 P、La、Ce、Pr、Nd 的  $\lg c$ -pH 关系进行计算梳理。

## 2 热力学平衡图绘制

### 2.1 25 °C 下碱分解独居石 $\lg c$ -pH 图

#### 2.1.1 RE-P-H<sub>2</sub>O 体系溶解组分 $\lg c$ -pH 图

图1为 25 °C 条件下碱分解独居石 RE-P-H<sub>2</sub>O 体系溶解组分  $\lg c$ -pH 图。计算发现, La、Ce、Pr、Nd 等 4 个元素在整个研究区间内共出现了与 pH 值对应的 6 个沉淀区间, 为了简化图表及区分元素, 用①、②、④~⑥线分别代表 pH 值为 0.08、14.62、15.06、15.24 及 15.46 的划分线, 对不同沉淀区间进行划分, 并分别对应到 4 个元素的沉淀行为上, ③表示溶液中 P 总浓度接近初始磷浓度的临界值, pH 值为 14.87, 具体如图 1 所示。

在整个 pH 值范围内区间内, 随着 pH 值的上升,  $\text{RE}^{3+}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{RE}(\text{HPO}_4)^+$ 、 $\text{RE}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ 、 $\text{RE}(\text{OH})^{2+}$  离子浓度总体呈下降趋势, 而  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{RE}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{RE}(\text{OH})_3(\text{aq})$ 、 $\text{RE}(\text{OH})_4^-$  离子浓度逐渐增加。

0 < pH < 0.08 区间为  $\text{CePO}_4$ 、 $\text{PrPO}_4$ 、 $\text{NdPO}_4$  沉淀稳定区, La 继续保留在溶液中, 溶液体系中  $\text{La}^{3+}$  浓度曲线维持水平。

0.08 < pH < 14.62 区间为  $\text{CePO}_4$ 、 $\text{PrPO}_4$ 、 $\text{NdPO}_4$ 、 $\text{LaPO}_4$  沉淀稳定区。随着 pH 值的增大, 溶液中  $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  水解能力先增后减, 其浓度曲线先上升后下降, 且  $\text{OH}^-$  夺取  $\text{RE}^{3+}$  能力逐渐增强, 所以  $\text{RE}(\text{HPO}_4)^+$ 、 $\text{RE}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$  浓度逐渐降低, 而  $\text{RE}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{RE}(\text{OH})_3(\text{aq})$ 、 $\text{RE}(\text{OH})_4^-$  浓度逐渐升高。

14.62 < pH < 15.06 区间为  $\text{CePO}_4$ 、 $\text{NdPO}_4$ 、 $\text{LaPO}_4$ 、 $\text{Pr}(\text{OH})_3$  沉淀稳定区。OH<sup>-</sup> 浓度增加, OH<sup>-</sup> 结合  $\text{Pr}^{3+}$  离子能力增强,  $\text{PrPO}_4$  逐渐溶解转变为  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  沉淀, 而 La、Ce、Nd 继续以  $\text{REPO}_4$  沉淀析出。

15.06 < pH < 15.24 区间为  $\text{NdPO}_4$ 、 $\text{LaPO}_4$ 、 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$  沉淀稳定区。CePO<sub>4</sub>、PrPO<sub>4</sub> 逐渐反溶,  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$  回到溶液中, 继而转变为  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$  沉淀。OH<sup>-</sup> 浓度继续增大, 促进了  $\text{RE}(\text{OH})_4^-$  的生成, 所以  $\text{RE}(\text{OH})_4^-$  浓度快速上升, 除  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  外, 其余离子浓度均降低。

而 15.24 < pH < 15.46 和 15.46 < pH < 16.00 区间分别为  $\text{NdPO}_4$ 、 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$

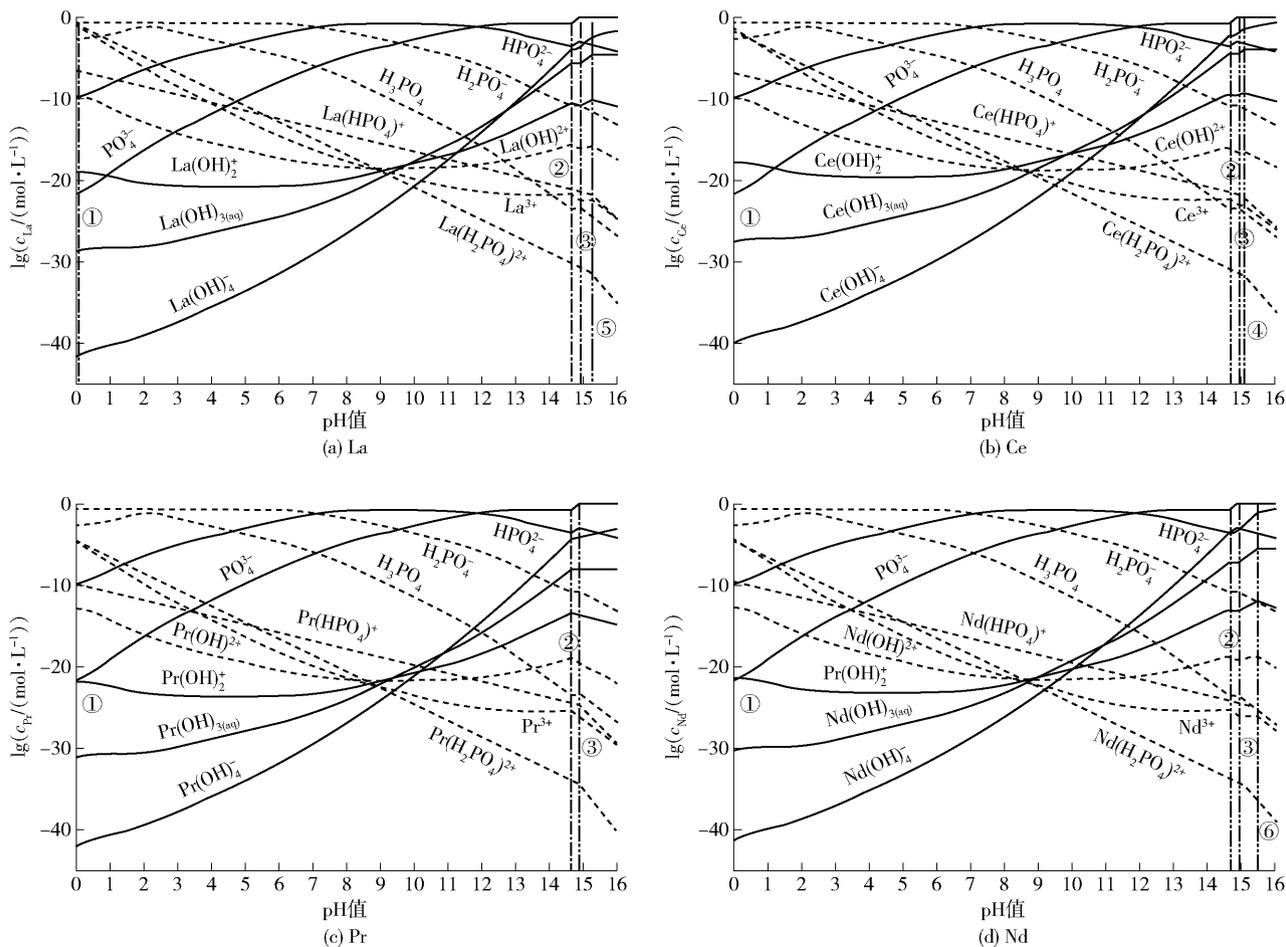


图1 25 °C RE-P-H<sub>2</sub>O 体系溶解组分 lgc-pH 图

Fig. 1 lgc-pH diagram of dissolved components in the 25 °C RE-P-H<sub>2</sub>O system

沉淀稳定区和 Pr(OH)<sub>3</sub>、Ce(OH)<sub>3</sub>、La(OH)<sub>3</sub>、Nd(OH)<sub>3</sub> 沉淀稳定区。在此区间内 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 浓度接近 P 初始总浓度, REPO<sub>4</sub> 沉淀全部反溶进入到溶液与 OH<sup>-</sup> 结合形成 RE(OH)<sub>3</sub> 沉淀。

2.1.2 总浓度 lgc-pH 图

绘制 25 °C 总浓度 lgc-pH 图, 如图 2 所示。

图 2 中 P<sub>总</sub> 表示溶液中含 P 离子总和, RE<sub>总</sub> 表示溶液中含稀土离子总和。图 2 表明, 在 0 < pH < 1.5 区间内, 由于 REPO<sub>4</sub> 沉淀的产生, 溶液中的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 与 RE<sup>3+</sup> 同时被消耗, 导致 RE<sub>总</sub> 与 P<sub>总</sub> 浓度呈下降趋势; 在 1.5 < pH < 14.62 区间内, REPO<sub>4</sub> 沉淀稳定存在, 溶液中 P<sub>总</sub> 浓度达到动态平衡, RE<sub>总</sub> 浓度先降后升。当 pH < 9.7 时, 结合图 1 分析, 溶液中的 RE<sup>3+</sup> 会持续与 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 以及 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 结合转变为稀土磷酸盐沉淀, 同时溶液体系中少量可溶的 RE<sup>3+</sup> 相继转变

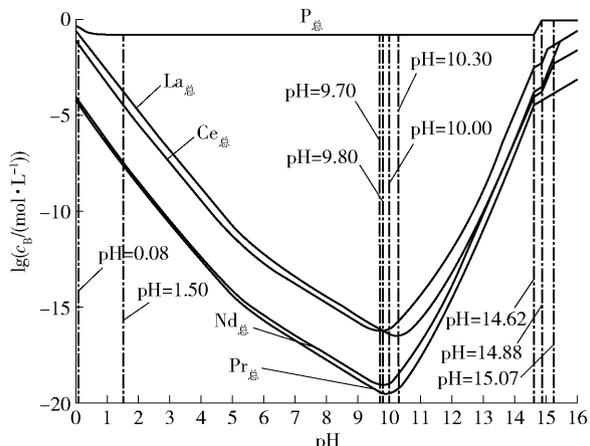


图2 25 °C RE-P-H<sub>2</sub>O 体系各组分总浓度 lgc-pH 图

Fig. 2 Total concentration of each component in the 25 °C RE-P-H<sub>2</sub>O system lgc-pH diagram

为  $\text{RE}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{RE}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{RE}(\text{OH})_3(\text{aq})$ 、 $\text{RE}(\text{OH})_4^-$ , 因此该阶段溶液中  $\text{RE}_{\text{总}}$  浓度曲线呈下降趋势; 而在  $\text{pH} > 10.8$  后, 结合图 1 及式 (35) ~ (39),  $\text{pH}$  增大导致溶液体系中  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度增大,  $\text{RE}^{3+}$  浓度减小, 相应的  $\text{RE}(\text{HPO}_4)^+$ 、 $\text{RE}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$  随之减少, 而溶液中  $\text{RE}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{RE}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{RE}(\text{OH})_3(\text{aq})$ 、 $\text{RE}(\text{OH})_4^-$  的浓度持续增大, 由于减小的离子浓度数量级远小于增大的离子浓度数量级, 故溶液体系中可溶稀土组分的  $\text{RE}_{\text{总}}$  浓度呈上升趋势; 在

$9.7 < \text{pH} < 10.3$  区间内,  $\text{La}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Ce}$  总浓度依次降到最低。在  $10.3 < \text{pH} < 14.62$  区间内,  $\text{OH}^-$  浓度增强,  $\text{OH}^-$  夺取  $\text{RE}^{3+}$  能力增强,  $\text{REPO}_4$  沉淀开始溶解; 在  $14.62 < \text{pH} < 16.00$  区间内, 体系产生  $\text{RE}(\text{OH})_3$  沉淀, 溶液中  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度接近于 P 初始总浓度,  $\text{REPO}_4$  沉淀溶解并转化为  $\text{RE}(\text{OH})_3$  沉淀。

## 2.2 160 °C 下碱分解独居石 lgc-pH 图

同理绘制 160 °C 条件下溶解组分 lgc-pH 图和总浓度 lgc-pH 图, 如图 3、图 4 所示。

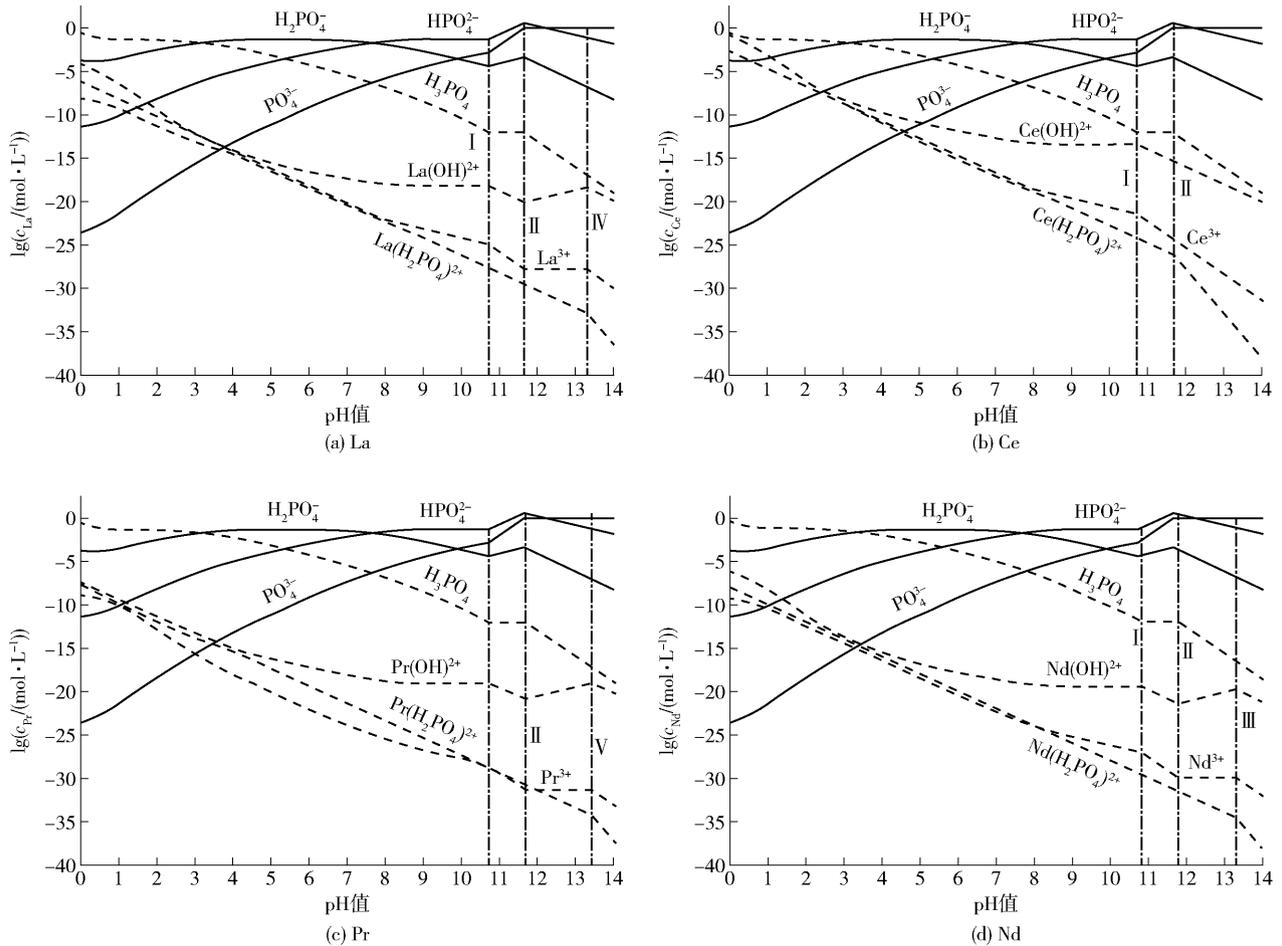


图 3 160 °C RE-P-H<sub>2</sub>O 体系溶解组分 lgc-pH 图

Fig. 3 lgc-pH diagram of dissolved components in the 160 °C RE-P-H<sub>2</sub>O system

如图 3 所示, I、III ~ V 表示不同沉淀区间的分界线, 所对应的 pH 值分别为 10.70、13.17、13.29、13.37; II 表示溶液中磷浓度接近初始磷浓度的临界值, pH 值为 11.65。图 4 所示, 随 pH 值增加, 溶液中 La、Ce、Pr、Nd 总浓度总体呈减小趋势, 在  $11.65 < \text{pH} < 13.29$  时, La、Pr、Nd 总浓度呈增大趋

势, 结合图 3 分析得出, 溶液中  $\text{RE}(\text{OH})^{2+}$  浓度增大, 且较  $\text{RE}^{3+}$ 、 $\text{RE}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$  浓度大些, 所以此阶段总浓度呈增大趋势。

图 3、图 4 表明,  $0 < \text{pH} < 10.70$  为  $\text{LaPO}_4$ 、 $\text{CePO}_4$ 、 $\text{PrPO}_4$ 、 $\text{NdPO}_4$  沉淀稳定区。随着 pH 的逐渐增加, 在 pH 值达到 10.70、13.17、13.29、13.37 时,

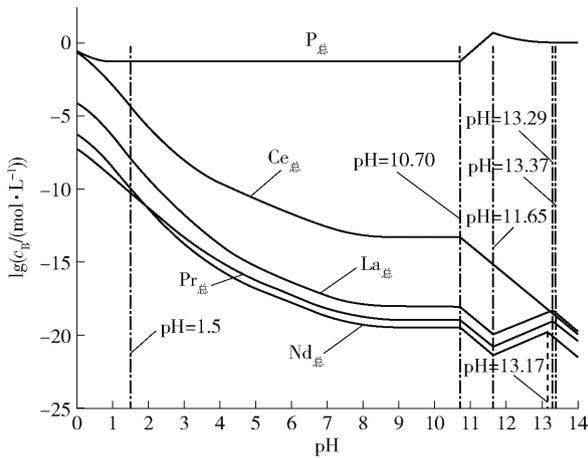


图4 160 °C RE-P-H<sub>2</sub>O 体系各组分总浓度 lgc-pH 图

Fig. 4 Total concentration of each component in the 160 °C RE-P-H<sub>2</sub>O system lgc-pH diagram

依次析出沉淀为 Ce(OH)<sub>3</sub>、Nd(OH)<sub>3</sub>、La(OH)<sub>3</sub>、Pr(OH)<sub>3</sub>。独居石分解温度由 25 °C 升高为 160 °C 后, RE(OH)<sub>3</sub> 初始沉淀 pH 值由 14.62 降低至 10.70, 碱浓度由 4.62 mol·L<sup>-1</sup> 减小至 0.14 mol·L<sup>-1</sup>, 可见升高温度有利于独居石的分解, 降低碱分解独居石的碱浓度。该计算结论与文献[20-21]对独居石碱分解的研究结果十分吻合。文献[20]试验数据表明, 稀土元素的提取率随着碱用量的增加而增大, 碱浓度为 6.25 ~ 25 mol·L<sup>-1</sup> 时, REPO<sub>4</sub> 转化为 RE(OH)<sub>3</sub>; 文献[21]中的机械活化碱分解独居石工艺则充分表明, 升高温度有利于提高独居石分解率, 在温度 160 °C、分解时间 3 h 条件下, 独居石分解率可达 99.23%。

综上所述, 常温常压下高碱工艺可实现独居石的分解, 而高温高压条件则可以明显促进该分解过程, 降低碱用量与生产成本, 故采取高温高压条件为工业分解独居石的常见措施。

### 3 结论

本文分析了独居石碱浸工艺下 25 °C 和 160 °C 时 RE-P-H<sub>2</sub>O 体系 La、Ce、Pr、Nd 的 lgc-pH 关系及 RE 总浓度随 pH 值的变化趋势, 得到如下结论。

1) 热力学分析表明, 25 °C 时体系中 LaPO<sub>4</sub> 固相稳定存在的区域为 0.08 < pH < 14.62, REPO<sub>4</sub> (RE 为 Ce、Pr、Nd) 固相稳定存在的区域为 0 < pH < 14.62; 当 pH ≥ 14.62 时, Pr(OH)<sub>3</sub>、Ce(OH)<sub>3</sub>、

La(OH)<sub>3</sub>、Nd(OH)<sub>3</sub> 依次沉淀的 pH 值为 14.62、15.06、15.24、15.46。体系温度升高至 160 °C 后, RE(OH)<sub>3</sub> 初始沉淀 pH 值降为 10.70, 沉淀顺序依次为 Ce(OH)<sub>3</sub>、Nd(OH)<sub>3</sub>、La(OH)<sub>3</sub>、Pr(OH)<sub>3</sub>。

2) 通过现有的工艺条件进行分析, 验证了理论分析的正确性, 常温常压条件下, 在 pH > 15.46 条件下, 可实现独居石的分解。高温高压条件明显促进独居石分解过程的进行, 在 pH > 13.37 时即可实现独居石的分解。

本文通过热力学理论计算, 补充完善了独居石碱分解理论, 从科学的角度解释了现有的独居石碱分解工艺的可行性。

### [参考文献]

- [1] 许秋华, 孙园园, 周雪珍. 离子吸附型稀土资源绿色提取[J]. 中国稀土学报, 2016, 34(6): 650-660.  
XU Qiuhua, SUN Yuanyuan, ZHOU Xuezheng. Green extraction of ion adsorption rare earth resources [J]. Chinese Journal of Rare Earths, 2016, 34(6): 650-660.
- [2] Eunyoung Kim, K OSseo-Asare. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh-pH diagrams for the systems Th-, Ce-, La-, Nd-(PO<sub>4</sub>)-(SO<sub>4</sub>)-H<sub>2</sub>O at 25 °C [J]. Hydrometallurgy, 2012, 113: 67-78.
- [3] 王强, 何秉轩, 徐略渭, 等. NdCl<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 体系稀土沉淀热力学研究. [J]. 中国稀土学报, 40(1): 120-127.  
WANG Qiang, HE Bingxuan, XU Luewei, et al. Thermodynamic Study on Rare Earth Precipitation in NdCl<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> System [J]. Chinese Journal of Rare Earths, 40(1): 120-127.
- [4] T E Amer, W M Abdella, G M Abdel Wahab, et al. A suggested alternative procedure for processing of monazite mineral concentrate [J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 125: 106-111.
- [5] F Sadri, A M Nazari, A Ghahreman. A review on the cracking, baking and leaching processes of rare earth element concentrate [J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35(8): 739-752.
- [6] 叶信宇, 杨幼明, 聂华平, 等. 稀土元素化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019.  
YE Xinyu, YANG Youming, NIE Huaping, et al. Rare earth element chemistry [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.
- [7] 黄礼煌. 稀土提取技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 113-159.  
HUANG Lihuang. Rare earth extraction technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 113-159.
- [8] W L Guo, D Q Cang, Y H Xu, et al. Study on alkali liquor roasting and sulphuric acid leaching of Bayan Obo rare earth concentrate [J]. Metalurgija Sisak Then Zagreb, 2018, 57(3): 157-161.
- [9] 肖勇, 陈月华. 独居石与独居石渣利用研究进展 [J]. 稀土, 2016, 37(4): 129-135.  
XIAO Yong, CHEN Yuehua. Research progress on the utilization of monazite and monazite slag [J]. Rare Earth, 2016, 37(4):

129–135.

- [10] A F Ismail, A A Majid, M I F M Ruf. Pengekstrakan dan Penu-lenan torium oksida ( $\text{ThO}_2$ ) daripada Mineral monazit [J]. Sains Malaysiana, 2018, 47(8): 1873–1882.
- [11] 李洪桂. 稀有金属学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 229–231.  
LI Honggui. Rare Metals Science [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 229–231.
- [12] G S James. Lannge's Handbook of Chemistry [J]. Materials and Manufacturing Processes, 1990, 5(4): 341–389.
- [13] K Wantae, B Inkook, C Soochun, et al. Mechanochemical decomposition of monazite to assist the extraction of rare earth elements[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486(1): 610–614.
- [14] 杨珍, 何利华, 郭福亮. 氢氧化钠分解独居石的热力学分析 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(6): 13–17.  
YANG Zhen, HE Lihua, GUO Fuliang. Thermodynamic analysis of sodium hydroxide decomposition of monazite [J]. Rare Metals and Hard Alloys, 2016, 44(6): 13–17.
- [15] A Kumari, R Panda, M K Jha, et al. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: a review [J]. Minerals Engineering, 2015, 79(1): 102–115.
- [16] G Senanayake, S Jayasekera, A M T S Bandara, et al. Rare earth metal ion solubility in sulphate–phosphate solutions of pH range  $-0.5$  to  $5.0$  relevant to processing fluorapatite rich concentrates; Effect of calcium, aluminium, iron and sodium ions and temperature up to  $80^\circ\text{C}$  [J]. Minerals Engineering, 2016, 98: 169–176.
- [17] J R Haas, E L Shock, D C Sassani. 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.
- [18] 车键勇, 张文娟, 马保中, 等. 含磷废水中稀土除磷及沉淀剂再生[J]. 中国有色金属学报 2021, 31(1): 114–124.  
CHE Jianyong, ZHANG Wenjuan, MA Baozhong, et al. Rare earth phosphorus removal and precipitation agent regeneration from phosphorus containing wastewater [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals 2021, 31(1): 114–124.
- [19] R M Smlth, A E Martell. Critical Stability Constants [M]. Springer Science + Business Media New York, 1976, 4: 2–4.
- [20] L Berry, J Galvin, V Agarawl, et al. Alkali pug bake process for the decomposition of monaziye concentrates [J]. Minerals Engineering, 2017, 109(1): 3241.
- [21] 孙培梅, 李洪桂, 李运姣. 机械活化碱分解独居石新工艺 [J]. 中南工业大学学报, 1998, (1): 36–8.  
SUN Peimei, LI Honggui, LI Yunjiao. A new process for mechanically activated alkali decomposition of monazite [J]. Journal of Central South University of Technology, 1998(1): 36–8.

## Thermodynamics of alkali decomposition of monazite

LEI Xin, XU Luewei, HE Bingxuan, HU Haodong, LIANG Yong

(Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** Monazite is a phosphate rare earth ore with abundant light rare earth content. The decomposition rate of monazite by hot alkali leaching method can reach 97%, which has high economic benefits. At present, there are relatively few theories on the alkali decomposition of monazite, and there is a lack of research on the transformation laws of rare earth elements (Ce, Pr, Nd) in monazite. This article uses thermodynamic calculations to draw the lgc-pH equilibrium diagram of the dissolved components of alkali decomposed monazite RE-P-H<sub>2</sub>O system (RE is La, Ce, Pr, Nd) under temperature conditions of 25 °C and 160 °C. The thermodynamic equilibrium phase diagram is used to analyze alkali decomposed monazite. The results show that at 25 °C, within the pH range studied, the region where LaPO<sub>4</sub> solid-phase stability exists is  $0.08 < \text{pH} < 14.62$ , The region where REPO<sub>4</sub> (RE is Ce, Pr, Nd) solid-phase stability exists is  $0 < \text{pH} < 14.62$ ; When  $\text{pH} \geq 14.62$ , the pH values of Pr(OH)<sub>3</sub>, Ce(OH)<sub>3</sub>, La(OH)<sub>3</sub>, and Nd(OH)<sub>3</sub> precipitated sequentially are 14.62, 15.06, 15.24, and 15.46; after the system temperature increased to 160 °C, the initial precipitation pH of RE(OH)<sub>3</sub> decreased to 10.70, and the precipitation order was Ce(OH)<sub>3</sub>, Nd(OH)<sub>3</sub>, La(OH)<sub>3</sub>, Pr(OH)<sub>3</sub>. Therefore, from theoretical analysis, it can be seen that the alkaline decomposition of solitary stones can be achieved at room temperature and pressure, and the high-temperature and high-pressure conditions have a significant promoting effect on this decomposition process, which is consistent with the existing alkaline decomposition process of solitary stones.

**Key words:** light rare earth element; monazite; alkali decomposition; precipitation reaction; thermodynamic calculation; lgc-pH balance diagram