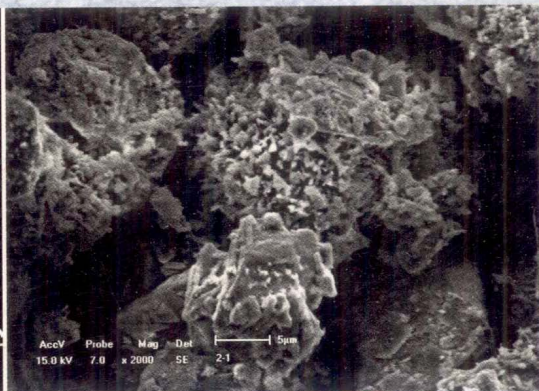
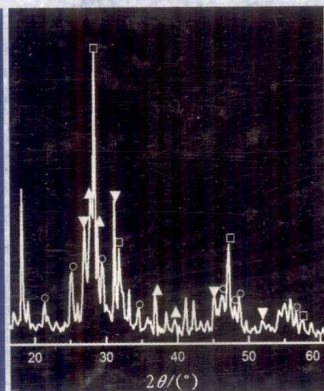


“十二五”国家重点图书出版规划项目
现代冶金与材料过程工程丛书

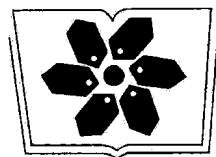
稀土冶金技术



吴文远 边 雪◎编著



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

“十二五”国家重点图书出版规划项目

现代冶金与材料过程工程丛书

稀土冶金技术

吴文远 边 雪 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是一部以介绍稀土提取与金属制备方法为主要目的的技术书籍。为了满足现代清洁冶金和高效利用矿物资源的要求,书中不仅介绍了稀土元素的性质、国内外稀土资源及其现状、稀土精矿的分解、稀土元素的分离及化合物制备、稀土金属及稀土合金的制备技术,而且还在各部分中特别着重介绍了稀土清洁冶金新方法、稀土生产过程的“三废”处理、矿中其他组分的回收利用技术。书中编入了稀土抛光粉、稀土硼化物以及稀土化合物的制备技术等内容,并简要介绍了稀土元素在传统和新技术领域的用途。

本书可以作为稀土冶金领域的科学研究人员和生产技术人员的学习用书,也可作为稀土冶金工程类学生的学习用书,以及稀土生产培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

稀土冶金技术/吴文远,边雪编著. —北京:科学出版社, 2012

(现代冶金与材料过程工程丛书)

“十二五”国家重点图书出版规划项目

ISBN 978-7-03-032698-0

I. 稀… II. ①吴…②边… III. 稀土金属-有色金属冶金 IV. TF845

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 226823 号

责任编辑:张淑晓 韩 赞 丛洪杰/责任校对:包志虹

责任印制:钱玉芬/封面设计:蓝正设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 1 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2012 年 1 月第一次印刷 印张: 18 1/2

字数: 350 000

定价: 65.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《现代冶金与材料过程工程丛书》序

21 世纪世界冶金与材料工业主要面临两大任务:一是开发新一代钢铁材料、高性能有色金属材料及高效低成本的生产工艺技术,以满足新时期相关产业对金属材料性能的要求;二是要最大限度地降低冶金生产过程的资源和能源消耗,减少环境负荷,实现冶金工业的可持续发展。冶金与材料工业是我国发展最迅速的基础工业,钢铁和有色金属冶金工业承载着我国节能减排的重要任务。当前,世界冶金工业正向着高效、低耗、优质和生态化的方向发展。超级钢和超级铝等更高性能的金属材料产品不断涌现,传统的工艺技术不断被完善和更新,铁水炉外处理、连铸技术已经普及,直接还原、近终形连铸、电磁冶金、高温高压溶出、新型阴极结构电解槽等已经开始在工业生产上获得不同程度的应用。工业生态化的客观要求,特别是信息和控制理论与技术的发展及其与过程工业的不断融合,促使冶金与材料过程工程的理论、技术与装备迅速发展。

《现代冶金与材料过程工程丛书》是东北大学在国家“985 工程”科技创新平台的支持下,在冶金与材料领域科学前沿探索和工程技术研发成果的积累和结晶。丛书围绕冶金过程工程,以节能减排为导向,内容涉及钢铁冶金、有色金属冶金、材料加工、冶金工业生态和冶金材料等学科和领域,提出了计算冶金、自蔓延冶金、特殊冶金、电磁冶金等新概念、新方法和新技术。丛书的大部分研究得到了科学技术部“973”、“863”项目,国家自然科学基金重点和面上项目的资助(仅国家自然科学基金项目就达近百项)。特别是在“985 工程”二期建设过程中,得到 1.3 亿元人民币的重点支持,科研经费逾 5 亿元人民币。获得省部级科技成果奖 70 多项,其中国家级奖励 9 项;取得国家发明专利 100 多项。这些科研成果成为丛书编撰和出版的学术思想之源和基本素材之库。

以研发新一代钢铁材料及高效低成本的生产工艺技术为中心任务,王国栋院士率领的创新团队在普碳超级钢、高等级汽车板材以及大型轧机控轧控冷技术等方面取得突破,成果令世人瞩目,为宝钢、首钢和攀钢的技术进步做出了积极的贡献。例如,在低碳铁素体/珠光体钢的超细晶强韧化与控制技术研究过程中,提出适度细晶化($3\sim 5\mu\text{m}$)与相变强化相结合的强化方式,开辟了新一代钢铁材料生产的新途径。首次在现有工业条件下用 200MPa 级普碳钢生产出 400MPa 级超级钢,在保证韧性前提下实现了屈服强度翻番。在研究奥氏体再结晶行为时,引入时间轴概念,明确提出低碳钢在变形后短时间内存在奥氏体未在结晶区的现象,为低碳钢的控制轧制提供了理论依据;建立了有关低碳钢应变诱导相变研究的系统而

严密的实验方法,解决了低碳钢高温变形后的组织固定问题。适当控制终轧温度和压下量分配,通过控制轧后冷却和卷取温度,利用普通低碳钢生产出铁素体晶粒为 $3\sim 5\mu\text{m}$ 、屈服强度大于 400MPa ,具有良好综合性能的超级钢,并成功地应用于汽车工业,该成果获得 2004 年国家科技进步一等奖。

宝钢高等级汽车板品种、生产及使用技术的研究形成了系列关键技术(例如,超低碳、氮和氧的冶炼控制等),取得专利 43 项(含发明专利 13 项)。自主开发了 183 个牌号的新产品,在国内首次实现高强度 IF 钢、各向同性钢、热镀锌双相钢和冷轧相变诱发塑性钢的生产。编制了我国汽车板标准体系框架和一批相关的技术标准,引领了我国汽车板业的发展。通过对用户使用技术的研究,与下游汽车厂形成了紧密合作和快速响应的技术链。项目运行期间,替代了至少 50% 的进口材料,年均创利润近 15 亿元人民币,年创外汇 600 余万美元。该技术改善了我国冶金行业的产品结构并结束了国外汽车板对国内市场的垄断,获得 2005 年国家科技进步一等奖。

提高 C-Mn 钢综合性能的微观组织控制与制造技术的研究以普碳钢和碳锰钢为对象,基于晶粒适度细化和复合强化的技术思路,开发出综合性能优良的 $400\sim 500\text{MPa}$ 级节约型钢材。解决了过去采用低温轧制路线生产细晶粒钢时,生产节奏慢、事故率高、产品屈强比高以及厚规格产品组织不均匀等技术难题,获得 10 项发明专利授权,形成工艺、设备、产品一体化的成套技术。该成果在钢铁生产企业得到大规模推广应用,采用该技术生产的节约型钢材产量到 2005 年底超过 400 万 t,到 2006 年底,国内采用该技术生产低成本高性能钢材累计产量超过 500 万 t。开发的产品用于制造卡车车轮、大梁、横臂及建筑和桥梁等结构件。由于节省了合金元素、降低了成本、减少了能源资源消耗,其社会效益巨大。该成果获 2007 年国家技术发明二等奖。

首钢 3500mm 中厚板轧机核心轧制技术和关键设备研制,以首钢 3500mm 中厚板轧机工程为对象,开发和集成了中厚板生产急需的高精度厚度控制技术、TMCP 技术、控制冷却技术、平面形状控制技术、板凸度和板形控制技术、组织性能预测与控制技术、人工智能应用技术、中厚板厂全厂自动化与计算机控制技术等一系列具有自主知识产权的关键技术,建立了以 3500mm 强力中厚板轧机和加速冷却设备为核心的整条国产化的中厚板生产线,实现了中厚板轧制技术和重大装备的集成和集成基础上的创新,从而实现了我国轧制技术各个品种之间的全面、协调、可持续发展以及我国中厚板轧机的全面现代化。该成果已经推广到国内 20 余家中厚板企业,为我国中厚板轧机的改造和现代化做出了贡献,创造了巨大的经济效益和社会效益。该成果获 2005 年国家科技进步二等奖。

在国产 1450mm 热连轧关键技术及设备的研究与应用过程中,独立自主开发的热连轧自动化控制系统集成技术,实现了热连轧各子系统多种控制器的无缝衔

接。特别是在层流冷却控制方面,利用有限元素流分析方法,研发出带钢宽度方向温度均匀的层冷装置。利用自主开发的冷却过程仿真软件包,确定了多种冷却工艺制度。在终轧和卷取温度控制的基础之上,增加了冷却路径控制方法,提高了控冷能力,生产出了 $\times 75$ 管线钢和具有世界先进水平的厚规格超细晶粒钢。经过多年的潜心研究和持续不断的工程实践,将攀钢国产第一代 1450mm 热连轧机组改造成具有当代国际先进水平的热连轧生产线,经济效益极其显著,提高了国内热连轧技术与装备研发水平和能力,是传统产业技术改造的成功典范。该成果获 2006 年国家科技进步二等奖。

以铁水为主原料生产不锈钢的新技术的研发也是值得一提的技术闪光点。该成果建立了 K-OBM-S 冶炼不锈钢的数学模型,提出了铁素体不锈钢脱碳、脱氮的机理和方法,开发了等轴晶控制技术。同时,开发了 K-OBM-S 转炉长寿命技术、高质量超纯铁素体不锈钢的生产技术、无氩冶炼工艺技术和连铸机快速转换技术等关键技术。实现了原料结构、生产效率、品种质量和生产成本的重大突破。主要技术经济指标国际领先,整体技术达到国际先进水平。K-OBM-S 平均冶炼周期为 53min,炉龄最高达到 703 次,铬钢比例达到 58.9%,不锈钢的生产成本降低 10%~15%。该生产线成功地解决了我国不锈钢快速发展的关键问题——不锈钢废钢和镍资源短缺,开发了以碳氮含量小于 120ppm 的 409L 为代表的一系列超纯铁素体不锈钢品种,产品进入我国车辆、家电、造币领域,并打入欧美市场。该成果获得 2006 年国家科技进步二等奖。

以生产高性能有色金属材料和研发高效低成本生产工艺技术为中心任务,先后研发了高合金化铝合金预拉伸板技术、大尺寸泡沫铝生产技术等,并取得显著进展。高合金化铝合金预拉伸板是我国大飞机等重大发展计划的关键材料,由于合金含量高,液固相线温度宽,铸锭尺寸大,铸造内应力高,所以极易开裂,这是制约该类合金发展的瓶颈,也是世界铝合金发展的前沿问题。与发达国家采用的技术方案不同,该高合金化铝合金预拉伸板技术利用低频电磁场的强贯穿能力,改变了结晶器内熔体的流场,显著地改变了温度场,使液穴深度明显变浅,铸造内应力大幅度降低,同时凝固组织显著细化,合金元素宏观偏析得到改善,铸锭抵抗裂纹的能力显著增强。为我国高合金化大尺寸铸锭的制备提供了高效、经济的新技术,已投入工业生产,为国防某工程提供了高质量的铸锭。该成果作为“铝资源高效利用与高性能铝材制备的理论与技术”的一部分获得了 2007 年的国家科技进步一等奖。大尺寸泡沫铝板材制备工艺技术是以共晶铝硅合金(含硅 12.5%)为原料制造大尺寸泡沫铝材料,以 A356 铝合金(含硅 7%)为原料制造泡沫铝材料,以工业纯铝为原料制造高韧性泡沫铝材料的工艺和技术。研究了泡沫铝材料制造过程中泡沫体的凝固机制以及生产气孔均匀、孔壁完整光滑、无裂纹泡沫铝产品的工艺条件;研究了控制泡沫铝材料密度和孔径的方法;研究了无泡层形成原因和抑制措

施;研究了泡沫铝大块体中裂纹与大空腔产生原因和控制方法;研究了泡沫铝材料的性能及其影响因素等。泡沫铝材料在国防军工、轨道车辆、航空航天和城市基础设施建设方面具有十分重要的作用,预计国内市场年需求量在 20 万 t 以上,产值 100 亿元人民币,该成果获 2008 年辽宁省技术发明一等奖。

围绕最大限度地降低冶金生产过程中资源和能源的消耗,减少环境负荷,实现冶金工业的可持续发展的任务,先后研发了新型阴极结构电解槽技术、惰性阳极和低温铝电解技术和大规模低成本消纳赤泥技术。例如,冯乃祥教授的新型阴极结构电解槽的技术发明于 2008 年 9 月在重庆天泰铝业公司试验成功,并通过中国有色工业协会鉴定,节能效果显著,达到国际领先水平,被业内誉为“革命性的技术进步”。该技术已广泛应用于国内 80% 以上的电解铝厂,并获得“国家自然科学基金重点项目”和“国家高技术研究发展计划(863 计划)重点项目”支持,该技术作为国家发展和改革委员会“高技术产业化重大专项示范工程”已在华东铝业实施 3 年,实现了系列化生产,槽平均电压为 3.72V,直流电耗 $12082 \text{ kW} \cdot \text{h/t Al}$,吨铝平均节电 $1123 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 。目前,新型阴极结构电解槽的国际推广工作正在进行中。初步估计,在 4~5 年内,全国所有电解铝厂都能将现有电解槽改为新型电解槽,届时全国电解铝厂一年的节电量将超过我国大型水电站——葛洲坝一年的发电量。

在工业生态学研究方面,陆钟武院士是我国最早开始研究的著名学者之一,因其在工业生态学领域的突出贡献获得国家光华工程大奖。他的著作《穿越“环境高山”——工业生态学研究》和《工业生态学概论》,集中反映了这些年来陆钟武院士及其科研团队在工业生态学方面的研究成果。在煤与废塑料共焦化、工业物质循环理论等方面取得长足发展;在废塑料焦化处理、新型球团竖炉与煤高温气化、高温贫氧燃烧一体化系统等方面获多项国家发明专利。

依据热力学第一、第二定律,提出钢铁企业燃料(气)系统结构优化,以及“按质用气、热值对口、梯级利用”的科学用能策略,最大限度地提高了煤气资源的能源效率、环境效率及其对企业节能减排的贡献率;确定了宝钢焦炉、高炉、转炉三种煤气资源的最佳回收利用方式和优先使用顺序,对煤气、氧气、蒸气、水等能源介质实施无人化操作、集中管控和经济运行;研究并计算了转炉煤气回收的极限值,转炉煤气的热值、回收量和转炉工序能耗均达到国际先进水平;在国内首先利用低热值纯高炉煤气进行燃气-蒸气联合循环发电。高炉煤气、焦炉煤气实现近“零”排放,为宝钢创建国家环境友好企业做出重要贡献。作为主要参与单位开发的钢铁企业副产煤气利用与减排综合技术获得了 2008 年国家科技进步二等奖。

另外,围绕冶金材料和新技术的研发及节能减排两大中心任务,在电渣冶金、电磁冶金、自蔓延冶金、新型炉外原位脱硫等方面都取得了不同程度的突破和进展。基于钙化-碳化的大规模消纳拜耳赤泥的技术,有望攻克拜耳赤泥这一世界性难题;钢渣水除疤循环及吸收二氧化碳技术及装备,使用钢渣循环水吸收多余二

氧化碳,大大降低了钢铁工业二氧化碳的排放量。这些研究工作所取得的新方法、新工艺和新技术都会不同程度地体现在丛中。

总体来讲,《现代冶金与材料过程工程丛书》集中展现了东北大学冶金与材料学科群体多年的学术研究成果,反映了冶金与材料工程最新的研究成果和学术思想。尤其是在“985 工程”二期建设过程中,东北大学材料与冶金学院承担了国家 I 类“现代冶金与材料过程工程科技创新平台”的建设任务,平台依托冶金工程和材料科学与工程两个国家一级重点学科、连轧过程与控制国家重点实验室、材料电磁过程教育部重点实验室、材料微结构控制教育部重点实验室、多金属共生矿生态化利用教育部重点实验室、材料先进制备技术教育部工程研究中心、特殊钢工艺与设备教育部工程研究中心、有色金属冶金过程教育部工程研究中心、国家环境与生态工业重点实验室等国家和省部级基地,通过学科方向汇聚了学科与基地的优秀人才,同时也为丛书的编撰提供了人力资源。丛书聘请中国工程院陆钟武院士和王国栋院士担任编委会学术顾问,国内知名学者担任编委,汇聚了优秀的作者队伍,其中有中国工程院院士、国务院学科评议组成员、国家杰出青年科学基金获得者、学科学术带头人等。在此,衷心感谢丛书的编委会成员、各位作者以及所有关心、支持和帮助编辑出版的同志们。

希望丛书的出版能起到积极的交流作用,能为广大冶金和材料科技工作者提供帮助。欢迎读者对丛书提出宝贵的意见和建议。

赫冀成 张延安

2011 年 5 月

前 言

稀土元素是镧系元素和钇、铥的总称。自 1794 年芬兰化学家 Johan Gadolin 在硅铍钇矿物中发现钇并将其称为稀土,一直到 1947 年美国科学家利用离子交换法从铀裂变产物中分离出钷确认了钷在自然界的存在,稀土元素的发现经历了 153 年。同样,自 1902 年 Lind Say 照明公司(美国)建立的以硝酸钍和硝酸铈为材料的汽灯纱罩工厂拉开稀土工业的序幕至今,稀土元素的提取冶炼和应用也经历了 100 多年的历史。随着稀土应用领域的不断扩大,稀土冶金技术的发展主要经历了三个主要阶段:1940 年前,以传统的分步结晶和分步沉淀分离粗铈、镧、镨钆混合物用于打火石、玻璃抛光粉、玻璃着色剂和陶瓷工业;1940~1960 年,为了满足原子能工业的需求,Ames(美国)等实验室研究了离子交换和溶剂萃取分离稀土的技术,至 1958 年全部稀土元素均可以采用离子交换法分离出纯度为 99.9% 的产品,这为稀土的物理化学性质和应用研究奠定了基础;1962 年后,由于稀土在石油化工、冶金和玻璃陶瓷行业应用的普及,稀土生产达到了一定的工业规模,特别是稀土永磁和稀土发光材料的工业化生产,进一步推进了稀土分离技术向大规模生产化的发展,溶剂萃取分离技术以连续化生产、产量大等优势逐渐取代了离子交换技术。

我国稀土冶金行业起步较晚,在 20 世纪 50 年代全国仅上海和哈尔滨有两家以打火石为主要产品的工厂,60 年代随着内蒙古大型稀土矿的发现和开发,稀土生产在我国才初见规模,80 年代中期由于江西矿和四川矿的发现和开发,我国的稀土工业进入了高速发展时期,目前稀土产品的生产量位居世界第一。在过去的年代中,我国创造了氟碳铈矿与独居石混合稀土精矿的硫酸强化焙烧分解、 P_{507} -HCl 体系连续分离单一稀土、氟盐体系熔盐电解制备单一稀土金属和碳热还原法制取稀土硅铁合金等一批领先于世界的稀土生产技术,为我国乃至世界稀土工业的发展做出了贡献。

进入 21 世纪以来,随着人们对稀土资源的有效利用、清洁生产以及稀土新材料开发重视程度的逐步提升,曾经为稀土事业发展做出巨大贡献的稀土冶金传统技术受到了新的挑战。面对“高效”、“清洁”和“高质化”这些稀土行业新的关键词,科研与生产技术人员以新的思维不断地创新,开发出了一批与时代发展相适应的技术,进一步充实了稀土矿物分解、稀土元素分离、稀土金属生产和稀土化合物制备新技术以及稀土冶金基础理论。为了适应稀土冶金工业的发展,在东北大学“985 工程”科技创新平台和科学出版社的统筹安排下完成了《稀土冶金技术》一

书,作者希望本书的出版能为稀土冶金技术的不断进步助一臂之力。但由于新技术如雨后春笋般迅速发展,本书可能有遗漏之处。

书中以经典稀土冶金技术为基础,在介绍原有工艺及其原理之后,阐述了近年来国内外有关稀土冶金的新技术及研究进展,使得读者能较全面地了解一个新冶金技术的发展历程,有利于理解新技术的内涵,便于在实践中应用和改进。作者将本团队多年的研究成果融入书中,目的是与读者交流或给读者以启示,共同提升稀土冶金技术的水平。

作者按照稀土冶金的流程将全书分为6章,介绍稀土矿物及提取稀土元素、溶剂萃取分离稀土元素、稀土金属及合金的制取技术和研究进展,特别是针对不同的冶金过程,强调生产废物回收利用和环境保护方面的技术内容,这将对稀土的清洁生产 and 稀土事业的健康发展起到良好的促进作用。

作者在写作过程中将冶金技术与过程的基本原理融为一体,在介绍工艺流程的同时尽可能给出工艺技术参数及基本操作规程,使得本书不仅具有实用价值,而且便于读者对新技术的理解和再创新。因此,本书可以作为稀土冶金领域的科学研究人员和生产技术人员参考用书,也可作为稀土冶金工程类学生的学习用书和稀土生产培训教材。

在本书的写作过程中引用或参考了许多书籍和文献,并得到了北京大学严纯华教授,北京有色金属研究总院黄小卫教授,东北大学张延安教授、涂赣峰教授、孙金治教授等同行人士关心与指教,在此向他们和所有关心本书的人们深表敬意和感谢。笔者能够十几年不间断地从事稀土清洁冶金技术方面的研究,并能将结果编入本书,应特别感谢国家自然科学基金、教育部博士点基金的资助和包钢稀土公司、四川万凯丰稀土新能源科技公司等稀土企业的支持。全书虽然由吴文远和边雪执笔,但书中有关本团队的研究成果却处处浸渍着历届博士研究生、硕士研究生和本科生的汗水与智慧,在此,向他们致以谢意。

由于作者水平有限,书中难免存在不妥,恳请指正。

作 者

2011年7月30日于沈阳

目 录

《现代冶金与材料过程工程丛书》序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 稀土元素的物理和化学性质	1
1.2 稀土元素的主要化合物	6
1.3 稀土元素的应用	11
参考文献	14
第 2 章 稀土矿物及提取稀土工艺技术	15
2.1 稀土矿物及其精矿分解方法概述	15
2.2 独居石稀土精矿中提取稀土工艺技术	21
2.3 氟碳铈矿-独居石混合型稀土精矿提取稀土工艺技术	32
2.4 氟碳铈稀土精矿提取稀土工艺技术	62
2.5 其他稀土资源及回收稀土工艺技术	76
参考文献	87
第 3 章 混合稀土的溶剂萃取分离工艺技术	89
3.1 溶剂萃取的基本知识	89
3.2 分馏串级萃取工艺设计与计算模拟	94
3.3 酸性萃取剂分离稀土元素	125
3.4 非皂化酸性萃取剂分离稀土元素	143
3.5 萃取方法从稀土废渣中提取钪	156
3.6 萃取过程乳化的产生及消除	162
参考文献	176
第 4 章 分离稀土元素的其他方法	178
4.1 概述	178
4.2 选择性氧化还原法分离变价稀土元素	179
4.3 液膜萃取稀土元素	194
参考文献	199
第 5 章 稀土化合物的应用与制备技术	201
5.1 稀土氧化物及复合氧化物	201
5.2 稀土卤化物	223

5.3 稀土硼化物	230
参考文献.....	234
第6章 稀土金属及其合金的制取技术	236
6.1 稀土氧化物熔盐电解制取稀土金属	236
6.2 熔盐电解制取稀土合金	241
6.3 金属热还原法制取稀土金属	247
6.4 铝热还原生产稀土铝合金	253
6.5 碳热还原生产稀土硅铁合金	257
6.6 稀土金属的高纯化技术	267
参考文献.....	276

第 1 章 绪 论

1.1 稀土元素的物理和化学性质^[1-4]

“稀土”这一名词起源于 1794 年,原意是指镧及镧系元素以及与其化学性质十分相似的铈、铈 17 种元素的氧化物。现在人们常称这 17 种元素为稀土元素。

全部稀土元素的发现从 1794 年发现铈至 1947 年从核反应堆裂变产物中分裂出钷,历时 150 年。其中,钷是典型的分散元素,钷是自然界中极为稀少的放射性元素。这两种元素与其他稀土元素在矿物中很少共生,所以在稀土生产中一般不包括它们。

稀土元素同属于元素周期表第ⅢB 族,化学性质十分相近。除钷、钷以外,根据稀土矿物的形成特点,分离工艺上的要求,将其分为两组或三组。常见的分组方法如表 1.1 所示。应当指出:分组的界限并没有严格的、统一的标准。

表 1.1 稀土元素及分组表

稀 土 元 素					分 组		
中文	英文	序号	符号	相对原子质量	矿物特点	硫酸复盐溶解度	萃取分离
镧	lanthanum	57	La	138.91	钪 组 (轻稀土)	钪组 (硫酸复盐难溶)	轻稀土 (P ₂₀₄ 弱酸 度萃取)
铈	cerium	58	Ce	140.12			
镨	praeseodymium	59	Pr	140.91			
钕	neodymium	60	Nd	144.24			
钷	promethium	61	Pm	144.91			
钐	samarium	62	Sm	150.35			
铕	europium	63	Eu	151.96	铈 组 (重稀土)	铈组 (硫酸复盐微溶)	中稀土 (P ₂₀₄ 低酸 度萃取)
钆	gadolinium	64	Gd	157.25			
铽	terbium	65	Tb	158.92			
镱	dysprosium	66	Dy	162.50		铈组 (硫酸复盐易溶)	重稀土 (P ₂₀₄ 中酸 度萃取)
铈	holmium	67	Ho	164.93			
铈	erbium	68	Er	167.26			
铈	thulium	69	Tm	168.93			
铈	ytterbium	70	Yb	173.04			
镱	lutetium	71	Lu	174.97			
钇	yttrium	39	Y	88.91			
钪	scandium	21	Sc	44.96			

表示稀土元素的符号,国际上常用“R”表示。此外有些国家,如德国用“RE”,法国用“TR”,原苏联用“P3”,我国多用“RE”表示。单独表示镧系元素用“Ln”。

镧系元素的最外层电子已填充到 $6s^2$,次外层 $5s^2 5p^6$ 也已填满,5d 还空着或仅有一个电子,而处于内层的 4f 电子却刚刚开始填充,从铈到镥充满共有 14 个电子,即镧系元素的最外层电子结构可以表示为: $5s^2 5p^6 5d^{(0,1)} 6s^2$ 与铕、铈的最外层两层电子结构 $3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ 和 $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$ 相比较,可知结构基本相同,都是 $ns^2 (n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{(0,1)} 5s^2$,所以使得 17 种元素的化学性质十分相近,用普通的化学方法很难分离。

稀土元素易于电离掉 ns^2 电子及 $(n-1)d^1$ 或 $4f^1$ 电子而呈正三价的离子,所以稀土是十分活泼的金属元素,活泼性仅次于碱土金属,这是稀土元素的共性。此外,根据洪德规则(Hund's Rules),在原子或离子的电子层结构中,当同一亚层处于全空、全满或半丰满状态时比较稳定,所以 4f 亚层处于 $4f^0$ (La^{3+})、 $4f^7$ (Gd^{3+}) 和 $4f^{14}$ (Lu^{3+}) 时比较稳定。在它们左侧的元素铈和镨,最初填充时 4f 电子结合力较弱,铈因趋向于形成稳定的钅结构,因而这些元素在外界氧化剂作用下表现出四价状态。而在左侧的元素钇、铈、镧,4f 电子处于比较稳定的状态,所以在外界还原剂的作用下,参与成键的只有 6s 电子,因此呈二价状态。除电子层结构原因以外,利用动力学和热力学因素的影响也常出现其他形式的变价。

镧系元素的离子中,电子层数都是五层,但是由于镧系原子核离子的最高能级中电子的有效电荷 Z 随原子序数的增加而增加,因而对外层电子吸引力增加,因此使镧系的原子半径、离子半径随原子序数的增加而减少,这一现象称为镧系收缩。镧系收缩现象可以用来解释化合物的某些性质。例如,镧系元素碱性的变化,随原子序数的增加而减弱;络合物的稳定性随原子序数增加而增强。

1.1.1 稀土元素的物理性质

稀土金属是典型金属,多数呈银灰色,而镨和铈略带淡黄色。稀土金属的某些物理性质列入表 1.2 中。

表 1.2 稀土金属的某些物理性质

元素 符号	密度 /(g/cm ³)	熔点 /°C	沸点 /°C	电阻率 (25°C) /(10 ⁻⁴ Ω·cm)	热中子 俘获截面 /巴	磁化率 /B. M. (RE ³⁺)	晶体 结构	晶格 参数 /nm
Sc	2.992	1539	2730	66	24.0	0.00	六方密集	$a=0.3309, c=0.5268$
Y	4.478	1510	2930	53	1.38	0.00	六方密集	$a=0.3650, c=0.5741$
La	6.174	920	3470	57	9.3 ± 0.3	0.00	六方密集	$a=0.3772, c=1.2144$
Ce	6.771	795	3470	75	0.73 ± 0.1	2.56	面心立方	$a=0.5161$

续表

元素 符号	密度 (g/cm ³)	熔点 /°C	沸点 /°C	电阻率 (25°C) /(10 ⁻⁴ Ω·cm)	热中子 俘获截面 /巴	磁化率 /B. M. (RE ³⁺)	晶体 结构	晶格 参数 /nm
Pr	6.782	935	3130	68	11.6±0.6	3.62	六方密集	$a=0.3672, c=1.1833$
Nd	7.004	1024	3030	64	46±2	3.68	六方密集	$a=0.3695, c=1.1799$
Sm	7.537	1072	1900	92	6500	1.50	菱形	$a=0.899, \alpha=23^{\circ}13'$
Eu	5.253	826	1440	81	4500	3.45	体心立方	$a=0.4580$
Gd	7.895	1312	3000	134	44 000	7.94	六方密集	$a=0.3634, c=0.5781$
Tb	8.234	1356	2800	116	44	9.7	六方密集	$a=0.3604, c=0.5698$
Dy	8.536	1407	2600	91	1100	10.6	六方密集	$a=0.3593, c=0.5655$
Ho	8.803	1461	2600	94	64	10.6	六方密集	$a=0.3578, c=0.5626$
Er	9.051	1497	2900	86	116	9.6	六方密集	$a=0.3560, c=0.5595$
Tm	9.332	1545	1730	90	118	7.6	六方密集	$a=0.3537, c=0.5558$
Yb	6.977	824	1430	28	36	4.5	面心立方	$a=0.5483$
Lu	9.482	1652	3330	68	13	0.00	六方密集	$a=0.3505, c=0.5553$

注:1巴=10⁻²⁸m²。

1. 光学性质

稀土元素除镧和镨的 4f 亚层为全空或全满外,其余元素的 4f 电子可在 7 个电子轨道间任意配布,从而产生千变万化的能级和谱线。通常具有未充满的 4f 电子层的原子或离子大约有 30 000 条可观察到的谱线,远多于 d 层和 p 层电子未充满的原子或离子。因此,稀土元素可以吸收或发射从紫外至红外的各种光谱线。

1) 稀土离子吸收光谱及其应用

根据稀土离子吸收光谱产生原因可将其分为 3 类:①4f 组态内的能级间跃迁(f-f)所产生的光谱范围广,在近紫外区至近红外区均能得到稀土离子(Ⅲ)的光谱,此类光谱只在配体场的微扰下才可能观察到溶液和固体化合物的相应光谱,而由于 f-f 跃迁是宇称选择规则禁阻的,因此不能观测到气态稀土离子的此类光谱;②组态间跃迁(f-d)产生的光谱是宇称选择规则允许的,所以 4f-5d 跃迁强于 4f-4f,因此其消光系数大,稀土离子(Ⅲ)的吸收带一般在紫外区;③配体向金属离子的电荷跃迁产生的光谱具有强度高和谐带宽的特点,此类光谱的产生取决于配体和金属离子的氧化与还原性,一般在易氧化的配体和易还原为低价离子,如 Sm(Ⅲ)、Eu(Ⅲ)、Yb(Ⅲ)、Ce(Ⅳ)的配合物光谱中易见到电荷跃迁光谱。

玻璃和陶瓷中广泛应用了稀土离子的吸收光谱的性质。例如,玻璃中添加氧

化钼使其呈鲜红色,用于航空仪表;玻璃中添加氧化镨使其呈绿色,且颜色随光源不同变化,可用于制作人造宝石等装饰品;无石英或低石英氧化镧玻璃具有折射率大、散射低、化学稳定性好的优点,含 60% 氧化镧的玻璃可用来制作大直径、大视场、高质量的照相机和潜望镜镜头;5% 的氧化镨加入二氧化锆和二氧化硅组成的柠檬黄陶瓷釉料中,色度纯正、亮度好、成品率高;以氧化钇和氧化镱为主要成分的氧化物可制成耐高温的透明陶瓷,如加入其他稀土元素可使得透明陶瓷显红色或绿黄色,由于该种陶瓷对红外和远红外光的透光率高达 80%,而用于红外窗、激光窗、高温炉窗。此外,在分析化学中,比色分析、吸光光度分析和原子吸收光谱分析测定稀土离子的含量过程中均利用了稀土离子吸收光谱的特性。

2) 稀土的发射光谱及应用

稀土原子或离子受到火焰、电弧、气体放电等作用而产生的电磁辐射具有从紫外至红外区的多种波长,正是这一特性使得稀土被广泛地应用于电光源以及稀土的光谱分析中。在碳管内装入稀土氟化物和氧化物的混合物可以制成接近太阳光的电弧光源。由于稀土卤化物的蒸气压高于其金属的蒸气压,其气体放电发射出的可见区光谱强而密集,因而稀土碘化物常作为金属卤化物的荧光灯粉的主要组成成分。稀土离子有些激发态的平均寿命长达 $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ s}$,高于一般原子或离子的 $10^{-10} \sim 10^{-8} \text{ s}$ 。利用这一性质可以制备长余辉材料。此外,在高能物理和核医学领域有着重要应用意义的闪烁探测器中,由于稀土氟化物制成的闪烁晶体具有能有效吸收射线且发光效率高、衰减时间短(荧光寿命短)、发射光谱与闪烁探测器光谱灵敏度相匹配性好等优点,而适合用于对响应时间和分辨率要求更高的新一代的 X 射线计算机断层扫描图像(CT)、正电子发射层析摄影术(PET)、单光子发射层析摄影术(SPET),也曾是美国超级超导对撞机(SSC)和西欧核子中心大型强子对撞机的首选探测器材料。

2. 磁学性质

镧系元素的电子层结构和 4f 轨道中未充满的电子运动特点,使其具有优异的磁学性能。按照 4f 轨道电子的分布规律,稀土元素的磁性呈现出以下特点。

(1) 除了 $\text{La}(f^0)$ 和 $\text{Lu}(f^4)$ 外,其他镧系元素离子(Ⅲ)都含有未成对的电子,因此这些元素具有顺磁性,并且离子(Ⅲ)的磁矩大于铁、钴、镍等过渡族元素,其磁矩随 4f 轨道电子数变化而呈现出分别以 Pr、Nd 和 Dy、Ho 为峰顶的周期性变化(图 1.1)。

(2) 镧系金属的磁性除主要取决于 4f 轨道中未充满的电子运动特点外,还与金属的晶体结构有关,常温下稀土金属一般呈顺磁性,在较低温度下 Tb、Dy、Ho、Er、Tm 等金属会由反铁磁性转变为铁磁性,Gd 由顺磁性转变为铁磁性。

(3) 稀土元素与非零磁矩的 3d 金属(Mn、Fe、Co、Ni)形成的金属化合物具有

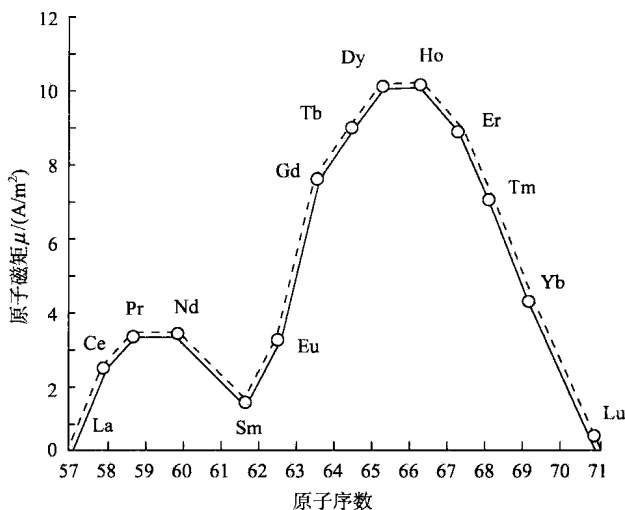


图 1.1 原子序数与原子磁矩关系

优良的磁学性能,其中重要的磁性化合物有: SmCo_5 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 等。

1.1.2 稀土元素的化学性质

稀土金属化学活性很高,其活性按钪、钇、镧递增。其中以镧、铈和镨为最活泼,而后按镨、钆至镱递减。稀土金属燃点很低:铈为 160°C ,镨为 290°C ,钆为 270°C ,极容易同氧、氢、卤族元素、硫、氮、碳等生成稳定的化合物。稀土金属可使水分解、能溶于无机酸,但与碱不发生作用。稀土金属能同多种金属元素生成金属间化合物或合金。

1. 与氧作用

稀土金属在室温下,能与空气中的氧作用生成氧化物,铈生成 CeO_2 ;镨生成 Pr_6O_{11} ($4\text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$);铽生成 Tb_4O_7 ($2\text{TbO}_2 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$);其他则生成 RE_2O_3 型氧化物,在空气中加热至 200°C 以上时氧化速度迅速提高。

2. 与氢作用

稀土金属在室温下能吸收氢,温度升高吸收加快,当加热到 250°C 以上时,剧烈地吸收氢,生成组成为 REH_x ($x=2,3,\dots$) 的氢化合物。然而在真空条件下加热到 1000°C 以上,可以完全排除氢。