

Scandium Metallurgy

钪冶金

吕子剑 翟秀静 编著

Sc



化学工业出版社

Scandium Metallurgy

钪冶金

吕子剑 翟秀静 编著

Sc



化学工业出版社

· 北京 ·

全书共分 7 章，系统地介绍了钪的资源、冶金过程中钪的走向、钪的冶金提取技术、金属钪的制备、铝钪合金的制备和钪合金相图。重点介绍了该领域国内外的研究进展，包括技术原理、工艺流程、设备和发展趋势。

本书适用于从事有色金属冶金、新材料制备和相关领域的科研工作者、高校师生和企事业单位的工程技术人员作为参考书。



图书在版编目 (CIP) 数据

钪冶金 / 吕子剑, 翟秀静 编著. — 北京 : 化学工业出版社, 2015.7

ISBN 978-7-122-24040-8

I. ①钪… II. ①吕… ②翟… III. ①钪-冶金
IV. ①TG146.4 ②TF

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 106282 号

责任编辑：窦 璇

责任校对：吴 静

文字编辑：王 琪

装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 10 1/4 字数 249 千字 2015 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：68.00 元

版权所有 违者必究



FOREWORD 前言

钪属于广义稀土元素，又是典型的稀散金属。钪广泛应用于国防、冶金、化工、玻璃、航天、核技术、激光、电子、计算机电源、超导及医疗科学等领域。

全世界钪的储量约为 200 万吨，我国钪的储量约为 65.7 万吨，占世界储量的 32.5%。钪 90%~95% 赋存于铝土矿、磷块岩及铁钛矿中，少部分在铀、钍、钨和稀土矿石中。

我国是钪资源非常丰富的国家，含钪矿产储量大，主要包括铝土矿、稀土矿、钒钛磁铁矿、钨矿和锡矿等。

目前，钪的回收集中于钛冶金过程中的副产品，如氯化烟尘、钛白生产的副产品等。按目前的技术水平，可经济回收的数量仅是储量的极小一部分，大量赋存于铝土矿和稀土矿中的钪还没有实现有效回收。因此，保护资源和提高资源的回收率是钪冶金的主要任务。

钪是到目前为止发现的最为有效的合金化元素，微量钪加入铝合金中不仅能显著细化铝合金晶粒，抑制铝合金再结晶，而且可显著提高铝合金的强度、塑性、高温性能、抗蚀性能、焊接性能和增强抗中子辐照损伤性能。

作者在总结国内外钪冶金进展的基础上，结合自己多年的科研成果与积累，编著了《钪冶金》一书。全书共分 7 章，内容包括概述、钪的资源、冶金过程中钪的走向与富集、钪的冶金提取技术、金属钪的制备、铝钪合金的制备及钪与多种合金的二元相图等。

在本书编写过程中，得到多位老师和同学的支持和帮助，谨在此对张明杰、符岩、李斌川、范川林、郭瑞、杨超和韩超等老师和同学表示衷心的感谢。同时，还要感谢化学工业出版社的大力支持，感谢给予本书启示及参考的有关文献作者。

由于时间仓促，加之作者水平有限，书中不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

编著者

2015 年 3 月

CONTENTS 目录

第①章 概述

| | |
|--|-----|
| 1.1 锆的性质 | 002 |
| 1.1.1 锆的物理性质 | 002 |
| 1.1.2 锆的化学性质 | 003 |
| 1.1.3 锆的主要同位素及核性质 | 004 |
| 1.1.4 锆的毒性 | 004 |
| 1.2 锆的热力学性质 | 005 |
| 1.2.1 锆的热力学常数 | 005 |
| 1.2.2 锆的 $\Delta G^\ominus = A + BT$ 关系式 | 007 |
| 1.2.3 锆的标准电极电势 | 007 |
| 1.3 锆的化合物 | 007 |
| 1.3.1 锆的主要化学反应 | 008 |
| 1.3.2 锆的各种化合物 | 008 |
| 1.4 锆的应用 | 011 |
| 1.5 氧化锆的市场与价格 | 012 |
| 1.6 氧化锆的发展前景 | 013 |
| 参考文献 | 013 |

第②章 锆的资源

| | |
|-------------------|-----|
| 2.1 锆的丰度 | 015 |
| 2.2 锆的地球化学 | 015 |
| 2.3 锆资源分布 | 017 |
| 2.3.1 世界锆资源 | 018 |
| 2.3.2 我国锆资源 | 020 |
| 参考文献 | 032 |

第③章 冶金过程中锆的走向与富集

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 3.1 铝冶金过程中锆的走向与富集 | 035 |
| 3.1.1 循环-浸出法研究赤泥中锆的提取 | 037 |
| 3.1.2 还原熔炼-苏打浸出-溶剂萃取从赤泥中回收锆 | 038 |
| 3.1.3 从赤泥中提取有价金属的研究 | 038 |
| 3.1.4 从赤泥中提取锆和钛的研究 | 041 |

| | |
|------------------------------|-----|
| 3.2 钒钛磁铁矿冶金过程中钪的走向与富集 | 045 |
| 3.2.1 钒钛磁铁矿选矿尾矿中钪的富集 | 046 |
| 3.2.2 氯化烟尘中钪的富集与回收 | 049 |
| 3.2.3 钛白水解母液中钪的富集 | 051 |
| 3.3 钨冶金副产物中钪的走向与富集 | 052 |
| 3.4 锡冶金过程中钪的走向与富集 | 056 |
| 3.5 稀土冶金过程中钪的走向与富集 | 056 |
| 3.5.1 白云鄂博稀土矿钪的走向 | 056 |
| 3.5.2 离子吸附型稀土矿中钪的走向与富集 | 057 |
| 3.6 钨矿处理过程中钪的走向与富集 | 058 |
| 3.7 钪的浸出研究实例 | 058 |
| 3.7.1 从钪精矿中浸出钪的研究 | 058 |
| 3.7.2 从氯化渣中浸出钪的研究 | 059 |
| 参考文献 | 061 |

第 4 章 有色冶金过程中钪的提取与分离

| | |
|----------------------------|-----|
| 4.1 溶剂萃取法提取分离钪 | 064 |
| 4.1.1 酸性含磷萃取剂萃取钪 | 065 |
| 4.1.2 羧酸萃取剂萃取钪 | 065 |
| 4.1.3 中性含磷萃取剂萃取钪 | 066 |
| 4.1.4 融合萃取剂萃取钪 | 066 |
| 4.1.5 胺类萃取剂萃取钪 | 067 |
| 4.1.6 钪的溶剂萃取实例 | 067 |
| 4.2 离子交换法提取钪 | 075 |
| 4.2.1 离子交换法简介 | 075 |
| 4.2.2 萃取树脂色层法 | 076 |
| 4.2.3 萃淋树脂分离技术 | 077 |
| 4.3 膜分离法提取分离钪的研究 | 080 |
| 4.3.1 膜简介 | 080 |
| 4.3.2 用于提取分离钪的膜技术 | 081 |
| 4.3.3 乳状液膜技术用于提取钪的研究 | 081 |
| 4.3.4 壳聚糖离子交换膜提取钪的研究 | 084 |
| 4.4 沉淀法 | 091 |
| 参考文献 | 091 |

第 5 章 金属钪的制备

| | |
|-----------------------|-----|
| 5.1 概述 | 095 |
| 5.1.1 金属钪的规格与质量 | 095 |

| | |
|--------------------|------------|
| 5.1.2 金属钪的市场发展 | 095 |
| 5.1.3 金属钪的消费结构 | 096 |
| 5.2 金属钪的制备 | 097 |
| 5.2.1 钙热还原蒸馏法制备金属钪 | 097 |
| 5.2.2 中间合金法制备金属钪 | 099 |
| 5.2.3 熔盐电解法制备金属钪 | 099 |
| 5.3 高纯钪的制备 | 099 |
| 5.3.1 真空熔炼除钙 | 099 |
| 5.3.2 真空蒸馏钪 | 100 |
| 参考文献 | 100 |

第6章 铝钪合金的制备

| | |
|--|------------|
| 6.1 概述 | 102 |
| 6.1.1 Al-Sc 合金的制备技术的发展 | 102 |
| 6.1.2 Al-Sc 中间合金的制备技术 | 103 |
| 6.2 LiF-ScF₃-ScCl₃-Sc₂O₃电解质体系生产铝钪合金 | 106 |
| 6.2.1 LiF-ScF ₃ -ScCl ₃ -Sc ₂ O ₃ 电解质体系的物理化学性质研究 | 106 |
| 6.2.2 LiF-ScF ₃ -ScCl ₃ 体系的电化学性质研究 | 110 |
| 6.2.3 LiF-ScF ₃ -ScCl ₃ -Sc ₂ O ₃ 体系的电解过程研究 | 113 |
| 6.3 铝电解槽-冰晶石电解质体系制备 Al-Sc 合金 | 119 |
| 6.3.1 冰晶石电解质体系的物理化学性质 | 119 |
| 6.3.2 冰晶石电解质体系的电化学性质 | 123 |
| 6.3.3 冰晶石电解质-Al ₂ O ₃ -Sc ₂ O ₃ 体系制备 Al-Sc 合金 | 125 |
| 6.3.4 铝直接还原 Sc ₂ O ₃ 试验 | 128 |
| 参考文献 | 129 |

第7章 钪合金相图

| | |
|--------------------|------------|
| 7.1 钪-轻金属合金 | 133 |
| 7.1.1 Be-Sc 合金相图 | 133 |
| 7.1.2 Sc-Ti 合金相图 | 133 |
| 7.1.3 Sc-Si 合金相图 | 134 |
| 7.1.4 Sc-Mg 合金相图 | 134 |
| 7.1.5 Sc-B 合金相图 | 135 |
| 7.1.6 Al-Sc 合金相图 | 136 |
| 7.2 钪-重金属合金 | 137 |
| 7.2.1 Sc-Cu 合金相图 | 137 |
| 7.2.2 Sc-Ni 合金相图 | 138 |
| 7.2.3 Sc-Co 合金相图 | 139 |

| | |
|---------------------|------------|
| 7.2.4 Sc-Cd 合金相图 | 139 |
| 7.2.5 Sc-Zn 合金相图 | 140 |
| 7.2.6 Sc-Hg 合金相图 | 140 |
| 7.3 钇-稀土金属合金 | 140 |
| 7.3.1 Sc-La 合金相图 | 140 |
| 7.3.2 Sc-Ce 合金相图 | 141 |
| 7.3.3 Sc-Pr 合金相图 | 142 |
| 7.3.4 Sc-Nd 合金相图 | 142 |
| 7.3.5 Sc-Sm 合金相图 | 143 |
| 7.3.6 Sc-Gd 合金相图 | 143 |
| 7.3.7 Sc-Tm 合金相图 | 144 |
| 7.3.8 Sc-Tb 合金相图 | 144 |
| 7.3.9 Sc-Er 合金相图 | 144 |
| 7.3.10 Sc-Dy 合金相图 | 145 |
| 7.3.11 Sc-Ho 合金相图 | 145 |
| 7.3.12 Sc-Y 合金相图 | 146 |
| 7.3.13 Sc-Lu 合金相图 | 147 |
| 7.4 钇-稀散金属 | 147 |
| 7.4.1 Sc-Ga 合金相图 | 147 |
| 7.4.2 Sc-In 合金相图 | 148 |
| 7.4.3 Sc-Ge 合金相图 | 150 |
| 7.4.4 Sc-Te 合金相图 | 151 |
| 7.5 钇-高熔点金属 | 151 |
| 7.5.1 Sc-Zr 合金相图 | 151 |
| 7.5.2 Sc-Hf 合金相图 | 152 |
| 7.5.3 Sc-Nb 合金相图 | 152 |
| 7.5.4 Sc-Ta 合金相图 | 153 |
| 7.5.5 Sc-Mo 合金相图 | 153 |
| 7.5.6 Sc-W 合金相图 | 154 |
| 7.6 钇-贵金属合金 | 154 |
| 7.6.1 Sc-Au 合金相图 | 154 |
| 7.6.2 Sc-Ag 合金相图 | 155 |
| 7.6.3 Sc-Os 合金相图 | 155 |
| 7.6.4 Sc-Ir 合金相图 | 156 |
| 7.6.5 Sc-Pt 合金相图 | 156 |
| 7.6.6 Sc-Ru 合金相图 | 157 |
| 7.6.7 Sc-Rh 合金相图 | 157 |
| 7.6.8 Sc-Pd 合金相图 | 158 |

| | |
|------------------------|-----|
| 7.7 钆-铁系金属合金 | 158 |
| 7.7.1 Sc-Fe 合金相图 | 159 |
| 7.7.2 Sc-Cr 合金相图 | 159 |
| 7.7.3 Sc-Mn 合金相图 | 160 |
| 7.7.4 Sc-V 合金相图 | 160 |
| 7.8 钆-放射性金属合金 | 161 |
| 7.8.1 Sc-Pu 合金相图 | 161 |
| 7.8.2 Sc-Th 合金相图 | 162 |
| 参考文献 | 162 |

第 1 章

概 述

| | |
|---------------------|-----|
| 1.1 钇的性质 | 002 |
| 1.2 钇的热力学性质 | 005 |
| 1.3 钇的化合物 | 007 |
| 1.4 钇的应用 | 011 |
| 1.5 氧化钇的市场与价格 | 012 |
| 1.6 氧化钇的发展前景 | 013 |
| 参考文献 | 013 |

1869年，元素周期律的发现者门捷列夫就曾预言“类硼”元素的存在。1879年，瑞典化学家 L. F. Nilson（尼尔森，1840~1899）用光谱分析法分析一种从斯堪的那维亚半岛采集的黑稀金矿和硅铍钇矿时，发现其中含有一种新元素，其特征与门捷列夫曾预言的“类硼”元素完全符合。

为纪念斯堪的那维亚半岛，尼尔森将“类硼”命名为“scandium”。scandium 的中文译名为钪，元素符号为 Sc。众多科学工作者为钪的发现和应用做出了贡献。

1871年，Менделеев 预测了后来被称为钪的新元素“准硼”。

1879年，Nilson 在黑稀金矿及硅铍钇矿中发现钪；同年，Cleve 分离出 1.2g 氧化钪。

1898年，Vogt 评估了地壳中钪的丰度。

1908年，Meyer 公布了第一个从黑钨矿中分离钪的专利。

1911年，Schetelig 发现了第一种真正的钪矿物——钪钇石。

1937年，Fisher 等采用氯化钪熔盐电解制备出 95% 的金属钪。

1953年，Iya 采用氯化钪过量镁还原制备了 Mg-Sc 合金。

1956年，Dempsey 等利用⁴⁶Sc 作为示踪剂。

1961年，Matthias 等发现了 Sc₃In 的铁磁性。

1961~1962年，Gschneidne 等研究了 Sc 与 Be、Bi、Cd、Ce、Mn、Po、Tc、Ti、Tl 和 U 形成的二元合金。

1962年，Samsonov 等制备了硬度大的物质 ScC-TiC。

1964年，Liainikhov 发现 Sc 是 Al 最好的晶粒细化剂。

1965年，Haymkhh 公布了第一幅 Al-Sc 相图，发现加入 0.5% 的 Sc 可使铝的抗拉强度增加 50%。

1971年，Willey 公布了第一个 Al-Sc 合金专利。

1973年，Spedding 和 Croat 制备出纯度达 99.9% 的高纯金属钪。

1975年，Елагин 系统研究了钪对铝及铝合金结构与性能的影响。

1978年，Звиададзе 采用氟化钪真空热还原制备出铝钪中间合金。

1.1 钪的性质

钪（Sc, scandium）在元素周期表中位于第四周期第Ⅲ副族，原子序数为 21，相对原子质量为 44.956。钪的原子半径为 1.6641×10^{-10} m，没有 4f 电子。由于镧系收缩未能使原子尺寸减小到相应尺寸，导致钪与稀土元素性质有显著的差别，传统上将钪称为广义稀土元素。

1.1.1 钪的物理性质

纯金属钪有光泽，质地柔软，可直接轧成薄片。钪在不同的压力和温度下，可表现出不同的晶型。在常温至 1337°C 状态下，钪 (α -Sc) 为六方晶格；当温度达到 1337°C 以上，钪转变成 β -Sc，为体心立方晶格。

钪在常态（标准大气压，室温）下不具有超导性，但是在高压下，钪发生相变具有超导

性，钪在某些条件下可以作为超导材料。

当钪中加入高价金属和非磁性杂质时，磁化率降低，但加入铁等磁性杂质时，其磁化率则增加。钪在 1.33×10^3 Pa 真空中和温度 $1400\sim1450^\circ\text{C}$ 时极易挥发。

高纯度金属钪具有良好的可加工性，但含有氧和其他非金属杂质元素的钪则加工困难。在惰性气体保护下，采用电弧焊点焊的方法可对钪进行焊接。钪的物理性质见表 1.1。

表 1.1 钪的物理性质

| 物理性质 | 数值 |
|---|-----------------------|
| 晶体密度(0°C)/(g/cm 3) | 2.989 |
| 液态密度(1541°C)/(g/cm 3) | 2.8 |
| 摩尔体积/(cm 3 /mol) | 15.039 |
| 表面张力/(N/m) | 954×10^{-3} |
| 蒸气压(1002°C)/Pa | 8.13×10^{-9} |
| 熔点/ $^\circ\text{C}$ | 1541 |
| 沸点/ $^\circ\text{C}$ | 2831 |
| 熔化焓/(kJ/mol) | 14.1 |
| 气化焓/(kJ/mol) | 332.7 |
| 比热容(25°C)/[J/(mol·K)] | 25.51 |
| 热导率(25°C)/[W/(m·K)] | 15.8 |
| 线膨胀系数(25°C)/K $^{-1}$ | 10.2×10^{-6} |
| 电阻率(25°C)/Ω·m | 55×10^{-8} |
| 质量磁化率(25°C)/(m 3 /kg) | 8.8×10^{-8} |
| 金属色泽 | 银白色 |

1.1.2 钪的化学性质

钪是一种很活泼的金属。钪与水反应生成氢气，钪与酸反应形成相应的盐，在空气中很容易被氧化成氧化钪。钪的化学性质与铝极其相似，这也是钪大部分伴生在铝土矿中的原因。

金属钪几乎能与所有的无机酸起反应，生成相应的化合物。钪在其化合物中的主要价态为正三价。金属钪易与空气中的氧气、二氧化碳和水等化合，很快失去像铅一样的光泽。

在室温条件下，金属钪表面被空气中的氧气氧化形成一层氧化物薄膜，可防止继续氧化。钪在空气中 200°C 时仍很稳定，但超过 250°C 则剧烈氧化。在纯氧中 200°C 即剧烈氧化，在潮湿氧气中氧化更快。

在 $500\sim800^\circ\text{C}$ 的条件下，钪在空气中生成氧化钪。在高温下，钪与卤素、氢、硫、磷、氮、硅和硼等元素反应，生成相应的二元化合物。

钪原子的电子构型为 $3d^1 4s^2$ ，它容易失去三个电子，在水溶液中形成正三价离子，溶液呈无色。钪的存在形式并不是简单的 Sc^{3+} ，往往是形成稳定的配离子。钪的离子半径为 8.1×10^{-11} m，小于镧系元素中离子半径最小的镥 (8.5×10^{-11} m)，因此，其氢氧化物的碱性很弱。钪在水溶液中某些性质类似于钍和锆。钪的化学性质见表 1.2。

表 1.2 钪的化学性质

| 化学性质 | 数值 |
|---|---|
| 原子序数 | 21 |
| 相对原子质量 | 44.956 |
| 原子半径/nm | 0.1664 |
| 离子半径(Sc^{3+})/nm | 0.068 |
| 标准电位/V | -2.03 |
| 电子构型 | $3\text{d}^1 4\text{s}^2$ |
| 电导率/(S/cm) | 58×10^{-8} |
| 第一电离势/(kJ/mol) | 633 |
| 电子亲和势/(kJ/mol) | -18.1 |
| 电负性 | 1.36 |
| 主要氧化数 | 3 |
| 晶体结构 α -Sc, 六方晶格 β -Sc, 体心立方晶格 | $a = 0.3309\text{ nm}, c = 0.568\text{ nm}$ $a = 0.3730\text{ nm}$ |
| 主要同位素 | $^{44}\text{Sc}, ^{45}\text{Sc}, ^{46}\text{Sc}, ^{47}\text{Sc}$ |

1.1.3 钪的主要同位素及核性质

钪的同位素（包括核异能素）共25种，同位素质量数范围为36~60，热中子俘获截面为 $25 \times 10^{-28}\text{ m}^2$ 。钪的主要同位素及核性质见表1.3。

表 1.3 钪的主要同位素及核性质

| 核性质 | ^{44}Sc | ^{45}Sc | ^{46}Sc | ^{47}Sc |
|--------------------|------------------|-------------------------|------------------|------------------|
| 相对原子质量 | 43.9594028 | 44.9559119 | 45.9551719 | 46.9524075 |
| 天然丰度/% | 0 | 100 | 0 | 0 |
| 半衰期($t_{1/2}$) | 3.92h | 稳定 | 83.8d | 3.34d |
| 核自旋(I) | 2 | 7/2 | 4 | 7/2 |
| 核磁矩(μ)/(J/T) | 2.56 | 4.75 | 3.03 | 5.34 |
| 核四磁矩/ m^2 | — | -0.22×10^{-28} | — | — |
| 核旋比/(T/s) | — | 6.49×10^7 | — | — |
| NMR频率(2.3488T)/MHz | — | 24.3 | — | — |

1.1.4 钪的毒性

钪的毒性小于汞、镧、锢和镉，但强于铝、钇和钠。钪的氯化物有一定毒性。钪还有致癌作用。钪一旦被动物吸收到体内，则很难排除，最终会集聚在肝脏和肾脏中。

1.2 钇的热力学性质

1.2.1 钇的热力学常数

钪及化合物的热力学数据包括比热容、熵、焓和吉布斯自由能等，列于表 1.4～表 1.10 中。

表 1.4 钇的热力学常数（固态钪和液态钪）

| 状态 | $\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ/mol})$ | $\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ/mol})$ | $\Delta_f S^\ominus / [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ | $C_p / [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ |
|-----------------------|--|--|---|--|
| $\alpha\text{-Sc(s)}$ | 0 | 0 | 34.64 | 25.52 |
| Sc(g) | 377.8 | 336.03 | 174.79 | 22.09 |

表 1.5 Sc 的热力学常数（不同温度）

| T / K | $C_p / [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ | H / (kJ/mol) | S / [J/(mol · K)] | G / (kJ/mol) |
|-------|--|--------------|-------------------|--------------|
| 298 | 25.57 | 0.00 | 34.64 | -10.33 |
| 400 | 26.22 | 2.64 | 42.25 | -14.26 |
| 500 | 26.87 | 5.29 | 48.17 | -18.79 |
| 500 | 26.82 | 5.29 | 48.17 | -18.79 |
| 600 | 27.48 | 8.01 | 53.12 | -23.86 |
| 800 | 29.13 | 13.66 | 61.24 | -35.33 |
| 1000 | 31.21 | 19.69 | 67.95 | -48.27 |
| 1200 | 33.71 | 26.17 | 73.86 | -62.46 |
| 1400 | 36.62 | 33.20 | 79.27 | -77.78 |
| 1600 | 39.94 | 40.85 | 84.37 | -94.14 |
| 1608 | 40.08 | 41.17 | 84.57 | -94.82 |
| 1608 | 44.22 | 45.17 | 87.06 | -94.82 |
| 1800 | 44.22 | 53.67 | 92.05 | -112.02 |
| 1812 | 44.22 | 54.20 | 92.34 | -113.13 |
| 1812 | 44.22 | 68.29 | 100.12 | -113.13 |
| 2000 | 44.22 | 76.61 | 104.49 | -132.37 |
| 2200 | 44.22 | 85.45 | 108.70 | -153.69 |
| 2400 | 44.22 | 94.30 | 112.55 | -175.83 |
| 2600 | 44.22 | 103.14 | 116.09 | -198.69 |
| 2800 | 44.22 | 111.99 | 119.37 | -222.24 |
| 3000 | 44.22 | 120.83 | 122.42 | -246.43 |

表 1.6 ScF_3 的热力学数据

| T / K | $C_p / [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ | H / (kJ/mol) | S / [J/(mol · K)] | G / (kJ/mol) |
|-------|--|--------------|-------------------|--------------|
| 298 | 90.99 | -1656.86 | 89.96 | -1683.68 |
| 400 | 96.45 | -1647.28 | 117.56 | -1694.31 |
| 600 | 101.20 | -1627.45 | 157.70 | -1722.07 |
| 800 | 103.82 | -1606.94 | 187.19 | -1756.69 |
| 1000 | 105.83 | -1585.96 | 210.58 | -1796.55 |
| 1200 | 107.60 | -1564.62 | 230.04 | -1840.66 |
| 1300 | 108.44 | -1553.81 | 238.68 | -1864.10 |

表 1.7 ScCl_3 的热力学数据

| T / K | $C_p / [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ | $H / (\text{kJ/mol})$ | $S / [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ | $G / (\text{kJ/mol})$ |
|----------------|--|-----------------------|--|-----------------------|
| 298 | 92.05 | -899.56 | 121.34 | -935.74 |
| 400 | 97.26 | -889.89 | 149.19 | -949.57 |
| 600 | 102.88 | -869.83 | 189.79 | -983.70 |
| 800 | 106.84 | -848.84 | 219.95 | -1024.80 |
| 1000 | 110.33 | -827.12 | 244.17 | -1071.29 |
| 1200 | 113.63 | -804.72 | 264.58 | -1122.22 |
| 1300 | 143.44 | -724.20 | 329.42 | -1152.44 |

表 1.8 ScBr_3 的热力学数据

| T / K | $C_p / [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ | $H / (\text{kJ/mol})$ | $S / [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ | $G / (\text{kJ/mol})$ |
|----------------|--|-----------------------|--|-----------------------|
| 298 | 95.35 | -711.28 | 167.36 | -761.18 |
| 400 | 97.91 | -701.44 | 195.74 | -779.73 |
| 600 | 102.93 | -681.36 | 236.38 | -823.19 |
| 800 | 107.95 | -660.27 | 266.68 | -873.61 |
| 1000 | 112.97 | -638.18 | 291.31 | -929.49 |
| 1200 | 117.99 | -615.08 | 312.35 | -989.90 |
| 1202 | 118.04 | -614.84 | 312.55 | -990.52 |

表 1.9 Sc_2O_3 的热力学数据

| T / K | $C_p / [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ | $H / (\text{kJ/mol})$ | $S / [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ | $G / (\text{kJ/mol})$ |
|----------------|--|-----------------------|--|-----------------------|
| 298 | 103.98 | -1906.23 | 76.99 | -1929.18 |
| 400 | 106.38 | -1895.52 | 107.88 | -1938.67 |
| 600 | 111.10 | -1873.77 | 151.90 | -1964.91 |
| 800 | 115.82 | -1851.08 | 184.51 | -1998.69 |
| 1000 | 120.54 | -1827.44 | 210.86 | -2038.31 |
| 1200 | 125.26 | -1802.86 | 233.26 | -2082.77 |
| 1400 | 129.98 | -1777.34 | 252.92 | -2131.43 |
| 1600 | 134.70 | -1760.87 | 270.59 | -2183.81 |
| 1800 | 139.42 | -1728.46 | 286.72 | -2239.56 |
| 2000 | 144.14 | -1695.10 | 301.66 | -2298.42 |
| 2200 | 148.86 | -1665.80 | 315.62 | -2360.16 |
| 2400 | 153.58 | -1635.56 | 328.77 | -2424.61 |
| 2500 | 155.94 | -1620.08 | 335.09 | -2457.80 |

表 1.10 ScN 的热力学数据

| T / K | $C_p / [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ | $H / (\text{kJ/mol})$ | $S / [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ | $G / (\text{kJ/mol})$ |
|----------------|--|-----------------------|--|-----------------------|
| 298 | 37.08 | -313.80 | 29.71 | -322.66 |
| 400 | 42.24 | -309.73 | 41.42 | -326.30 |

续表

| T /K | $C_p/[J/(mol \cdot K)]$ | $H/(kJ/mol)$ | $S/[J/(mol \cdot K)]$ | $G/(kJ/mol)$ |
|------|-------------------------|--------------|-----------------------|--------------|
| 600 | 46.52 | -300.79 | 59.49 | -336.48 |
| 800 | 48.73 | -291.25 | 73.20 | -349.80 |
| 1000 | 50.33 | -281.33 | 84.25 | -365.58 |
| 1200 | 51.70 | -271.13 | 93.55 | -383.39 |
| 1400 | 52.96 | -260.66 | 101.62 | -402.92 |
| 1600 | 54.16 | -249.95 | 108.77 | -423.97 |
| 1800 | 55.32 | -239.00 | 115.21 | -446.38 |
| 2000 | 56.46 | -227.82 | 121.10 | -470.02 |

1.2.2 锆的 $\Delta G^\Theta = A + BT$ 关系式

相关反应的 $\Delta G^\Theta = A + BT$ 关系式见表 1.11。

表 1.11 相关反应的 $\Delta G^\Theta = A + BT$ 关系式

| 反应式 | A /(J/mol) | B /[J/(mol · K)] | 误差 | 温度范围/℃ |
|---|------------|------------------|----|-----------|
| $Sc(s) \rightarrow Sc(l)$ | 14100 | -7.78 | — | 1539 |
| $Sc(l) \rightarrow Sc(g)$ | 327200 | -105.65 | 1 | 1539~2830 |
| $Sc(s) + 1.5Br_2(g) \rightarrow ScBr_3(s)$ | -748900 | 218 | 40 | 25~929 |
| $ScCl_3(s) \rightarrow ScCl_3(l)$ | 67400 | -54.31 | — | 967 |
| $Sc(s) + 1.5Cl_2(g) \rightarrow ScCl_3(s)$ | -891000 | 229.7 | 40 | 25~967 |
| $Sc(s) + 1.5F_2(g) \rightarrow ScF_3(s)$ | -1648500 | 230.1 | — | 25~1000 |
| $Sc(s) + 0.5N_2(g) \rightarrow ScN(s)$ | -313800 | 98.3 | 20 | 25~1539 |
| $2Sc(s) + 1.5O_2(g) \rightarrow Sc_2O_3(s)$ | -1902000 | 290.87 | 12 | 25~1539 |

1.2.3 锆的标准电极电势

锆的标准电极电势见表 1.12。

表 1.12 锆的标准电极电势

| 反应式 | 标准电极电势/V |
|--|----------|
| $H_2GaO_3^- + H_2O + 3e^- \rightarrow Ga(s) + 4OH^-$ | -1.22 |
| $Ga^{3+} + 3e^- \rightarrow Ga(s)$ | -0.53 |
| $Ga^{2+} + 2e^- \rightarrow Ga(s)$ | -0.45 |

1.3 锆的化合物

Sc 与 O₂ 化合则生成 Sc₂O₃，与 H₂、F₂、Cl₂、I₂、N₂、S 及酸、碱化合分别生成 ScH₃、ScF₃、ScI、Sc₂(SO₄)₃、Sc(OH)₃、ScCl₃等化合物，同时也可与 Si 和 B 等反应形成化合物。

1.3.1 钪的主要化学反应

表 1.13 列出了金属钪与众多反应物形成化合物的反应条件。

表 1.13 金属钪的主要化学反应

| 反应物 | 生成物 | 反应条件 |
|------------------------------|------------------------|---------------------------|
| X_2 ($X = F, Cl, Br, I$) | ScX_3 | 在室温下缓慢, $>200^\circ C$ 燃烧 |
| O_2 | Sc_2O_3 | 在室温下缓慢, $>150^\circ C$ 燃烧 |
| $H_2O + O_2$ | $Sc_2O_3 \cdot x H_2O$ | 在室温下开始作用 |
| S | Sc_2S_3 | 在硫的沸点下反应 |
| N_2 | ScN | $>1000^\circ C$ |
| C | ScC_2 | 高温 |
| Si | $ScSi_2$ | 高温 |
| B | ScB_5 | 高温 |
| H_2 | ScH_3 | $>250^\circ C$ 反应快 |
| H^+ (稀 HCl, H_2SO_4) | Sc | 在室温下开始作用 |
| H_2O | $Sc_2O_3 \cdot x H_2O$ | $>100^\circ C$ 反应加快 |
| 金属氧化物 | 金属及 Sc_2O_3 | 高温 |

1.3.2 钪的各种化合物

钪有多种化合物，例如氧化物、氯化物和氟化物等。

钪的氯化物、硝酸盐和高氯酸盐易溶于水，钪的不溶于水的化合物包括氢氧化物、硼酸盐、碳酸盐、磷酸盐、次磷酸盐、硫代硫酸盐、硫酸复盐、氟化物、氟硅酸盐、焦磷酸盐和碘酸盐等。

用于沉淀钪的有机化合物有草酸盐、酒石酸盐、碱式羧酸盐、茜素磺酸盐、茜素、单宁、8-羟基喹啉、肉桂酸和苯基次膦酸等。

钪可与硫酸铁通过形成混晶实现共沉淀。酒石酸铵常用作共沉淀法分离钪的载体，用于测定矿物、岩石或煤灰中的钪。

钪可与碱金属氟化物、氢氟酸或氟硅酸盐生成氟化钪或硅氟酸钪形成沉淀，而与 Zr、Al、Fe 和 Mn 等元素分离，成为富集钪的重要方法。

1.3.2.1 氧化钪

氧化钪 (Sc_2O_3) 是常见的钪的化合物，外观为白色粉末，属于立方晶型。氧化钪的熔点为 $2480^\circ C$ ，密度为 $3.864 g/cm^3$ ，属于立方晶系，晶格常数 $a = 0.9845 nm$ 。Sc 与 O 间距为 $0.215 nm$ ，O 与 O 间距为 $0.25 nm$ ， $Z = 16$ ，其中钪与相邻 6 个 O 原子相连，在立方角上有两个空位。O-Sc 相图见图 1.1。