

Y

Pr

Nd

Cu

Gd

Ho

Er

Lu

(第2版)

上

稀土



徐光宪 主编

Rare Earths

冶金工业出版社

76.94
4984
=1

稀 土

(第2版)

上 册

徐光宪 主编

冶 金 工 业 出 版 社

1995

图书在版编目(CIP)数据

稀土 上册/徐光宪主编. -2版. -北京:冶金工业出版社
1995

ISBN 7-5024-1678-1

I. 稀… II. 徐… III. 稀土矿物-选矿 IV. P618.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 01347 号

2033/207

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

中国科学院印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1978 年 4 月第 1 版, 1995 年 8 月第 2 版, 1995 年 8 月第 2 次印刷

850 mm×1168 mm 1/32; 27.625 印张; 732.5 千字; 870 页; 7101 ~ 12100 册

66 元

《稀土》编辑委员会

顾 问：叶 青 周传典 徐大铨 毕 群
李东英 白 洁 翁宇庆 余宗森
李尚诣

主 编：徐光宪

副主编：倪嘉缙 刘余九 马鹏起 刘爱生
红 枫 熊家齐

编 委：(以姓氏笔划为序)

马鹏起	王明沁	王国珍	邓汝温
任立娥	刘兴山	刘余九	红 枫
刘爱生	朱惟雄	刘湘林	严纯华
吴 越	苏 锵	陈希颖	林 勤
陈 默	金靖虹	胡玉林	张国成
张培善	祝景汉	徐光宪	袁忠信
唐定骧	秦顺成	徐根灿	袁哲儒
倪嘉缙	盛 达	郭伯生	彭春霖
熊家齐			

秘 书：吕秀盈 卢先利 李济溥 张 莉
祝 捷 陈占恒 杜 玮

前 言

中国是众所周知的稀土资源大国。由于国家的重视,经过 40 年的努力,我国已形成了技术力量很强的稀土科研、生产、教学专业队伍。据 1989 年统计,全国约有 5300 人从事稀土研究,其中 2800 人具有高级技术职称,分布在 81 个研究单位和 42 所高等学校。为了开发稀土资源,我国科技人员从本世纪 50 年代起,大力开展提取工艺及化学基础的研究,如对溶液络合物、离子交换、溶剂萃取,特别是对萃取剂的合成、性质、结构以及串级萃取理论等进行了广泛深入的研究。这些研究推动了稀土分离工艺的发展,使我国稀土分离工艺处于国际先进水平。中国以大量质优价廉的稀土产品进入世界市场,一举改变了稀土的产销格局,并使 1993 年单一稀土纯氧化物、金属和 NdFeB 等产品的价格下降到只有 1984 年的五分之一到三分之一。这是继 40 年代离子交换法代替分级结晶法的第一次飞跃和 60 年代用溶剂萃取法代替离子交换法的第二次飞跃后的又一次价格大幅度下降,从而大大有利于稀土的推广应用。1986 年,我国的稀土年产量已超过美国而跃居世界第一位,年消费量为世界第二位。

70 年代以来,在进一步深入研究稀土选矿、精矿分解和分离工艺的同时,逐渐转向稀土材料和应用的研究,出现了许多具有我国特色的研究成果,如稀土催化剂用于合成顺丁橡胶,稀土硅铁合金的生产和应用,稀土铝合金导电线,稀土在农业及轻纺工业中的应用等。

1974 年底,冶金工业部为了总结我国稀土科研、生产和应用的大量成果,组织由徐光宪,刘余九等全国稀土各领域的专家、学者组成的编写组,历时三年,编著了《稀土》(上、下册),于 1978 年

由冶金工业出版社出版(内部发行)。该书出版后,深受读者的欢迎,上下两册共 7100 套于当年就售完,稀土界要求重印或修订再版的呼声很高。

现在又过了十多年,我国稀土科学技术、生产和应用又有了突飞猛进的发展。为此,中国稀土学会和冶金工业出版社于 1991 年再次组织全国稀土各领域近百位专家、学者,其中大部分是 1978 年版的原作者,重新撰写这部《稀土》专著。书中既全面总结了已取得的稀土科研、生产、应用等方面的成果,也反映了国内、外稀土研究的前沿水平。本书由多位作者执笔撰写,各章负责人审阅。上册由徐光宪、倪嘉缵和熊家齐负责统编,中册由刘余九负责统编,下册由马鹏起和刘爱生负责统编,红枫负责全书的技术保密审查。因限于编著者的水平,难免有错误和不妥之处,诚恳地希望读者批评指正,以便在再版时改正。

在本书出版过程中,中国稀土学会和国家计委稀土办公室自始至终给予了大力支持,在此谨致衷心的感谢。

徐光宪

总 目 录

上 册

- 第一章 概论
- 第二章 稀土元素化学
- 第三章 稀土矿物
- 第四章 稀土矿床
- 第五章 稀土矿选矿
- 第六章 稀土精矿的分解
- 第七章 稀土萃取分离
- 第八章 串级萃取理论
- 第九章 离子交换和萃淋树脂色层法分离稀土元素
- 第十章 其它分离方法
- 第十一章 稀土冶炼设备

中 册

- 第十二章 金属热还原法制取稀土金属
- 第十三章 熔盐电解法制取稀土金属和合金
- 第十四章 稀土金属的加工
- 第十五章 热还原法制取稀土中间合金
- 第十六章 稀土元素分析方法
- 第十七章 稀土毒性和卫生
- 第十八章 稀土生产中间放射防护
- 第十九章 稀土生产中的职业卫生与环境保护
- 第二十章 稀土的生物无机化学

下 册

- 第二十一章 稀土磁性材料

- 第二十二章 稀土发光及激光材料
- 第二十三章 稀土玻璃陶瓷材料
- 第二十四章 其它稀土功能材料
- 第二十五章 稀土在冶金工业中的应用
- 第二十六章 稀土在催化中的应用
- 第二十七章 稀土在农业中的应用
- 第二十八章 稀土在医药中的应用
- 第二十九章 稀土在其它方面的应用

上册 目 录

第一章 概 论	(1)
第一节 引 言	(1)
第二节 稀土史略	(3)
第三节 中国的稀土工业	(15)
第四节 稀土应用	(24)
第二章 稀土元素化学	(29)
第一节 稀土元素的电子组态与价态	(29)
第二节 稀土元素的无机化合物	(45)
第三节 稀土配位化合物	(80)
第四节 稀土原子簇化合物	(111)
参考文献	(130)
第三章 稀土矿物	(133)
第一节 稀土元素在各类地质体中的分布及其在矿物 中的赋存状态	(133)
第二节 稀土矿物晶体化学和稀土矿物分类	(136)
第三节 稀土工业矿物各论	(154)
第四节 中国稀土矿物的某些矿物学特征	(192)
第五节 中国稀土矿物成因产状	(197)
第六节 稀土与变化矿物学	(201)
参考文献	(210)
第四章 稀土矿床	(211)
第一节 稀土资源概况	(211)
第二节 稀土矿床一般特征	(220)
第三节 典型稀土矿床地质特征	(232)
参考文献	(262)

第五章 稀土矿选矿	(264)
第一节 稀土矿选矿概述	(264)
第二节 内生矿床稀土矿的选矿	(279)
第三节 外生矿床稀土矿选矿	(331)
第四节 稀土精矿质量标准及其主要化学成分	(356)
参考文献	(362)
第六章 稀土精矿的分解	(364)
第一节 概述	(364)
第二节 独居石精矿的分解	(365)
第三节 氟碳铈矿精矿的分解	(377)
第四节 混合型精矿的分解	(399)
第五节 其它含稀土原料的处理	(453)
参考文献	(466)
第七章 稀土萃取分离	(469)
第一节 概述	(469)
第二节 TBP、P ₃₅₀ 等中性络合萃取体系	(470)
第三节 P ₂₀₄ 萃取体系	(500)
第四节 P ₅₀₇ 及其它酸性磷(膦)萃取体系	(525)
第五节 胺和季铵盐萃取体系	(563)
第六节 环烷酸及羧酸类萃取分离体系	(578)
第七节 络合萃取体系	(594)
参考文献	(609)
第八章 串级萃取理论	(612)
第一节 概述	(612)
第二节 优化串级萃取工艺的设计	(623)
第三节 单组分串级萃取动态平衡的数学模拟 和计算程序	(655)
第四节 两组分和多组分串级萃取体系的动态 过程	(672)
第五节 回流萃取的数学模拟及应用	(690)

第六节 三出口萃取工艺的设计与应用	(709)
参考文献	(726)
第九章 离子交换和萃淋树脂色层法分离稀土元素	(728)
第一节 概述	(728)
第二节 离子交换法分离稀土元素	(730)
第三节 萃淋树脂色层法分离稀土元素	(759)
参考文献	(777)
第十章 其它分离方法	(778)
第一节 概述	(778)
第二节 氧化法分离铈	(779)
第三节 还原法分离提取氧化镨	(793)
第四节 汞齐还原法分离镓、铈、镱	(806)
第五节 氧化法分离镨、铽	(809)
第六节 液膜萃取法浓缩稀土溶液	(811)
第七节 稀土元素与非稀土杂质分离	(814)
第八节 铈的资源 and 提取	(820)
参考文献	(826)
第十一章 稀土冶炼设备	(827)
第一节 反应器	(827)
第二节 溶剂萃取器	(832)
第三节 稀土萃取过程在线分析及流量控制	(861)
参考文献	(869)

第一章 概 论

第一节 引 言

稀土被人们称为新材料的“宝库”，是国内外科学家，尤其是材料专家最关注的一组元素，被美国、日本等国家有关政府部门列为发展高技术产业的关键元素。有人认为，随着稀土元素的开发，将会引发一场新的技术革命。

稀土的英文是 Rare Earth，意即“稀少的土”。其实这不过是 18 世纪遗留给人们的误会。1787 年后人们相继发现了若干种稀土元素，但相应的矿物发现却很少。由于当时科学技术水平的限制，人们只能制得一些不纯净的、像土一样的氧化物，故人们便给这组元素留下了这么一个别致有趣的名字。

根据国际纯粹与应用化学联合会稀土元素的定义，稀土类元素是门捷列夫元素周期表第三副族中原子序数从 57 至 71 的 15 个镧系元素，即镧 (57)、铈 (58)、镨 (59)、钕 (60)、钷 (61)、钐 (62)、铕 (63)、钆 (64)、铽 (65)、镝 (66)、钬 (67)、铪 (68)、铥 (69)、镱 (70)、镱 (71)，再加上与其电子结构和化学性质相近的铷 (21) 和铯 (39)，共计 17 个元素。除铷与铯外，其余 15 个元素往往共生。

根据稀土元素间物理化学性质和地球化学性质的某些差异和分离工艺的要求，学者们往往把稀土类元素分为轻、重两组或者轻、中、重三组。两组的分法以钆为界，钆以前的镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕 7 个元素为轻稀土元素，亦称铈组稀土元素；钆及钆以后的铽、镝、钬、铪、铥、镱和铯等 9 个元素称为重稀土元素，亦称铯组稀土元素。尽管铯的原子量仅为 89，但由于其离子半径在其它重稀土元素的离子半径链环之中，其化学性质更接近重稀土元素，在自然界也与其它重稀土元素共生，故它被归于重稀土组。轻中重三组稀土的分类法没有一定之规，如按稀土硫酸复盐溶解度大小可分为：难溶性铈组即轻稀土组，包括镧、铈、镨、钕、

钐;微溶性铈组即中稀土组,包括铈、钐、铈、镨;较易溶性的铈组即重稀土组,包括铈、钐、铈、铈、铈、镨。然而各组之间相邻元素间的溶解度差别很小,用这种方法是分不净的。现在多用萃取法分组,例如用二(2)乙基己基(磷酸)即 P₂₀₄ 可在铈/钐间分组,然后再在钐/铈间分组等。这样,镧、铈、镨、钐称为轻稀土,钐、铈、钐称为中稀土,铈、镨、钐、铈、铈、铈、镨再加上铈称为重稀土^[1]。

稀土在地壳中的含量并不稀少,这组元素的克拉克值达 0.0236%,其中铈组元素为 0.01592%,钐组元素为 0.0077%;比常见元素铜(0.01%),锌(0.005%),锡(0.004%),铅(0.0016%),镍(0.008%),钴(0.003%)等都多(表 1-1)^[2]。这组元素更不是土,而是一组典型的金属元素,其活泼性仅次于碱金属和碱土金属。

表 1-1 稀土元素在地壳中的丰度

元素名称	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm		Sm
地壳丰度, ppm	25	31	35	66	9.1	40	4.5 × 10 ⁻¹		7.06
元素名称	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
地壳丰度, ppm	2.1	6.1	1.2	4.5	1.3	1.3	0.5	3.1	0.8

稀土元素在元素周期表中的位置十分特殊;17个元素同处在第ⅢB族,铈、钐、镧分别为第四、五、六长周期中过渡元素系列的第一个元素。镧与其后的14个元素性质十分相似,化学家们只能把它们放入一个格子内,难怪有人把它们当成“同位素”对待,然而由于其原子序数不同,还不能算作真正的同位素。就是说,它们性质十分相似,又不完全一样,这就造成了这组元素分离的困难,但也表明只要利用其微小的差别,分离又是可能的;另一方面,它们的电子结构有一个没有完全充满的内电子层,即4f电子层。由于4f层电子数的不同,这组元素的每一个元素又具有很特别的个性,特别是光学和磁学性质,就像是一架键盘齐全、音域宽广的钢琴一样。

信息、生物、新材料、新能源、空间和海洋被当代科学家推为六大新科技群,人们之所以重视稀土、研究稀土、开发稀土,就是因

为稀土元素在这六大科技群中都有其施展本领的天地。然而稀土元素毕竟还是一组尚不被人们完全认识的元素,这就需要下大力气去研究、认识它们,从而去掌握它们,使它们对人类有更大的贡献^[1,2]。

第二节 稀土史略

一、稀土元素发现史

17个稀土元素的相继发现经历了漫长的时期。

1787年,瑞典军官阿伦尼乌斯(C.A. Arrhenius)在瑞典的小村伊特比(Ytterby)发现了一种新矿物。1794年,芬兰化学家加多林(J. Gadolin)分析这种矿物时,发现除硅、铁、铍外,还有未知的新元素,因其氧化物似泥土,称它为“新土”。1797年,瑞典化学家埃克伯格(A.G. Ekeberg)确认了这种“新土”。为纪念伊特比村和加多林,将这种“新土”命名为“钇土”(Yttria)即氧化钇之意。将这种矿物命名为加多林石(Gadolinite)即硅铍钇矿。现在,有的人把发现硅铍钇矿的时间1787年作为稀土元素的发展纪元,也有人把发现“钇土”的1794年作为稀土的发现年代。

实际上,加多林发现的“钇土”并不是单一稀土元素钇的氧化物,而是包含钇在内的混合稀土氧化物。1843年,莫桑德(K.G. Mosander)在研究“钇土”时发现,除钇外还有两个以前不知道的新元素。这两个新元素就用伊特比村名 Ytterby 的后半部定名为铽(Terbium)和铈(Erbium)。

1878年,马利格纳克(Jean Charles G. de Marignac)又在“铈”中发现了新的稀土元素,同样从伊特比村之意将其命名为镱(Ytterbium)。

1879年,克利夫(Per Theodore Cleve)在马利格纳克分离出镱后的“铈”中又发现了两个新元素,一个以瑞典首都斯德哥尔摩(Stockholm)的后半部命名为铈(Holmium);另一个以北欧斯堪的纳维亚的古名 Thule 命名为铥(Thulium)。

1886年,波依斯包德朗(Lecog de Boisbaudran)又将克利夫发现的“铽”分离为两个元素,一个仍称铽,另一个叫镨(Dysprosium),后者在希腊语中为“难得到”之意。

1907年,韦尔斯巴克(Auer von Welsbach)和乌贝恩(G. Urbain)各自进行研究,用不同的分离方法从1878年发现的“镨”中分离出一个新元素。乌贝恩将这个新的稀土元素命名为镱(Lutetium),其意来自巴黎古代名称Lutetia。韦尔斯巴克根据仙后座(Cassiopeia)星座的名字将新元素命名为Cassiopium(Cp)。直到现在,德国人仍称镱为Cassiopium。

至此,从1794年发现钇土到1907年发现镱这8个稀土元素,共经历了113年。

轻稀土的发现晚于重稀土。

1803年,伯齐利厄斯(J. J. Berzelius)、黑辛格(W. Hisinger)和克拉普罗斯(M. H. Klaproth)在分析瑞典产的Tungsten(“重石”之意)矿样时,分别发现了一种新的“土”。为纪念1801年发现的小行星Ceres(谷神星),他们将这种新“土”取名为“铈土”(Ceria,即氧化铈之意)。同时将Tungsten改名为Cerite(硅铈石)。

1839年,莫桑德发现“铈土”中还含有其它新元素,他取其名为镧,在希腊语中为“隐藏”之意,即隐藏于铈中的新元素。

1841年,莫桑德又在他发现的“镧”中发现了新元素,其性质与镧相近,二者犹如双胞胎,就借希腊语中“双胞胎”之意将其命名为Didymium(吉基姆)。

1879年,博依斯包德朗(L. de Boisbaudran)从铈钇矿(Samarskite)得到的Didymium中又发现了新元素,并根据这种矿物的名称将其命名为钐(Samarium)。

同年,瑞典生物学家尼尔森(Lars F. Nilsson)在分析黑稀金矿(Euxenite)时发现了新元素,他以自己的故乡斯堪的纳维亚(Scandinavia)将它称之为钪(Scandium)。

1880年,马利格纳克又将“钐”分离成两个元素,一个是钐,另一个是钆(Gadolinium),钆是马利格纳克为纪念钇土的发现者加多

林而在 1886 年给新元素起的名字。

1885 年, 韦尔斯巴克又从 Didymium 中分离出两个元素, 一个以“新双胞胎”之意命名为 Neodymium, 另一个以“绿色双胞胎”之意称为 Praseodidymium。后来简化为 Neodymium 和 Praseodymium, 也就是“钕”和“镨”。就在这一年, 韦尔斯巴克发现 99% 氧化钪和 1% 氧化铈混合物被加热时会发出强光。他根据这种现象发明了汽灯纱罩, 这种灯亦称奥尔 (Auer) 灯。这时, 17 个稀土元素还有 3 ~ 4 个未被人类发现。

1901 年, 德马克 (E.A. Demarcay) 又从“钐”中发现了新元素, 命名为铕 (Europium), 是根据欧洲 (Europe) 取名的。

1947 年, 马林斯基 (J. A. Marinsky)、格伦迪宁 (L. E. Glendenin) 与科里尔 (C. E. Coryell) 从原子能反应堆用过的铀燃料中分离出原子序数为 61 的元素, 以希腊神话中为人类取火之神普罗米修斯 (Prometheus) 将其命名为钷 (Promethium)。

从发现铈土到发现钷, 经历了 144 年。从发现钷土到分离出钷, 人类探索、追求了 153 年^[1]。

二、稀土元素发展史

盖施奈德 (K. A. Gschneider) 把稀土冶金及其应用开发分成三个时代: 摇篮时代 (1787 ~ 1949 年), 启蒙时代 (1950 ~ 1969 年) 与黄金时代 (1970 年 ~ 现在)。其中摇篮时代正好是第一次发现稀土至最后一个稀土元素钷面世这一历史时期^[3]。

本世纪 20 年代末人们终于初步掌握了制备比较纯的稀土金属的技术, 从而开始研究和了解稀土金属的一些物理性质。

所谓比较纯, 就是大约 90% (at.), 大部分杂质为填隙元素, 即氢、碳、氮、氧。这时人们发现了钆的铁磁性。门德尔松 (K. Mendelssohn) 和当特 (J. G. Daunt) 发现了镧 (含有 1% (wt.) 的铁) 的超导性, 其超导转变温度 $T_c = 4.7 \text{ K}$ 。

本世纪初 X 射线光谱分析手段的出现为人类认识稀土元素起了极大推动作用, X 射线光谱研究确认稀土元素共有 17 个, 并

于 20 年代发现了“镧系收缩”现象。这期间有的学者还报道了稀土金属与其它一些金属构成的二元系。例如沃格尔(R. Vogel)在 1911 年报道了 Ce-Sn 二元相图,以后 20 年间他还研究了一些其它二元系。30 年代以后才开始了镧、铈、镨等真正相图的研究,但由于这些金属纯度不够,故这些研究结果几乎都是不正确的,因为实际上这些相图已经超出了二元体系,可能是三元或者是四元体系。

1947 年,参与美国曼哈顿计划的科学家发明了用离子交换法分离相邻的稀土元素,从而很快就结束了稀土的摇篮时代。美国学者斯佩丁(F. H. Spedding)改进了离子交换工艺,制备了千克级的纯净单一稀土,从此稀土进入了启蒙时代。

这个时期,随着分离技术的不断提高,单一稀土氧化物的纯度也不断提高。本时代初稀土金属的纯度仅 95 ~ 98%(at.),其后在 60 年代中期,一般方法均可制得 99%(at.)的稀土金属,在本时代末,其纯度已可达 99.99%(at.)。毫无疑问,这对稀土元素的本征特性研究创造了最基本的条件,从而对这组奇妙元素的科研也出现了高潮,参与的学者越来越多,其结果是发现了稀土元素的许多奇特的、出人意料的性质和行为。其中对稀土元素应用的开发起较大作用的重大发现有:

1951 年发现了 LaB_6 的强大热离子发射。

1961 年发现了重稀土具有奇妙复杂的磁性结构。

1962 年稀土催化剂在石油裂化工业中应用。

1963 年钇和铕荧光体用于制造彩色电视的红色荧光粉。

1963 年制得最后一个金属态放射性元素钷。

1966 年发现高强度稀土——钴永磁体 YCo_5 。

1967 年制得良好的稀土永磁体 SmCo_5 。

这期间还将钕玻璃用于制造激光器,各种稀土用于原子能、玻璃陶瓷和电子等工业。

这一历史时期还出现了三件促进稀土信息传播的大事。一是 1959 年出版了《The Journal of Less-Common Metals》(现在已