

高 等 学 校 教 学 用 书

稀 土 冶 金 学

冶金工业出版社

PDG

高等学校教学用书

稀 土 冶 金 学

东北工学院 吕松涛 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

稀 土 冶 金 学

东北工学院 吕松涛 主编

(限国内发行)

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 5 1/4 字数 134 千字

1981年11月第一版 1981年11月第一次印刷

印数00,001~3,000册

统一书号: 15062·3520 定价0.69元

前 言

本书系根据1977年冶金工业部教材会议制订的高等学校稀有金属冶金专业教学计划编写的。其主要内容为稀土元素的特征和性质、稀土化学和现代分离技术基础、稀土矿石处理方法、金属的制取和提纯、综合回收钍与铀及放射防护等方面的基本理论。在编写过程中，力求理论结合实际和加强理论分析，并收集和整理了近年国内外本门科学技术发展的新成就。

本书为高等学校稀有金属冶金专业课教学用书，亦可供有关工厂企业和科研部门从事本门科学技术工作的人员参考。

本书由东北工学院稀有金属冶金教研室吕松涛编写。田雨琛同志参加了部分编写工作。

本书初稿在教材审查会议中，承北京钢铁学院、广东矿冶学院、兰州大学、北京有色金属研究院、湖南冶金研究所、上海跃龙化工厂等单位与会同志审阅和提出宝贵意见，在此表示感谢！

编 者

1978年12月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 稀土类元素及其电子层结构特征	1
第二节 稀土的物理性质和化学性质	7
一、稀土的物理性质	7
二、稀土的化学性质	9
第三节 稀土的资源和应用	12
第二章 稀土化学和现代分离技术基础	17
第四节 稀土化合物	17
一、稀土氧化物	17
二、稀土氢氧化物	17
三、稀土盐类	19
四、变价元素	20
五、稀土复盐	26
六、稀土离子的特征颜色	27
第五节 有机溶剂萃取法	28
一、基本概念	28
二、有机溶剂萃取的实质	29
三、分配定律	29
四、分配系数	31
五、分离因数	32
六、萃取剂	33
七、稀释剂	45
八、盐析效应	45
九、协同效应	47
十、掩蔽剂	48
十一、分离界线	48
十二、萃取的方法和设备	51
十三、萃取工艺条件的确定	54
十四、萃取的应用	60
第六节 离子交换法	61
一、离子交换树脂	61

二、全交换容量与工作交换容量	63
三、树脂的使用与保养	63
四、离子交换过程	64
五、淋洗过程	66
六、淋洗剂及其应用	70
第七节 分离过程控制分析	75
第三章 稀土矿石处理方法	77
第八节 稀土矿物原料及分解方法概述	77
第九节 独居石矿的碱分解法	81
第十节 含稀土氟碳酸盐矿石的硫酸分解法	85
一、矿石分解和浸出	85
二、从硫酸溶液中提取稀土和钍	88
第十一节 含稀土氟碳酸盐矿石的碱分解法	93
一、苏打焙烧法	94
二、苛性钠溶液分解法	96
第四章 金属的制取	99
第十二节 概述	99
第十三节 原料化合物的制备	100
一、无水稀土氯化物的制取	100
二、无水稀土氟化物的制取	104
第十四节 熔盐电解法	106
一、氯化物电解	106
二、在氟化盐熔体中电解氧化物	118
第十五节 金属热还原法	120
一、理论基础	120
二、用钙还原稀土氟化物	123
三、用锂还原稀土氯化物	125
四、通过中间合金法还原制取钇	126
五、还原钐、铈、镨的氧化物	128
第十六节 稀土金属的提纯	132
一、熔盐萃取法	132
二、电泳法	133
三、真空熔炼法	134
四、真空蒸馏法	135

五、区域熔炼法	136
第五章 综合回收钍与铀	137
第十七节 钍及铀的化合物一般性质	137
一、钍化合物的性质	137
二、铀化合物的性质	140
第十八节 从钍铀富集物回收钍与铀	141
第六章 放射防护	144
第十九节 射线的性质	144
第二十节 射线对人体的作用	146
第二十一节 射线的计量单位	147
第二十二节 射线的防护	148
第二十三节 射线的测量	150
一、气体电离	151
二、测量仪器	155
主要参考文献	159

第一章 绪 论

第一节 稀土类元素及其电子层结构特征

“稀土”一词，系代表17种元素的总称。它包括元素周期系第三副族中原子序数为57~71的15种镧系元素，以及原子序数为39的钇和21的钪均属此类，如表1-1所示。

表 1-1 稀土类元素的种类

原 子 序 数	元 素 名 称	元 素 符 号	原 子 量
57	镧	La	138.905
58	铈	Ce	140.12
59	镨	Pr	140.9077
60	钕	Nd	144.2
61	钷 ^①	Pm	—
62	钐	Sm	150.4
63	铕	Eu	151.96
64	钆	Gd	157.2
65	铽	Tb	158.9254
66	镱	Dy	162.5
67	钬	Ho	164.9304
68	铒	Er	167.2
69	铥	Tm	168.9342
70	镱	Yb	173.0
71	镥	Lu	174.97
39	钇	Y	88.9059
21	钪	Sc	44.9559

① 钷属于放射性元素，半衰期短，在自然界中很少发现。

稀土元素的基本特点之一是它们处于主要价态(正三价)时，彼此间的化学性质极其相似，因而从它们的天然混合物中，将它

们分离成单个的元素比较困难，需要用某些专门的方法来实现。

稀土元素彼此间化学性质的极其相似性，可以从它们的电子层结构特点来解释。一般来说，元素的化学性质，首先取决于其外电子层的结构。稀土元素的电子层构造如表 1-2 所示，其最外电子层（ P 层）上电子数目均为 2，它们具有相同的结构。当由镧向镥过渡时，随着核内正电荷的增加（亦即原子序数的增加），电子是逐次填充在更深的 $4f$ 副电子层上，而其两外电子层（ O 层及 P 层）的结构却没有变化。这种现象被称为“内迁移”现象。然而所有稀土元素的化学行为，通常是以正三价为特征的，从三价的镧来看，是以 $6s$ 副电子层上的两个电子和 $5d$ 副电子层上一个电子参与价键。此时 La^{3+} 离子具有氙的稳定的电子构型。而镧后边的元素，由铈到镥，在 $4f$ 副电子层上依次发生有电子的填充

表 1-2 稀土元素原子的外部电子层构造

原子序数	元素	M			N				O			P
		$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$	$5s$	$5p$	$5d$	$6s$
21	Sc	2	6	1	2			—	2			
39	Y	2	6	10	2	6	1	—	2			
57	La	2	6	10	2	6	10	—	2	6	1	2
58	Ce	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2
59	Pr	2	6	10	2	6	10	3	2	6		2
60	Nd	2	6	10	2	6	10	4	2	6		2
61	Pm	2	6	10	2	6	10	5	2	6		2
62	Sm	2	6	10	2	6	10	6	2	6		2
63	Eu	2	6	10	2	6	10	7	2	6		2
64	Gd	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2
65	Tb	2	6	10	2	6	10	9	2	6		2
66	Dy	2	6	10	2	6	10	10	2	6		2
67	Ho	2	6	10	2	6	10	11	2	6		2
68	Er	2	6	10	2	6	10	12	2	6		2
69	Tm	2	6	10	2	6	10	13	2	6		2
70	Yb	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2
71	Lu	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2

(f 副层上填满时为14个电子)。在原子状态时,除镧、铈、钆、镱外, $5d$ 副电子层上均没有电子, 但由于 $4f$ 副电子层与 $5d$ 副电子层的能级相近, 由 $4f$ 副电子层转移一个电子至 $5d$ 副电子层的能量消耗很小, 在外界静电引力的作用下离子化时, 这些元素即产生了 f 电子跃迁而呈三价状态。综上所述, 所有镧系元素以正三价为特征, 是根据在激发状态下, 由 $5d^1 + 6s^2$ 电子参与价键所引起的。因而, 从它们具有相同的化合价来看, 它们的化学行为也具有彼此相似的特点。

然而, 某些稀土元素除正三价以外, 还存在正四价和正二价状态, 如图 1-1 所示。一般的情况下, 四价态最具有特征性的元素是铈, 其次是镨和铽。二价态是以钐、铕、镱为特征的。从电子层结构来看, 所联结着的 $4f$ 电子是以填充至完全填满到14个或呈半完满状态 (填充有 7 个电子) 时为最稳定。因此, 铈和镨由于最初所填充的 f 电子结合力较弱, 而铽则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, 它们能出现四价状态。又从 sm^{2+} ($4f$ 副电子层上电子几乎是填满一半)、 Eu^{2+} ($4f$ 副电子层上电子呈半完满状态) 和 Yb^{2+} ($4f$ 副电子层上电子填满至14个) 等二价离子状态来讲, 它们的 $4f$ 副电子层上的电子呈比较稳定的状态。因此, 在外界还原剂的影响下, 参与价键的只是 $6s$ 副电子层上的两个电子而呈二价状态。

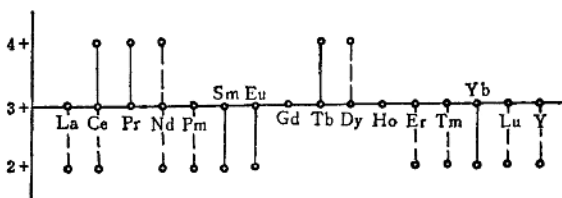


图 1-1 稀土元素原子价变化图解

除上述电子层结构的原因外, 尚有由于动力学和热力学因素影响而出现其它元素的变价。

铈和钇是元素周期系第Ⅲ族第4和第5周期的元素。其两外电子层与镧系元素有类似的电子构型，只是所在层次不同。从元素周期表上所处的位置可以看出，它们本属于一般的同族元素。但钇则有更显著的类似特点。

稀土元素处于正三价状态时，彼此间化学性质的类似性，还由于它们的离子半径大小相接近的特点所致。稀土元素的原子半径和三价离子半径值如表1-3所示。

镧系元素的原子半径（铈和镱除外）和三价离子半径的变化规律是随原子序数的增加而逐渐地减小（见图1-2及图1-3），这种现象称为“镧系收缩”现象。这是由于内迁移元素的特性所致。即填充的4f电子对核正电荷的屏蔽作用较弱，不是一对一的，因而随着核正电荷的逐次增加，对外层电子的静电引力逐渐增强，引起电子壳的缩变。

表 1-3 稀土元素的原子半径和三价离子半径值

原 子 序 数	元 素	原 子 半 径, Å	三价离子半径, Å
57	La	1.877	1.061
58	Ce	1.824	1.034
59	Pr	1.828	1.013
60	Nd	1.821	0.995
61	Pm	(1.810)	0.979
62	Sm	1.802	0.964
63	Eu	2.042	0.950
64	Gd	1.802	0.938
65	Tb	1.782	0.923
66	Dy	1.773	0.908
67	Ho	1.766	0.894
68	Er	1.757	0.881
69	Tm	1.746	0.869
70	Yb	1.940	0.859
71	Lu	1.734	0.848
39	Y	1.801	0.88
21	Sc	1.641	0.68

但是与众不同的铈和镱，比其它稀土元素的原子半径都大。一般所谓的原子半径是指共价半径或金属半径。而在金属铈和镱的原子中，4f电子处在半满满和完满的稳定状态，在晶格中只能提供出最外层的两个6s电子形成金属键。因此，比其它稀土元素的金属键为3的原子半径自然要大得多。

从表 1-3 中可以看出，由镧到镱之间的离子半径变化很小，仅由1.061Å到0.848Å，而两两相邻元素之间一般只差0.01~0.027Å。正由于它们的离子半径大小很相近，所以在矿物的晶格中彼此互相取代，常呈类质同晶现象共存。

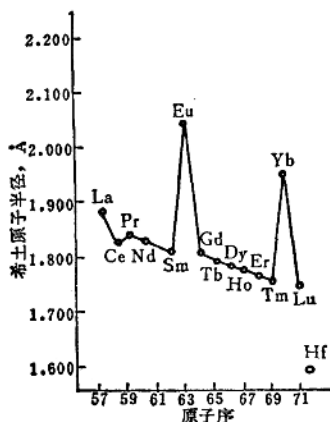


图 1-2 镧系元素的原子半径与原子序的关系

离子半径变化的规律，可用以解释化合物的某些性质。例如，镧系元素的碱性差异较小，而且是随着离子半径的增加而增强。这是由于离子半径越小，与OH⁻离子结合得越牢固的缘故。

钇的离子半径介于铈与镱之间。可以看出，钇常属于稀土类元素，在很大程度上是由于离子半径大小相近似的缘故。实际上，钇常与镧系元素共存于矿物中。而铪则相差较远 (0.68Å)，通常

不与其它稀土伴生于矿物中。本书内容不包括钪的提取。

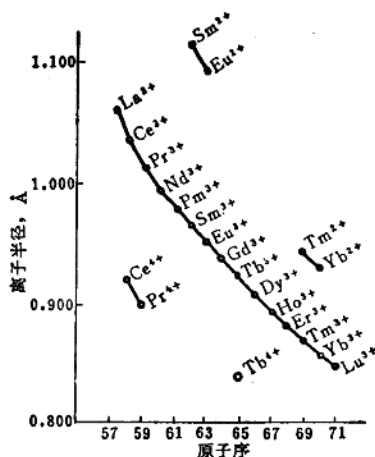


图 1-3 镧系元素离子半径与原子序的关系

在实践中，常将稀土元素分成若干个组。以前曾依它们的硫酸盐与硫酸钠（或硫酸钾）所形成的硫酸复盐的溶解度的差异，分为铈组元素（由镧到钐）和钇组元素（由铈到镱及铈）。铈在铈组元素中占多数；而钇在钇组元素中占多数。现今常以钐前边的元素通称为铈组元素；而铈以后的元素和钇通称为钇组元素。前者又称为“轻稀土”；后者又称为“重稀土”。也有划分为轻、中、重三组者。

由于稀土元素的化学性质的相似性，亦即它们具有显著的共性特点，在化学化合物中，也给代表17种元素的“稀土”以一个符号来表示。在国际上比较通用的是R；而表示镧系元素用Lu。此外，有的国家如德国也用RE表示；法国用TR；苏联用P.3.。本书用R表示。

第二节 稀土的物理性质和化学性质

一、稀土的物理性质

大多数稀土金属是银灰色，而镨和钕为淡黄色。多数稀土金

表 1-4 稀土金属的某些物理性质

元 素	密 度 (克/厘米 ³)	熔 点 (℃)	沸 点 (℃)	蒸发热 ΔH° (千焦/克分子)	c_p° 0℃时 (焦/克分子·度)	比电阻 0℃时 (欧·厘米·10 ⁻⁶)	热中子 俘获面 (巴)	结 晶 构 造	晶 格 参 数
La	6.166	920 ± 5	3454 ± 5	431.2	27.8	56.8	9.3	六方密集	$a=3.770$ $c=12.159$
Ce	6.771	798 ± 3	3257 ± 30	467.8	28.8	75.3	0.73	面心立方	$a=5.1612$ $a=3.6725$
Pr	6.772	931 ± 4	3212 ± 30	374.1	27.0	68.0	11.6	六方密集	$c=11.8354$ $a=3.6379$
Nd	7.003	1010	3127 ± 5	328.8	30.1	64.3	46	六方密集	$c=11.7992$ $a=8.966$
Sm	7.537	1072	1752 ± 15	202.8	27.1	88	5600	菱 形	$\alpha=23^\circ 13'$ $a=4.606$
Eu	5.253	822 ± 5	1597 ± 5	175.8	25.1	81	4300	体心立方	$a=3.6360$ $c=6.7826$
Gd	7.898	1311 ± 1	3233 ± 5	402.3	46.8	140.5	46000	六方密集	$a=3.6010$ $c=5.6936$
Tb	8.234	1360 ± 4	3041 ± 30	395	27.3	135.5	46	六方密集	$a=3.5903$ $c=5.6475$
Dy	8.540	1409	2335 ± 20	298.2	28.1	56	950	六方密集	$a=3.5773$ $c=5.6158$
Ho	8.781	1470	2572 ± 20	296.4	27.0	87	65	六方密集	$a=3.5588$ $c=5.5874$
Er	9.045	1522	2510 ± 20	343.2	27.8	107	173	六方密集	$a=3.5375$ $c=5.5546$
Tm	9.314	1545 ± 15	1732 ± 20	248.7	27.0	79	127	六方密集	$a=5.4862$ $a=3.5031$
Yb	6.972	824 ± 5	1193 ± 5	152.6	25.1	27.0	37	面心立方	$c=5.5509$ $a=3.6474$
Lu	9.835	1656 ± 5	3315 ± 5	427.8	27.0	79	115	六方密集	$c=5.7366$
Y	4.457	1523 ± 8	3337 ± 5	424	25.1	64.9	1.31	六方密集	

属呈六方密集结晶或面心立方结晶。但钐是菱形结构；铕是体心立方结构。已知镧、铈、镨等有同素异晶变体，它们的晶形转变过程较缓慢，因而在金属铈中有时同时出现不同的晶形结构的两相。

稀土金属的某些物理性质如表1-4所示。

除铈外，钇组稀土金属的熔点（1656~1311°C）高于铈组稀土金属的熔点（1072~798°C）。

能呈二价的钐、铕、铈和铈比其它稀土金属的沸点低得多。

钐、钐、铕的热中子俘获面很大。这可同以前常用以控制核反应堆作业的镉（2500巴）和硼（715巴）作比较。而铈和钐的热中子俘获面很小。

稀土金属的导电性能较低。镧在热力学温度 4.7K 时，出现超导电性。所有稀土金属都具有顺磁性，而钐具有铁磁性。钐前边的元素和铈在低温时都表现出铁磁性。三价镧系元素离子的原子磁距如表1-5及图1-4所示。

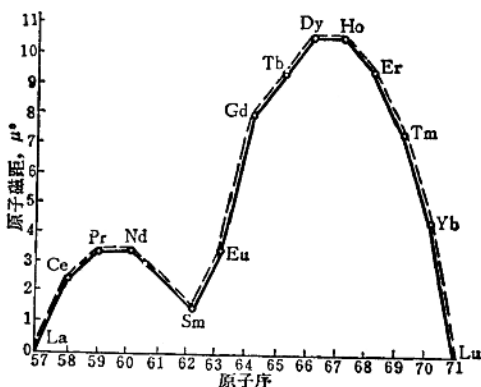


图 1-4 三价镧系元素离子的原子磁距

稀土金属的机械性能与杂质的含量有关。高纯度的稀土金属具有可塑性。稀土金属的硬度一般是随原子序数的增加而增大，

约为布氏硬度20~70之间。

表 1-5 三价镧系元素离子的原子磁矩

原子序数	三价离子	磁 矩	
		理 论 值	实 测 值
57	La ³⁺	0.0	0.00
58	Ce ³⁺	2.56	2.51
59	Pr ³⁺	3.62	3.55
60	Nd ³⁺	3.68	3.66
61	Pm ³⁺	2.83	—
62	Sm ³⁺	1.55	1.54
63	Eu ³⁺	3.51	3.51
64	Gd ³⁺	7.94	7.90
65	Tb ³⁺	9.7	9.63
66	Dy ³⁺	10.6	10.5
67	Ho ³⁺	10.6	10.5
68	Er ³⁺	9.8	9.5
69	Tm ³⁺	7.6	7.39
70	Yb ³⁺	4.5	4.34
71	Lu ³⁺	0.0	0.0

已知稀土元素的同位素约有 200 余种，但在天然混合物中发现的只有56种，如表1-6所示。其余均为人工核分裂产生的放射性同位素。

二、稀土的化学性质

稀土金属具有较大的化学活性，能同大多数元素作用。可以生成稳定的氧化物、卤化物和硫化物。也能生成氢化物、碳化物和氮化物。可以使水分解，能溶于无机酸中。

稀土金属能与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，首先是在金属表面上氧化。继续氧化的程度，依所生成的氧化物的结构性质不同而有所不同。例如，镧、铈、镨等，在空气中腐蚀很快；而钕、钐、钇的氧化程度就不大，能在空气中经较长时间，还保持其金属光泽。铈最初氧化生成Ce₂O₃，它很容易再继

表 1-6 天然的稀土元素同位素

原子序数	同位素	含量(%)	半衰期 T	原子序数	同位素	含量(%)	半衰期 T
57	La^{138}	0.089	1.1×10^{11} 年	64	Gd^{158}	24.87	
	La^{139}	99.911			Gd^{160}	21.90	
58	Ce^{136}	0.193		65	Tb^{159}	100	
	Ce^{138}	0.250		66	Dy^{156}	0.052	
	Ce^{140}	88.48			Dy^{158}	0.090	
	Ce^{142}	11.07			Dy^{160}	2.29	
59	Pr^{141}	100			Dy^{161}	18.88	
60	Nd^{142}	27.09			Dy^{162}	25.53	
	Nd^{143}	12.14			Dy^{163}	24.97	
	Nd^{144}	23.83	$\sim 2 \times 10^{15}$ 年		Dy^{164}	28.18	
	Nd^{145}	8.30		67	Ho^{165}	100	
	Nd^{146}	17.26		68	Er^{162}	0.136	
	Nd^{148}	5.74			Er^{164}	1.56	
	Nd^{150}	5.63	$> 10^{15}$ 年		Er^{166}	33.41	
	Sm^{144}	3.16			Er^{167}	22.94	
62	Sm^{147}	15.07	1.3×10^{11} 年		Er^{168}	27.07	
	Sm^{148}	11.27			Er^{170}	14.88	
	Sm^{149}	13.84		69	Tm^{169}	100	
	Sm^{150}	7.47		70	Yb^{168}	0.14	
	Sm^{152}	26.63			Yb^{170}	3.03	
	Sm^{154}	22.53			Yb^{171}	14.34	
63	Eu^{151}	47.77			Yb^{172}	21.82	
	Eu^{152}	52.23			Yb^{173}	16.18	
64	Gd^{152}	0.20			Yb^{174}	31.84	
	Gd^{154}	2.15			Yb^{176}	12.63	
	Gd^{155}	14.73		71	Lu^{175}	97.40	
	Gd^{156}	20.47			Lu^{176}	2.60	2.2×10^{10} 年
	Gd^{157}	15.68		39	Y^{89}	100	

① 标记者为放射性同位素。

续氧化成 CeO_2 。这是铈具有自燃性的原因。首先是在金属铈的表面上氧化生成立体结构的 Ce_2O_3 ，当它继续氧化时则生成疏松的且有裂纹的 CeO_2 。由于 CeO_2 比金属铈和 Ce_2O_3 的克分子体积都小，这就使得金属铈毫无阻碍地继续发生氧化。致密的金属铈在