

稀土金属钍铀冶金学

〔苏联〕A·H·泽里克曼 著



中国科学院原子核科学委员会编辑委员会编辑
中 国 工 业 出 版 社 出 版

稀土金属钍铀冶金学

〔苏联〕A·H·澤里克曼著

木卯 勤人 安文 譯

中國工農出版社

本书阐述了从各种类型矿石原料中提取稀土金属、钍、铀的过程及其化合物的制取和金属的生产方法。着重介绍了稀土元素的分离方法。描述了金属的主要物理化学性质、用途、主要矿物和各种矿石原料。

本书是冶金和工艺高等学校学生的参考书。对于工程技术人员和科学研究人员亦有所裨益。

2113/62
А. П. ВЕЛИКМАН

МЕТАЛЛУРГИЯ

РЕДНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

ТОРИЯ И УРАНА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Москва 1960

• • •
稀土金属钍铀冶金学

木卯·勤人·安文 译

•
中国科学院原子核科学委员会编委会编辑

中国工业出版社出版(北京德胜门内大街10号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第110号

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

•
开本 $850 \times 1168^{1/12}$ ·印张 $11^{1/16}$ ·插页1·字数270,000

1965年6月北京第一版·1965年6月北京第一次印刷

印数0001—1,920·定价(科五)1.40元

•
统一书号: 15165·2792(核委-32)

前 言

近年来，在苏联出版的稀有金属冶金学教科书和专著中，对于稀土金属和放射性金属的冶炼不是只字不提，便是仅限于一般性的概述。作者试图以此书的出版，在某种程度上来填补这一空白。

在编写此书的过程中所遇到的主要困难是，近十年来发表的有关这些金属的化学工艺及冶炼方面的文章极其繁多。作者力求找出最重要的方向，并且着重叙述矿石原料加工和金属生产的一些重要阶段的基本原理。为了举例说明，书中援引了在工业实践中采用的各种工艺流程。由于目前对制取某些稀土金属有了要求，所以很有必要把稀土金属的分离方法作一比较详尽的阐述。

书中引用了1958年以前发表的主要文献，以及第二届日内瓦和平利用原子能国际会议的一些资料。

作者仅向对本书提出宝贵意见的苏联科学院通讯院士鲍利沙科夫(К.А.Большаков)、金加科夫(П.С.Киндяков)教授、卡普兰(Г.Е.Каплан)教授、格列伊维尔(Н.С.Грейвер)教授、穆拉奇(Н.Н.Мурач)教授和他的教研室的同事们，以及审阅过书中有关矿石原料特性章节的金兹堡(А.И.Гинзбург)地质矿物学博士致以深切的谢意。

目 录

前 言

第一部分 稀土金属和钍

第 一 章 稀 土 金 属 和 钍 的 概 论	1
1. 稀土元素的电子结构及其在元素周期系中的位置	1
2. 钍在元素周期系中的位置	6
3. 稀土元素的发现历史	10
4. 镧系元素的物理和化学性质	12
5. 镧系元素的应用范围	31
6. 钍的物理和化学性质	36
7. 钍的应用范围	49
8. 稀土和钍的矿石原料	51
第 二 章 独 居 石 精 矿 的 加 工	63
9. 独居石的硫酸分解法	64
10. 从硫酸溶液中提取钍和稀土元素	67
11. 独居石的碱分解法	78
第 三 章 其 他 种 原 料 (独 居 石 除 外) 的 加 工	84
12. 钍铀铯精矿的加工	84
13. 从含硅铍钇矿的原料中提取稀土金属	91
第 四 章 纯 钍 化 合 物 的 制 取	93
14. 选择沉淀及选择溶解法	94
15. 萃取纯化法	101
16. 钍精矿的净化工艺流程	107
第 五 章 稀 土 元 素 的 分 离 方 法	110
17. 分步结晶法	111
18. 分步沉淀法	118
19. 选择氧化或选择还原法	131
20. 盐类的分步热分解法	140

10070

21. 离子交换法	141
22. 萃取法	154
23. 稀土金属分离过程及其化合物纯度之检查	158
24. 镧系元素的全分离流程	160
第 六 章 稀 土 金 属 的 制 取	167
25. 生产金属用的原始化合物	167
26. 熔炼稀土金属用的材料	172
27. 稀土金属的电解制取	173
28. 制取镧系元素用的金属热还原法	179
第 七 章 金 属 钪 的 生 产	184
29. 二氧化钪的还原	184
30. 钪的卤盐的还原	187
31. 钪的电解生产	197
32. 钪的熔炼	202
33. 钪的粉末冶金	205
34. 钪的碘化物精炼法	208

第二部分 铀

第 八 章 概 论	211
35. 物理性质	212
36. 铀及其化合物的化学性质	228
37. 铀矿物、矿石和矿床	240
第 九 章 从 矿 石 中 提 取 铀 和 制 取 铀 化 学 浓 缩 物	247
38. 矿石的机械选矿	247
39. 从矿石和精矿中提取铀的化学方法	251
40. 铀原料的酸浸法	253
41. 酸性矿浆的浓缩和过滤	256
42. 从酸性溶液中分离铀的方法	257
43. 从酸性溶液中沉淀铀的化学方法	258
44. 用离子交换法从酸性溶液中提取铀	268
45. 酸性矿浆的铀的有机溶剂萃取	281
46. 铀矿石的苏打溶液浸出	294

47. 碳酸盐溶液中铀的沉淀	300
48. 铀矿石的碳酸铵溶液浸出	306
49. 铀矿石的加工及其他放射性元素的顺便提取	307
第十章 高纯度铀化合物的生产	311
50. 萃取纯化	313
51. 从硝酸铀酰溶液中分离铀和制取三氧化铀	315
52. 四氟化铀的制备	320
第十一章 金属铀的生产	328
53. 四氟化铀的钙还原	329
54. 四氟化铀的镁还原	332
55. 铀氧化物的还原	334
56. 铀的电解法	338
57. 铀的熔炼	339
第十二章 铀和钍生产中的安全技术	342
58. 放射性辐射作用的安全防护措施	342
参考文献	346

第一部分 稀土金屬和鈷

第一章 稀土金屬和鈷的概論

1. 稀土元素的电子結構及其在元素周期系中的位置

稀土元素族或鑷系元素族共包括位于周期系中鑷以后的、而且性质与鑷相近的、原子序数由58(銻)至71(鑷)的14个元素。所以,鑷通常也包括在这一族內。此外,化学性质与鑷相似的銩和釷也归并在稀土元素族內。銩和釷(特别是釷)几乎总是与鑷系元素共存于矿物原料中。

图1为展开式的化学元素周期系,它反映了对Д.И.門捷列夫周期系中鑷系元素位置的現代观点。

鑷系元素的物理化学性质彼此极为相似。这可以用鑷系元素电子壳层的結構特征来解释。如众所知,元素的化学性质及其一些物理性质主要是决定于最外电子壳层的結構。可是鑷系元素原子的最外两个电子壳层(O 壳层及 P 壳层)的結構却几乎不因核电荷的增加(原子序数的增加)而改变。因为增加的电子充填了較內的 $4f$ 层(表1)。

对于鑷以前的元素——銦和鋁,电子填入外 $6s$ 层,而 $4f$ 、 $5d$ 和 $5f$ 层則不被填满。对于继鋁以后的鑷,第6层(P 壳层)不再繼續被充填,因为 $5d$ 能級电子的位置在能量上更为有利。

鑷的正三价态是由于两个 $6s$ 电子和一个 $5d$ 电子参与价鍵所决定的。此时, La^{3+} 离子具有氫的电子排列(在 O 壳层上有8个电子)。在鑷以后,电子充填 $4f$ 层,充填开始于銻終止于鑷(f 层

Diagram illustrating the periodic table of elements, showing the arrangement of elements by atomic number (1 to 118) and their chemical symbols. The elements are organized into groups and periods, with the periodicity of chemical properties highlighted by the repeating patterns of elements.

Key elements shown include:

- Period 1: H, He
- Period 2: Li, Be, B, C, N, O, F, Ne
- Period 3: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar
- Period 4: K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr
- Period 5: Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe
- Period 6: Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn
- Period 7: Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U

图 1 展开式的化学元素周期系(玻尔-汤姆逊式)

单框表示内 d 层被电子充填的元素；双框表示充填 d, f 层的镧系元素。

上电子最多有14个)。此时,所有的镧系元素(釷和鐳除外)在常态下都没有5d电子。

4f层电子受外部影响较弱,例如不受邻近原子电场的作用,因为它们被最外电子壳层所屏蔽。这就是决定大多数稀土元素在化学性质上相似,以及在光谱的可见区域、红外区域、紫外区域镧系元素的吸收带明显的原因。

4f电子不参与化学键的组成。但是,一个电子由4f层跃迁到5d层时须消耗少量的能量。

整个稀土元素族的特点是+3价。这是由于一个电子由4f层跃迁到5d层而产生的 $5d^1 6s^2$ 或 $5d^2 6s^1$ 处于激发状态所致^[1]。某些镧系元素除显示+3价外,还显示+4价和+2价(图2)。这些“异常”价态是由于电子壳层的结构不同所造成的。

表1 镧系元素电子层结构(麦格尔夫式)^[1]

元素	符号	原子序数	N				O			P	价数	离子半径 $R^{3+} \text{ \AA}$
			4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d			
镧	La	57	2	6	10	—	2	6	1	2	+3	1.22
铈	Ce	58	2	6	10	2	2	6	—	2	+3,4	1.18
镨	Pr	59	2	6	10	3	2	6	—	2	+3,4(5?)	1.16
钕	Nd	60	2	6	10	4	2	6	—	2	+3	1.15
钷	Pm	61	2	6	10	5	2	6	—	2	+3	—
钐	Sm	62	2	6	10	6	2	6	—	2	+2,3	1.13
铕	Eu	63	2	6	10	7	2	6	—	2	+2,3	1.13
钆	Gd	64	2	6	10	7	2	6	1	2	+3	1.11
铽	Tb	65	2	6	10	9	2	6	—	2	+3,4	1.09
镱	Dy	66	2	6	10	10	2	6	—	2	+3(4)	1.07
镱	Ho	67	2	6	10	11	2	6	—	2	+3	1.05
铒	Er	68	2	6	10	12	2	6	—	2	+3	1.04
铥	Tm	69	2	6	10	13	2	6	—	2	+3(2)	1.04
镱	Yb	70	2	6	10	14	2	6	—	2	+2,3	1.00
镱	Lu	71	2	6	10	14	2	6	1	2	+3	0.99

如众所知,电子的结合随着f层上电子填满一半(填充到7个时)或全部填满到14个电子而愈加牢固。所以,铈和镨(头几

个 f 电子结合得很弱) 以及在 f 层填满一半的钆以后的铽和镱显示出 +4 价 (见表 1)。钐 (f 层几乎已填满一半)、铕 (f 层上有 7 个电子) 和镱 (f 层上有 14 个电子) 显示出 +2 价。由于这些元素 f 层上的电子比较稳定, 电子由 f 层跃迁到 d 层就需要消耗较多的能量。因此, 在许多情况下只有外面的 $6s$ 层的两个电子参与价键。

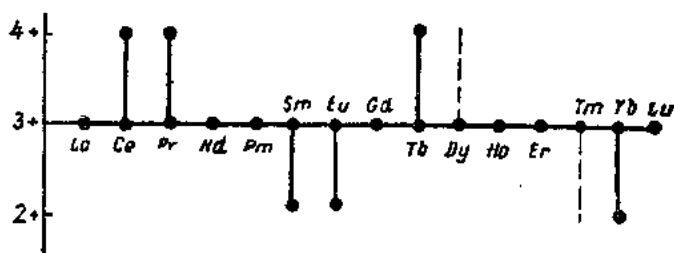


图 2 镧系元素的价态

在 $4f$ 层随着核电荷的增加而被电子充填的同时, 镧系元素的原子半径和离子半径则逐渐缩小 (见表 1)。这种所谓“镧系收缩”的现象甚至使这些元素的性质略有不同, 特别是成了镧系元素的碱性由钐向镱略有递减的原因, 并且也决定了盐类的溶解度和络合物的稳定性之差异。

稀土元素一般分为两组: 钐组 (La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu) 和铈组 (Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)。这样分组系基于镧系元素硫酸盐与硫酸钠或硫酸钾所形成的硫酸复盐的溶解度之差异, 而且与这两组金属在物理性质上的某些差异也是符合的。但是两组之间并没有明显的界线, 有时常把铕归并于铈组。

近来在文献中已经采用了轻镧系元素 (由钐到钆) 和重镧系元素 (由铽到镱) 这样的术语。

稀土元素族划分成两组, 可以用 $4f$ 层电子的结构来解释。

按洪德 (Хунд) 法则, 在副量子数的该值范围内, 电子竭力排列得使平行自旋的不成对电子数和自旋力矩的总和达到最大

值。根据这一法则，头7个元素（由铈到钐）在4f层上的电子自转方向相同，而后几个元素（由铕到镱）则进行着反向自转电子的充填（表2）。

表2 镧系元素原子基态中4f层上的电子方向

原子序数	化学符号	4f层上的电子方向							
58	Ce	↑	↑						
59	Pr	↑	↑	↑					
60	Nd	↑	↑	↑	↑				
61	Pm	↑	↑	↑	↑	↑			
62	Sm	↑	↑	↑	↑	↑	↑		
63	Eu	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
64	Gd	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
65	Tb	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑
66	Dy	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑
67	Ho	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑
68	Er	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
69	Tm	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
70	Yb	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
71	Lu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

据此，在镧系元素族内，元素性质的变化有一定的周期性，它特别表现在两组中不同价态大致相似的变化（见图2）以及离子的颜色方面。头7个三价离子溶液的颜色按相反顺序与后7个离子溶液的颜色相近似（见表10，第28页）。

在镧系元素的某些物理性能按原子序数变化的曲线图上，可以见到在铈或钐附近有折线，这就是把稀土元素分为两组的根据。

例如，磁矩变化曲线系由两条支线构成，在铈附近有一个从这条支线向另条支线过渡的点（见图43）， P_3O_5 ●型氧化物的

● P3在这里和后面表示“稀土元素”。

克分子体积变化的曲线在钆处断折（图3）。

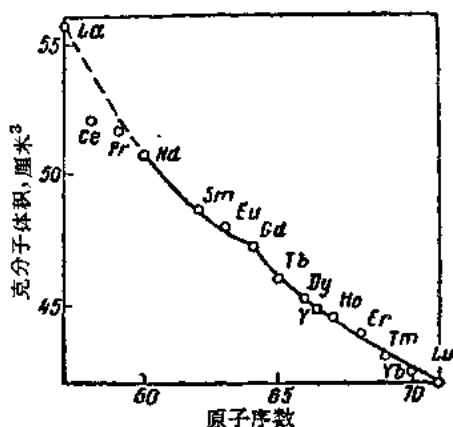


图3 稀土元素氧化物的克分子体积

在以电子层结构解释的镧系元素的性质当中，应当指出的是顺磁性和顺磁磁化率[●]的值很高。原因是：磁活性的 $4f$ 层被外电子壳层的电子所屏蔽了。

2. 钍在元素周期系中的位置

钍通常归入到元素周期系第四副族。这与钍的外层 ($6d^2 7s^2$) 的电子排列及其与锆和铪颇为相似的化学性质相符合。在水溶液中，已知钍只有一种价态 (+4)，而且 Th^{4+} 离子在化学性质上与四价铈的离子很相近，这正是在分析化学中把钍归并到稀土族的原因。

稀土元素矿物几乎总是含有钍，而且是提取钍的矿源。因此，在钍和镧系元素之间存在着密切的工艺联系。

在用人方法制出超铀元素后，就注意到它们的许多性质与钍和镧系元素相似。因此，西博格在1946年提出了这样一个假

● 顺磁磁化率系由 f 层上存在着不成对电子所决定的。

說，即元素周期系中在釷以後開始一個與鑷系元素相似的、只有5f層被充填的新過渡族——錒系元素^(183,28)。

錒系元素系中包括Th、Pa、U和超鈾元素：

釷 (Th, $z = 90$),	釷 (Pu, $z = 94$),
釷 (Am, $z = 95$),	釷 (Cm, $z = 96$),
釷 (Bk, $z = 97$),	釷 (Cf, $z = 98$).

及稍後些時候得到的元素：

釷 (Es, $z = 99$),	釷 (Fm, $z = 100$),
釷 (Md, $z = 101$),	釷 (No, $z = 102$).

該系的頭幾個元素——Th、Pa和U，一般相應地列入元素周期系中第IV、V和VI副族內，其主要化學性質不能視之與錒和鑷系元素相同。此外，光譜研究表明，釷和鑷沒有5f電子，而且鈾也可能是這樣。但是應該考慮到，對於重元素原子，在5f和6d層上電子的結合能相近，這就決定了電子容易由一層向另一層躍遷，並且難於確定新族由那一個元素開始。

釷和鑷的5f和6d能級很可能極為相近，因此其相對位置不能固定。

由於6d和5f能級之間的電子躍遷能量同化學結合能不相上下，所以能保證5f和6d電子同時參與化學鍵的組成。

西博格指出，錒系元素族的某些元素屬於“5f~6d的範圍”，而不單單是5f族的一部分。所以錒系元素的特点是其價態較之鑷系元素族為多，鑷系元素的4f和5d能級區分得較明顯。

在馬卡羅夫 (E.C. Макаров) 的著作⁽¹⁸⁴⁾中，列舉了許多結晶化學論據，說明不僅應該把釷、鑷、鈾和某些超鈾元素看作“5f元素”，同時也應該把它們看作是“6d元素”。

錒系元素的頭幾個元素（由Th至Pu）的二重性表現得最為突出，它們一方面與發生6d層充填的元素（Hf、Ta、W）相似，另一方面又與f族的元素相似。

為了說明錒系元素理論，一般都引証許多反映元素間必然聯系的論証。

1. 銅系元素系的头几个元素比鑷系元素容易生成高于三价的化合物。但是随着 $5f$ 层的充填, 氧化程度为正三价的化合物稳定性逐渐升高。

与鑷系元素相同, 当 f 层充填一半(至 7 个电子)时电子特别稳定。

这相当于 +3 价的元素銅(与钪的稳定结构相似)。銅前面的鑷能生成二价的化合物(类似于鎂)(表 3)。

表 3 “气态”銅系元素和鑷系元素●的推测的电子排列

原子序数	元 素	茨西波尔格假设 (1933)	按 C·布列斯列尔假设 (1931)
89	銅	$6d7s^2$	$6d7s^2$
90	釷	$6d^27s^2$ (或 $5f6d7s^2$)	$6d^27s^2$
91	釷	$5f^26d7s^2$ (或 $5f6d^27s^2$)	$6d^27s^2$
92	釷	$5f^36d7s^2$	$6d^47s^2$
93	釷	$5f^47s^2$ (或 $5f^46d7s^2$)	$5f^46d^47s^2$
94	釷	$5f^57s^2$ (或 $5f^56d7s^2$)	$5f^46d^47s^2$
95	釷	$5f^67s^2$	$5f^66d7s^2$
96	釷	$5f^76d7s^2$	$5f^76d7s^2$
97	釷	$5f^87s^2$	$5f^86d7s^2$
98	釷	$5f^{10}7s^2$	$5f^86d7s^2$

2. 銅系元素和鑷系元素的吸收光谱相似。它们的特点是吸收带显明, 而且随着 $5f$ 层的充填, 吸收带逐渐向较短的波长方向移动。釷和釷以后的元素的光谱也是这样。

3. 銅系元素的离子半径随着原子序数的增加而减小, 这与稀土元素的“鑷系收缩”现象相似(表 4)。

4. 金属釷、釷和超釷元素的性质与鑷系元素相似(反应能力高、在空气中容易氧化、溶解于酸、能形成可被水和酸分解的碳化物等), 但与鎂、鋁和鎢的性质不同。

● 表中无鑷系元素, 可能原文有誤——譯者。

表 4 錒系元素的离子半径

元 素	离 子 半 径 $\text{\AA}$	
	Me^{3+}	Me^{4+}
Ac	1.11	—
Th	1.08	0.95
Pa	1.06	0.91
U	1.04	0.89
Np	1.02	0.88
Pu	1.01	0.86
Am	1.00	0.85

鈾化合物与錒化合物甚为不同。如，鈾氧化物比錒氧化物稳定，不能用氢还原成金属。碱金属的重鈾酸盐难溶于水，而相应的錒酸盐则易溶于水。鈾容易形成氢化物，而錒实际上则不与氢起反应。錒的特点是在酸溶液中不能生成 WO_2^{2+} 型离子，而鈾的特点则是生成 UO_2^{2+} 鈾酰离子。

在化学性质方面，虽然鈾无疑是与钍和钍相似，但是鈾与四价钍更为相似。

5. ThO_2 、 UO_2 、 NpO_2 、 PuO_2 、 AmO_2 型的氧化物是类质同晶氧化物，但是 WO_2 却不与 UO_2 类质同晶。經确定，在不同类型的卤化物之間，例如 ThF_4 — PaF_4 — UF_4 — NpF_4 — PuF_4 之間亦有类质同晶現象。

6. 与錒系元素相同，錒系元素亦具有順磁性。水溶液中鈾和超鈾元素的阳离子磁化率的变化完全与錒系元素相似。

錒系元素理論流行很广。但是存在着反对把鈾、钍和鈾列入錒系元素族，以及把所有超鈾元素均合并在一个族的重大異議。这些異議的主要出发点是：在确定周期系中元素的位置时，首先必須考虑元素的化学性状和不同类型离子在水溶液中的稳定性。

根据这一点，勃列斯列尔 (E.C. Бреслер) 认为，应该从錒系元素中除去鈾、钍和鈾，因为它们化学性质与錒不同。象以前那样，把这些元素归并到第 IV、V 和 VI 副族更为适宜，因为

鈷、鎳和鈾相应地是鉛、鋇和鐳的相似元素⁽⁸⁰⁾。

继鈾之后的釷和釷是与鈾，而不是与錒完全相似的元素。这些元素的主要价态是 $(+4)$ ，但是它們容易氧化成六价状态，而形成与鈾酰离子相似的离子。

继釷之后的元素(Am、Cm、Bk、Cf等)随着5f层电子的充填， $(+3)$ 氧化程度的稳定性升高。这些元素无疑都是錒的相似元素，而且其性质与三价錒系元素相似。所以作者建議把釷和釷与鈾并列地放在第六族內，組成三元素組的“鈾系元素”，把继釷以后的超釷元素放在元素的第三族內作为錒系元素。

表3中援引了反映这一观点的所推测的重元素电子排列。

根据一系列的结晶化学数据，鈷和鎳与錒的性质的差異(特别是鈷和鎳沒有稳定的三价状态)，札哈利阿先(В.Захарисен)得出結論：过渡元素族是从鈷而不是从錒开始的，并将这些元素称为鈷系元素⁽¹⁸⁵⁾。

盖新斯基(М.Гайсински)⁽¹⁸⁶⁾从探討超鈾元素的化学性质出发，认为該系是从鈾开始。作者建議把元素分成二个組：鈾組(U、Np、Pu、Am)和錒組(Cm、Bk、Cf等)。該观点与勃列斯列尔的观点接近。

上述一切表明，重元素的电子结构及其在周期系中的位置仍然是一个爭論的問題。

3. 稀土元素的发现历史

稀土最先是由加多林(Гадолин)于1794年在瑞典(伊特爾比尤附近)找到的矿石中發現的。这种矿石后来被称为硅鋁鉭矿。几年以后，在1803年克拉普罗特(Клапрот)和貝采留斯(Верцеллус)同时从“氟碳鋁矽重石”中提出了新的“硅鋁土”。

后来大約在一百年的期間內逐漸地發現和分离出所有的稀土元素(見图)。

如，于1814年貝采留斯从硅鋁土中提炼出鋁，又經過廿五年以后，莫札杰尔(Мозандер)从硅鋁土和鉭土中分离出錒的氧化物、釷的氧化物、釷土和鋁土。光谱分析的出现加速了混合氧化物的进一步分离和新元素