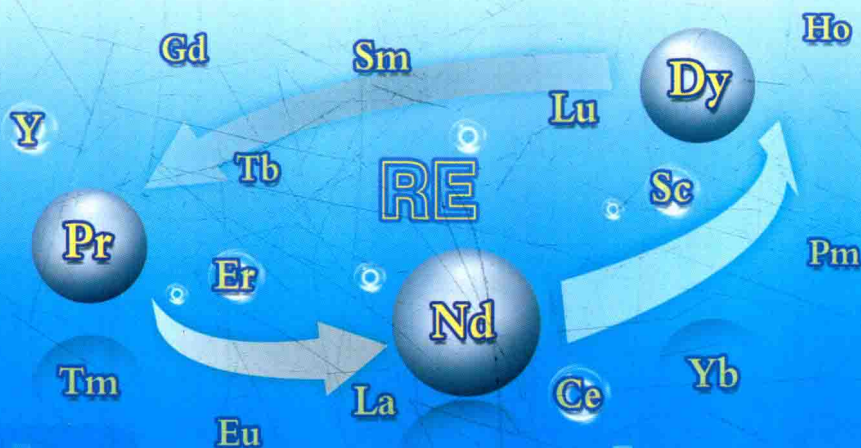


固体废物循环利用技术丛书

典型废旧稀土材料 循环利用技术

张深根 刘虎 刘一凡 刘波 编著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

固体废物循环利用技术丛书

典型废旧稀土材料 循环利用技术

张深根 刘 虎 刘一凡 刘 波 编著



北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2018

内 容 提 要

本书重点介绍了稀土元素和废旧稀土永磁材料、稀土发光材料、稀土贮氢材料、其他稀土材料等典型废旧稀土材料的处置和资源化技术。

全书分为9章,主要内容包括上述六大类典型的废旧稀土材料的来源、特点、处理、资源化、高值化以及稀土生产生命周期评价等,较全面地反映了废旧稀土材料处理和资源化研究进展情况。

本书可供废物资源化、环境科学与工程、材料科学与工程、冶金科学与工程等科技工作者阅读,也可供大专院校有关师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

典型废旧稀土材料循环利用技术/张深根等编著. —北京:
冶金工业出版社, 2018. 11
(固体废物循环利用技术丛书)
ISBN 978-7-5024-7644-1

I. ①典… II. ①张… III. ①稀土金属—金属废料—
废物综合利用 IV. ①X756.05

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 259763 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 俞跃春 杜婷婷 美术编辑 杨 帆 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7644-1

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2018 年 11 月第 1 版, 2018 年 11 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 14 印张; 273 千字; 214 页

98.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

2003 年中央在人口资源环境工作座谈会上第一次明确提出发展循环经济的理念至今,已整整 14 年。经过 14 年的不断探索,我国在循环经济技术研发方面取得了显著的成绩,法律法规和政策体系不断完善,充分利用市场和政策杠杆调节手段,积极引导企业和科技工作者广泛参与。循环经济发展模式已经成为可持续发展战略的重要组成部分。

众所周知,稀土是战略性资源,其用量日益增长,战略地位日益凸显。我国政府 2012 年首次发布了《中国的稀土状况与政策》白皮书,指出我国稀土占全球储量的比例降至 23%。中国以 23% 的稀土资源承担了世界 90% 以上的市场供应,满足了世界各国特别是发达国家高技术产业发展的需求。同时白皮书中指出资源过度开发、生态环境破坏等问题。在国际社会发展循环经济的大背景下,为解决稀土循环再利用的难题,世界各国积极开展各种稀土回收研究。但由于稀土废弃物资源化技术缺乏等原因,截至 2014 年,稀土总回收率低于 1%。因此,必须进一步深入开展废旧稀土材料处置及资源化技术研发,实现稀土产业可持续发展。

废旧稀土材料来源广、成分复杂,不仅需要建立完善的回收体系,而且需要开发具有经济和环境效益的产业化技术。废旧稀土材料的资源化利用不仅可有效缓解稀土资源日益短缺的问题,同时也可防止或减轻其对环境的污染,具有重要的经济和环境效益。

本书分为 9 章,全面地介绍了废旧稀土永磁材料、稀土发光材料、稀土贮氢材料、其他稀土材料等典型废旧稀土材料的处置和资源化技术。

本书总结凝练了编著者和国内外同行近年来在废旧稀土材料回收方面的主要研究成果，力图系统地反映废旧稀土材料处置和资源化方面的最新研究成果，在此谨向各位学者表示衷心的感谢！编著者的研究成果是在国家“863”计划课题（2012AA063202）和国家自然科学基金项目（51472030、U1360202、51672024）资助下完成的。北京科技大学磁功能及环境材料研究室博士研究生蔺瑞、黎琳以及硕士研究生孙帅领、杨强威、兰雪影等在本书编写过程中付出了辛勤的劳动，在此一并表示感谢！

由于编著者水平所限，书中不妥之处，敬请同行专家及广大读者赐教与指正。

编著者
2017年2月

目 录

1 稀土元素的理化性质	1
1.1 稀土元素的电子结构	1
1.2 稀土金属的物理性质	2
1.2.1 晶体结构	2
1.2.2 原子半径、原子体积和密度	3
1.2.3 熔点、沸点和升华热	5
1.2.4 热膨胀系数和热中子俘获面	7
1.2.5 电阻率和导电性	8
1.3 稀土元素的化学性质	9
1.3.1 稀土金属与非金属作用	10
1.3.2 稀土金属与金属元素作用	11
1.3.3 稀土金属与水和酸作用	12
1.4 稀土元素的磁性和光学性质	12
1.4.1 稀土金属的磁性	12
1.4.2 稀土金属与 3d 过渡金属化合物的磁性	13
1.4.3 稀土离子的吸收光谱	15
1.4.4 稀土离子的荧光和激光性质	15
参考文献	18
2 废旧稀土材料概述	19
2.1 废旧稀土材料分类及特点	20
2.1.1 废旧稀土磁性材料	20
2.1.2 废旧稀土发光材料	20
2.1.3 废旧稀土贮氢材料	21
2.1.4 废旧稀土抛光粉	21
2.1.5 废旧稀土玻璃	22
2.1.6 废旧稀土催化剂	22
2.2 废旧稀土材料资源性和污染性	22

· IV · 目 录

2.2.1 废旧稀土材料资源性	22
2.2.2 废旧稀土材料污染性	23
2.2.3 废旧稀土材料循环利用原则	23
参考文献	23
3 废旧稀土永磁材料循环利用技术	25
3.1 物理分选	26
3.1.1 退磁	27
3.1.2 分选	28
3.2 湿法回收稀土技术	28
3.2.1 废旧钕钴磁体提取氧化钕	29
3.2.2 废旧钕铁硼磁体提取稀土	31
3.2.3 混合型废旧稀土永磁材料提取稀土技术	43
3.3 火法回收稀土技术	44
3.3.1 气—固反应和固—液反应	44
3.3.2 熔盐法	46
3.4 热解处理废旧粘结稀土永磁材料	50
参考文献	51
4 废旧稀土发光材料循环利用技术	54
4.1 废旧稀土发光材料的收集	54
4.1.1 CRT 显示器拆解及荧光粉收集技术	54
4.1.2 废旧稀土荧光灯的破碎分选技术	54
4.1.3 汞蒸馏回收技术	55
4.1.4 废旧稀土荧光粉分选技术	56
4.2 稀土荧光粉分解提取技术	61
4.2.1 直接浸出技术	61
4.2.2 机械化学处理技术	64
4.2.3 碱熔技术	64
4.2.4 两代酸解技术	80
4.3 除杂及精矿制备技术	92
参考文献	93
5 废旧镍氢电池循环利用技术	99
5.1 预处理技术	99

5.2 火法回收技术	101
5.3 湿法回收技术	101
5.3.1 酸浸条件的选择	102
5.3.2 稀土元素的回收	105
5.3.3 Ni、Co 等金属的回收	105
5.4 熔盐电解	106
5.4.1 氯化物熔盐电解	107
5.4.2 氟化物熔盐电解	109
参考文献	110
6 其他废旧稀土材料循环利用技术	113
6.1 稀土抛光粉	113
6.1.1 浮选法	113
6.1.2 溶剂萃取法	114
6.1.3 液膜分离富集法	114
6.2 稀土玻璃	118
6.3 稀土催化剂	121
6.3.1 磁分离利用技术	121
6.3.2 化学分离技术	122
6.3.3 有价金属回收技术	123
参考文献	123
7 稀土分离提纯技术	125
7.1 沉淀分离法	125
7.1.1 草酸盐沉淀法	125
7.1.2 氢氧化物沉淀法	126
7.1.3 碳酸沉淀法	126
7.1.4 氟化物沉淀法	127
7.2 溶剂萃取分离法	127
7.2.1 P_{204} 萃取剂	129
7.2.2 P_{507} 萃取剂	131
7.2.3 萃取参数对萃取性能的影响	132
7.2.4 萃取体系的选择	135
7.2.5 萃取方式的选择	136
7.2.6 萃取设备的选择	138

7.3 萃取提纯技术	140
7.3.1 轻中重稀土元素分组	141
7.3.2 氧化镧分离提纯	145
7.3.3 氧化铈分离提纯	146
7.3.4 氧化钐分离提纯	146
7.3.5 氧化镨分离提纯	147
7.3.6 氧化铽分离提纯	147
7.3.7 氧化镝分离提纯	147
7.3.8 氧化钇分离提纯	147
7.4 稀土元素与非稀土杂质分离	150
7.4.1 中和法	150
7.4.2 草酸盐沉淀法	150
7.4.3 硫化物沉淀法	151
7.5 溶剂萃取过程乳化与泡沫的形成及其消除	152
7.5.1 乳化与泡沫产生的原因	153
7.5.2 乳化与泡沫的预防和消除	156
参考文献	158
8 稀土回收的三废处理技术	160
8.1 概述	160
8.2 废气的治理技术与应用	162
8.2.1 废气的来源与特点	162
8.2.2 废气的治理技术	164
8.2.3 含尘废气的治理	166
8.3 废水的治理技术与应用	169
8.3.1 废水的来源与特点	169
8.3.2 含氟废水的治理	170
8.3.3 放射性废水的治理	172
8.3.4 酸碱性废水的治理	173
8.4 固体废物的治理技术与应用	176
8.4.1 固体废物的来源及特点	176
8.4.2 固体废物的治理	177
参考文献	180

9 稀土产品生命周期评价	182
9.1 稀土氧化物	182
9.1.1 稀土生命周期	182
9.1.2 稀土资源的重要性	184
9.1.3 供应与需求	184
9.1.4 氧化稀土对环境的影响	186
9.1.5 稀土政策	187
9.2 LCA 方法	189
9.2.1 评价方法	189
9.2.2 政策分析	195
9.3 生命周期评价	196
9.3.1 生命周期影响评估的结果	196
9.3.2 生产流中结果的分解	200
9.3.3 结果不确定性分析	202
9.3.4 非法采矿对环境的影响	203
9.4 我国稀土政策	205
9.4.1 限制生产	205
9.4.2 REO 生产和废物处理技术	206
9.4.3 稀土政策效果	209
9.5 结论和建议	210
9.5.1 结论	210
9.5.2 建议	211
参考文献	211

1 稀土元素的理化性质

稀土元素包括化学元素周期表中原子序数为 21 的钇 (Y)、39 的钪 (Sc) 和 57~71 的 15 种化学元素, 如图 1-1 所示, 其中原子序数为 57~71 的 15 种化学元素又称镧系元素, 包含镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钷 (Pm)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb)、镥 (Lu)。

IA																		IIA																		IIIA																		IVA																		VA																		VIA																		VIIA																		2 He 氦 4.0026																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
1 H 氢 1.0079																																				5 B 硼 10.811																		6 C 碳 12.011																		7 N 氮 14.007																		8 O 氧 15.999																		9 F 氟 18.998																		10 Ne 氖 20.17																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
3 Li 锂 6.941																		4 Be 铍 9.0122																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			

图 1-1 稀土元素在元素周期表中的位置

1.1 稀土元素的电子结构

根据能量最低原理, 镧系元素自由原子的基态电子组态有两种类型: $[Xe] 4f^n 6s^2$ 和 $[Xe] 4f^{n-1} 5d^1 6s^2$, 其中 $[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ 。La 后其他的元素, 电子填充 4f 轨道, 两种情况 $4f^n 6s^2$ 和 $4f^{n-1} 5d^1 6s^2$ 。21Sc 和 39Y

基态价电子结构分别为 $1s^22s^23p^63s^23p^63d^14s^2$ 和 $1s^22s^23p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^15s^2$ 。

稀土元素的最外电子层结构相似，均为两个 s 电子，与别的元素化合时通常失去这最外层的两个 s 电子，次外层有的为一个 d 电子，无 d 电子时则借助 $4f^n-f^{n-1}5d^1$ 过渡而失去一个 4f 电子，故正常的原子价是 3 价。同时它们离子半径相近（ RE^{3+} 离子半径 $1.06\times10^{-10}\sim0.84\times10^{-10}m$ ， Y^{3+} 为 $0.89\times10^{-10}m$ ），因此稀土元素的理化性质相似。稀土元素的价电子层结构和氧化态见表 1-1。

表 1-1 稀土元素的价电子层结构和氧化态

原子序数	符号	原子价电子层结构	氧化态		
			RE^{2+}	RE^{3+}	RE^{4+}
21	Sc	$3d^14s^2$	—	[Ar]	—
39	Y	$4d^15s^2$	—	[Kr]	—
57	La	$5d^16s^2$	—	[Xe]	—
58	Ce	$4f^15d^16s^2$	$4f^2$	$4f^1$	[Xe]
59	Pr	$4f^36s^2$	—	$4f^2$	$4f^1$
60	Nd	$4f^46s^2$	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$
61	Pm	$4f^56s^2$	—	$4f^4$	—
62	Sm	$4f^66s^2$	$4f^6$	$4f^5$	—
63	Eu	$4f^76s^2$	$4f^7$	$4f^6$	—
64	Gd	$4f^15d^16s^2$	—	$4f^7$	—
65	Tb	$4f^96s^2$	—	$4f^8$	$4f^7$
66	Dy	$4f^{10}6s^2$	—	$4f^9$	$4f^8$
67	Ho	$4f^{11}6s^2$	—	$4f^{10}$	—
68	Er	$4f^{12}6s^2$	—	$4f^{11}$	—
69	Tm	$4f^{13}6s^2$	$4f^{13}$	$4f^{12}$	—
70	Yb	$4f^{14}6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$	—
71	Lu	$4f^15d^16s^2$	—	$4f^{14}$	—

1.2 稀土金属的物理性质

1.2.1 晶体结构

稀土金属具有典型金属特性，多数呈银白色或灰色光泽，但镨、钕呈浅黄色光泽。在常温常压下，稀土金属的晶体结构如图 1-2 所示，主要有：（1）密排六方结构（hcp）。原子堆垛次序为 ABABAB 等，符合此结构的有钪（Sc）、钇（Y）以及钆（Gd）、铽（Tb）、镝（Dy）、钬（Ho）、铒（Er）、铥（Tm）、

续表 1-2

原子序数	密度 /g · cm ⁻³	熔点 /℃	沸点 /℃	金属原子半径 /×10 ² pm (C. N. 12)	原子体积 /cm ³ · mol ⁻¹	线性热膨胀系数 (多晶) /×10 ⁶ cm ³
60	7.004	1024	3030	1.8214	20.583	9.6
61	7.264	1042	(3000)	1.811	20.24	(11)
62	7.537	1072	1900	1.8041	20	12.7
63	5.244	826	1440	2.0418	28.979	35.0
64	7.895	1312	3000	1.8013	19.903	9.4
65	8.234	1355	2800	1.7833	19.31	10.3
66	8.536	1407	2000	1.774	19.004	9.9
67	8.803	1401	2000	1.7661	18.752	11.2
68	9.051	1497	2900	1.7666	18.449	12.2
69	9.332	1545	1730	1.7462	18.124	13.3
70	6.977	824	1196	1.9392	24.841	26.3
71	9.842	1652	3330	1.7349	17.779	9.9
21	2.992	1539	2790	1.6406	15.039	10.2
39	4.478	1510	2930	1.8012	19.893	10.6

从镧系元素原子序数与原子半径关系可知，除了铈、镨、铽有异常现象外，镧、钆和镱也偏离了镧、铈、铽、钆、铽、镧、铈、铽、镧、铈、铽的正常情况。由于镧系收缩，镧系元素的原子半径、原子体积随原子序数增加而减少，密度随原子序数增加而增加^[2]。铈、铈、镧三元素的原子半径（见图 1-3）、原子体积随原子序数增大而增大，熔点则相反。铈、镧、铈与其他镧系元素相比，有异常现象，这是由于多数镧系原子提供了 3 个价电子参与金属键，而铈、镧只提供 2 个价电子参与金属键，使它们的原子半径较其他镧系元素大，铈提供参与成键的电子数

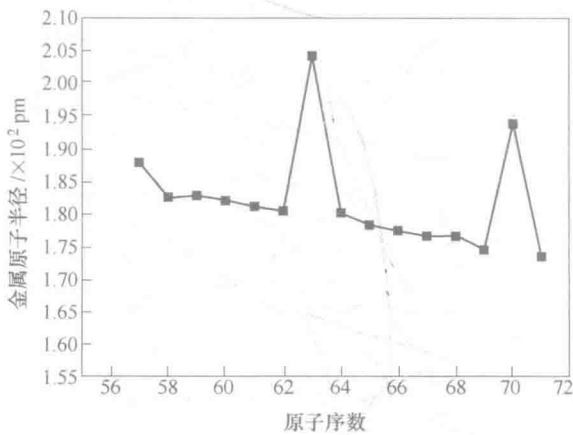


图 1-3 稀土金属原子半径与原子序数的关系

大于3, 所以它的半径则较相邻元素小。铈、镨、钕等参与成键的电子数与其他镧系元素不同, 这是由于它们原子的基组态为 $4f^1 5d^1 6s^2$ 、 $4f^7 6s^2$ 、 $4f^{14} 6s^2$, 在成键以后, 它们力求保持 $4f^0$ 、 $4f^7$ 、 $4f^{14}$ 的稳定结构, 所以铈有可能提供4个价电子, 镨、钕只提供2个价电子参与成键。

图1-4是原子序数(包括56号的Ba和72号的Hf)与离子半径的关系, 2个价电子参与金属键的Ba、Eu和Yb, 3个价电子参与金属键的镧系元素及4个价电子参与金属键的 α -Ce、Hf, 分别处在3条不同的平滑曲线上。

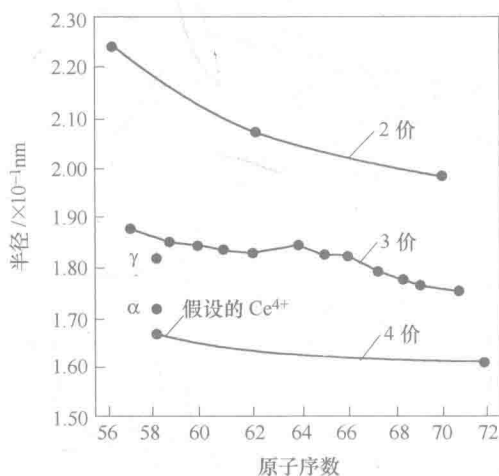


图1-4 原子序数与离子半径的关系

1.2.3 熔点、沸点和升华热

稀土金属的熔点、沸点、升华热数值如图1-5和图1-6所示。

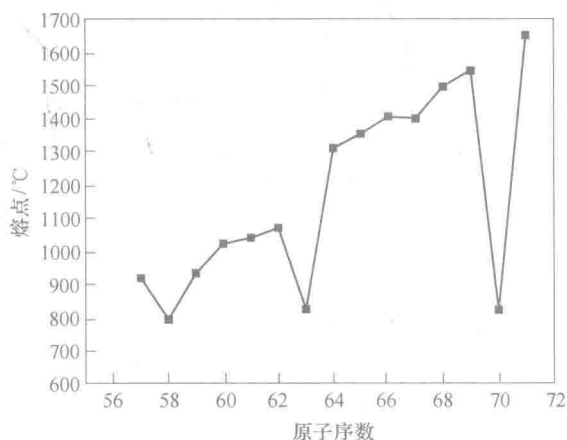


图1-5 稀土金属熔点与原子序数的关系

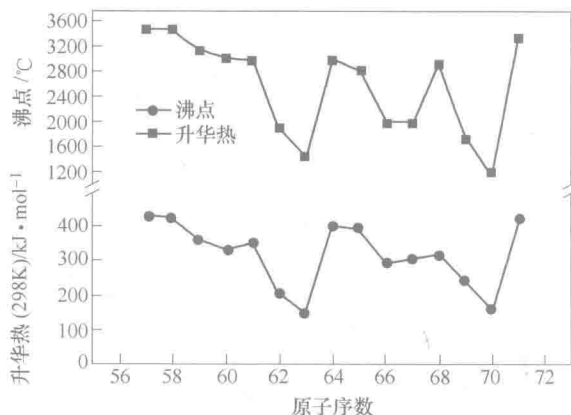


图 1-6 稀土金属的沸点和 25℃ 时的升华热与原子序数的关系

(1) 金属熔点与原子化热 (升华热) 数值相关。原子化热的数值较大, 金属的熔点较高; 原子化热的数值较小, 则金属的熔点较低。但在铈、钇和镧系元素系列中, 它们的熔点与原子化热数值并无对应关系。镧系金属的熔点明显比铈、钇的低, 尤其是轻镧系金属。接近于镧系末端的重镧系金属与第一、二过渡金属熔点变化的倾向相当。轻镧系金属的熔点较低的原因, 曾以镧系原子的 4f 电子和 s、d 价电子的杂化作用给予解释。

在镧系中, 除了铈和镱外, 金属的熔点随原子序数增加而增加。铈和镱的熔点较相邻元素低得多, 这与它们的原子化热较低是相符的, 这种异常现象也反映了铈、镱与其他镧系元素的金属价态差异的特征。

(2) 镧系金属沸点和升华热与原子序数的关系是不规则的, 如图 1-6 所示。这种“锯齿”形的变化可定性地理解为镧系金属在固态时的价态是 3 或 2, 气相时电子组态为 $4f^n 5d^1 6s^2$ 或 $4f^{n+1} 6s^2$, 按此把它们划分成 3 种类型。对于镧、铈、钇、镱来说, 固态金属是 3 价 (γ -Ce 大于 3 价), 气相时电子组态为 $4f^n 5d^1 6s^2$, 作为一种 3→3 价态的变化, 它们的沸点和升华热较高 (约 3400℃ 和约 420 kJ/mol); 铈和镱在固态时的价态是 2 价, 气相的基组态为 $4f^{n+1} 6s^2$, 它们的沸点接近于 1400℃, 升华热接近 148 kJ/mol, 作为一种 2→2 价态变化, 这与碱金属相近; 其余的镧系元素在固态时是 3 价, 气相的基组态为 $4f^{n+1} 6s^2$, 作为一种 3→2 价态变化。在两个半周期中随原子序数的增加由气相的 3 价态的镧或钇向 2 价态的铈或镱接近, 2 价态的倾向增加, 沸点和升华热减少, 因此镧系金属的沸点和升华热产生锯齿形的改变。由于半充满和全充满壳层的稳定性, 增加的 1 个电子填入 5d 壳层, 这就使 Gd 和 Lu 的沸点和升华热较 Eu 和 Yb 有较大的增加^[3]。

1.2.4 热膨胀系数和热中子俘获面

在 25℃ 时, 稀土金属线性热膨胀系数列在表 1-2 中。热膨胀系数在镧系中变化与其他物理性质一样, 铕和铱的热膨胀系数比相邻元素的数值高得多, 如图 1-7 所示。热膨胀系数在镧系元素的两个半周期中从铕→铕和钆→铱增加。

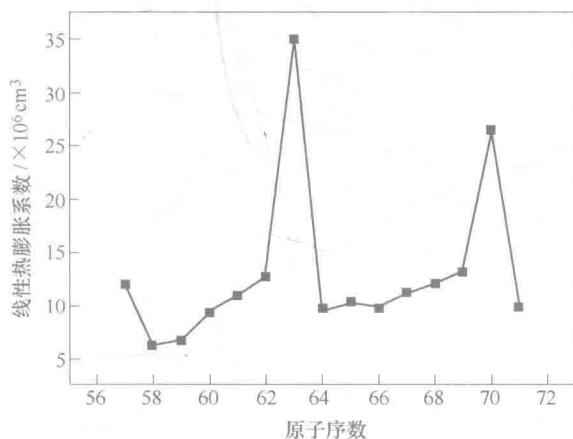


图 1-7 25℃ 时稀土金属线性热膨胀系数与原子序数的关系

必须指出的是钐、铕、钆的热中子俘获面很大 (见表 1-3), 其中钆 (44000 靶) 的热中子俘获面几乎比所有的元素都大 (常用于反应堆作热中子控制材料的镉和硼分别为 2500 靶和 715 靶), 而铕和铈最小。

表 1-3 稀土金属的物理性质

原子序数	原子量	升华热 $\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_p^0(0^\circ\text{C})$ $/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	电阻率 (25℃) $/\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	热中子俘 获面/靶	晶体结构	晶格参数
57	138.905	431.2	27.8	57	9.3 ± 0.3	六方密集	$a = 3.772$ $c = 12.114$
58	140.12	467.8	28.8	75	0.73 ± 0.08	面心立方	$a = 3.772$ $c = 12.114$
59	140.907	374.1	27	68	11.6 ± 0.6	六方密集	$a = 3.772$ $c = 12.114$
60	144.24	328.8	30.1	64	46 ± 2	六方密集	$a = 3.772$ $c = 12.114$
62	150.35	220.8	27.1	92	6500	菱形	$a = 3.772$ $c = 12.114$
63	151.96	175.8	25.1	81	4500	体心立方	$a = 3.772$ $c = 12.114$