

稀土选矿与 提取技术

池汝安 王淀佐 著

RE

科学出版社

序

我们这些以开发利用稀土为毕生努力方向的人们,有个执著的愿望,就是充分利用我国得天独厚的稀土资源,发挥其不断开发出来的优异性能,向各行各业推广稀土的应用,提高其经济效益和社会效益,为我国四个现代化的早日实现助一臂之力。

这个愿望之所以具备现实性,就在于稀土在当今社会中担当角色的重要演变。人类发现稀土虽已有 200 年的历史,但是前 150 年对稀土的认识还比较浅,只把它应用在少数几项用途,如汽灯纱罩、打火石和探照灯炭极的添加物等。直到二次世界大战之后,将离子交换和有机萃取工艺用在稀土元素分离中,才进一步研究、认识了稀土的理化性能和作用。这以后稀土的经济价值才随着用途的推广而日益受到重视。五六十年代,稀土(主要是混合稀土)在冶金、石油、化工、玻璃陶瓷,以至 70 年代在农业、皮毛染色和鞣革中的应用,都证明了稀土对这些重要行业起到了增产、优质、改性的良好作用,收到了社会效益。例如在冶金工业中的球墨、蠕墨,改变夹杂物如硫的状态,消灭其有害的作用;在石油、化工工业中的催化作用;在玻璃陶瓷工业中的消色和着色作用;在农业、轻工业中的增强基质、改善机能的作用等,都是在添加很少量的稀土(一般仅千分之几)的情况下,显著改善了作用对象的性能,带来巨大经济效益和社会效益的。

稀土作为主要材质成分走上高科技领域,是从 60 年代后期开始,至今仍方兴未艾。现在还不断发现稀土在光电能级变换、磁性能、超导性能、原子能性能等方面的作用,从而出现稀土彩色荧光粉、稀土永磁材料、稀土超导材料、稀土能源材料等用于高新技术的新材料,引起世人注目。重视稀土的战略价值,是美国、日本等经济发达国家的共识。

我国是稀土资源大国,稀土矿产资源从质到量,都具有领先世界的优势,像白云鄂博的轻稀土矿,已占世界储量的 75% 以上;80 年代又发现了四川冕宁的轻稀土资源,更是锦上添花。此外,还有微山湖和广东、广西的独居石,以及世界稀缺的重稀土——南方离子吸附型稀土等。

尤为可贵的是,我国很重视稀土的开发。早在 40 年前,即 1956 年制订 12 年科学规划时,就把包括稀土元素在内的全部周期表中的天然稀有元素的制备列为填补空白的发展目标。第二个五年计划期间(1958~1962 年),更把包括稀土在内的“占领全部有色金属领域”的任务列入计划,并胜利完成。包头钢铁公司 1959 年出铁(以白云鄂博的矿石为原料),其每年随着开采铁矿而采出的稀土,相当于全世界年用量的 10 倍以上。1960 年,经国家科委和冶金工业部批准成立了包头冶金研究所(即现在包头稀土研究院的前身),成为一个专门研究综合利用白云鄂博资源,特别是稀土和铈的开发利用的科研单位。在国家科委主持下,于 1963 年和 1965 年两次召开全国性的稀土会议,确定了白云鄂博资源综合利用的方针,并探讨了大量使用我国富产的稀土的道路。以后,在这个方针政策指引下,充分开展了稀土的应用推广工作。除在冶金、石油、化工和玻璃陶瓷等行业研究推广、应用稀土的成熟经验外,1972 年又首倡将稀土用于农业,并获得成功;随后,又将稀土用于林业、牧业、渔业和轻工业中的皮毛染色和鞣革等行业,取得实际效果。1975 年,成立了全国第一个稀土应用推广领导小组;1986 年成立了国务院稀土领导小组。上述这些都说明国家对稀土工业的重视。因此,到 80 年代后期,我国不但探明的稀土资源储量居世界第一位,在稀土的产业规模、产量、出口量方面,也都上升为世界第一位,稀土

应用量也居世界前列。国际稀土界对我国有这样好的稀土资源和受到国家长期重视的条件,是非常羡慕的。

但是,无庸讳言,我国稀土工业也受到我国总体科研水平长期滞后的影响,在稀土工业的单体企业规模、生产技术经济指标、产品品种质量,特别是基础理论研究、开发高新技术和新产品的能力方面,落后于国际先进水平和国内实际应用的要求。

可喜的是,国内不乏热心于稀土事业的科学家投身于系统地从基础做起的稀土研究工作,促进了我国稀土科研水平的提高。与我相识近半个世纪的王淀佐教授和他亲自培养的池汝安博士共同撰写的本书,正是综合他们多年研究稀土矿物的成果,系统地进行了理论分析总结的结晶。它对研究如何科学开发利用我国稀土资源,提供了详尽的材料,可供各方借鉴,是十分宝贵的。相信他们的研究成果对稀土的研究工作会起到推动作用,并祝贺他们不断取得更辉煌的学术成就。



1995年10月4日

前 言

我国的稀土资源得天独厚,无论是总储量、矿床和矿物种类,还是地区分布、轻重稀土配分,都可称齐全且天然合理。开发利用好我国的稀土资源,对国民经济和科学技术的发展将产生巨大影响,这是毫无疑义的。

人类到了18世纪,才开始认识稀土元素。当时人们以为稀土矿物稀少,且提取出来的氧化物看起来像碱土(氧化钙),故而得到“稀”和“土”的名称。现代研究表明,稀土元素并不稀有,17种稀土元素中,单是钇在地壳中的丰度就比铅还要高。初步查明含有稀土的矿物有250多种,更不必考虑月球表面稀土储量是地壳中的3~10倍这个潜在的巨大资源。

从应用上来看,由于稀土元素和化合物的特有化学结构,带来一系列特殊的电学、磁学、光学、化学活性和催化的功能,因此其在新高科技领域和农业、生物学中占有重要地位。稀土的生产和应用至今还不到百年,随着开发、提取技术水平的提高和稀土化学、材料科学及其它有关学科技术的发展,稀土还将有许多今天难以预料的更有意义的开发和应用。对我国稀土资源开发利用及大力开发有关稀土的科学研究给以高度重视,这不仅具有科学依据,而且更具有远见卓识。

有了丰富的稀土资源,还必须掌握高水平的科学技术,才能充分发挥其作用。当前,我国稀土生产面临的迫切任务是把稀土的“粗”(初)应用提高到“精、尖”应用阶段。我们写这本书是试图比较系统地总结国内外稀土矿选矿和提取的研究结果和生产实践,包括作者多年的研究成果。其中值得一提的是,针对我国特有稀土资源——风化壳淋积型稀土矿所做的工作,我们想努力把同行和作者对这类矿物的提取过程所做的试验及结果加以理论化、系统化,以期对进一步开发和改进稀土的应用有所帮助。这部分的主要工作是池汝安在长期的研究与应用,包括博士学位研究和博士后研究工作的结果。

作者借此机会对支持研究工作的国家自然科学基金委员会、人事部专家司、全国博士后管理委员会、国务院稀土办公室、清华大学核能技术设计研究院及协助本书出版的中国稀土学会的《稀土》杂志编辑部等有关部门和领导表示衷心感谢!

中国地质科学院矿床所的白鸽研究员审阅了第二章并提出了宝贵的修改意见,国家计划委员会稀土办公室的红枫处长在百忙之中抽空对全书进行认真的审查,并对许多内容提出宝贵意见,在此一并表示诚挚谢意。

稀土选矿和稀土提取的研究与实践的历史不长,但发表的有关论文很多,较为零散,从这些材料中理出一本比较系统的书确实并非易事。尽管作者想力求完善,也难免存在不足之处,恳请专家和同行批评指正。

王淀佐

于北京蓟门烟树畔

1995年8月

目 录

序	i
前言	iii
第一章 概论	1
1.1 稀土元素的概念、发现及在地壳中的丰度	1
1.2 稀土元素的电子层结构和性质	3
1.3 稀土化合物	9
1.4 稀土分离	17
1.5 稀土应用	26
1.6 稀土元素分析	29
1.7 世界稀土资源	33
第二章 稀土矿床	38
2.1 稀土矿床的特征	38
2.2 稀土矿床成因和分类	39
2.3 内生稀土矿床	40
2.4 外生稀土矿床	54
2.5 其它伴生稀土矿床	60
2.6 国内外稀土矿床主要工业类型	61
第三章 稀土矿物	63
3.1 稀土矿物特性	63
3.2 稀土硅酸盐矿物	64
3.3 稀土氧化物矿物	68
3.4 稀土碳酸盐矿物	73
3.5 稀土氟碳酸盐矿物	74
3.6 稀土磷酸盐矿物	90
3.7 其它稀土盐矿物	91
3.8 稀土的主要工业矿物和含稀土的造岩矿物	93
3.9 稀土矿物的稀土配分	93
第四章 稀土矿浮选的选矿药剂及作用机理	97
4.1 捕收剂及其与稀土矿的作用机理	97
4.2 抑制剂及抑制机理	110
4.3 活化剂及作用机理	116
第五章 氟碳铈矿	118
5.1 氟碳铈矿的矿石性质	118
5.2 氟碳铈矿矿石的选矿实践	119
5.3 其它氟碳稀土矿选矿	134
第六章 独居石	135
6.1 独居石的砂矿床及性质	135
6.2 独居石重砂的通用分选流程	136
6.3 风化壳矿床和冲积砂矿床重砂分选	141

6.4 海滨砂矿床重砂分选独居石	144
6.5 原生多金属矿分选独居石	160
6.6 独居石的浮选和细粒独居石的回收	161
第七章 混合稀土矿选矿	165
7.1 矿石性质	165
7.2 混合稀土矿的浮选动力学	170
7.3 混合稀土矿的分选	173
7.4 氟碳铈矿和独居石的分离	189
7.5 铈矿物和钪的回收	193
第八章 风化壳淋积型稀土矿	196
8.1 风化壳淋积型稀土矿的发现及命名	196
8.2 风化壳淋积型稀土矿的矿石性质	198
8.3 矿石的稀土配分	210
8.4 浸出液中回收稀土及废液再生	217
8.5 风化壳淋积型稀土矿开发与环境保护	235
8.6 风化壳淋积型稀土矿回收稀土的新工艺研究	237
第九章 磷钇矿、含铈稀土矿和伴生稀土回收	246
9.1 磷钇矿的选矿	246
9.2 含铈稀土矿	255
9.3 伴生稀土的回收	266
第十章 钪的回收	277
10.1 概况	277
10.2 钪的分析	285
10.3 冶金渣和燃烧灰中回收钪	288
10.4 矿物加工处理液中回收钪	294
10.5 原生矿中回收钪	298
10.6 金属钪的制取及钪的应用	302
10.7 回收钪的展望	303
第十一章 稀土矿的分解及冶炼	305
11.1 稀土精矿的分解冶炼方法	305
11.2 主要稀土精矿的分解	312
11.3 其它稀土精矿的分解	321
11.4 化学法从稀土精矿中提取二氧化铈	330
附录	333
1. 稀土元素的原子量和部分化合物的化学式量	333
2. 部分稀土矿稀土配分(%)	334
3. 稀土矿物汉英词汇对照	351

第一章 概 论

1.1 稀土元素的概念、发现及在地壳中的丰度

1.1.1 稀土元素概念

稀土是历史遗留的名称,18世纪得名。“稀”原指稀少,“土”是指其氧化物难溶于水的“土”性,其实稀土元素在地壳中的含量并不稀少,性质也不像土,而是一组活泼金属。

稀土元素是指周期表ⅢB族,原子序数为21的钪(Sc)、39的钇(Y)和57~71的镧(La)至镥(Lu)等的17种元素。

原子序数57至71的15种元素中,只有镧原子没有 f 电子,其余14种元素均有 f 电子。国际理论与应用化学联合会(IUPAC)在1968年统一规定把镧以后原子序数58~71的铈至镥等14种具有 f 电子的元素命名为镧系元素,把钪、钇、镧及镧系元素合在一起称为稀土元素。

镧和镧系元素: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),它们位于周期表中第6周期、原子序数为57~71的位置上。

钇和镧系元素在化学性质上极为相似,有共同的特征氧化态(Ⅲ),钇的离子(Ⅲ)半径在镧系元素铈与铒的离子(Ⅲ)半径之间,在天然矿物中,它们相互共生,具有相同的地球化学和矿物化学性质,因此,自然地把它放在一起作为稀土元素。钪和镧系元素也有共同的特征氧化态,在地壳的原生稀土矿中也发现有钪矿物伴生,例如白云鄂博稀土矿就存在钪矿物,因此把它也划入稀土元素,但由于其离子半径和稀土相差较大,其化学性质不像钇那样相似于镧系元素,再加上其极为分散,除钪钇矿和水磷钪矿外,很少见独立矿物,所以在一般生产工艺中不把钪放在稀土元素之中。

根据钇和镧系元素的化学性质、物理性质和地球化学性质的相似性和差异性,以及稀土元素在矿物中的分布和矿物处理的需要,以钆为界把它们划分为轻稀土和重稀土两组,其中轻稀土又称铈组元素,包括La,Ce,Pr,Nd(Pm),Sm,Eu;重稀土又称钇组元素,包括Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu和Y。依据稀土硫酸盐的溶解性,常常把稀土分为轻、中和重稀土三组。轻稀土为La,Ce,Pr,Nd;中稀土为Sm,Eu,Gd,Tb,Dy;重稀土为Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Y。

现在采用络合萃取法分离稀土工艺,得出了“四分组效应”关系,将稀土分为四组:铈组为La,Ce,Pr;钐组为Nd,Sm,Eu;铽组为Gd,Tb,Dy;铒组为Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Y。

61号元素Pm是放射性元素,寿命最长的同位素 ^{147}Pm 的半衰期也只有2.64年,它是铀的裂变产物,在天然矿物中是难以找到的,因此在稀土矿物处理和分离工艺中很少涉及它。

1.1.2 稀土元素的发现^[1~6]

由于稀土元素的化学性质十分相似,要分离出纯的单一稀土化合物很困难,再加上化学性质十分活泼,不容易还原为金属,所以稀土元素的发现比较晚,且发现这15个元素的历史很长。自1794年首先分离出新“土”(氧化物)时起,一直到1972年从沥青铀矿中提取稀土的最后

最早发现的稀土矿物是硅铍钇矿,于 1787 年由 C. A. Arrhenius 在瑞典斯德哥尔摩附近的 Ytterby 村发现。它是一种黑石,经 J. Gadolin 教授处理,分离出一种大约 38% 的新的“土”性氧化物,当时称为钇土,其中重稀土元素包括铈和钇元素都是由许多科学家相继从分离钇土中被发现的。

铈硅矿是最早发现的轻稀土矿物。在 1803 年, M. H. Klaproth 和 J. J. Berzelius, W. Hisinger 各自从该矿中得到另一个新“土”, 命名为铈土, 随后在铈土中经过近一个世纪许多科学家的努力, 相继发现了轻稀土。1839 年 C. G. Mosander 发现镧和铈。1885 年 C. A. Von Welsbach 发现镨和钕。1886 年 L. de Boisbaudran 从铈硅矿中也发现了钐, 但比 J. C. G. de Marignae 从硅铈钇矿中发现钐晚了 6 年。1901 年由 E. A. Demarcay 发现了钐和铕。最后一个元素铥是 1972 年在天然铈矿中发现的。

(a)

```
graph TD
    A[硅铈钇矿] --> B[钇土]
    B --> C[钇]
    B --> D[铈土]
    B --> E[铈土]
    D --> F[钇]
    D --> G[铈]
    E --> H[铈土]
    E --> I[铈土]
    H --> J[铈]
    H --> K[铈]
    I --> L[铈]
    I --> M[铈]
    I --> N[铈]
```

(b)

```
graph TD
    A[铈硅矿] --> B[铈土]
    B --> C[铈]
    B --> D[铈土]
    B --> E[铈土]
    D --> F[铈土]
    D --> G[铈土]
    F --> H[铈土]
    F --> I[铈土]
    H --> J[铈土]
    H --> K[铈土]
    I --> L[铈土]
    I --> M[铈土]
```

1.1.3 稀土元素在地壳中的丰度

表 1.1 稀土元素和一些常见元素在地壳中的丰度

元素	丰度(ppm) ¹⁾	元素	丰度(ppm)	元素	丰度(ppm)	元素	丰度(ppm)
Ni	100	Be	6	Sc	5	Eu	1.06
Cu	100	As	5	Y	28.1	Gd	6.36
Zn	40	Ta	2.1	La	18.3	Tb	0.91

续表 1.1

元素	丰度(ppm)	元素	丰度(ppm)	元素	丰度(ppm)	元素	丰度(ppm)
Sn	40	Sb	1	Ce	46.1	Dy	4.47
Nb	24	I	0.3	Pr	5.53	Ho	1.15
Co	23	Bi	0.2	Nd	23.9	Er	2.47
Pb	16	Cd	0.15	Pm	4.5×10^{-20}	Tm	0.20
Ga	15	Ag	0.1	Sm	6.47	Yb	2.66
		Au	0.005			Lu	0.75

1) 1ppm = 10^{-6} 。下同。

稀土元素在地壳中分布有以下几个特点：

(1) 稀土并不稀少，只是分散而已。稀土元素在地壳中丰度和一般常见元素相当，例如铈接近于锌，钇、铈和镧接近于钴和铅，甚至丰度较低的铈也比铌和铪丰度大。整个稀土元素在地壳中的丰度则比一些常见元素要高，例如比锌大 3 倍，比铅大 9 倍，比金大 3 万倍。

(2) 在地壳中铈组元素比钇组元素丰度要大。铈组在地壳中的含量为 101g/t，钇组为 47g/t。

(3) 稀土元素的分布不均匀，一般服从 Oddo-Harkins 规则，即原子序数为偶数的元素丰度较相邻的奇数元素的丰度大。但有些矿物例外，如风化壳淋积型稀土矿产品中镧的含量就大于相邻的原子序数为偶数的铈。

(4) 在地壳中稀土元素主要集中于岩石圈中，如在花岗岩、伟晶岩、正长岩、火山岩的岩石中富集，富稀土矿化的岩体主要是碳酸岩。

1.2 稀土元素的电子层结构和性质^[7~9]

1.2.1 稀土元素的电子层结构及其在周期表中的位置

(1) 镧系元素在周期表中的特殊地位。铈、钇、镧及镧系元素位于ⅢB族，分别是第四、五、六长周期中过渡元素系列的第一个元素。第六周期镧系元素和镧位于周期表中同一格内(如图 1.2)，性质十分相近，具有类似同位素的特殊地位，但它们又不是真正的同位素，因为原子序数是不同的。由于这种特殊地位，所以镧系元素的性质十分相近，但又不完全相同，这就造成了包括钇在内的 16 个元素彼此之间的分离很困难，只有充分利用它们之间的微小差别，才能分离它们。它们之间存在的差异很小，表现出几乎具有连续性，例如离子半径和电子能级等，这可视人们的需要而加以选择应用，这也是稀土有许多优异性能和特殊用途的主要原因之一。

(2) 稀土元素的电子层结构。表 1.2 列出了稀土元素的电子构型和原子核外电子的排布。

在稀土元素的原子电子层结构中，铈、钇、镧和镧系元素的最外层是一样的。其最外层和次外层可表示为： $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{0-1}ns^2$ ，这里 $n=4$ 时是铈； $n=5$ 时是钇； $n=6$ 时是镧和镧系元素。因此，它们和其它元素化合时，通常失去最外层的二个 s 电子和次外层的一个 $5d$ 电子，无 $5d$ 电子的镧系元素则失去 1 个 f 电子，所以正常原子价是三价。

镧系元素的内层 $4f$ 轨道开始填充电子，从镧到镨正好填满 14 个，因此，镧系元素的三价正离子的电子层结构是 $[\text{Xe}]4f^x$ ，其中 $[\text{Xe}]$ 表示惰性原子 Xe 的电子层结构， $X=0(\text{La}^{3+})$ 到 $X=14(\text{Lu}^{3+})$ 有规则地连续增加。

稀土金属的硬度不大,且随原子序数增加而加大,镧和铈与锡相似。稀土金属具有良好的延展性,而以铈、钆和镱为最好,例如铈可拉成金属丝,又可压成金属箔。

稀土金属的导电性并不良好,如以汞的导电性为1时,镧为1.6倍,铈为1.2倍,铜却为56.9倍。稀土金属之间导电性能也有较大差异,其中镧和镱较好,钆和铽最差。基本上,随着温度升高,轻稀土金属导电性能逐渐下降,而重稀土金属则略有增加。稀土元素的化合物大多数是离子键型,它们的导电性能好,可以用电解法制备稀土金属。

稀土金属及其化合物的磁性决定于钪的3d电子、钇的4d电子和镧系元素的5d及4f电子。若没有未偶合的电子,例如 Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} 和 Lu^{3+} 就显示出抗磁性;但大多数三价稀土离子和 Eu^{2+} 、 Sm^{2+} ,由于在4f轨道上都有未偶合的电子,它们显示出顺磁性。总的来说,钪、钇、镧、铈、镱、镥都属抗磁性物质,铈(Ce^{4+})、镧、钆、钇、铈、镱(Yb^{2+})均属顺磁性物质,而钆、铽、镱、铈、铈均为铁磁性物质。

稀土离子的磁矩对原子序数作图,就看到这条曲线随着4f电子数的变化,而出现了周期性的变化,如图1.3所示。

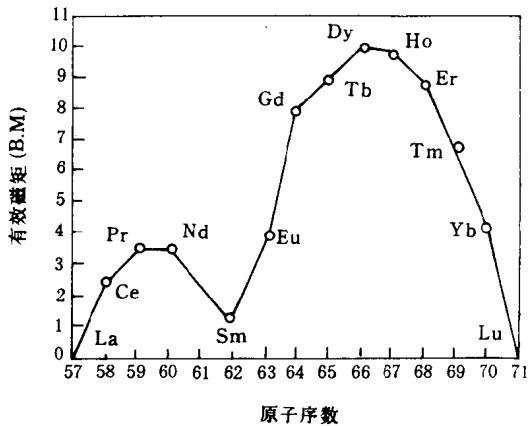


图 1.3 三价镧系离子磁矩(室温)

从图1.3上可以看出,铈组元素的顺磁性比钆组元素小得多,且有效磁矩出现两个峰,镧、钆和镱分别在峰谷。

稀土元素的常见物理性质列于表1.3。

表 1.3 稀土元素的部分物理性质

物理性质 \ 元素	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm
原子量	44.96	88.905	138.91	140.12	140.97	144.34	(147)	150.35
密度(25℃,g/cm ³)	2.985	4.472	6.166	6.773	6.475	7.003	7.2	7.536
原子体积(cm ³ /mol)		19.86	22.35	20.96	21.76	20.60		19.95
熔点(℃)	1538	1502	920	793	935	1024	1035	1072
熔解热(kJ/mol)		17.57	11.51	5.18	6.90	7.15		
沸点(℃,101325Pa)	2730	2630	3470	3468	3017	3210	3200	1670
升华热(25℃,kJ/mol)		389.1	430.9	466.9		325.5		206.3
热中子吸收截面(b)	24.0	1.31	9.3	0.73	11.6	46		5600
电离能(RE→RE ³⁺ +25℃, kJ/mol)	4063	4087	3474	3541	3648	3715	3756	3889

续表 1.3

元 素	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	
物理性质									
水 合 能 ($\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{RE}^{3+}$, 25 C, kJ/mol)			-3394	-3442	-3489	-3518	-3543	-3562	
$E^\circ \text{REs} \rightleftharpoons \text{RE}^{3+} + 3e(\text{V})$	-2.0	-2.1	-2.37	-2.34	-2.35	-2.32	-2.29	-2.30	
元 素	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
物理性质									
原子量	151.95	157.25	158.94	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.47
密度(25 C, g/cm ³)	5.245	7.886	8.253	8.559	8.78	9.054	9.318	6.972	9.84
原子体积(cm ³ /mol)	28.07	19.94	19.25	19.05	18.78	18.04	18.15	24.82	17.79
熔点(℃)	826	1312	1356	1407	1461	1497	1545	824	1652
熔解热(kJ/mol)	8.37	8.79	9.20	15.90	12.13	19.92	17.66	7.66	
沸点(℃, 101325Pa)	1430	2800	2480	2330	2490	2420	1720	1320	3000
升华热(25 C, kJ/mol)	180.3	339.8	301.2	297.9	280.0	310.2	243.9	159.8	427.6
热中子吸收截面(b)	4300	46000	46	950	65	173	127	37	112
电离能 ($\text{RE} \rightarrow \text{RE}^{3+}$, 25℃, kJ/mol)	4053	3768	3808	3916	3942	3952	4062	4211	3929
水 合 能 ($\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{RE}^{3+}$, 25℃, kJ/mol)	-3618	-3599	-3666	-3684	-3729	-3752	-3779	-3813	-3839
$E^\circ \text{REs} \rightleftharpoons \text{RE}^{3+} + 3e(\text{V})$	-1.99	-2.29	-2.30	-2.29	-2.33	-2.31	-2.31	-26.22	-2.30

1.2.3 稀土元素化学性质^[10,11,12]

(1) 稀土元素的价态。稀土元素的正常氧化态是正三价, 即 $(ns)^2, (n-1)d^1$ 或者 $(4f)^1$, 但对个别稀土元素正好电离失去 2 个或者 4 个电子可使 $4f$ 轨道呈现出或者接近于全空或半充满或全充满的稳定结构时, 它们可能出现正二价或者正四价。例如铈、镨和铽可呈现四价态, 而钇、镱和镱可出现二价态。其中四价铈和二价镱具有一定的稳定性, 可在水溶液中存在。在稀土分离时可利用它们的氧化还原特性把它们氧化或者还原形成不同的价态, 其萃取性能相差较大的特点使它们分离。稀土元素价态和 $4f$ 电子数列于表 1.4。

表 1.4 稀土元素价态和 $4f$ 电子数

元 素	价 态	+2	+3	+4
Sc			$4f^0$	
Y			$4f^0$	
La			$4f^0$	
Ce			$4f^1$	$4f^0$
Pr			$4f^2$	$4f^1$
Nd			$4f^3$	
Pm			$4f^4$	
Sm		$4f^6$	$4f^5$	
Eu		$4f^7$	$4f^6$	
Gd			$4f^7$	
Tb			$4f^8$	
Dy			$4f^9$	$4f^7$
Ho			$4f^{10}$	
Er			$4f^{11}$	
Tm			$4f^{12}$	
Yb		$4f^{14}$	$4f^{13}$	
Lu			$4f^{14}$	

(2) 稀土元素原子半径、离子半径及镧系收缩。金属的原子半径，是金属晶体中两个原子的核间距的一半。除镧及镱反常外，镧系元素金属原子半径从镧($1.877 \times 10^{-10}\text{m}$)到镱($1.734 \times 10^{-10}\text{m}$)呈略有缩小的趋势，这是金属原子半径要比离子多一层的缘故。

三价稀土离子的半径，从三价钪到三价镱依次增大，这是由于电子层增多了，半径相应增加。稀土离子的半径与同价的其它金属离子相比是比较大的。例如 Al^{3+} 在 $0.55 \times 10^{-10}\text{m}$, Fe^{3+} 在 $0.671 \times 10^{-10}\text{m}$, Co^{3+} 在 $0.65 \times 10^{-10}\text{m}$, 而三价稀土离子则在 $(0.85 \sim 1.06) \times 10^{-10}\text{m}$ 之间 (Sc^{3+} 除外)，只有三价邻近元素和 Tl^{3+} 的离子半径和稀土差不多。稀土元素的原子半径及离子半径列于表 1.5。

表 1.5 稀土元素的原子及离子半径

元 素	原子及离子半径 金属原子半径($\times 10^{-10}\text{m}$)	离子半径($\times 10^{-10}\text{m}$)		
		RE^{2+}	RE^{3+}	RE^{4+}
Sc	1.641		0.68	
Y	1.801		0.88	
La	1.877		1.061	
Ce	1.824		1.034	0.92
Pr	1.828		1.013	0.90
Nd	1.821		0.995	
Pm	(1.810)		(0.979)	
Sm	1.802	1.11	0.964	
Eu	2.042	1.09	0.950	
Gd	1.802		0.938	
Tb	1.782		0.923	0.80
Dy	1.773		0.908	
Ho	1.766		0.894	
Er	1.757		0.881	
Tm	1.746	0.94	0.869	
Yb	1.940	0.93	0.858	
Lu	1.734		0.848	

在镧到镱 15 个稀土元素的离子中，电子层数都是 5 层，但半径随着原子序数增加而减少。这一现象叫做“镧系收缩”。

镧系收缩的原因是由于有效核电荷作用，在镧系元素中，原子序数加 1，就增加 1 个核电荷和一个电子，其中这个电子填充到 4f 轨道上，由于无法抵销核电荷，导致核电荷对外层的电子吸引作用更大，所以离子半径相应减小。这样原子序数越大，半径就越小，并且有规律地减少。

镧系收缩效应不但影响镧系元素的离子半径，而且也影响镧系后面几个元素 Hf^{4+} , Ta^{5+} 和 W^{6+} 的离子半径，使得锆和铪，铪和钽，钽和钨的离子半径相差不多，化学性质相近，从而造成铪和锆、铪和钽及钽和钨三对元素之间在分离上的困难。

镧系收缩的结果，三价稀土元素离子半径从 $1.061 \times 10^{-8}\text{m}(\text{La}^{3+})$ 缩小到 $0.848 \times 10^{-10}\text{m}(\text{Lu}^{3+})$ ，缩小 $0.213 \times 10^{-10}\text{m}$ ，平均两个相邻元素之间缩小 $0.015 \times 10^{-10}\text{m}$ 。在萃取、离子交换及化学分离等生产工艺中应用的稀土配合物，大多数都是稀土与氧结合，电价键是主要的结合力，其强弱与核间距离的平方成反比，所以，稀土离子半径的大小这个几何因素是决定稀土离子络合能力强弱的主要因素之一。稀土离子半径随原子序数增加而收缩，它的络合能力则随原子序数增加而增强，在生产上可以利用络合能力的强弱来分离稀土元素。

由于离子半径相似,晶体中的稀土离子彼此可以互相取代而呈类质同晶现象。钇的离子半径为 $0.88 \times 10^{-10} \text{m}$,和重稀土差不多,介于铈钪之间,所以常与重稀土元素共存于矿物中。铈的离子半径($0.68 \times 10^{-10} \text{m}$)相差较远,故一般不与稀土矿共存。

(3) 稀土离子的颜色。稀土元素中的钇、铈和镧的三价态是无色的,具有 $4f$ 电子镧系元素呈三价态时,全空 $4f^0$ 和全满 $4f^{14}$ 是无色的,由于 f^7 特别稳定,不易激发电子,所以 Gd^{3+} 也是无色。此外接近 f^0 和 f^1 和接近 f^{14} 的 f^{13} 的元素也是无色的。从表 1.6 可以得出下述规律性,即有 f^x 和 f^{14-x} 结构的离子,颜色都大致相似。一般来说,稀土元素变价离子都有颜色,例如 Ce^{4+} 为桔红色, Sm^{2+} 为红棕色, Eu^{2+} 为浅黄色, Yb^{2+} 为绿色。

表 1.6 稀土离子颜色

离子	未成对电子数	光谱项	颜色	光谱项	未成对电子数	离子
La^{3+}	$0(4f^0)$	$1S_0$	无	$1S_0$	$0(4f^{14})$	Lu^{3+}
Ce^{3+}	$1(4f^1)$	$2F_{5/2}$	无	$2F_{5/2}$	$1(4f^{13})$	Yb^{3+}
Pr^{3+}	$2(4f^2)$	$3H_4$	黄绿	$3H_6$	$2(4f^{12})$	Tm^{3+}
Nd^{3+}	$3(4f^3)$	$4I_{9/2}$	红	$4I_{15/2}$	$3(4f^{11})$	Er^{3+}
Pm^{3+}	$4(4f^4)$	$5I_4$	粉红/淡黄	$5I_8$	$4(4f^{10})$	Ho^{3+}
Sm^{3+}	$5(4f^5)$	$6H_{5/2}$	淡黄	$6H_{15/2}$	$5(4f^9)$	Dy^{3+}
Eu^{3+}	$6(4f^6)$	$7F_0$	浅红	$7H_6$	$6(4f^8)$	Tb^{3+}
Gd^{3+}	$7(4f^7)$	$8S_{7/2}$	无	$8S_{7/2}$	$7(4f^7)$	Gd^{3+}

(4) 稀土金属的活泼性。稀土金属的化学活泼性很强,它们的电极电势由镧的 -2.52V 增至镥的 -2.30V 。稀土在空气中的稳定性随着原子序数的增加而渐趋稳定。镧和铈在空气中很快被腐蚀,在潮湿空气中逐渐转化为白色氢氧化物。铈则先氧化成氧化铈,随即继续被氧化成二氧化铈,放出大量的热而自燃;钆和钇的作用就较缓慢。钇在空气中即使热至 900°C ,也只有表面生成氧化物。

稀土金属是强还原剂,它们的氧化物生成热(La_2O_3 为 1912kJ/mol 比氧化铝的生成热(1581.6kJ/mol)还大,因此混合稀土金属是比铝更强的还原剂,可用于有色冶金中作为良好还原剂。

稀土金属溶于盐酸、硫酸、硝酸,它难溶于浓硫酸和微溶于氢氟酸和磷酸,这是由于反应生成了难溶的氟化物和磷酸盐覆盖在金属表面,阻止它们继续作用的缘故。

(5) 稀土元素的氧化还原性质。在 1mol/L 的高氯酸、硝酸和硫酸的酸性介质中, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的标准氧化还原电位分别为 1.70V , 1.01V 和 1.44V ,这表明 Ce^{4+} 是一个强氧化剂,可用于氧化 Fe^{2+} , Sn^{2+} , I^- 和有机化合物等。所以在容量分析中,硫酸铁铈铵(摩尔盐)用作氧化剂作为滴定剂。

二价铈相对比较稳定,在隔绝空气的条件下能稳定存在。四价的镨和铽通常只能以固体状态存在,溶于酸便被还原成三价化合物,它们的氧化还原电位虽高却极不稳定。

(6) 稀土元素的酸碱性质。镧系元素的碱性是随原子序数的增大而逐渐减弱的。由于离子半径逐渐减小,对阳离子的吸引力逐渐增强,氢氧化物离解度也逐渐减小。镧的碱性最强,轻稀土金属氢氧化物的碱性比碱土金属氢氧化物的碱性稍弱,氢氧化钇的碱性介于镧钪之间。铈是碱性最弱的一个,当 pH 为 4.90 时,即开始生成氢氧化铈,它是两性,能溶于强碱。四价稀土氢氧化物的碱性较三价的氢氧化物弱,二价稀土的氢氧化物的碱性最强。

1.3 稀土化合物^[13]

1.3.1 稀土难溶化合物

稀土的难溶化合物很多,主要有氟化物、氧化物、复合氧化物、氢氧化物、碳酸盐、氟碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐和草酸盐。除草酸盐外,其它化合物都存在自然界中,组成稀土矿物。例如磷酸盐的独居石(REPO_4)和磷钇矿(YPO_4)、氟碳酸盐氟碳铈矿(CeFCO_3)。

氧化物 由于稀土的特征氧化态是正三价,因此稀土氧化物的化学式为 RE_2O_3 。它们可从煅烧草酸盐和碳酸盐及氢氧化物中得到,



这时铈是以 CeO_2 存在,镨和铽都是以四价和三价共存形式存在,分别为 Pr_6O_{11} 和 Tb_4O_7 。 CeO_2 的溶解比较困难,其它稀土氧化物能很容易地溶解在盐酸中。风化壳淋积型稀土矿选矿最后就是得到混合氧化稀土产品。通常生产的混合氧化稀土精矿呈棕褐色。

复合氧化物^[14] 复合氧化物是指和铈、铪、钽等金属形成的氧化物,例如褐钇铈矿和黑稀金矿等,它们化学式为 YNbO_4 和 $(\text{Y}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_5$ 。这些氧化物形成的矿物约有50多种,但具有工业意义的矿物仅有四种:褐钇铈矿,黑稀金矿,复稀金矿和铈铪钙钛矿。稀土可在冶炼铈、钽的生产中作为副产品回收。

氢氧化物 稀土溶液中加入氨水或氢氧化钠溶液,立即形成颗粒细小的氢氧化稀土沉淀,它是一种胶状体,必须添加絮凝剂才能使其固液分离。沉淀中 $\text{OH}^-/\text{La}^{3+}$ 的摩尔比并不是正好等于3,而是随着金属离子的不同,在2.48~2.88之间变化,这说明沉淀并非化学计量的 $\text{La}(\text{OH})_3$,而是组成不同的碱式盐,在过量碱或者长期与碱接触时才转化为 $\text{La}(\text{OH})_3$ 。稀土氢氧化物是难溶于水的,它们的溶解度见表1.7。

表 1.7 氢氧化物溶解度

$\text{RE}(\text{OH})_3$	溶解度(mol/L)	$\text{RE}(\text{OH})_3$	溶解度(mol/L)
$\text{La}(\text{OH})_3$	13.2×10^{-6}	$\text{Dy}(\text{OH})_3$	2.8×10^{-6}
$\text{Ce}(\text{OH})_3$	3.1×10^{-6}	$\text{Ho}(\text{OH})_3$	1.9×10^{-6}
$\text{Pr}(\text{OH})_3$	5.5×10^{-6}	$\text{Er}(\text{OH})_3$	2.1×10^{-6}
$\text{Nd}(\text{OH})_3$	5.3×10^{-6}	$\text{Tm}(\text{OH})_3$	1.9×10^{-6}
$\text{Sm}(\text{OH})_3$	3.0×10^{-6}	$\text{Yb}(\text{OH})_3$	2.1×10^{-6}
$\text{Eu}(\text{OH})_3$	2.7×10^{-6}	$\text{Lu}(\text{OH})_3$	1.6×10^{-6}
$\text{Gd}(\text{OH})_3$	2.8×10^{-6}	$\text{Y}(\text{OH})_3$	3.1×10^{-6}
$\text{Tb}(\text{OH})_3$	1.9×10^{-6}		

氟化物 稀土溶液中加入氢氟酸或氟化铵,均可获得含水氟化稀土的胶状沉淀,加热后转化为细小颗粒状的沉淀;在过量的氟离子中,可导致部分稀土形成络合物而溶解。

稀土氟化物溶解度比草酸盐溶解度小,因此用于稀土沉淀和其它杂质分离,但由于沉淀为胶体,不易过滤洗涤,因此在生产和分析中应用较少。

碳酸盐 往稀土溶液中加入碳酸氢铵、碳酸铵或者可溶性碳酸盐,就能形成碳酸稀土沉淀;碳酸稀土沉淀是胶体沉淀,同样必须加入絮凝剂,才能有效地进行固液分离。稀土碳酸盐可溶于盐酸、硝酸和硫酸。稀土碳酸盐受热分解生成氧化稀土。稀土碳酸盐溶解度很小,如表1.8所示。

表 1.8 碳酸盐在水中的溶解度

$RE_2(CO_3)_3$	溶解度(25 C, mol/L)	$RE_2(CO_3)_3$	溶解度(25 C, mol/L)
$La_2(CO_3)_3$	2.38×10^{-6}	$Gd_2(CO_3)_3$	7.4×10^{-6}
$Ce_2(CO_3)_3$	1.0×10^{-6}	$Dy_2(CO_3)_3$	6.0×10^{-6}
$Pr_2(CO_3)_3$	1.99×10^{-6}	$Y_2(CO_3)_3$	1.54×10^{-6}
$Nd_2(CO_3)_3$	3.46×10^{-6}	$Er_2(CO_3)_3$	2.10×10^{-6}
$Sm_2(CO_3)_3$	1.89×10^{-6}	$Yb_2(CO_3)_3$	5.0×10^{-6}
$Eu_2(CO_3)_3$	1.94×10^{-6}		

磷酸盐 稀土磷酸盐是重要的稀土盐类,它是矿物存在的主要形式之一,具有很大工业意义。在 pH 为 4.5 的稀土溶液中加入磷酸钠可得到稀土磷酸盐沉淀。磷酸盐在水中溶解度很小, $LaPO_4$ 的溶解度为 0.017g/L, $GdPO_4$ 的为 0.0092g/L, $LuPO_4$ 的为 0.013g/L。磷酸盐矿物属于难风化矿物,硬度大,难以磨蚀,例如海滨砂中的独居石和磷钇矿从陆地搬迁到海岸能稳定地保留下来,作为今天海滨砂重砂中的主要稀土矿物。稀土磷酸盐可用氢氧化钠溶液高温分解制得氢氧化物和磷酸钠。氢氧化稀土进一步用盐酸溶解的方法制得氯化稀土。

氟碳酸盐 它是由氟离子和碳酸根作为混合阴离子的稀土盐类,是最重要的稀土矿物,美国帕斯山稀土矿和包头稀土矿都产出。氟碳铈矿与羟肟酸和油酸的作用能力较强,因此选矿时用它们来作捕收剂捕收氟碳铈矿。

氟碳铈矿在 900℃ 灼烧后可放出 CO_2 ,形成含稀土的 REOF 化合物,帕斯山稀土矿就是利用这种方法获得 70% 以上 REO 的稀土精矿。

硅酸盐 稀土硅酸盐化合物在自然界存在的现已发现 36 种之多,但具有工业意义的矿物很少,仅有硅铈矿。但有一类稀土以离子状态吸附在铝硅酸盐粘土矿物上的风化壳淋积型稀土矿,工业意义极大,是目前主要中重稀土的来源之一。

草酸盐 虽然在自然界中没有稀土草酸盐矿物存在,但在整个稀土矿物加工、提取及分离过程中,往往要把稀土转变成草酸盐和杂质进行分离,因此它有特别重要的意义。

可用均相沉淀的方法制备稀土草酸盐,即将稀土中性溶液与草酸甲酯在回流下进行水解,沉淀出草酸盐。在工业生产上则采用草酸或者草酸铵作为稀土沉淀剂。如果稀土溶液酸度过大,草酸沉淀稀土不完全,应该用氨水调节 pH 为 2,可使稀土沉淀完全。轻稀土和钇产生正草酸盐,而重稀土则生成正草酸盐或草酸铵复盐。在含钠盐的溶液中,草酸沉淀稀土会形成草酸钠复盐,灼烧后影响混合氧化稀土纯度。

轻稀土草酸盐和草酸钇带 10 个结晶水,草酸铈和铈以后的稀土草酸盐带六个结晶水。所有的轻稀土在草酸盐溶液中都能定量地沉淀出来,草酸稀土在水中溶解度列于表 1.9。

表 1.9 草酸盐在水中溶解度

$RE_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	溶解度无水盐计(g/L)	$RE_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	溶解度无水盐计(g/L)
La	0.62	Sm	0.69
Ce	0.41	Gd	0.55
Pr	0.74	Yb	3.34
Nd	0.74		

在一定酸度下,草酸盐的溶解度随镧系原子序数的增大而增加。一般来说重稀土的溶解度

比轻稀土的高,特别在碱金属存在的条件下,由于形成草酸复盐的络合物,稀土草酸盐溶解度明显增加。

稀土草酸盐可用氢氧化钠溶液一起煮沸而将它转化为氢氧化物沉淀,然后再酸溶解。

稀土草酸盐灼烧分解时,依分解温度的不同,产物差别很大,一般先脱水,生成碱式碳酸盐,最后在 800~900℃ 温度转化为氧化物。但不同稀土的草酸盐在灼烧分解时,中间产物不是都一样,如表 1.10 所示。

表 1.10 稀土草酸盐的分解过程和温度

$RE_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$	分解过程和温度
$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$45 \sim 380^\circ C \rightarrow La_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{380 \sim 550^\circ C} La_2O_2 \cdot CO_3 \xrightarrow{735 \sim 800^\circ C} La_2O_3$
$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$50 \sim 360^\circ C \rightarrow CeO_2$
$Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$40 \sim 400^\circ C \rightarrow Pr_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{420 \sim 790^\circ C} Tb_4O_7$
$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$50 \sim 445^\circ C \rightarrow Nd_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{445 \sim 735^\circ C} Nd_2O_3$
$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$45 \sim 300^\circ C \rightarrow Sm_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{410 \sim 735^\circ C} Sm_2O_3$
$Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$60 \sim 320^\circ C \rightarrow Eu_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{320 \sim 620^\circ C} Eu_2O_3$
$Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$45 \sim 120^\circ C \rightarrow Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{120 \sim 375^\circ C} Gd_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{375 \sim 700^\circ C} Gd_2O_3$
$Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$45 \sim 120^\circ C \rightarrow Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O \xrightarrow{140 \sim 265^\circ C} Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$ $295 \sim 415^\circ C \rightarrow Tb_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{435 \sim 600^\circ C} TbOCO_3 \xrightarrow{500 \sim 725^\circ C} Tb_4O_7$
$Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$45 \sim 140^\circ C \rightarrow Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O \xrightarrow{140 \sim 220^\circ C} Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$ $295 \sim 415^\circ C \rightarrow Dy_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{415 \sim 570^\circ C} Dy_2O_2CO_3 \xrightarrow{745^\circ C} Dy_2O_3$
$Ho_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$40 \sim 200^\circ C \rightarrow Ho(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{240 \sim 400^\circ C} Ho_2(C_2O_4)_3$ $400 \sim 575^\circ C \rightarrow Ho_2O_2CO_3 \xrightarrow{735^\circ C} Ho_2O_3$
$Er_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$	$40 \sim 175^\circ C \rightarrow Er_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{265 \sim 395^\circ C} Er_2(C_2O_4)_3$ $395 \sim 565^\circ C \rightarrow Er_2O_2CO_3 \xrightarrow{720^\circ C} Er_2O_3$
$Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$	$55 \sim 195^\circ C \rightarrow Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{335 \sim 600^\circ C} Tm_2O_2CO_3 \xrightarrow{730^\circ C} Tm_2O_3$
$Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$	$60 \sim 175^\circ C \rightarrow Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{325 \sim 600^\circ C} Yb_2O_2CO_3 \xrightarrow{730^\circ C} Yb_2O_3$
$Lu_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$	$55 \sim 190^\circ C \rightarrow Lu_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{315 \sim 715^\circ C} Lu_2O_3$
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$	$45 \sim 180^\circ C \rightarrow Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{260 \sim 410^\circ C} Y_2(C_2O_4)_3$ $420 \sim 650^\circ C \rightarrow Y_2O_2CO_3 \xrightarrow{735^\circ C} Y_2O_3$

稀土草酸盐灼烧在二氧化硅器皿中进行时,生成的氧化稀土会和二氧化硅作用生成硅酸盐,因此应使用铂器皿。

1.3.2 稀土可溶盐

在稀土矿物加工和稀土分离中最重要的稀土可溶盐是氯化物,硫酸盐和硝酸盐。

氯化物 无水氯化物可用金属直接和氯气反应,或者在氯化氢气氛中对带结晶水的氯化稀土脱水及稀土氧化物在还原剂存在下直接氯化制得。第一种方法可制备高纯度的无水氯化