

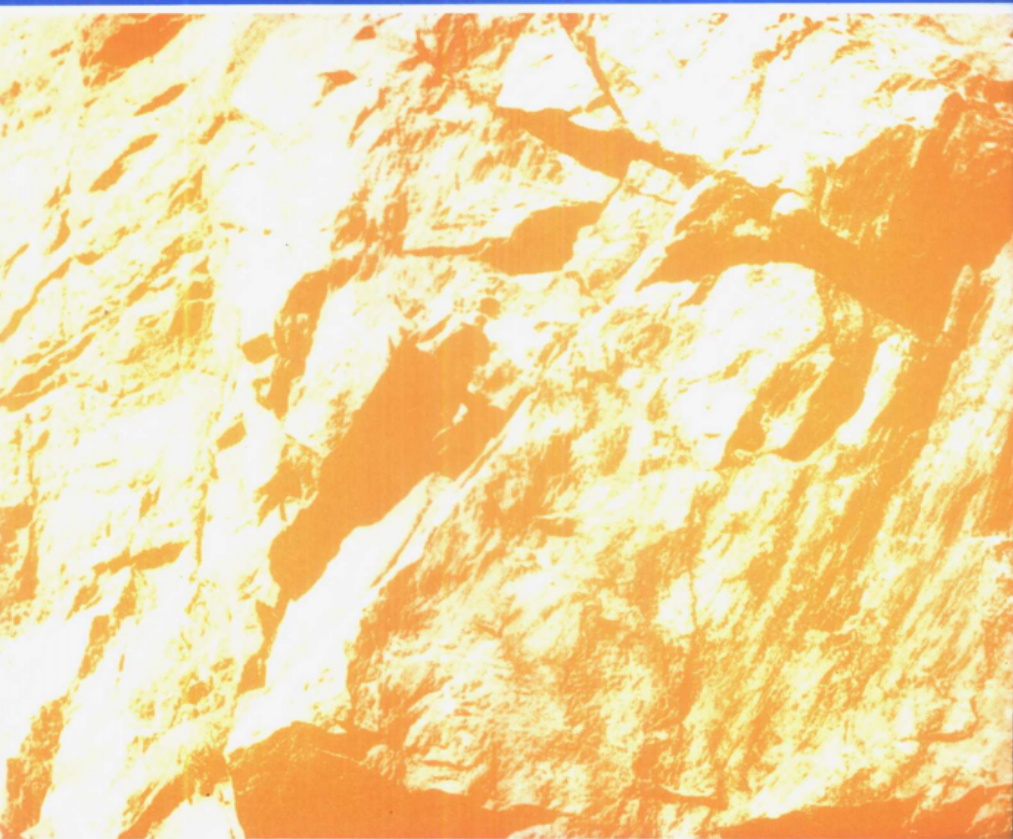
中国有色金属工业总公司“九五”规划教材



稀土冶金学

吴炳乾 主编

● 国家“九五”规划重点图书 ● ● 中南工业大学出版社 ●

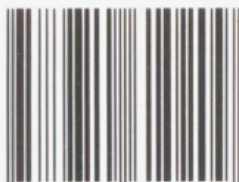


封面设计 易红卫

ISBN7-81061-020-1/TF·001

定价:20.00 元

ISBN 7-81061-020-1



9 787810 610209 >

中国有色金属工业总公司“九五”规划教材

稀 土 冶 金 学

吴炳乾 主编

中南工业大学出版社

•1997•

稀 土 冶 金 学

吴炳乾 主编

责任编辑：邓立荣

*

中南工业大学出版社出版发行

中南工业大学出版社印刷厂印装

湖 南 省 新 华 书 店 经 销

*

开本：850×1168 1/32 印张：10 字数：261千字

2001年9月第1版第2次印刷

印数：1001—2000

*

ISBN 7-81061-020-1/TF·001

定价：20.00元

本书如有印装质量问题，请直接与生产厂家联系更换

厂址：湖南长沙

邮编：410083

前 言

本书是根据 1991~1995 年冶金、有色高等院校本科教材出版选题规划和稀土冶金课程教学大纲而编写的。书中全面介绍了稀土冶金过程的原理及工艺,主要内容包括稀土元素及其主要化合物的性质和特征、稀土矿物原料及其处理、稀土元素分离、稀土纯化合物制备、稀土金属及其合金的制取、稀土金属的精炼提纯等。

为避免与前置课程内容重复,书中省略了一些冶金过程基本概念和冶金设备基本知识的阐述。全书力求适应近十年来国内外稀土工业高速发展的形势,删除了若干陈旧的内容,注意恰当地反映稀土冶金的新成就,将目前已成为稀土冶金重要阶段的稀土纯化合物的制备,在充实内容后组合成独立的一章,并在书中的有关章节中,增添了钪的回收处理、某些稀土分离新技术和直接制取多种稀土合金等内容。

本书为有色金属冶金专业(本科)的专业课教材,也可供本专业研究生和从事本学科及其有关专业的生产、科研、设计人员参考。

参加本书编写的有南方冶金学院吴炳乾(第六、七、八、九章)、中南工业大学张启修(第三、四章)、东北大学孙金治(第一、二、五章),吴炳乾负责全书的统一修改和定稿。

本书的初稿曾得到北京科技大学张长鑫、中南工业大学郑清远、包头钢铁学院吴志华等同志审阅并提出宝贵意见,在此深表谢意。

因水平所限,书中错误在所难免,敬希读者批评指正。

编 者

1993 年 12 月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 稀土元素及其电子层结构	(1)
一、稀土元素的概念	(1)
二、稀土元素的电子层结构	(2)
三、稀土元素的原子半径和离子半径	(4)
第二节 稀土元素的物理化学性质	(6)
一、稀土元素的物理性质	(6)
二、稀土元素的化学性质	(10)
第三节 稀土元素的主要化合物及其重要性质	(12)
一、氧化物	(12)
二、氢氧化物	(14)
三、硫酸盐及其复盐	(15)
四、硝酸盐及其复盐	(17)
五、碳酸盐及其复盐	(17)
六、草酸盐	(18)
七、磷酸盐	(19)
八、卤素化合物	(20)
九、稀土有机配合物	(22)
第四节 稀土元素的重要应用	(24)
一、稀土在冶金工业中的应用	(24)
二、稀土在石油化工方面的应用	(25)
三、稀土在玻璃、陶瓷方面的应用	(26)
四、稀土在新材料方面的应用	(27)
五、稀土在其它领域中的应用	(29)
思考题	(30)

参考文献	(30)
第二章 稀土矿物原料及其处理方法	(31)
第一节 稀土矿物原料及其处理方法概述	(31)
一、稀土在自然界的分布及其特点	(31)
二、稀土元素的矿物原料及其分类	(33)
三、世界及我国的主要稀土资源	(34)
四、稀土矿物原料处理方法概述	(37)
第二节 氟碳铈矿-独居石混合型精矿的处理	(40)
一、浓硫酸焙烧分解法	(40)
二、苛性钠溶液分解法	(49)
第三节 独居石精矿的碱分解法	(53)
一、独居石精矿的碱分解	(54)
二、从碱分解产物中提取稀土和除镭	(57)
三、磷酸三钠(Na_3PO_4)的回收	(58)
第四节 风化壳淋积型稀土矿的处理	(59)
一、风化壳淋积型稀土矿的矿床特征	(59)
二、渗浸法处理风化壳淋积型稀土矿的基本原理 及规律	(62)
三、渗浸法处理风化壳淋积型稀土矿的原则工艺 及影响因素	(64)
第五节 其它稀土矿的处理方法	(68)
一、氟碳铈矿的处理	(68)
二、磷钇矿的处理	(72)
三、褐钇铈矿的处理	(73)
第六节 铈的回收处理方法	(75)
一、铈的资源特点	(75)
二、氧化铈提取工艺举例	(76)
思考题	(80)

参考文献	(80)
第三章 溶剂萃取法分离稀土元素	(81)
第一节 溶剂萃取法分离稀土概述	(81)
一、溶剂萃取的基本知识	(81)
二、稀土萃取过程中常用的萃取剂	(82)
三、稀土萃取过程中常用的稀释剂与相调节剂	(83)
第二节 酸性萃取剂萃取分离稀土	(83)
一、酸性萃取剂萃取稀土的基本原理	(83)
二、酸性萃取剂在稀土分离中的应用	(91)
第三节 中性萃取剂萃取分离稀土	(101)
一、 $P_{350}-HNO_3$ 体系提取纯氧化镧	(102)
二、TBP- HNO_3 体系萃取四价铈	(105)
第四节 碱性萃取剂萃取分离稀土	(107)
第五节 混合溶剂萃取分离稀土	(110)
第六节 以萃取法为主的稀土全分离方案	(113)
一、稀土分离流程的组合原则	(113)
二、稀土全分离流程的可能方案举例	(114)
第七节 稀土萃取串级理论的应用	(119)
一、阿尔德斯公式	(120)
二、徐光宪串级萃取理论	(120)
第八节 萃取设备选择与操作	(135)
一、萃取设备的选择	(135)
二、使用水平搅拌混合澄清槽的操作方法	(139)
思考题	(142)
参考文献	(142)
第四章 离子交换色层法分离稀土元素	(143)
第一节 离子交换色层法的基本概念	(143)
一、配合淋洗剂	(144)

二、离子交换平衡	(146)
第二节 稀土元素离子交换色层分离的原理	(150)
一、稀土元素在吸附柱上的吸附过程	(150)
二、稀土元素在吸附柱上的淋洗过程	(151)
三、稀土元素在分离柱上的淋洗过程	(152)
四、延缓离子的选择	(153)
五、影响稀土元素离子交换色层分离的因素	(154)
第三节 稀土元素离子交换色层分离的实践	(157)
一、离子交换色层法分离铈铕的工艺流程	(157)
二、离子交换色层法分离制取其它纯重稀土元素 的工艺条件	(160)
三、离子交换分离稀土元素的常见生产故障	(160)
思考题	(163)
参考文献	(163)
第五章 分离稀土的其它方法	(164)
第一节 氧化还原法分离稀土	(164)
一、铈的氧化分离法	(164)
二、铕的还原分离法	(169)
第二节 萃取色层法分离稀土	(170)
一、萃取色层分离的基本原理	(171)
二、萃取色层法分离提取高纯稀土化合物	(173)
第三节 液膜萃取及其应用	(177)
一、液膜的分类及其体系	(177)
二、含载体液膜萃取的分离原理	(178)
三、膜技术在稀土冶金中的应用	(181)
思考题	(184)
参考文献	(184)
第六章 稀土纯化化合物的制备	(185)

第一节 纯稀土氧化物的制备	(185)
一、制取稀土氧化物的基本方法	(186)
二、从稀土氧化物中除去非稀土杂质	(189)
第二节 无水稀土氯化物的制备	(194)
一、水合稀土氯化物的制备及脱水	(194)
二、稀土氧化物的直接氯化	(197)
三、稀土氯化物的提纯	(199)
四、稀土二元氯化物的制备	(200)
第三节 无水稀土氟化物的制备	(205)
一、水合稀土氟化物的制备及脱水	(205)
二、稀土氧化物的直接氟化	(206)
思考题	(208)
参考文献	(208)
第七章 熔盐电解法制取稀土金属和合金	(209)
第一节 稀土氯化物的熔盐电解	(209)
一、稀土氯化物熔盐电解质的性质与组成	(210)
二、稀土氯化物熔盐电解的电极过程	(217)
三、稀土氯化物熔盐电解的工艺实践	(220)
四、稀土氯化物熔盐电解的电流效率及其影响因素	(225)
第二节 稀土氧化物-氟化物的熔盐电解	(230)
一、稀土氧化物-氟化物熔盐电解的基本原理	(230)
二、稀土氧化物-氟化物熔盐电解的工艺实践	(235)
三、稀土两种熔盐体系电解的比较	(239)
第三节 熔盐电解法直接制取稀土合金	(240)
一、液体阴极电解法制取稀土中间合金	(241)
二、电解共析法制取稀土中间合金	(242)
三、固体自耗阴极电解法制取稀土中间合金	(246)

思考题.....	(250)
参考文献.....	(250)
第八章 还原法制取稀土金属和合金.....	(251)
第一节 金属热还原法制取稀土金属.....	(251)
一、金属热还原法制取稀土金属的基本原理	(251)
二、稀土氯化物的钙热还原法	(254)
三、稀土氯化物的锂热还原法	(257)
四、稀土氧化物的镧(铈)热还原法	(260)
五、中间合金法制取稀土金属	(266)
第二节 金属热还原法直接制取稀土合金.....	(272)
一、钙还原扩散法制取钐-钴永磁合金	(272)
二、硅热还原法制取稀土硅铁合金	(277)
三、铝热还原法制取稀土铝合金	(280)
第三节 制取稀土金属的其它方法.....	(282)
思考题.....	(286)
参考文献.....	(287)
第九章 稀土金属的精炼提纯.....	(288)
第一节 真空蒸馏法提纯稀土金属.....	(289)
一、真空蒸馏提纯稀土金属的基本原理	(289)
二、真空蒸馏提纯稀土金属的工艺实践	(291)
第二节 区域熔炼法提纯稀土金属.....	(293)
第三节 电传输法提纯稀土金属.....	(296)
一、电传输法提纯稀土金属的基本原理	(296)
二、电传输法提纯稀土金属的工艺实践	(298)
三、电传输-区熔联合法提纯稀土金属	(299)
第四节 电解精炼法提纯稀土金属.....	(301)
思考题.....	(304)
参考文献.....	(305)

第一章 绪 论

第一节 稀土元素及其电子层结构

一、稀土元素的概念

稀土元素系指元素周期表中第ⅢB族,包括原子序数由57至71的15个镧系元素: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)、镱(Lu)以及物理化学性质与镧系元素相似的21号元素钪(Sc)和39号元素钇(Y)共17个元素。

稀土元素最早发现于1794年,直到1947年用人工方法从核反应堆中铀的分裂碎片里分离出最后一个稀土元素钷,前后历时150多年。其中钷在自然界与其它稀土元素共生关系不甚密切,而且至今尚未发现含钷的单独矿物,它属典型的分散元素。同时钷是一种放射性元素,在自然界矿物中存在极少,常见的稀土矿物又不含钷,所以通常在处理稀土矿的过程中,实际上只包含15个稀土元素。

由于18世纪发现的稀土矿物较少,当时只能用化学法艰难地制得少量不溶于水的氧化物,历史上习惯地把这种氧化物称之为“土”,因而得名稀土。其实在自然界稀土矿物并不稀少,稀土也不是土,而

是典型的金属元素。它们在地壳中的含量比常见的锡、锌、钴、汞还要多。

在实践中,通常为了处理工艺或应用方面的需要,稀土元素可按其性质上的微小差异或矿物形成的不同特点进行分组。例如,根据稀土硫酸复盐溶解度的差别,可把稀土元素分为轻、重稀土两组或轻、中、重稀土三组。这种分组情况如表 1-1 所列。

表 1-1 稀土元素的分组

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	39	68	69	70	71
镧	铈	镨	钕	钐	铕	钆	铽	镱	镱	铈	钪	钇	铈	镱	镱
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu
轻稀土(钪组)								重稀土(铈组)							
钪 组				铈 组				铈 组							
(硫酸复盐难溶)				(硫酸复盐微溶)				(硫酸复盐易溶)							
轻稀土				中稀土				重稀土							
(P ₂₀₄ 弱酸萃取)				(P ₂₀₄ 低酸度萃取)				(P ₂₀₄ 中酸度萃取)							

应当指出,稀土分组并没有严格的标准,也有根据稀土配合物稳定性的不同而进行四分组的,此称“四分组效应”。

表示稀土的符号,有些国家用“R”表示,也有用“TR”,俄文用“P3”,而我国用“RE”表示。单独表示镧系则用“Ln”表示。

二、稀土元素的电子层结构

众所周知,元素的化学性质及一些物理性质,主要取决于其最外电子层的结构。稀土元素间化学性质十分相近,这可由它们的电子层结构的特点来解释。稀土元素原子的外部电子层结构如表 1-2 所示。

表 1-2 稀土元素原子的外部电子层结构

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							
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

从表 1-2 可以看出, 镧系元素随着原子序数的增加, 其原子的最外两电子层(O 层及 P 层)的结构几乎没有变化。因填充的电子填入了尚未填满的而又受外层电子屏蔽, 不受邻近原子电磁场影响的较内层的 4f 亚层上。镧、钇、镱呈现稳定的三价状态, 这是由于最外层的两个 6s 亚层电子和一个 5d 亚层电子参与价键。其余镧系元素原子没有 5d 亚层电子。对镧系元素原子而言, 虽然 4f 亚层电子不参与成键, 但可自 4f 亚层转移一个电子至 5d 亚层而成 $5d^1 6s^2$ 的结构, 所以镧系元素在通常情况下, 是以正三价为其特征价态。

然而, 某些稀土元素除正三价外, 还存在正四价和正二价状态。四价状态最有特征的稀土元素是铈, 其次是镨和铽, 二价状态则以钐、铕、镱为代表。从电子结构来看, 4f 亚层电子是以填满(14 个电

子)或填充一半(7个电子)时为最稳定。因此,铈和镨由于最初填充的 $4f$ 电子结合力较弱,而铽则因趋向于形成稳定钷的结构,所以这些元素在外界氧化剂的作用下,易出现四价状态。而钐($4f$ 亚层电子几乎填满一半)、铕($4f$ 亚层电子呈半充满)、镱($4f$ 亚层电子全填满)等的 $4f$ 亚层电子,呈比较稳定状态。因此,在外界还原剂作用下,参与价键的只有 $6s$ 亚层电子,故呈现二价状态。

除上述电子层结构原因外,尚可受动力学和热力学因素影响,在合金中也易出现其它形式的价态。

三、稀土元素的原子半径和离子半径

稀土元素之间性质十分相似,除与参键电子有关外,还与它们的原子半径和三价离子半径相近有关。稀土元素的原子半径和三价离子半径值列入表 1-3 中。

表 1-3 稀土元素的原子半径和三价离子半径值

原子半径	元 素	原子半径(nm)	三价离子半径(nm)
57	La	0.1877	0.1061
58	Ce	0.1825	0.1034
59	Pr	0.1828	0.1013
60	Nd	0.1821	0.0995
61	Pm	(0.1810)	0.0979
62	Sm	0.1802	0.0964
63	Eu	0.2042	0.0950
64	Gd	0.1802	0.0938
65	Tb	0.1782	0.0923
66	Dy	0.1773	0.0908
67	Ho	0.1766	0.0894
68	Er	0.1757	0.0881
69	Tm	0.1746	0.0869
70	Yb	0.1940	0.0859
71	Lu	0.1734	0.0848
39	Y	0.1801	0.088
21	Sc	1.1641	0.068

稀土元素的原子半径和三价离子半径,从钪到镧依次增加,这是由于电子层增多的缘故。从镧到镥由于电子的内迁移特性,其原子半径(铈、镨例外)和三价离子半径的变化规律,却是随着原子序数的增加而逐渐减小的(如图 1-1 和 1-2 所示),这种现象称为“镧系收缩”。

所谓镧系收缩,它是由于原子核正电荷增加,填充的 $4f$ 亚层电子对核正电荷的屏蔽作用较弱(每一个 $4f$ 电子大概只能屏蔽一个单位正电荷的 85%),导致较正电荷对外层电子的静电引力逐渐增加,而引起的电子层收缩。但是铈和镨的原子半径比其它稀土元素都大(原子半径是指金属晶体中核间距离的一半),这是因为铈和镨原子中 $4f$ 亚层电子处于半充满和全充满的稳定状态,在晶格中只能提供出最外 $6s$ 亚层的两个电子形成金属键。显然,这比金属键

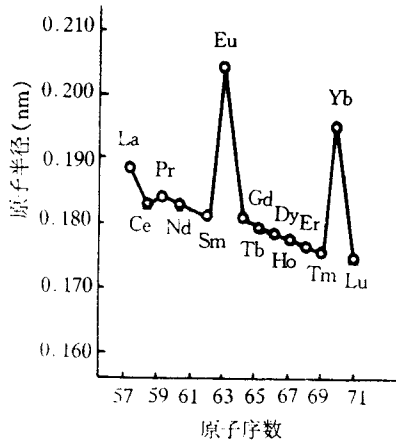


图 1-1 镧系元素的原子半径与原子序数的关系

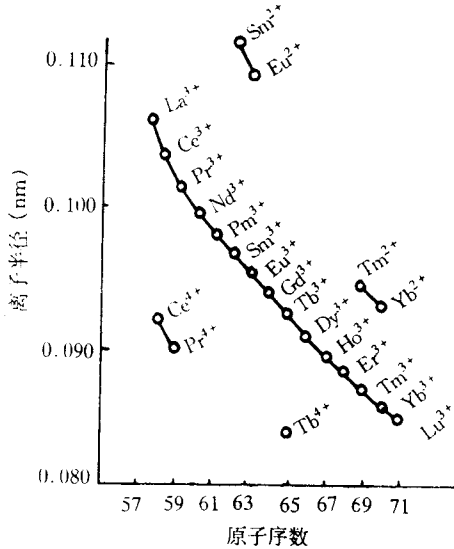


图 1-2 镧系元素离子半径与原子序数的关系

为3的其它稀土元素的原子半径要大得多。

由表1-3中可以看出,自镧到镨之间,离子半径变化很小,仅从0.1061nm到0.0848nm,两相邻元素之间只差 $10^{-3} \sim 2.7 \times 10^{-3}$ nm。正是由于它们半径相差甚微,所以在矿物晶格中彼此可以互相取代,常呈类质同晶现象共存。而与钪的离子半径相差较大,故钪一般不在稀土矿中共生。

离子半径的变化规律,可以用来解释化合物的某些性质。如镧系元素氢氧化物的碱性变化,随离子半径减小而减弱;其配合能力则随半径的减小而增强等。

第二节 稀土元素的物理化学性质

一、稀土元素的物理性质

稀土元素具有典型金属特性,多数呈银灰色。稀土元素的某些物理性质示于表1-4中。

由表1-4可见,其晶体结构多呈六方密集或面心立方结构晶格,钐(菱形结构)和铈(体心立方结构)则例外。而钪、钇、镧、铈、镨、钕、钐、钐、铈、铈、铈、铈、铈等都有同素异晶变体。它们的晶体转变过程较缓慢,因而在金属中有时会出现两种不同的晶形结构。

除铈外,钪组稀土金属的熔点($1312 \sim 1652^{\circ}\text{C}$)都高于铈组稀土金属。而沸点则铈组稀土金属(除钐、铈外)又高于钪组稀土金属(铈例外)。其中以金属钐、铈、铈的沸点为最低($1430 \sim 1900^{\circ}\text{C}$)。

必须指出的是钐、铈、钐的热中子俘获面很大,其中钐(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和715b),而钐和钐的最小。