

杨遇春 著

稀土漫谈

146.4

化学工业出版社

稀 土 漫 谈

杨遇春 著

化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

稀土漫谈/杨遇春著. —北京:化学工业出版社,1999
ISBN 7-5025-2468-1

I. 稀… II. 杨… III. 稀土族-基本知识 IV. TG146.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 00208 号

稀 土 漫 谈

杨遇春 著

责任编辑:徐 蔓 白 洁

责任校对:李 丽

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市密云云浩印制厂印刷

北京市密云云浩印制厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 4 1/2 字数 89 千字

1999 年 3 月第 1 版 1999 年 3 月北京第 1 次印刷

印 数:1—3000

ISBN 7-5025-2468-1/TF·1

定 价:10.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

前 言

稀土由 16 种天然产出元素和 1 种人工元素构成,约占天然产出元素(83 种)的 1/5,金属元素(60 余种)的 1/4。稀土金属的稳定二元化合物已逾千种,仅与铁、钴、镍形成的化合物已超过 200 种;含稀土的固体激光器材料已有 290 余种。由于对其光、磁、电学等性能的认识尚带有朦胧的色彩,故在应用开发上存在广阔的可供选择的空間。

近年来,稀土元素作为创制高新材料的原料宝库,其价值与地位日益受到广泛的国际关注。可以预言,随着 21 世纪的迫近,一个以推动高新材料开发与应用为特色的新的技术革命与创新时代正在到来,这无疑给稀土的开发与应用带来新的机遇与挑战。

我国从 1978 年开始,在短短 20 年内,以自己丰富的资源(包括其后发现的淋积型稀土矿、冕宁稀土矿)、独有的开发技术,建立起强大的稀土工业,并在资源开发和原料供给上独步全球。

本书 1~7 章主要对稀土的由来、资源、生产、工业现状及产销格局等作简单介绍,8~23 章为稀土应用,最后一章为结束语。

本书注重知识性、趣味性、通俗性,以稀土高新材料为中心环节,概略地介绍了当今世界稀土的资源状况、应用概貌及热点、技术水平、应用前景、市场和商品化潜力等内容。因系科普读物,原理及具体工艺等未深入介绍。

本书是在王淀左院士的创意下编写的。本书在编写过程中，承蒙北京有色金属研究总院万群院长的具体指导和帮助，屠海令院长的鼓励和资助，科办和信息所有关领导的支持以及杨开棣教授在审定稿件、提供素材方面的大力提携，一并表示衷心感谢！

希望通过本书能增强相关行业人员和广大科技爱好者对稀土的认识和了解，对拓宽思路起到抛砖引玉的作用。由于笔者水平有限，谬误之处在所难免，敬希指正。

杨遇春

1998年8月

目 录

第 1 章 稀土概观	1
第 2 章 稀土资源与开发	8
2.1 独居石	10
2.2 芒廷帕斯	12
2.3 白云鄂博	13
2.4 离子吸附矿	15
第 3 章 稀土矿的选别	17
第 4 章 稀土的制取	19
4.1 提取	19
4.2 分离与提纯	21
4.3 离子交换法	22
4.4 溶剂萃取法	24
4.5 罗纳·普朗克公司的工业分离提纯方法	26
第 5 章 稀土金属的冶炼	28
第 6 章 变化中的世界稀土产销格局	31
第 7 章 中国稀土工业的发展现状与问题	35
第 8 章 稀土与钢铁	37
8.1 似钢非钢的稀土球墨铸铁	37
8.2 中介状态的蠕墨铸铁	39
8.3 市场广阔的灰铸铁	39
8.4 钢铁的新成员——稀土钢	39
第 9 章 让有色金属锦上添花	42
9.1 稀土铝——中国电工材料的宠儿	42
9.2 多姿多彩的铝基高新材料	44

9.3	飞向蓝天的镁合金	46
9.4	与稀土联姻的“第三金属”钛	47
9.5	用稀土节省铜、铅、锌、锡	48
9.6	让镍、钴远走高飞	48
9.7	用稀土拓展新金属材料	49
第 10 章	稀土的催化应用	50
10.1	石油裂化催化剂	50
10.2	汽车尾气净化	53
10.3	CO ₂ 甲烷化或甲醇化	55
10.4	净化提纯氢气	57
10.5	催化燃烧	57
10.6	化工过程的催化	58
第 11 章	稀土与化学工业	62
11.1	塑料工业	62
11.2	涂料催干剂	63
11.3	颜料	63
11.4	化肥	64
第 12 章	玻璃陶瓷——稀土传统应用的支柱	66
12.1	光学玻璃	66
12.2	玻璃脱色	67
12.3	玻璃着色和彩色玻璃	68
12.4	玻璃抛光	68
12.5	稀土陶瓷釉料	71
第 13 章	适应高技术的稀土新型玻璃	73
13.1	遮阳玻璃	73
13.2	变色玻璃	74
13.3	光导纤维	74
13.4	钕玻璃激光器	76
第 14 章	别开生面的稀土激光晶体	77
第 15 章	前程似锦的稀土新型陶瓷	81

15.1	稀土结构陶瓷	81
15.2	稀土功能陶瓷	85
第 16 章	稀土永磁材料	94
16.1	钕钴永磁	94
16.2	一代磁王——钕铁硼	95
16.3	第四代稀土永磁——钕铁氮	97
第 17 章	磁光盘、磁致冷与磁致伸缩材料	99
17.1	磁光盘材料	99
17.2	磁致冷材料	100
17.3	磁致伸缩材料	101
第 18 章	稀土储氢材料——能源工业的新星	103
18.1	储氢冰箱	103
18.2	镍-金属氢化物电池	104
18.3	动力电池	106
第 19 章	七彩纷呈的稀土发光材料	108
19.1	稀土荧光材料	108
19.2	稀土电光源材料	116
第 20 章	农、林、牧业中的稀土	118
20.1	稀土与农业	118
20.2	稀土与林业	121
20.3	稀土与畜牧、养殖业	121
第 21 章	稀土在医学领域的奇迹	123
21.1	稀土药物	123
21.2	癌症的诊断与治疗	123
21.3	磁疗	124
第 22 章	轻纺工业中的稀土	125
第 23 章	钪——铜系姊妹的远亲	126
第 24 章	结束语	129
主要参考文献		131

第1章 稀 土 概 观

一百余年前(1891年)奥地利化学家卡尔·奥厄·冯·韦尔斯巴赫(Carl Auer Von Welsbach)在发明了汽灯白炽灯罩(用99% ThO_2 和1% CeO_2 浸渍),并批量生产白炽汽灯即奥厄灯时,就已经把稀土产品奉献给了人类。

“稀土”一词源于芬兰化学家加多林(John gadolin)。1787年瑞典军人阿伦尼乌斯(C. A. Arrhenius)从斯德哥尔摩附近伊脱比(Ytterby)的一位矿工工头手里得到了一块形似沥青的重质矿石,这块稀有的矿石后来辗转落到加多林手里。加氏1794年从中分离出一种白色物质,经分析证明含有一种新的“元素”(钇土,即 Y_2O_3),因为矿石极为稀有,把它叫做“稀土”。后约定俗成,“稀土”一词作为历史遗留下来的名称,代表着一类元素,一直沿用至今。

稀土或稀土元素是元素周期表中最大的一族,在天然产出的83个元素中,稀土占有大约1/5,它包括钪、钇和15个镧系元素(58~71号元素,其中的钷为人工放射性元素)。除钪以外,其他16个元素化学性质极相似,在矿物中总是共生在一起,很难将它们分离得到纯净的单一元素化合物,并且它们的化学性质十分活泼,不容易还原为金属,英国化学家威廉·克鲁克斯(W. Crookes)在19世纪末曾经说过:“这些稀土元素使我们的研究发生了困难,使我们的推理遭受挫折,在我们的梦中萦回。它们像一片未知的海洋,伸展在我们面前,嘲弄着、迷惑着、诉说着奇异的发现和希望”。一部稀土元素发现史,从1787年发

现矽铍矿开始到 1947 年从铀的裂变产物中找到钷止,跨越了 3 个世纪,历经 160 年。

在这 160 年中,18 世纪末至 1843 年虽说是发现稀土的辉煌时期,但一些发现带有偶然性和经验主义色彩,55 年间仅发现了钇、铈、镧、didymium (镨钕混合物)、铽、铒 6 个成员,此后三十几年再也没有发现新的元素。

随光谱分析法和门捷列夫元素周期律的出现,1878 年寻找稀土元素的工作出现了新的转机和高潮。在瑞士人马里纳克发现镱后,瑞典的尼尔森按图索骥,从黑稀金矿中发现了门捷列夫预言的“类硼”,也就是钪。此后一些科学家利用当时最先进的分析仪器——分光镜所产生的未知元素的特征谱线,先后发现了铈、铈、钐、钕和镨。1886 至 1905 年,几位法国学者利用分步沉淀和分部结晶法又相继分离和发现了镨、铈和镧。1972 年有人在高品位富铀矿物中找到了钷的踪迹,这样钷又作为天然核裂变产物取得了自然界出生的认证,从而走完了稀土发现史这一坎坷的里程。

在周期表中,原子序数为 21 的钪、为 39 的钇与原子序数为 57 的镧同属 III B 族,各占一个空格,但是在镧之后从铈到镥(原子序数 58 至 71)的 14 个元素由于 5d 与 6s 层的电子的排布和镧基本相同,只是处于内层的 4f 层填充的电子数有所不同(1~14 个),形成了镧系元素,在周期表中位于 57 号格内。见图 1.1。

稀土元素还包括钪和钇。一般以钆为界,把从镧到钆的一组元素即镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)叫做轻稀土或铈组稀土(也有人把钆划为重稀土),把从铽到镥包括钇在内的一组元素即铽(Tb)、镱(Dy)、铥(Ho)、铒(Er)、铥(Tm 或 Tu)、镱(Tb)、镥(Lu)和钇(Y)叫做重稀土或钇组元素(图 1.2)。钇的化学性质与重

																VII	
																He	
																Ne	
																F	
																O	
																N	
																C	
																Si	
																P	
																S	
																Cl	
																Ar	
																Br	
																Kr	
																Se	
																As	
																Ge	
																Ga	
																Zn	
																Cu	
																Ni	
																Co	
																Fe	
																Mn	
																Cr	
																V	
																Ti	
																Sc	
																Y	
																Os	
																Ir	
																Pt	
																Au	
																Hg	
																Tl	
																Pb	
																Bi	
																Po	
																Te	
																Sb	
																Sn	
																In	
																Cd	
																Ag	
																Pd	
																Rh	
																Ru	
																Mo	
																Nb	
																W	
																Re	
																60	
																61	
																62	
																63	
																64	
																65	
																66	
																67	
																68	
																69	
																70	
																71	
																Lu	

图 1.1 元素周期表中的镧系元素

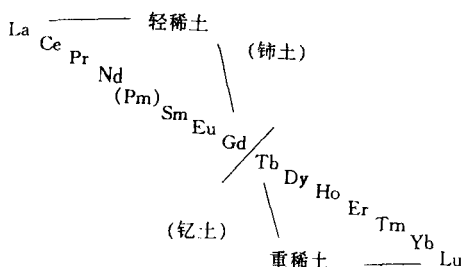


图 1.2 轻、重稀土分类图示

稀土更相似，且在矿物中与之共生共存。

此外，还根据分离工艺的需要，按硫酸复盐溶解度的大小，将稀土分成轻稀土，包括镧、铈、镨、钕（铈组稀土）；中稀土，包括铈、钆、铽、镱（铽组稀土）和包括钆、铈、铈、镱、镱、镱、镱、镱的重稀土（钆组稀土）三个亚类。

由于稀土元素难以分离，稀土冶炼技术和稀土工业以及应用市场的形成、壮大和发展经历了 100 余年的时间。

第一个时期（1891~1930）为形成与起步时期，初步实现了稀土的工业应用。1891 年韦尔斯巴赫获得汽灯纱罩专利权从独居石中提取钍并作为副产品处理稀土形成稀土产品。

1903 年韦氏发明的稀土火石合金、德国贝克(Beck)于 1910 年发明的添加稀土氯化物的弧光灯碳棒棒芯与汽灯纱罩构成了这一时期的 3 项主要应用。1891 年世界各国从事纱罩生产的已达 5 万人，最高年产量为 3 亿个（截至 1935 年纱罩的累计产量已逾 50 亿个），规模相当可观。打火石即火石合金是其中最重要的产品。据统计仅 1908~1930 年 22 年间共生产了 1100~1400 吨打火石，稀土氧化物的消费量（以氯化物的形态使用）估计约为 1300~1800 吨。如果再加上其它用途的用量，稀土的总

消费量约为 2000~3000 吨（折合成氧化物计）。

第二个时期（1930~1960）为拓宽应用时期。1930~1940 年期间，人们利用对稀土物理、化学性能日益增多的了解，成功地生产了太阳镜（Neophan）、玻璃抛光粉（用稀土氧化物代替氧化铁）、玻璃脱色剂（使用氧化铈）、陶瓷釉料的遮光剂（纯氧化铈）以及防止晕船的药物（草酸铈）和抗血栓形成的药物异烟酸钕 thrombolytic 等，但是其用量均极为有限。

这期间稀土冶金也有了一定程度的发展。30 年代以前制取稀土金属虽说走的是金属热还原的路线，但由于不具备保护气氛和高真空的条件，得到的稀土金属均为粉状，在二战以后才真正获得金属形态的稀土金属。鉴于金属热还原法在还原剂的选择上受到限制，故而电解法得到了并行不悖的发展。

直到 1947 年首次分离相邻（原子序数相邻）稀土元素获得成功，紧接着在 1948 年美国开始利用铈（混合稀土金属）作添加剂生产球墨铸铁后，才打破了稀土工业发展的沉闷局面，有了新的转机。特别是二次世界大战后美、英等国的原子能计划导致大量购买钍作发展增殖型反应堆的原料储备，结果稀土再一次作为钍的副产品而大量积压。同时这些宏伟的原子能计划涉及到裂变产物中稀土的处理问题，也推动了稀土分离和性能的研究。可以说正是这样的历史背景才导致 1954 年用离子交换和溶剂萃取技术取得分离和提纯单一稀土产品的成功，使生产成本大幅度下降，同时在研究过程中发现了稀土许多独特的性能，使稀土应用逐渐向玻璃陶瓷、黑色冶金、电光源和医药等部门扩展。到 1950 年末全世界稀土总用量达到大约 5000 吨（按折合成稀土氧化物计）。总括说来，这个时期是蕴酿着向高水平生产与应用阶段或工业化阶段腾飞的前期准备阶段。这一时期，为适应科技界国际交流的需要，在 1959 年还诞生了专门

报道稀土冶金研究成果的杂志 (Journal of the Less-common Metals), 紧接着于 1960 年在美国召开了国际间的首届稀土研究会议, 使稀土工业进入一个新的历史时期。

第三个时期 (1960 年至今) 为稀土工业及其应用获得迅猛发展的时期。其主要特点是, 稀土生产和应用水平迅速提高。1960 年初, 稀土的主要消费市场还停留在光学玻璃、玻璃抛光与脱色等几个方面, 但从 1962 年起由于发现稀土在 Y 型沸石中的催化作用, 到 60 年代末石油催化裂化已成为稀土最主要的应用领域。至 1972 年, 美国为修建从阿拉斯加经加拿大至美国本土的油管和北海天然气输送管道, 使用了大量含稀土的高强低合金钢 (HSLA) 钢管 (改善低温脆性), 一度使稀土 (混合稀土金属) 在钢铁冶金工业中雄踞首位。从 1960 到 1970 年的 10 年内, 美国的稀土消费量从 1800 吨/年上升到 9000 吨/年, 净增长 4 倍。与此同时, 美国在彩色电视机所用的红色荧光粉中首先使用高纯铕, 以后又相继出现钐钴永磁体 (1969)、钕铁硼永磁体 (1983)、钇钡铜氧高温超导体 (1987)、镧镍储氢电池材料 (1984) 等要求使用不同纯度单一稀土的应用领域。这些高附加值新兴应用领域的出现, 进一步促进了稀土生产向多品种和高纯化的方向发展。这是一个科研、生产与应用同时获得全面发展的时期, 稀土原料的产量出现奇迹般的增长, 从 50 年代末的不足 5000 吨大幅度提高到 1992 年接近 6 万吨 (按稀土氧化物计, 下同)。据估算目前世界稀土的年生产能力约在 8 万吨左右, 全球稀土的实际年消费量约为 6 万余吨。

目前稀土产品的品种大体上可分为两大类, 即未分离和粗分离的初级或中间产品 (如混合稀土氧化物、粗氯化稀土等) 与高纯产品 (如高纯单一稀土金属和化合物等)。前者占世界稀土消费量的 75%~80%, 后者占 20%~25%。但在产值上后者为

75%，即 3 亿美元。稀土产品的品种已超过 400 个。单一氧化物纯度水平一般为 99.99%，纯度最高的氧化镧已达 8 个“9”（99.999999%）。

这一时期虽说由于石油危机和环保政策而出现 1974 和 1985 年两次生产滑坡，但稀土生产和需求总趋势在持续上升，到目前可以说稀土已开始步入高技术产业开发阶段。

第2章 稀土资源与开发

近20年来稀土元素的独有性能和特殊用途逐渐昭示于天下，世人开始对这种“高技术时代的矿物”“未来的商品”产生浓厚兴趣并寄予了厚望。目前已知全世界的稀土矿物约有150余种，其中稀土氧化物含量超过10%的已达到70种以上。

稀土是一类独立成矿能力相对较弱的分散性元素，在玄武岩、花岗石等岩石内的含有量为10~300克/吨。从它的丰度即在地壳中的平均百分含量（或称作克拉克值）高达153克/吨来看，稀土也绝非稀有。和几种熟知的金属比，它在地壳中的丰度比锌大3倍，比铅大9倍，比金大3万倍，个别稀土元素与常见元素的丰度亦相距不远，如铈与铜、锌非常接近，钇、镧、铈都多于铅，就连稀土中丰度最低的镱和铕，也比银、镉高出一筹（见图2.1）。

在稀土矿物中只有十数种以可观的稀土含量而被视为工业原料。目前大规模开采的只有独居石、氟碳铈矿和磷钇矿。前两种矿物是铈组稀土或轻稀土的原料来源，后者则是提取钇组稀土或重稀土的原料。

除上述典型的稀土矿物外，我国南方风化粘土中赋存的离子吸附矿，俄罗斯的铈铌钙钛矿（loparite）及该国科拉半岛等地的含稀土磷灰石已成为不容忽视的重要稀土矿源。

钪的典型矿物中只有钪钇石一种，其化学组成为 $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{SiO}_7$ ， Sc_2O_3 的含量高达42.06%。矽铍钇矿和黑稀金矿等富钇矿物中也伴生有钪。另外，在一些钨矿、锡矿中也含有

0.1%~1.0%的氧化钨，如我国湖南的锡矿、江西的钨矿中都发现了钨的踪迹。

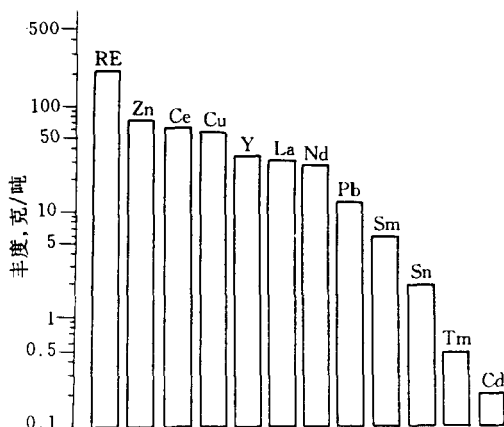


图 2.1 稀土和某些常用金属在地壳中丰度的对比

据美国矿务局 (USBM) 1988 年的估计，世界稀土的埋藏量为 4500 万吨，远景储量达 4800 万吨。近年来由于连续发现新的稀土矿床，这个数字又有新的变化。美国矿务局 1990 年的统计数字是 8400 余万吨，其中中国占全球总储量的 51%，居绝对领先地位，其次才是美国。1997 年 2 月美国地质勘探局在其矿产品撮要中公布的数字稍许反映我国稀土矿藏独步全球的情况 (表 2.1)。世界总储量为 1 亿吨 REO (稀土氧化物) 如按当前稀土的世界消费水平为 6.5 万吨计，足够全球使用大约 1500 年。其实我国的蕴藏远不止这个数字。据中国稀土学会估计，我国稀土氧化物的总储量在 1 亿吨以上，但是由于缺乏详尽的勘探数据和对储量分级的经济评估，从而未得到国际权威组织如美国矿务局的确认。美国矿务局规定只有在确定时间内能以经