

徐光宪 主编

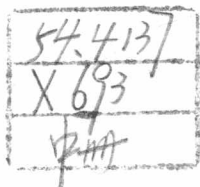
稀土

中

Rare
Earths

(第2版)

冶金工业出版社



稀 土

(第2版)

中 册

徐光宪 主编

中科院长春应化所图书馆



00030108

北 京

冶金工业出版社

2002

图书在版编目(CIP)数据

稀土 中册/徐光宪主编. —2版. —北京:冶金工业出版社,
1995.8(2002.8重印)

ISBN 7-5024-1680-3

I. 稀… II. 徐… III. 稀土金属-制备 IV. TF827

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 01348 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 刁传仁 谭学余 美术编辑 王耀忠 责任印制 牛晓波

北京鑫正大印刷有限公司印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1978 年 4 月第 1 版,1995 年 8 月第 2 版,2002 年 8 月第 3 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 16 印张; 421 千字; 499 页; 12101-13100 册

58.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

《稀土》编辑委员会

顾 问：叶 青 周传典 徐大铨 毕 群
李东英 白 洁 翁宇庆 余宗森
李尚诣

主 编：徐光宪

副主编：倪嘉缙 刘余九 马鹏起 刘爱生
红 枫 熊家齐

编 委：(以姓氏笔划为序)

马鹏起	王明沁	王国珍	邓汝温
任立娥	刘兴山	刘余九	红 枫
刘爱生	朱惟雄	刘湘林	严纯华
吴 越	苏 锵	陈希颖	林 勤
陈 默	金靖虹	胡玉林	张国成
张培善	祝景汉	徐光宪	袁忠信
唐定骧	秦顺成	徐根灿	袁哲儒
倪嘉缙	盛 达	郭伯生	彭春霖
熊家齐			

秘 书：吕秀盈 卢先利 李济溥 张 莉
祝 捷 陈占恒 杜 玮

前 言

中国是众所周知的稀土资源大国。由于国家的重视,经过 40 年的努力,我国已形成了技术力量很强的稀土科研、生产、教学专业队伍。据 1989 年统计,全国约有 5300 人从事稀土研究,其中 2800 人具有高级技术职称,分布在 81 个研究单位和 42 所高等学校。为了开发稀土资源,我国科技人员从本世纪 50 年代起,大力开展提取工艺及化学基础的研究,如对溶液络合物、离子交换、溶剂萃取,特别是对萃取剂的合成、性质、结构以及串级萃取理论等进行了广泛深入的研究。这些研究推动了稀土分离工艺的发展,使我国稀土分离工艺处于国际先进水平。中国以大量质优价廉的稀土产品进入世界市场,一举改变了稀土的产销格局,并使 1993 年单一稀土纯氧化物、金属和 NdFeB 等产品的价格下降到只有 1984 年的五分之一到三分之一。这是继 40 年代离子交换法代替分级结晶法的第一次飞跃和 60 年代用溶剂萃取法代替离子交换法的第二次飞跃后的又一次价格大幅度下降,从而大大有利于稀土的推广应用。1986 年,我国的稀土年产量已超过美国而跃居世界第一位,年消费量为世界第二位。

70 年代以来,在进一步深入研究稀土选矿、精矿分解和分离工艺的同时,逐渐转向稀土材料和应用的研究,出现了许多具有我国特色的研究成果,如稀土催化剂用于合成顺丁橡胶,稀土硅铁合金的生产和应用,稀土铝合金导电线,稀土在农业及轻纺工业中的应用等。

1974 年底,冶金工业部为了总结我国稀土科研、生产和应用的大量成果,组织由徐光宪,刘余九等全国稀土各领域的专家、学者组成的编写组,历时三年,编著了《稀土》(上、下册),于 1978 年

由冶金工业出版社出版(内部发行)。该书出版后,深受读者的欢迎,上下两册共 7100 套于当年就售完,稀土界要求重印或修订再版的呼声很高。

现在又过了十多年,我国稀土科学技术、生产和应用又有了突飞猛进的发展。为此,中国稀土学会和冶金工业出版社于 1991 年再次组织全国稀土各领域近百位专家、学者,其中大部分是 1978 年版的原作者,重新撰写这部《稀土》专著。书中既全面总结了已取得的稀土科研、生产、应用等方面的成果,也反映了国内、外稀土研究的前沿水平。本书由多位作者执笔撰写,各章负责人审阅。上册由徐光宪、倪嘉缵和熊家齐负责统编,中册由刘余九负责统编,下册由马鹏起和刘爱生负责统编,红枫负责全书的技术保密审查。因限于编著者的水平,难免有错误和不妥之处,诚恳地希望读者批评指正,以便在再版时改正。

在本书出版过程中,中国稀土学会和国家计委稀土办公室自始至终给予了大力支持,在此谨致衷心的感谢。

徐光宪

总 目 录

上 册

- 第一章 概论
- 第二章 稀土元素化学
- 第三章 稀土矿物
- 第四章 稀土矿床
- 第五章 稀土矿选矿
- 第六章 稀土精矿的分解
- 第七章 稀土萃取分离
- 第八章 串级萃取理论
- 第九章 离子交换和萃淋树脂色层法分离稀土元素
- 第十章 其它分离方法
- 第十一章 稀土冶炼设备

中 册

- 第十二章 金属热还原法制取稀土金属
- 第十三章 熔盐电解法制取稀土金属和合金
- 第十四章 稀土金属的加工
- 第十五章 热还原法制取稀土中间合金
- 第十六章 稀土元素分析方法
- 第十七章 稀土毒性和卫生
- 第十八章 稀土生产中间放射防护
- 第十九章 稀土生产中的职业卫生与环境保护
- 第二十章 稀土的生物无机化学

下 册

- 第二十一章 稀土磁性材料

- 第二十二章 稀土发光及激光材料
- 第二十三章 稀土玻璃陶瓷材料
- 第二十四章 其它稀土功能材料
- 第二十五章 稀土在冶金工业中的应用
- 第二十六章 稀土在催化中的应用
- 第二十七章 稀土在农业中的应用
- 第二十八章 稀土在医药中的应用
- 第二十九章 稀土在其它方面的应用

中 册 目 录

第十二章	金属热还原法制取稀土金属	(1)
第一节	金属热还原一般原理	(1)
第二节	制备稀土金属的原料	(7)
第三节	金属热还原法制取稀土金属的工艺和设备	(30)
第四节	稀土金属的提纯	(56)
第五节	稀土火法冶金进展	(86)
	参考文献	(94)
第十三章	熔盐电解法制取稀土金属和合金	(97)
第一节	概述	(97)
第二节	稀土熔盐的物理化学性质	(104)
第三节	稀土熔盐电化学	(124)
第四节	稀土氯化物熔盐体系的电解	(144)
第五节	稀土氧化物在氟化物熔盐体系中的电解	(164)
第六节	熔盐电解法制取稀土合金	(180)
	参考文献	(197)
第十四章	稀土金属的加工	(201)
第一节	概述	(201)
第二节	稀土金属的晶体结构与机械性能	(202)
第三节	稀土金属的加工方法	(218)
第四节	稀土金属的加工产品及生产工艺	(227)
	参考文献	(233)
第十五章	热还原法制取稀土中间合金	(235)
第一节	概述	(235)
第二节	硅热还原法制取稀土硅铁合金的热力学原理	(236)

第三节	硅热还原法制取稀土硅铁合金的工艺	(247)
第四节	金属或碳热还原法制取稀土中间合金	(286)
第五节	合金产品系列化	(314)
参考文献		(318)
第十六章	稀土元素的分析方法	(320)
第一节	概述	(320)
第二节	稀土分析中的分离方法	(321)
第三节	稀土元素的测定方法	(328)
第四节	矿物原料及中间产品分析	(348)
第五节	纯稀土分析	(355)
第六节	稀土材料分析	(370)
第七节	生物体及土壤中痕量稀土分析	(377)
参考文献		(380)
第十七章	稀土毒性和卫生	(386)
第一节	概述	(386)
第二节	稀土的代谢	(389)
第三节	稀土的毒性	(391)
第四节	稀土的职业危害和预防对策	(397)
第五节	稀土的卫生标准	(401)
参考文献		(402)
第十八章	稀土生产中的放射防护	(403)
第一节	概述	(403)
第二节	放射防护标准	(404)
第三节	放射防护监测	(407)
第四节	天然辐射源产生的照射	(409)
第五节	稀土生产中的放射性分布	(412)
第六节	稀土生产场所及环境的放射性水平	(416)
参考文献		(419)
第十九章	稀土生产中的职业卫生与环境保护	(420)
第一节	概述	(420)

第二节	稀土生产中职业卫生	(421)
第三节	稀土生产企业的厂址选择、总图布置 与厂房建筑的卫生要求	(423)
第四节	稀土生产中的卫生防护措施	(425)
第五节	废渣的处置	(431)
第六节	废水的处理	(435)
第七节	废气的净化	(441)
参考文献		(449)
第二十章	稀土的生物无机化学	(450)
第一节	稀土与氨基酸的作用	(451)
第二节	稀土与肽的作用	(463)
第三节	稀土与蛋白质和酶的作用	(471)
第四节	核苷、核苷酸和核酸	(480)
第五节	糖类化合物	(485)
第六节	其它生物分子	(486)
第七节	稀土与膜的作用	(489)
第八节	稀土生物探针	(491)
参考文献		(498)

第十二章 金属热还原法制取稀土金属

第一节 金属热还原一般原理

一、金属热还原过程的化学热力学原理

通过化学热力学,能够判断金属热还原反应能否发生、发生反应需具备的条件以及如何提高反应速率。

在恒压、等温条件下,化学反应的状态函数是:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12-1)$$

式中 ΔG ——化学反应自由能变化值;

ΔH ——化学反应热焓变化值;

ΔS ——化学反应熵变化值;

T ——绝对温度。

当 $\Delta G < 0$ 时,体系处于自然过程,反应能够发生;

$\Delta G > 0$ 时,体系处于非自然过程,反应向相反方向进行;

$\Delta G = 0$ 时,体系处于动态平衡,即正、反方向的反应速度相等。

稀土氧化的生成自由能负值很大,是稳定的化合物。因此一般将其卤族化合物作为制备单一稀土金属的原料。金属还原稀土卤族化合物的化学反应方程式可用下式表示:



式中 $\text{RE}\Gamma_x$ ——被还原的稀土卤族化合物;

$\text{M}\Gamma_x$ ——还原剂金属卤族化合物;

M ——金属还原剂。

在一定温度下,式(12-2)的反应取决于稀土金属卤化物的化学亲和力,其定量的函数值就是生成该化合物的自由能变化值,

其负值越大亲合力越大。因此,在一定温度下,如果金属卤化物的生成自由能负值远大于被还原金属卤化物的自由能负值,该金属就可以作为还原剂。

利用冶金过程热力学计算,不仅能判断化学反应的方向,还能确定反应进行的程度。在给定的条件下,化学反应的平衡常数(K)是它进行程度量的尺度。 K 值可通过实验测定,也可利用标准自由能与反应平衡常数的函数关系求出。标准自由能与反应平衡常数之间的关系为:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (12-3)$$

化学反应平衡常数与温度的关系用范霍夫方程式表示:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (12-4)$$

在一般火法冶金温度范围内,反应热焓变化(ΔH°)值很小,可视为常数,则方程式(12-4)积分后为

$$\lg K = - \frac{\Delta H^{\circ}}{4.575T} + A \quad (12-5)$$

式中 A ——积分常数。

从式(12-5)看出,化学反应为吸热反应时($\Delta H^{\circ} > 0$),提高温度会增加反应平衡常数,使反应进行得更完全,也有利于提高反应速度;当化学反应为放热反应(多数金属热还原为放热反应)时($\Delta H^{\circ} < 0$),提高温度会减小反应平衡常数。但是,实际冶炼过程选择的工艺条件不仅要使 K 值尽量大,还要求反应速度快,生产效率高,消耗少,操作简便等等,以获得较好的技术经济综合指标。

根据吕-查德里平衡原则和质量作用定律可以选择有利的冶炼条件。这些条件如下所述:

1. 温度

温度是稀土火法冶金的重要因素。对于吸热反应,例如碳还原氧化物,提高反应温度可以促进还原反应充分进行,从而提高

金属的回收率,但温度的提高,应以物料挥发损失、炉体和设备使用寿命以及能量消耗均在合理限度之内为界。实际上对每个冶炼过程若达到最佳的综合技术经济指标,均存在一个最佳的温度条件。对于放热反应,例如多数的金属热还原过程,提高反应温度会降低 K 值,选择反应温度主要考虑因素是反应速度。

2. 体系压力

反应生成物中如有气态物质(碳还原金属氧化物反应)或者有蒸气压高的物质,减小体系压力亦即减小还原产物的分压值,可促使反应向还原方向进行, K 值接近极大值,从而提高被还原金属的回收率,例如 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tu_2O_3 用镧或铈真空还原蒸馏制取金属钐、铕、铽、铪,就是通过减小体系的压力,促使还原反应进行得更完全。

3. 渣相组成

金属热还原反应产生的渣的物化性质,对反应进行的程度和金属回收率都有很大影响。渣的熔点、粘度、密度、碱度以及表面张力,对金属的凝聚和分离影响较大。变化渣相的组成可改变渣的性质,以便得到满意的还原效果,例如在铝热、硅热还原金属氧化物过程中,加入适量的石灰石和萤石,形成铝酸盐和硅酸盐的渣,这样不仅降低了渣的熔点、粘度,也降低了还原反应生成物(Al_2O_3 、 SiO_2)的有效浓度,有利于反应向还原方向进行以及金属与渣的分离。

在以卤族化合物为原料的金属热还原过程中,可以添加助熔剂,以改善还原条件,例如用中间合金法制取钇-镁合金时,添加 CaCl_2 ,可形成低熔点的 CaF_2 - CaCl_2 渣。

二、金属热还原法制备稀土金属的工艺特点

采用金属热还原法制备稀土金属主要根据它们的热力学性质和物理性质选择工艺方法。稀土氧化物和常见还原剂氧化物的标准生成热和 1527°C 的生成自由能变化值如表 12-1 所示。稀土卤化物和常见还原剂金属卤化物的标准生成热和生成自由能如表 12-2 所

示,稀土金属及其卤化物的熔点、沸点、密度如表 12-3、12-4 所示。

表 12-1 稀土氧化物及常用还原剂氧化物的热力学性质^[1]

化合物	熔点, °C	标准生成热 $-\Delta H_{298}^{\circ}$, kJ/mol	1527 °C 的标准生成自由能 $-\Delta F_T^{\circ}$, kJ/mol
Sc ₂ O ₃		1906.1	1384.6
Y ₂ O ₃		1903.8	1391.6
La ₂ O ₃	2217	1792.0	1367.1 (1227 °C)
CeO ₂	2393	1087.6	788.2 (1673 °C)
Pr ₂ O ₃	2127	1821.6	1427.5 (1127 °C)
Nd ₂ O ₃	2211	1807.3	1375.9 (1227 °C)
Sm ₂ O ₃	2262	1813.7	1376.9 (1227 °C)
Eu ₂ O ₃	2002	1639.8	1218.1 (1127 °C)
Gd ₂ O ₃	2322	1813.9	1309.2
Tb ₂ O ₃	2292	1862.6	1359.8
Dy ₂ O ₃	2352	1867.6	1348.5
Ho ₂ O ₃	2367	1878.9	1366.0
Er ₂ O ₃	2387	1896.0	1379.8
Tm ₂ O ₃	2392	1886.8	1376.9
Yb ₂ O ₃	2372	1812.8	1444.6 (1027 °C)
Lu ₂ O ₃	2467	1876.4	1358.1
CaO	2572	1268.2	441.8
Al ₂ O ₃	2050	1096.0	661.3
MgO	2800	601.1	360.7

表 12-2 稀土金属卤化物及还原剂金属卤化物的
生成热、生成自由能值^[2]

金属	氯化物, kJ/g			氟化物, kJ/g		
	$-\Delta H_{298}^{\circ}$	$-\Delta G_{298}^{\circ}$	$-\Delta G_{1000}^{\circ}$	$-\Delta H_{298}^{\circ}$	$-\Delta G_{298}^{\circ}$	$-\Delta G_{1000}^{\circ}$
Y	77.6	71.7		132.3	131.2	
La	88.0	82.3	69.7	140.3	134.0	120.0
Ce	86.7	81.0	68.7	138.7	132.3	118.3
Pr	86.0	80.3	68.3	134.3	131.3	116.7
Nd	84.7	79.0	67.0	136.7	130.3	116.3
Pm	84.0	78.3	66.7	136.0	129.7	115.7
Sm	82.7	77.3	65.7	135.0	128.7	114.7

续表 12-2

金属	氯化物, kJ/g			氟化物, kJ/g		
	$-\Delta H_{298}^{\circ}$	$-\Delta G_{298}^{\circ}$	$-\Delta G_{1000}^{\circ}$	$-\Delta H_{298}^{\circ}$	$-\Delta G_{298}^{\circ}$	$-\Delta G_{1000}^{\circ}$
Eu	77.7	72.3	61.0	130.3	124.3	110.3
Gd	81.7	76.3	65.0	134.7	128.7	114.7
Tb	70.3	65.0	54.0	133.3	127.3	113.3
Dy	78.7	73.3	62.0	132.7	126.7	112.7
Ho	77.7	72.3	60.3	131.7	125.7	112.0
Er	77.3	72.0	60.0	130.7	124.7	111.0
Tm	76.3	71.0	58.7	130.3	124.3	111.0
Yb	71.3	66.0	53.7	125.3	119.3	106.0
Lu	76.0	70.3	112.7	130.7	124.7	111.3
Na	98.3	92.0	76.7	136.0	129.0	112.6
Li	97.7			146.3	139.5	
Ca	95.3	90.0	78.2	145.1	139.1	124.8
Mg	76.6	75.5	57.6	131.5	126.0	112.8
Al	55.6	56		107.7	102.0	89.7

表 12-3 稀土金属的物理性质

金属	原子量	熔点, $^{\circ}\text{C}$	沸点, $^{\circ}\text{C}$	密度, g/cm^3
Y	88.90	1522 ± 8	3338	4.469
La	138.90	920 ± 5	3450	6.145, 5.95 (903 $^{\circ}\text{C}$)
Ce	140.12	789 ± 3	3257	6.657
Pr	140.90	931 ± 4	3212	6.73(α), 6.64(β)
Nd	144.24	1010	3217	7.007
Pm	145.00	1080	2460	
Sm	150.40	1072 ± 5	1778	7.52(α), 7.4(β)
Eu	151.96	822 ± 5	1597	5.243
Gd	157.25	1311 ± 3	3233	7.9004
Tb	158.92	1360 ± 4	3041	8.229
Dy	162.50	1409	2335	8.550
Ho	164.93	1470	2720	8.795
Er	167.26	1522	2510	9.066
Tm	168.93	1545 ± 15	1727	9.321
Yb	173.04	824 ± 5	1193	6.965(α), 6.54(β)
Lu	174.97	1656 ± 5	3315	9.840

续表 12-3

金属	原子量	熔点, °C	沸点, °C	密度, g/cm ³
Li	6.94	180.54	1347	0.534
Na	22.99	97.81	882.9	0.971
Ca	40.08	839±2	1484	1.55
Mg	24.30	648.5±0.5	1090	1.738
Al	26.98	660.37	2467	2.699
Si	28.08	1410	2355	2.330

表 12-4 三价稀土氯化物和氟化物的物理性质

金属	三价稀土氯化物			三价稀土氟化物		
	熔点, °C	沸点, °C	密度, g/cm ³	熔点, °C	沸点, °C	密度, g/cm ³
Y	904	1507	2.67	1152	2227	5.069
La	860	1750	3.84	1490	2327	5.936
Ce	848	1730	3.92	1437	2327	6.157
Pr	786	1710	4.02	1460	2327	6.140
Nd	784	1690	4.13	1374	2327	
Sm	678		4.46	1306	2323	6.925
Eu	分解	分解	4.89	1276	2277	7.088
Gd	609	1580	4.52	1231	2277	
Tb	586	1550	4.35	1172	2277	
Dy	718	1530	3.67	1154	2227	7.465
Ho	718	1510		1143	2227	7.829
Er	774	1500		1140	2227	7.814
Tm	824	1490		1158	2227	8.220
Yb	865	分解	2.57	1157	2227	8.168
Lu	905	1480	3.98	1182	2227	8.440

从表 12-1、12-2、12-4 的数据可看出,稀土氧化物远比卤化物稳定,因此用金属热还原法制备稀土金属的主要原料是稀土的氯化物和氟化物。但是,制备沸点低的稀土金属如钐、铈、镱、铥,则用它的氧化物为原料。选择何种金属作为还原剂,不仅要考虑反应的化学热力学条件,而且要比较参加还原反应的物质及产物的熔点、沸点、密度等性质,使还原出的稀土金属和渣分层好、与还原剂金属不形成固溶体或化合物。在反应充分的前提下,尽量采用