

高职高专规划教材

XITU YEJIN JISHU

稀土冶金技术

石 富 主编



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

高职高专规划教材

稀土冶金技术

石 富 主编

北 京
冶金工业出版社
2009

内 容 简 介

本书按照高等职业技术教育的特色与要求,以职业(岗位)需求为依据,贯彻“基于工作过程”的原则,在充分吸收国内外先进的技术成果和生产经验,总结近几年教学经验并征求相关企业技术人员意见的基础上编写而成。全书共分为7章,第1章为绪论,介绍了稀土化学、稀土资源、稀土应用和稀土工业的发展等基础知识和产业相关知识;第2~7章分别论述了稀土精矿分解、稀土元素萃取分离、稀土化合物制备、电解制备稀土金属和合金、金属热还原法制备稀土金属及提纯、稀土铁合金生产等生产过程的基本原理、工艺流程和设备、工艺参数以及操作技术。

本书为高等职业技术教育冶金工程和材料工程专业的教学用书,也可作为企业相关技术人员职业资格和岗位技能培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

稀土冶金技术/石富主编. —北京:冶金工业出版社,
2009.4

高职高专规划教材

ISBN 978-7-5024-4800-4

I. 稀… II. 石… III. 稀土金属—有色金属冶金—
高等学校:技术学校—教材 IV. TF845

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 037315 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 王 优 宋 良 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-4800-4

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2009 年 4 月第 1 版,2009 年 4 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16;17.5 印张;467 千字;268 页;1—3000 册

36.00 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

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

本书为高等职业技术教育冶金类专业“十一五”规划教材,是按照教育部高等职业技术教育高技能人才的培养目标和规格、应具有的知识结构、能力结构和素质要求,依据内蒙古机电职业技术学院材料与能源专业教学指导委员会审定的“稀土冶金技术”课程教学大纲,在总结近几年教学经验并征求相关企业技术人员意见的基础上编写而成的。

经过半个世纪的发展,我国的稀土工业已进入了“新材料时代”或“高新技术时代”。稀土主要应用于电子、信息、通信、汽车、包括医疗器械在内的精密机电,以及传统的石油、玻璃、冶金等行业。稀土产业链的后续环节,即稀土新材料、元器件及终端应用,多属高新技术产业。这些产业的高速增长为我国稀土工业提供了良好的机遇,我国稀土工业的发展也必将为人类社会的进步做出应有的贡献。

为适应稀土材料工程技术这个新专业教学的需要,“稀土冶金技术”作为核心技术课程之一,其教学基本目的是:熟悉稀土湿法冶金、火法冶金和各类稀土材料生产的基本过程;熟悉生产流程中各个岗位的工艺原理和基本机械装备;具有在生产一线操作的基本知识和技能;具有开发新材料,采用新工艺、新设备、新技术的初步能力。

多年前,本书作者曾在稀土产业界和科研院所众多专家和工程技术人员的鼓励和帮助下,出版了《稀土冶金》一书(1994年8月,内蒙古大学出版社)。《稀土冶金》一书多年来在多所院校相关专业教学中使用,也深受稀土企业欢迎,作为职工培训教材使用,并于1997年荣获内蒙古自治区职教系统研究成果一等奖。

十几年来,稀土冶金技术得到了长足发展,稀土产业链不断延伸。为了适应稀土产业的高速发展,适应基于工作过程的教学要求,作者以《稀土冶金》一书为基础,编写了《稀土冶金技术》一书,本书共分7章。第1章绪论介绍了稀土化学、稀土资源、稀土应用和稀土工业的发展等基础知识和产业相关知识。第2~7章分别论述了稀土精矿分解、稀土元素萃取分离、稀土化合物制备、电解制备稀土金属和合金、金属热还原法制备稀土金属及提纯、稀土铁合金生产等生产过程的基本原理、工艺流程和设备、工艺参数以及操作技术。在编写过程中力求体现职业技术教育特色,注重以职业(岗位)需求为依据,贯彻“基于工作过程”的原则,且注意吸收国内外有关的先进技术成果和生产经验,充实了必要的基础知识和基本操作技能。叙述上由浅入深,理论联系实际,内容充实,标准规范,实用性强。本书可以作为冶金工程、材料工程专业职业教育的教学用书,也可作为

职业资格和岗位技能培训教材。

本书由内蒙古机电职业技术学院石富任主编,并编写第1、2、4、5、6章;盛维汉编写第3章;甄丽萍编写第7章。全书由石富统稿,包头华美稀土集团公司李茂山总工程师任主审。在编写和审稿过程中,得到了稀土产业界和兄弟院校许多同仁的大力支持和热情帮助,得到了内蒙古机电职业技术学院领导和同事们的积极支持,在此一并表示衷心的感谢。借此对所有为本书提供资料、建议和帮助的各方人士,表示诚挚的谢意。

限于作者的水平,书中难免有错误和疏漏之处,诚请师生和读者批评指正。

编 者

2008年12月

目 录

1 绪论	1
1.1 稀土元素概述	1
1.1.1 稀土元素的概念	1
1.1.2 稀土元素的丰度	1
1.1.3 稀土元素的电子层结构	2
1.2 稀土金属的性质	4
1.2.1 稀土金属的物理性质	4
1.2.2 稀土金属的化学性质	6
1.3 稀土主要化合物的性质	7
1.3.1 稀土氢氧化物	7
1.3.2 稀土氧化物	8
1.3.3 稀土卤化物	9
1.3.4 稀土含氧盐	9
1.3.5 稀土复盐与络合物	11
1.4 稀土矿物原料	11
1.4.1 稀土元素在地壳中的赋存状态	11
1.4.2 稀土工业矿物	12
1.4.3 稀土资源	13
1.5 稀土工业概况	14
1.5.1 稀土工业简史	14
1.5.2 中国稀土工业的发展	15
1.5.3 稀土元素的用途	16
1.5.4 稀土产品应用	21
复习思考题	23
2 稀土精矿分解	24
2.1 概述	24
2.1.1 稀土精矿	24
2.1.2 稀土精矿分解方法	25
2.1.3 稀土精矿的化学成分和矿物成分	26
2.2 浓硫酸焙烧分解混合型稀土精矿	28
2.2.1 浓硫酸焙烧分解工艺的发展	28
2.2.2 浓硫酸高温焙烧分解的原理	29
2.2.3 浓硫酸焙烧分解工艺	33

2.2.4 焙烧矿的水浸及净化工艺	36
2.3 NaOH 溶液常压分解独居石精矿	39
2.3.1 NaOH 溶液分解独居石的原理	40
2.3.2 NaOH 溶液常压分解工艺	41
2.3.3 从碱溶浆提取稀土和除镭	43
2.3.4 磷酸三钠的回收和除铀	45
2.4 NaOH 分解混合型稀土精矿	45
2.4.1 化学选矿	46
2.4.2 NaOH 分解化选矿	47
2.4.3 水洗碱溶浆及回收烧碱	48
2.4.4 碱分解产物的酸溶解	48
2.5 稀土精矿的焙烧分解-酸浸法及提铈方法	49
2.5.1 氟碳铈矿的氧化焙烧分解-酸浸法	49
2.5.2 混合型稀土精矿碳酸钠焙烧分解-酸浸法	51
2.5.3 酸浸液处理及分离 CeO_2	53
2.6 从离子吸附型稀土矿提取稀土	54
2.6.1 离子吸附型稀土矿床的类型与稀土配分	54
2.6.2 从离子吸附型稀土矿提取稀土的原理	55
2.6.3 从离子吸附型稀土矿提取稀土的工艺	55
2.7 其他稀土矿物的处理	57
2.7.1 磷钇矿的分解	57
2.7.2 褐钇铈矿的分解	58
复习思考题	58
3 稀土元素的萃取分离	60
3.1 溶剂萃取的基本知识	60
3.1.1 稀土分离方法的发展	60
3.1.2 溶剂萃取的概念	61
3.1.3 常用萃取剂和稀释剂	62
3.1.4 萃取过程的基本参数	66
3.2 萃取体系、萃取方式和萃取设备的选择	68
3.2.1 萃取体系的选择	68
3.2.2 萃取方式的选择	69
3.2.3 萃取设备的选择	71
3.2.4 箱式混合澄清槽的计算	73
3.2.5 流量控制器	75
3.3 串级萃取工艺设计	76
3.3.1 确定萃取体系,测定分离系数和萃取比	76
3.3.2 确定分离指标	78
3.3.3 判别分馏萃取过程的控制段	79

3.3.4 计算最优化工艺参数和级数	80
3.3.5 计算混合萃取比、萃取量及洗涤量	81
3.3.6 串级萃取计算实例	82
3.4 稀土元素的萃取分离工艺	84
3.4.1 P ₂₀₄ 萃取分离稀土元素	84
3.4.2 P ₅₀₇ 萃取全分离稀土元素	87
3.4.3 环烷酸一步法萃取分离氧化钇	90
3.4.4 N ₁₉₂₃ 萃取分离钪和稀土元素	91
3.5 稀土萃取生产过程	93
3.5.1 稀土萃取的前处理工艺	93
3.5.2 稀土串级萃取体系的启动方式	97
3.5.3 萃取过程的操作与控制	101
3.5.4 溶剂萃取过程乳化、泡沫的形成及其消除	103
复习思考题	107
4 稀土化合物的制备	109
4.1 变价稀土化合物的制取	109
4.1.1 选择性氧化还原与电位 - pH 图	109
4.1.2 铈的氧化分离	110
4.1.3 铈的还原分离	115
4.2 稀土化合物产品的制备	119
4.2.1 稀土草酸盐的制备	119
4.2.2 稀土碳酸盐的制备	120
4.2.3 稀土硝酸盐的制备	121
4.2.4 稀土氧化物的制备	122
4.3 稀土氯化物和稀土氟化物的制备	123
4.3.1 水合稀土氯化物的制备	123
4.3.2 水合稀土氯化物的真空脱水	124
4.3.3 稀土氧化物的氯化	125
4.3.4 稀土氟化物的制备	126
4.4 稀土抛光粉的制备	127
4.4.1 稀土抛光粉概述	127
4.4.2 沉淀法制备低铈抛光粉	129
4.4.3 固相反应法制备低铈抛光粉	131
4.4.4 高铈抛光粉的制备	131
4.5 稀土发光材料的制备	133
4.5.1 稀土发光材料概述	133
4.5.2 稀土发光材料对原料的要求	134
4.5.3 稀土发光材料的制备方法	134

4.5.4 合成材料的处理	136
4.6 稀土湿法工艺中反应器的选用	137
4.6.1 机械搅拌槽式反应器的结构及选用原则	137
4.6.2 搅拌功率的计算	138
4.6.3 固体颗粒的悬浮	138
4.7 固液分离	139
4.7.1 重力沉降分离	139
4.7.2 离心沉降分离	142
4.7.3 过滤	143
4.7.4 干燥	145
4.7.5 稀土氧化物的烧成设备	146
复习思考题	148
5 熔盐电解法生产稀土金属和合金	149
5.1 稀土熔盐电解的电化学基础	149
5.1.1 稀土熔盐电解的概念	149
5.1.2 稀土金属的电极电位和分解电压	151
5.1.3 熔盐电解的电极过程	153
5.1.4 稀土熔盐电解的电流效率	155
5.2 稀土电解槽	157
5.2.1 稀土电解槽的结构类型	157
5.2.2 稀土电解槽的数值模拟和热平衡计算	159
5.2.3 稀土熔盐电解工艺条件的研究	160
5.2.4 电解槽材料及电解操作方面的研究	161
5.2.5 槽电压与结构参数的关系	162
5.3 稀土氯化物熔盐体系的电解	163
5.3.1 电解质的组成和性质	163
5.3.2 电极过程及影响因素	166
5.3.3 电解工艺和产品	169
5.3.4 电解槽的砌筑与母线安装	172
5.3.5 电解作业	173
5.3.6 影响电流效率的主要因素	175
5.4 稀土氧化物在氟化物熔盐体系中的电解	178
5.4.1 电解质的组成和性质	178
5.4.2 电极过程及影响因素	182
5.4.3 电解工艺和产品	183
5.4.4 影响氧化物电解过程的因素	186
5.5 熔盐电解法制备稀土合金	188
5.5.1 液态阴极电解制备稀土合金	188
5.5.2 自耗固态阴极电解制备稀土合金	190

5.5.3 共析出电解制备稀土合金	191
复习思考题	194
6 金属热还原法制备稀土金属和合金	195
6.1 钙热还原法生产稀土金属	195
6.1.1 基本原理	195
6.1.2 稀土氟化物的钙热还原	198
6.1.3 氟化钇的钙热还原实例	201
6.1.4 稀土氯化物的钙热还原	204
6.2 镧、铈热还原蒸馏法生产稀土金属	206
6.2.1 基本原理	206
6.2.2 还原-蒸馏过程的工艺条件	208
6.2.3 氧化钪的还原-蒸馏实例	211
6.3 钙热还原-中间合金法生产稀土金属	213
6.3.1 基本原理	213
6.3.2 钙热还原-中间合金法制备金属钇	214
6.3.3 中间合金法制备金属镨	216
6.3.4 钙热还原-中间合金法制备其他重稀土金属	219
6.4 稀土金属的提纯	219
6.4.1 真空蒸馏法提纯稀土金属	220
6.4.2 区域熔炼法提纯稀土金属	223
6.4.3 固态电传输法提纯稀土金属	225
6.4.4 电解精炼法提纯稀土金属	226
6.4.5 单晶制备方法	228
复习思考题	229
7 热还原法生产稀土铁合金	230
7.1 概述	230
7.1.1 稀土铁合金的应用	230
7.1.2 稀土在铁中的固溶度	231
7.1.3 稀土铁合金的分类	231
7.1.4 稀土铁合金的组成和性质	233
7.1.5 稀土铁合金的生产方法	234
7.2 硅热还原法生产稀土硅铁合金	235
7.2.1 硅热还原法冶炼稀土硅铁合金的反应热力学	235
7.2.2 硅热还原法冶炼稀土硅铁合金的原理	239
7.2.3 电弧炉设备	241
7.2.4 硅热法冶炼稀土硅铁合金生产工艺	247
7.3 电弧炉冶炼其他稀土铁合金	251
7.3.1 硅热还原法冶炼其他稀土铁合金	251

7.3.2 铝热还原法冶炼稀土中间合金	253
7.3.3 碳化钙、硅还原法冶炼稀土合金	255
7.4 碳热还原法冶炼稀土铁合金	256
7.4.1 碳热还原冶炼稀土铁合金的原料	256
7.4.2 碳热还原法的反应原理	257
7.4.3 矿热炉设备	258
7.4.4 矿热炉碳热还原法冶炼稀土硅铁合金生产工艺	262
7.5 熔配法生产稀土中间合金	264
7.5.1 坩埚式中频感应电炉	265
7.5.2 配料计算	265
7.5.3 中频感应炉熔炼稀土中间合金生产工艺	266
复习思考题	267
参考文献	268

1 绪论

[内容导入] 认知稀土元素及其分类、代号、丰度、电子结构特点及稀土金属的性质;主要了解稀土化合物的性质及与提取工艺的关系、稀土矿物的赋存状态和稀土工业矿物、稀土工业的发展和稀土的主要应用。

1.1 稀土元素概述

1.1.1 稀土元素的概念

稀土元素包括原子序数 57 到 71 的 15 个镧系元素,即镧(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),以及与镧系元素在化学性质上相似的原子序数为 21 的钪(Sc)和 39 的钇(Y),共 17 个元素。它们属于化学元素周期表中第ⅢB族,正常原子价是+3价。在这 17 个稀土元素中,钪与其他 16 个元素在自然界共生关系不太密切,性质差别也比较大,大多数工业稀土矿物中都不含钪,或提取方法不同。同时,镧系元素中的钷是放射性元素,它是反应堆铀裂变的产物或存在于富铀矿中,其半衰期短,常见的稀土矿中也不含钷。因此,稀土矿处理过程实际上只涉及 15 个稀土元素。

根据稀土元素在物理、化学性质和地球化学性质上的某些差异和生产工艺的要求,常将其分为轻、重稀土两组或轻、中、重稀土三组。两组的分类法开始是基于人们把溶解度较小的钆之前的稀土硫酸复盐富集在一起,故把钆之前从镧到铕这些原子序数以及相对原子质量较小的稀土元素称为轻稀土或钪组元素,从钆到镱的稀土元素再加上钇叫做重稀土或钇组元素。钇的原子序数与相对原子质量都比镧系元素小得多,但由于它的离子半径与铒等重稀土相近,而且在自然界往往与重稀土共生,故归于重稀土。三组的分类法通常是根据稀土硫酸复盐溶解度的差异,或者根据酸性萃取剂对稀土元素萃取的难易程度以及工艺需要来分组,例如有时把从钐到镱的 5 个元素或从钐到钆的 3 个元素称为中稀土。

稀土一词英文为 Rare Earths,国际上通用 R 为其代号,德国用 RE,法国用 TR,俄罗斯用 P. 3。我国规定用 RE 代表稀土元素,有时为简便也用 R 代表。

1.1.2 稀土元素的丰度

稀土元素是在 1794 年由芬兰科学家 J·加多林(Johan Gadolin)研究瑞典伊比特矿(Ytterbite)矿石时首先发现的,以后人们又连续不断地发现了其他稀土元素。直至 1972 年从天然铀矿中发现了微量钷,至此,17 个稀土元素在地壳中全部被发现。

由于稀土元素被人类发现较晚,开发和应用还不广泛,故被列为稀有金属。实际上,稀土元素在地壳(以厚度 16km 计)中的储量颇为丰富,17 个稀土元素的总量在地壳中的质量分数达 0.02362%,其中钪组元素为 0.01592%,钇组元素为 0.0077%;比常见元素铜(0.01%)、锌

(0.005%)、锡(0.004%)、铅(0.0016%)、镍(0.008%)、钴(0.003%)等都多。镧、铈和钕是稀土元素中分布最广的,即使是三者中含量最少的铈也达到 $2 \times 10^{-5}\%$,与铋(Bi)为同一数量级。各个稀土元素在地壳中的丰度见表 1-1。

表 1-1 稀土元素在地壳中的丰度

原子序数	元素名称	元素符号	相对原子质量	丰度/%	占稀土总量/%
21	钪	Sc	44.96	5.00×10^{-4}	3.26
39	钇	Y	88.91	2.81×10^{-3}	18.31
57	镧	La	138.91	1.83×10^{-3}	11.93
58	铈	Ce	140.12	4.61×10^{-3}	29.33
59	镨	Pr	140.91	5.53×10^{-4}	3.60
60	钕	Nd	144.24	2.39×10^{-3}	15.58
61	铽	Pm	(145) ^①	4.50×10^{-21}	—
62	钐	Sm	150.36	6.47×10^{-4}	4.22
63	铕	Eu	151.97	1.47×10^{-4}	0.69
64	钆	Gd	157.25	6.36×10^{-4}	4.15
65	铽	Tb	158.92	9.10×10^{-5}	0.59
66	镝	Dy	162.50	4.47×10^{-4}	2.91
67	钬	Ho	164.93	1.15×10^{-4}	0.75
68	铒	Er	167.26	2.47×10^{-4}	1.61
69	铥	Tm	168.93	2.00×10^{-5}	0.13
70	镱	Yb	173.04	2.66×10^{-4}	1.73
71	镱	Lu	174.97	7.50×10^{-5}	0.46

① 括号内数字表示天然放射性同位素中,已知最长半衰期同位素的相对原子质量。

由表 1-1 可看出,稀土元素的丰度随原子序数的增加而递减。就稀土元素内部来看,奇偶效应很明显,原子序数为偶数的元素,其丰度大大高于原子序数为奇数的元素。铈和钕的高丰度与原子壳层特殊的稳定性相符合。

1.1.3 稀土元素的电子层结构

稀土元素的物理、化学性质极其相似,这是由其电子层结构的特点所决定的。稀土元素原子的核外电子层结构见表 1-2。从表中看出,随着原子序数的增加,原子的最外电子层(P 层)和次外电子层(O 层)结构基本保持不变,从一个元素过渡到另一个元素时,增加的电子填入原子内部的 4f 层。由于 4f 层电子最大可能数为 14,这样就确定了镧系元素的数量。除镧、铈、钆和镱外,镧系元素的 5d 层上没有电子,但 4f 同 5d 两层的能级相接近,由 4f 层转移一个电子至 5d 层所消耗的能量并不大。这些元素离子化时发生 4f 电子跃迁,因此由 6s 层的两个电子和 5d 层的一个电子参与组成价键,使镧系元素呈现 +3 价。钪、钇具有与镧系元素相似的电子层结构和相同的化合价,因而其化学行为与镧系元素相似。

在镧系元素中除 +3 价外,还有 +4 和 +2 价的,这是由 4f 层上电子数的不同而产生电子结合的强度差异所造成的。电子结合的强度随着 4f 层上电子数目全空、半满或全满而增大。铈和镨的 4f 层电子是最初填充的,结合力较弱,而铽和镱失去电子趋于形成稳定的钆结构,因而它们的 4f 层电子很容易移向 5d 层,都会出现 +4 价。钐、铕、铽等 4f 层电子数接近或等于 7 和 14 的元素处于相对稳定状态,参与组成价键的只有 6s 层上的 2 个电子,故经常为 +2 价。此外,在某

表 1-2 稀土元素原子的核外电子层结构

原子 序数	元素	M			N				O			P	主要 化合价
		3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	
21	Sc	2	6	1	2								+3
39	Y	2	6	10	2	6	1		2				+3
57	La	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2	+3
58	Ce	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2	+3, +4
59	Pr	2	6	10	2	6	10	3	2	6		2	+3, +4
60	Nd	2	6	10	2	6	10	4	2	6		2	+3
61	Pm	2	6	10	2	6	10	5	2	6		2	+3
62	Sm	2	6	10	2	6	10	6	2	6		2	+2, +3
63	Eu	2	6	10	2	6	10	7	2	6		2	+2, +3
64	Gd	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2	+3
65	Tb	2	6	10	2	6	10	9	2	6		2	+3, +4
66	Dy	2	6	10	2	6	10	10	2	6		2	+3
67	Ho	2	6	10	2	6	10	11	2	6		2	+3
68	Er	2	6	10	2	6	10	12	2	6		2	+3
69	Tm	2	6	10	2	6	10	13	2	6		2	+3
70	Yb	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2	+2, +3
71	Lu	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2	+3

些化合物中还存在 Ce^{2+} 、 Nd^{2+} 、 Tm^{2+} 、 Nd^{4+} 等化合价态,说明其变价特点还受到热力学和动力学因素的影响。所有正常价的 RE^{3+} 和 Ce^{4+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 等变价离子可存在于水溶液中,其他变价离子则存在于固态化合物中。利用稀土元素的这种变价特点,将其与其他稀土元素分离较容易。

镧系元素的电子内迁移特性,使其原子半径(铕和铽除外)和 +3 离子半径的变化规律是随原子序数的增加而逐渐减小,如表 1-3 所示。这种现象称为“镧系收缩”。这是由于内填充的 4f 层电子对核正电荷的屏蔽作用较弱,不是一对一的,因而随着核正电荷数的逐渐增加,对外层电子的静电引力逐渐增强,引起电子壳的收缩。除了 Sc^{3+} 外, RE^{3+} 的半径在 (0.0848 ~ 0.1061) nm 间变化,平均两个相邻元素之间差 0.0015nm,变化很小,所以在矿物晶格中可以互相取代,常呈类质同晶现象。 Y^{3+} 的半径为 0.0880nm,与重稀土元素相近,常与重稀土共存于矿物中。而 Sc^{3+} 的离子半径与镧系元素相差较大,故一般不与稀土矿物共存。镧系元素的离子半径相差不多,使其性质相似、分离困难。镧系元素离子半径的这种变化规律可用来解释化合物的某些性质,如镧系元素的碱性差异很小,且随离子半径的减小而减弱,这对判断离子的水解程度、络合能力以及形成 $\text{RE}(\text{OH})_3$ 的 pH 值具有指导作用。工程实践中,正是利用稀土元素间的这种微小差别将其逐个分离的。

原子半径是指金属晶体中两个原子核之间距离的一半。在金属中,最外层电子在相邻原子之间是相互重叠的,可以在晶格之间自由运动而成为传导电子。铕和铽只有两个传导电子 $6s^2$,而其他镧系金属原子有 3 个传导电子 $4f^1$ 和 $6s^2$,因此使这两个金属的原子半径远大于其他镧系金属的原子半径。

表 1-3 稀土元素的原子半径和 +3 价离子半径

原子序数	元素	原子半径/nm	+3 价离子半径/nm	+3 价离子颜色
21	Sc	0.1641	0.0680	无
39	Y	0.1803	0.0880	无
57	La	0.1877	0.1061	无
58	Ce	0.1824	0.1034	无
59	Pr	0.1828	0.1013	绿色
60	Nd	0.1821	0.0995	淡红
61	Pm	0.1810	0.0987	粉红
62	Sm	0.1802	0.0964	黄色
63	Eu	0.2042	0.0950	无
64	Gd	0.1802	0.0938	无
65	Tb	0.1782	0.0923	无
66	Dy	0.1773	0.0908	黄色
67	Ho	0.1766	0.0894	棕黄
68	Er	0.1757	0.0881	淡红
69	Tm	0.1746	0.0869	绿色
70	Yb	0.1940	0.0858	无
71	Lu	0.1734	0.0848	无

在 4f 电子层的 7 个轨道中,除 La^{3+} 全空和 Lu^{3+} 全部排满 14 个电子外,其余镧系元素的 4f 层电子可在这 7 个轨道间任意排布,产生比一般元素更多种多样的能级。电子在这些能级间的跃迁,能吸收或发射各种波长的紫外光、可见光和红外光。而且,在 5s、5p 电子层的屏蔽作用下,4f 层电子受稀土化合物中其他元素的影响较小,稀土化合物的吸收光谱和自由离子的吸收光谱基本一样。由于这些光学特性,使得稀土元素在与光学有关的领域内,如在荧光材料和激光材料上取得了广泛的应用。此外,部分稀土离子吸收单色光呈现单色光补色的颜色,据此可以辨别稀土离子或其化合物。由于多个稀土原子的 4f 电子层存在不成对电子,这些电子自旋产生较大的磁场,而且 4f 层电子绕原子核运动亦产生磁场,这样与其他元素结合就有可能成为性能优异的磁性材料。

因此,在讨论含稀土元素的材料时,可分为以下两种情况来考虑:利用取决于 4f 层电子的物理性质的材料;利用与 4f 层电子没有直接关系的稀土特有的化学性质,例如与离子半径、电荷等有关性质的材料。与 4f 层电子性质直接有关的材料有荧光、激光等发光材料和磁性材料。发光材料是利用 4f 层轨道内电子的能级跃迁;而磁性材料是利用不成对的 4f 层电子的自旋排列。归根到底,都是利用 4f 层轨道电子未充满的性质。用在玻璃的着色剂、陶瓷釉上的稀土化合物也是利用 4f 层电子对光的吸收性质。与此相反,在催化剂、冶金添加剂、固体电解质、氧化物高温超导体、储氢合金和发光材料的基质等方面使用的稀土元素,是由于它们的电荷、离子半径等适合形成具有某种结构的化合物。

1.2 稀土金属的性质

1.2.1 稀土金属的物理性质

稀土金属断面大多数呈银白色,其中钆和镨略带黄色。在一般条件下,它们的表面呈现褐色

至黑色,视金属表面上所存在的氧化物膜或氮化物膜而定。稀土金属的某些物理性质见表 1-4。

表 1-4 稀土金属的物理性质

元素	晶格结构	晶格参数/nm		密度 /g·cm ⁻³	熔点 /℃	沸点 /℃	热中子俘获截面 /b ^①	电阻率(25℃) /Ω·nm	弹性模量 /MPa
		a	c						
Sc	密排六方	0.3309	0.5273	2.992	1538	2730	24.0 ± 1.0	660	—
Y	密排六方	0.3648	0.5732	4.478	1502	2630	1.31 ± 0.08	530	67000
La	双重六方	0.3774	1.2270	6.174	920	3470	9.3 ± 0.3	570	39150
Ce	面心立方	0.5161		6.771	797	3468	0.73 ± 0.08	750	30580
Pr	双重六方	0.3672	1.1833	6.782	935	3017	11.6 ± 0.6	680	35920
Nd	双重六方	0.3658	1.1796	7.004	1024	3210	46 ± 2	640	28600
Pm	双重六方	0.3650	1.165	7.264	1035	3200			
Sm	菱形体	0.8980	α = 23.31	7.536	1072	1670	6500 ± 200	920	34800
Eu	体心立方	0.4583		5.259	826	1430	4500 ± 100	810	
Gd	密排六方	0.3634	0.6783	7.895	1312	2800	46000	1340	57300
Tb	密排六方	0.3605	0.5694	8.272	1356	2480	46 ± 4	1160	58640
Dy	密排六方	0.3592	0.5650	8.536	1407	2330	950 ± 50	910	64330
Ho	密排六方	0.3577	0.5618	8.803	1761	2490	65 ± 3	940	68500
Er	密排六方	0.3559	0.5585	9.051	1497	2420	173 ± 17	860	74740
Tm	密排六方	0.3537	0.5554	9.332	1545	1700	127 ± 4	900	
Yb	面心立方	0.5485		6.977	824	1320	37 ± 4	280	18150
Lu	密排六方	0.3503	0.5549	9.842	1652	3000	112 ± 5	1080	

① 靶恩(b), 1b = 1 × 10⁻²⁸ m²。

常温下,稀土金属都具有紧密排列的晶格结构:密排六方、面心立方以及 α-Sm 型的菱形体晶格,只有铈为体心立方结构。大多数稀土金属具有同素异构转变,低温时为密排六方晶格,高温下变成体心立方晶格后熔化。它们的晶格转变过程较缓慢,因而有时在金属中出现不同晶格结构的两相。其中,铈在低温下有同素异构转变,在 -43 ~ -10℃ 温度范围内面心立方晶格的 γ-Ce 转变为双重六方晶格的 β-Ce。另外,在等静压作用下稀土金属的晶格结构按下列方式转变:密排六方晶格→α-Sm 型菱形晶格→双重六方晶格→面心立方晶格。

在一级近似下,镧系元素的密度依次单调增加,熔点按一定规律增高,只有铈和镱明显偏离这一关系。铈和镱的物理性质异常与它们的晶格结构有关,而晶格结构又决定于金属的电子结构。通常,在稀土金属的晶格结点上存在 RE³⁺ 离子,但铈和镱很容易先给出 6s² 亚电子层上的 2 个电子,而 4f⁷ 和 4f¹⁴ 亚电子层的电子难以脱离,因而在晶格结点上存在 RE²⁺ 离子。+2 价离子的半径比 +3 价离子大,因此这两种金属“较松散”,比其他稀土金属的原子体积大、密度小。在铈和镱晶格中 RE²⁺ + 2e 的结合能,比其他稀土金属中 RE³⁺ + 3e 的结合能小,因此其熔点和沸点较低。同理,在晶格结点上存在 RE³⁺ 离子的稀土金属中,由于离子半径依次减小,RE³⁺ + 3e 的结合能依次增大,则其密度依次增加,熔点依次增高(铈除外)。熔点最高的镱和最低的铈相差近 1000℃,硬度也有类似的变化。呈 +2 价的稀土金属钐、铕、铥、镱的沸点明显低于其他稀土金属。

稀土金属最明显的差异是原子核的性质,轻稀土镧和铈对热中子的吸收少,钐、铕、钆等中、重稀土的热中子俘获截面远高于现反应堆作热中子俘获材料用的镉(2500b)和硼(1715b)。

稀土金属的导电性能较差,常温下的电阻率比铜的高 40 ~ 70 倍。 α -La 在 -268.1°C 、 β -La 在 -267.15°C 的转变具有超导性能,其他的稀土金属甚至在零点几度的绝对温度下仍无超导性能。

除钪、镧、铈具有铁磁性外,其他稀土金属均具有顺磁性。在低温下,钪前边的金属也表现出铁磁性。

高纯度稀土金属具有可塑性,其中铈、钐、铕还具有良好的延展性,其力学性能在很大程度上取决于杂质含量,特别是氧、硫、氮、碳等。钷组金属(铕除外)的弹性模量高于铈组金属。稀土金属的硬度一般是随原子序数的增加而增大,其布氏硬度在 20 ~ 70 之间。

已知稀土元素的同位素有 200 余种,其中天然同位素只有 65 种,其余为人工核分裂产生的放射性同位素。

1.2.2 稀土金属的化学性质

稀土金属的化学活性很强,能与大多数元素作用,其金属活泼性仅次于碱土金属。稀土金属的活泼性按钪、钇、镧的顺序递增,由镧至镨递减,镧为最活泼的稀土金属。

稀土金属在室温下就能与空气中的氧作用,继续氧化的程度视所生成的氧化物的结构和性质而有所不同。镧、铈、镨和钆氧化得很快,其余氧化得很慢,能在很长时间内保持金属光泽。铈氧化后生成的 Ce_2O_3 很容易继续氧化成疏松的 CeO_2 ,会使铈无阻碍地继续发生氧化,这是引起铈和富铈合金自燃的原因。当温度高于 $180 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 时,所有稀土金属都会在空气中迅速氧化甚至自燃,其中铈、镨、钆分别生成 CeO_2 、 Pr_6O_{11} ($4\text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$) 和 Tb_4O_7 ($2\text{TbO}_2 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$),其余稀土金属生成 RE_2O_3 型氧化物。

稀土金属在室温下即可吸收氢,在 $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 时其相互作用加剧,并形成 REH_2 型(对于 La、Ce、Pr)或 REH_2 型氢化物。氢化物在真空中加热至高于 1000°C 时分解,并且在潮湿空气中不稳定。

在含硫的气氛中加热稀土金属会生成 RE_2S_3 、 RE_3S_4 和 RES 等硫化物,稀土硫化物具有很高的熔点($1900 \sim 2500^{\circ}\text{C}$)和耐火性。稀土金属在 $750 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 时和氮反应,生成以 REN 型为主的氮化物。稀土金属与碳、碳氢化合物、 CO 、 CO_2 在加热时相互作用,形成 REC_2 型碳化物。稀土碳化物在潮湿空气中发生水解,生成以乙炔为主的碳氢化合物和部分甲烷。

所有卤族元素在温度高于 200°C 时均与稀土金属发生强烈反应,生成 REX_3 型卤化物。除氟化物外,所有的 REX_3 型卤化物都有很强的吸水性,并很容易水解生成 REOX 型的氧卤化物。只有钐、镨和铈生成低价卤化物 REX_2 。

稀土金属能和多数金属元素生成金属间化合物或合金。稀土金属和镁生成 REMg 、 REMg_2 、 REMg_3 、 REMg_4 等化合物,稀土金属还微溶于镁;和铝生成 LaAl 、 LaAl_2 、 LaAl_3 、 La_3Al 、 Ce_3Al_2 等化合物;和钴生成 SmCo_2 、 SmCo_3 、 SmCo_5 、 Sm_2Co_7 、 Sm_3Co 、 Sm_3Co_4 等强磁性化合物;和镍生成 LaNi 、 LaNi_2 、 La_3Ni_5 等化合物;和铜生成 YCu 、 YCu_2 、 YCu_4 、 YCu_5 、 NdCu_5 、 CeCu 、 CeCu_2 、 CeCu_4 、 CeCu_6 等化合物;和铁生成 CeFe_2 、 CeFe_3 、 Ce_2Fe_3 、 YFe_2 等化合物,但镧与铁只生成共晶体。

由于稀土元素的原子体积比较大,因此与其他金属元素一般不能形成固溶体。稀土金属与碱金属及钙等均生成不互溶的体系;在锆、铪、铌、钽金属中的溶解度很小,一般只形成共晶体;和铬、钼、钨等元素也不能生成化合物。

稀土金属可分解水,冷则慢,加热则快;易溶于稀盐酸、硫酸和硝酸中;微溶于氢氟酸和磷酸,这是由于生成了难溶盐的保护膜。稀土金属和碱溶液不发生作用。