

稀有金属知识

稀土

冶金工业出版社

345

稀有金属知识

稀 土

刘余九 编

冶金工业出版社

稀有金属知识

稀 土

刘余九 编

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张 7 字数 152 千字

1983年8月第一版 1983年8月第一次印刷

印数00,001~3,700册

统一书号: 15062·4006 定价0.58元

出版说明

为适应冶金工业发展的需要，我们组织编写了《稀有金属知识》丛书，供有关领导、工人和管理人员参考。

这套丛书分成九个分册：《锂铷铯》、《钛》、《铍》、《锆与铪》、《钽与铌》、《钒》、《稀土》、《稀散金属》和《半导体材料》。书中主要介绍各种稀有金属及半导体材料的生产发展概况，它们的性能、用途、生产方法、生产的主要设备和主要技术经济指标等。

此分册是《稀土》部分，由刘余九同志编写。

目 录

第一章 稀土概述	1
一、稀土诸元素和它们的发展简史.....	1
二、稀土的一般物理和化学性质及冶炼特点.....	4
三、稀土矿物.....	7
第二章 稀土化合物生产的工艺方法	16
一、稀土精矿的分解.....	16
二、单一稀土的分离.....	32
第三章 稀土金属及合金的制备方法	41
一、金属热还原法制备单一稀土金属.....	41
二、熔盐电解法制备稀土金属.....	62
三、稀土金属的精炼和提纯.....	77
四、金属热还原法冶炼稀土硅铁合金.....	90
第四章 稀土材料的制备和应用	96
一、稀土及其化合物的应用概述.....	96
二、稀土金属及合金在钢铁工业中的应用.....	99
三、稀土金属及其合金在有色、稀有材料中的应用.....	128
四、稀土磁性材料及贮氢材料.....	138
五、稀土化合物在玻璃和陶瓷工业中的应用.....	169
六、稀土化合物发光材料.....	183
七、稀土化合物催化剂.....	195
八、原子能工业中的稀土材料.....	202
九、稀土微肥.....	205
十、稀土在其他方面的应用.....	207
十一、稀土毒性及防护.....	208
附录 外国主要稀土生产厂商简介	211

第一章 稀 土 概 述

一、稀土诸元素和它们的发展简史

稀土元素也称镧系元素。它们在元素周期表中只占一个位置,属第六周期第三族副族元素,包括原子序数从57至71的15个元素:镧(La)⁵⁷、铈(Ce)⁵⁸、镨(Pr)⁵⁹、钕(Nd)⁶⁰、钷(Pm)⁶¹、钐(Sm)⁶²、铕(Eu)⁶³、钆(Gd)⁶⁴、铽(Tb)⁶⁵、镝(Dy)⁶⁶、钬(Ho)⁶⁷、铒(Er)⁶⁸、铥(Tm)⁶⁹、镱(Yb)⁷⁰、镥(Lu)⁷¹,以及化学性质相近、地质矿物共生的钪(Sc)²¹和钇(Y)³⁹,共17个元素。但也有人将钪列为稀土元素。其余16个元素又可按其性质的微小差异和稀土矿物形成的特点,划分为轻稀土(钪组)和重稀土(钇组)两组。轻稀土组包括钪以前的7个元素,重稀土组包括钪以后的8个元素和钇共9个元素。这两组稀土元素在自然界中都有各自单独的矿物。

为什么将镧系元素称为稀土呢?这和它们被发现的历史及当时的科学技术水平有关。稀土元素的发现史是从1754年人们发现铈硅石后开始的,以后在1794年又从硅铍钇矿中发现钇组稀土(钇土)。各稀土元素发现的时间列入表1-1。

在十八世纪时,人们只能用化学法制得少量不溶于水的稀土氧化物,当时习惯上将不溶于水的固体氧化物称为“土”,例如将氧化铝称为陶土,氧化钙称为碱土,因此也将镧系元素的氧化物称稀土。稀土便由此而得名。然而稀土既不稀少,也不象土,而是一些具有金属光泽的金属元素。稀土元

素在地壳的储量比常见的锡、锌、钴、银、汞都还多。

表 1-1 稀土各元素的发现年代

年 代	元素名称	发 现 人
1794	钇	加都林 (J.Gadolin)
1803	铈	克莱普罗斯 (M.H.Klaproth)
1839	镧	莫桑德 (K.G.Mosanaden)
1841	镨、钕混合物	同 上
1843	铽、铒	同 上
1879	铈	马里格纳克 (J.C.G.de Marignac)
1879	钐	尼尔森 (L.F.Nilson)
1879	铈	科利夫 (P.T.Cleve)
1879	铕	同 上
1879	钐	博依斯鲍德莱 (L.de Boisbaudran)
1880	钐	马里格纳克 (J.C.G.de Marignac)
1885	铈	冯威尔斯巴赫 (A.Von Welsbach)
1885	镨	同 上
1886	铈	博依斯鲍德莱 (L.de Boisbaudran)
1901	铈	德马凯 (E.A.Demarcay)
1905	镨	尤贝恩 (G.Urbain)
1947	钷	马林斯基 (J.A.Marinsky)
		格兰的宁 (L.E.Glendenin)
		高瑞尔 (C.E.Coryell)

稀土诸元素的全部被发现经历了一段漫长的过程。从1794年发现钇土开始直到1947年从铀裂变产物中分离出钷为

止，前后经过了150多年的时间。而稀土的科学技术和它实际应用的发展也是相当缓慢的。最早的实际使用稀土是在1886年，德国人用硝酸钍加少量的稀土作白炽灯纱罩。在此期间由于硝酸钍的使用量较大，而钍是从稀土矿的独居石中提取的，当钍的产量增大后，便造成了稀土“过剩”。为给稀土找出路，人们经过了20多年的努力，于1903~1920年间先后发现了稀土（铈族稀土）在打火石、电弧灯上的碳精棒以及玻璃着色方面的应用，而促进了混合稀土的发展，反过来又出现了钍的“过剩”问题。又经过了20多年，直到1942年德国人宣布用中子轰击钍时能产生核燃料 U^{233} 钍作为核燃料而被重视，并宣布它为国家控制物资，这时钍的应用发展又大大超过了稀土。由此可见，稀土应用的发展紧密和钍的发展联系在一起。在此期间，稀土的分离技术还很落后，只能得到混合稀土。稀土用量少、价格贵的局面基本上继续到二十世纪中期。自五十年代开始，稀土分离技术有了重大突破，出现了离子交换和溶剂萃取分离单一稀土的新技术，促进人们对稀土元素的性质、用途的研究并进而大幅度降低了稀土的价格。六十年代以后，稀土的科研、生产和应用便进入了蓬勃发展时期。稀土的科学研究受到世界上一些工业发达国家的普遍重视，人们对稀土元素化学、电磁学、光学、固体物理学等方面的性质以及冶金提取工艺学、稀土分析方法、稀土金相等进行了大量研究。随着对稀土元素基础科学和应用科学的深入研究，迅速地扩大了稀土的新用途，研制出许多新的稀土材料，这使稀土的用量急剧增加，从五十年代末的总用量不超过5000吨/年，而达到六十年代以来到1974年的30000吨/年的水平，并从传统的应用领域发展到尖端科学和边缘科学领域。为适应这种形势发展的需要，人们又相继研

制成高纯稀土金属、单晶及高纯稀土化合物和单晶体。在这期间,发现对稀土工业发展起主要推动作用的稀土新用途有:

1962年发现稀土催化裂化分子筛,用于石油工业。

1963至1964年,发现稀土红色萤光粉,用于彩色电视;稀土钴合金永磁材料;钇铁石榴铁氧体(YIG)用于雷达环行器;红铝石榴石(YAG)激光晶体用于激光器。

1971~1972年稀土金属及合金用于高强度低合金钢,制造大口径天燃气和石油输送管,使稀土在冶金工业上的应用跃居领先地位。

二、稀土的一般物理和化学性质及冶炼特点

稀土元素化学性质活泼,极易同氧、氢、硫、氮作用生成相应的稳定化合物。这些化合物的特殊性质使它们都具有重要用途。在冶金工业上用稀土金属或合金脱氧、脱硫,起净化和调质作用,以改善钢和铁的性能。另外,稀土金属燃点很低:铈为 160°C ;镨为 290°C ;钕为 270°C ,并在燃烧时放出大量热,这一性质已用于制造打火石及发火合金。稀土金属及其合金在氧化温度以下具有很高的吸收气体的能力,可用于电子工业的吸气剂。稀土金属不仅同气体(除惰性气体外)、非金属作用生成相应的稳定化合物,而且还同过渡族金属作用生成金属间化合物。有些金属间化合物具有优异的性质,已用于近代科学技术。如稀土-钴合金是最强的永磁体; LaNi_5 合金在室温和 $2\sim 3$ 个大气压下能大量吸收氢气,它吸氢和放氢是可逆的,是很好的贮氢材料。

稀土金属与水作用产生氢,与酸强烈反应,但与碱不发生作用。

17种稀土元素都具有非常活泼的化学性质,其程度由

钪、钇、镧递增，其中以镧、铈和铈为最活泼；然后按镨、钕、钐至镥递减。而且它们的性质也很相近。它们的这些性质给分离单一稀土和冶炼稀土金属带来一定困难。因此需要利用它们之间分离因素的微小差别，通过离子交换或溶剂萃取法才能使单一稀土达到有效分离。目前冶炼稀土金属的技术是在真空或惰性气体保护下采用金属还原稀土化合物，如稀土卤族化合物的金属热还原法来制取钇组重稀土金属；用熔盐电解法来生产铈组轻稀土金属。这些方法都可以防止被还原出来的金属与大气中的气体发生作用。常见的稀土金属及化合物的一般性质列入表1-2和表1-3。

表 1-2 稀土金属的主要物理性质

化学 符号	原子量	原子半径 Å	克原子容积 毫升/ 克原子	密 度 克/厘米 ³	熔 点 ℃	沸 点 ℃
Sc	44.956	1.641	15.04	2.989	1539	2842
Y	88.905	1.803	19.95	4.457	1526	3337
La	138.910	1.877	22.53	6.166	920	3454
Ce	140.120	1.824	20.69	6.771	798	3257
Pr	140.907	1.828	20.81	6.772	931	3213
Nd	144.240	1.822	20.60	7.003	1016	3127
Pm	147.000		—		1080	2460
Sm	150.350	1.802	19.95	7.537	1073	1778
Eu	151.960	2.041	28.93	5.235	822	1597
Gd	157.250	1.801	19.91	7.898	1312	3233
Tb	158.924	1.783	19.30	8.234	1357	3041
Dy	162.500	1.775	19.03	8.540	1409	2335
Ho	164.930	1.767	18.78	8.781	1470	2720
Er	167.260	1.758	18.49	9.045	1522	2510
Tm	168.934	1.747	18.14	9.314	1545	1727
Yb	173.040	1.939	24.84	6.972	816	1193
Lu	174.970	1.735	17.79	9.835	1663	3315

表 1-3 稀土化合物的物理性质

分子式	颜 色	密度, 克/厘米 ³	熔点, ℃	中子吸收截面 积, 靶/原子
稀 土 氧 化 物				
La ₂ O ₃	白	6.57	2320	
Ce ₂ O ₃	淡 黄	6.86		
Pr ₆ O ₁₁	黑 褐	6.83	2040	
Pr ₂ O ₃	浅 绿	7.07	2200	
Nd ₂ O ₃	淡 紫	7.22	2272	48
Sm ₂ O ₃	淡 黄	7.21	2300	5500
Eu ₂ O ₃	浅玫瑰	7.30	2050	4600
Gd ₂ O ₃	白	7.62	2330	46000
Tb ₂ O ₃	白	7.81	2387	—
Tb ₄ O ₇	暗 褐	—	—	—
Dy ₂ O ₃	白	8.20	2340	1100
Ho ₂ O ₃	淡 黄	8.36	2405	64
Er ₂ O ₃	粉 红	8.65	2390	166
Tm ₂ O ₃	白带绿	8.77	2400	120
Yb ₂ O ₃	白	9.28	2346	36
Lu ₂ O ₃	白	9.42	2320	108
Y ₂ O ₃	白	5.96	2410	1.3
Sc ₂ O ₃	白	3.89	2300	—
稀 土 氯 化 物				
分子式	颜 色	密度, 克/厘米 ³	熔点, ℃	沸点, ℃
LaCl ₃	白	3.79	852	2020
CeCl ₃	淡 黄	3.92	802	2000
PrCl ₃	淡 绿	4.02	776	1980
NdCl ₃	紫	4.14	760	1890
SmCl ₃	黄	4.27	728	分解
EuCl ₃	白	—	623	分解
GdCl ₃	白	4.52	609	1850
TbCl ₃	白	4.35	588	1820
DyCl ₃	白带微黄	3.67	654	1800
ErCl ₃	粉 红	—	774	1770
TmCl ₃	淡 绿	4.34	821	1760
YbCl ₃	白	—	854	分解

续表 1-3

分子式	颜 色	密度, 克/厘米³	熔点, ℃	沸点, ℃
稀 土 氯 化 物				
LuCl ₃	白	—	892	1750
YCl ₃	白	2.81	700	1780
ScCl ₃	白	2.39	960	1240
稀 土 氟 化 物				
LaF ₃	白	5.94	1427	2327
CeF ₃	白带黄	6.16	977	分解
PrF ₃	淡 绿	6.14	1370	2327
NdF ₃	淡 紫		1410	2327
SmF ₃	白带黄	6.70	1397	2327
EuF ₃	白	6.80	1387	2277
GdF ₃	白	7.04	1377	2277
TbF ₃	白	7.23	1367	2277
DyF ₃	白	7.46	1357	2227
HoF ₃	白带黄	7.64	1357	2277
ErF ₃	白带黄	7.81	1347	2277
TmF ₃	白	7.97	1337	2223
YbF ₃	白	8.16	1327	2227
LuF ₃	白	8.33	1317	2227
YF ₃	白	5.07	1387	2227
ScF ₃	白	—	1227	1527

三、稀 土 矿 物

(一) 稀土在地壳中的分布及其在矿物中的赋存状态

元素在地壳中的分布量可用克拉克值即元素在地壳中的重量%来表示。表1-4列出了稀土元素和几种工业金属元素的克拉克值，以作比较。

稀土元素在地壳中总分布量为 0.015 %。该值大于钼、镍、锌、锡、钴、铅等金属元素的克拉克值。只因为它们被

开发得很晚，提取困难，加上用途还不被人们所熟知才被列为稀有金属。

表 1-4 稀土和几种工业金属元素的克拉克值（重量%）

克拉克值大于	硅	铝	铁	钙	钠	钾	镁
	27.6	8.8	5.1	3.6	2.64	2.60	2.10
稀土的元素	钛	锰	锡	铬	钴	钒	
	0.6	0.09	0.04	0.02	0.02	0.15	
稀土元素	铈	钇	钆	镧	钪		
	0.0046	0.0028	0.00239	0.0018	6.47×10^{-4}		
	钪	镨	铈	铈	镱		
	6.36×10^{-4}	5.53×10^{-4}	5×10^{-4}	4.5×10^{-4}	2.66×10^{-4}		
	铒	铥	镱	镱	铥		
	2.47×10^{-4}	1.15×10^{-4}	1.06×10^{-4}	9.1×10^{-4}			
镱	铥	镱	ΣRE				
	7.5×10^{-5}	2×10^{-5}	4.5×10^{-24}	0.0153			
克拉克值小于	铜	镍	锂	锌			
	0.01	0.008	0.0065	0.005			
稀土的元素	铈	镨	铈	铈	铈		
	0.001	7×10^{-4}	7×10^{-4}	6×10^{-4}	3.2×10^{-4}		
	钼	钨	银	汞			
	3×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-5}	7×10^{-6}			

铈组稀土元素分布总量为0.0101%，钇组稀土元素的总分布量为0.0052%。因此轻稀土矿物比重稀土矿物储量大，且易获得。目前轻稀土元素的使用量远大于重稀土。

在稀土元素中丰度最大的是铈，为0.0046%，其次是钇、钆和镧。铈的丰度最小，为4.52 × 10⁻²⁴。

稀土元素在地壳中主要以矿物形式存在，有三种赋存状态：

- ①参加矿物晶格，构成矿石不可缺少部分，例如独居

石，氟碳铈矿等。

②以类质同象置换（钙、锶、钡、锰、锆等元素）的形式，分散于许多造岩矿物和另外一些稀有矿物中，如萤石、磷灰石等。

③呈吸附状态存在于一些矿物的表面和颗粒间，如粘土矿物，云母矿物。我国江西寻乌、龙南地区稀土矿就属这种类型，它们无需选矿，极易直接从原矿中提取。

稀土元素不仅在地壳中存在，而且在海水、月球表面也有发现，但含量很少。

（二）稀土的主要工业矿物和矿床

自然界中含稀土的矿物约有 200 种，但有工业价值的只有 40~50 种。目前稀土工业所用的稀土矿物只有 10 种左右。随着稀土元素用途、用量的扩大和科学技术的发展，稀土工业矿物数量也会增加。目前 10 种左右的稀土原料矿物中，轻稀土的原料矿物主要是独居石和氟碳铈矿，由于后者提取简便，又不含放射性元素钍，含铈量高，所以近几年已超过了独居石的开采量。重稀土的原料矿物主要有磷钇矿、褐钇铈钽矿、钛铀矿。后者虽然是一种铀钍矿物，但除铀、钍后的残渣，却是当前西方国家提取重稀土的原料之一。

目前 10 种左右的稀土工业原料矿物中，除氟碳铈矿和硅铈钇矿外，大部分矿含有百分之几以上的铀和钍，但是作为主要含钍矿物是方钍石和钍石。

稀土工业生产使用的稀土矿物成分和性质列于表 1-5。

目前公布的国外稀土储量约 1000 万吨，其中氟碳铈矿占 50.6%；独居石占 47.0%；其他矿物占 2.4%。国别分布是：美国的稀土储量占 55%，印度占 29%；苏联占 4%；巴西占 5.3%；澳大利亚占 4.8%。氟碳铈矿主要产地是美国加利福

尼亚的芒顿帕斯；独居石的主要产地是印度、巴西和澳大利亚。但是印度和巴西禁止出口独居石，而只出口从独居石提取铀和钍（原子能工业的核燃料）后的粗制稀土氯化物。目前出口独居石的国家主要是澳大利亚、马来西亚、印度尼西亚、南非（阿扎尼亚）、南朝鲜等国。重稀土原料磷钇矿、黑稀金矿储量少、分散。目前只有美国、澳大利亚、马来西亚生产些磷钇矿。因此资本主义国家钇资源缺乏，现已开始从磷灰石和铀渣中作为副产品回收重稀土元素（主要是钇）。如果包括其他资源（非稀土矿物）含有的稀土量，据1979年美国矿物局统计，稀土的总储量约4262万吨，钇的总储量为17.23万吨。

国外稀土资源储量分布及精矿生产能力列于表1-6、表1-7、表1-8。

表 1-5 主要稀土工业矿物成分和性质

矿物名称	化 学 式	铈组氧化 物， %	钇组氧化 物， %	比 重 克/厘米 ³	英氏 硬度 ^①	晶型	颜 色
独 居 石	(Ce,La,Th) PO ₄	39~74	0~5	5.1	5	单斜	黄 褐
氟碳铈矿	(Ce,La) (CO ₃)F	60~72	约2	5.0	4	六方	黄、赤褐
磷 钇 矿	(Y,Ce,Er) PO ₄	0~11	54~64	4.59	4.5	正方	黄褐、赤黄
硅铍钇矿	Be ₂ FeY ₂ Si ₂ O ₁₀	0~51	32~46	4~4.5	6.5~7	单斜	黑 褐
褐 廉 石	(Ce,Fe,Ca, Al)-Si ₃ O ₁₂	2~34	0~4	4.15	6	单斜	褐 黑
铈 矿 石		38~72	0~7	4.86~ 4.91	5.5	正方	褐 赤
褐钇钽矿	Y(Nb,Ta)O ₅	1~8	31~37	5.8	7	正方	褐
钶 钇 矿	(Fe,Ca)(Y, Er,Ce)(Nb, Ta) ₄ O ₅	0~51	32~46	5.7	5.5	斜方	黑

① 莫氏硬度是以滑石硬度为1至金刚石的硬度为10的度量矿石的硬度。

表 1-6 国外主要稀土矿床储量

国 家		产 地、 矿 物 类 型	储量(以 R_2O_3 计), 吨
北 美	加 拿 大	盲河-埃利奥特湖地区含铈砾岩型钛铈矿, 独居石	50000
	美 国	芒顿帕斯矿床的氟碳铈矿	5000000
		独居石主要分布于南、北卡罗来纳州和爱达荷州及大西洋的希尔顿里德岛	72000
南 美	巴 西	独居石, 以大西洋岸的浮沙型为主	180000
		褐帘石和氟碳铈矿	390000
非 洲	埃 及	漂砂型为主的独居石	120000
	马尔加什		60000
亚 洲	印 度	漂砂型的独居石产于特拉范克, 独居石产于比哈尔州, 西孟加拉洲	3000000
	斯里兰卡	漂砂型独居石	6000
	南朝鲜	漂砂型独居石	54000
澳 洲	澳大利亚	漂砂型独居石产于昆士兰和新南威尔士州, 磷钇矿产于马里加萨林是铈矿床的副产品	420000
合 计			10082488

国外稀土生产能力最大的国家是美国、印度、澳大利亚、巴西和苏联。目前生产能力超过所需的产量, 后者只为前者的60~65%。1973年稀土用量和2000年稀土需求量估计值列于表1-9。

现把几个稀土生产能力最大的国家情况介绍如下:

美国: 是资本主义世界稀土元素储量、生产、消费最大的国家。也是稀土科研情报中心。在发展稀土工业的同时, 对钍在原子能方面的利用进行了大量的工作, 并在1959年前完

成了钽的储备。美国目前主要以氟碳铈矿为中心发展稀土科研和生产。黑稀金矿、硅铍钇矿和磷钇矿也作为副产品回收。

表 1-7 国外主要钇资源储量 (按Y₂O₃计,吨)

国 家		储量, 吨	其他资源, 吨	合计, 吨
北 美	美 国	3175	37641	40816
	加 拿 大	2177	23219	25396
南 美	巴 西	2268	7710	9978
欧 洲	苏 联	1451	12154	13605
	芬兰,挪威,瑞典	181	726	906
亚 洲	马来西亚	544	1723	2267
	斯里兰卡	181	272	453
	印 度	18100	36200	54300
	南 朝 鲜	907	2721	3628
	其 他	181	726	907
澳大利亚		5440	18100	23540
合 计		34645	141311	175956

美国很早就开始生产独居石，大都作为钛铁矿的副产品回收。近年来，独居石的产量不再增加，年用量约3000~3500吨（按R₂O₃计）。氟碳铈矿分布在加利福尼亚州的圣布那底诺郡芒延帕斯地区，为美国钼公司所有。年生产能力约30000吨，实际生产量只为生产能力的60%左右。

澳大利亚：是主要生产和出口独居石的国家之一。独居石在澳大利亚是作为金红石、锆英石和钛铁矿副产品综合采集的，年生产能力在 3500 吨（按R₂O₃计）以上。此外，在澳大利亚的丰富的铀矿中也含有稀土矿物。目前马里加萨林铀有限公司生产铀的同时回收稀土。铀的尾矿中 按 平 均 含