

Sc

Y

稀 土



XI TU

La

Ce

Pr

Nd

Pm

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

Tm

Yb

Lu

冶金工业出版社

稀 土

下 册

《稀土》编写组 编著

冶金工业出版社

本书分上下两册出版。

上册主要内容包括：稀土概述；稀土矿物及矿床；稀土矿选矿；稀土精矿的分解；一般化学法分离稀土元素；离子交换法分离稀土元素；稀土萃取化学；串级萃取理论；稀土萃取生产工艺以及萃取设备等。

下册主要内容包括：稀土氯化物和氟化物的制备；金属热还原法制取稀土金属；熔盐电解法生产稀土金属；高纯稀土金属的制取及二、三元合金相图；稀土中间合金的制取；稀土应用；稀土生产中的卫生防护和“三废”处理。

第十五、十六章由冶金部有色金属研究院编写；第十七章由科学院长春应用化学研究所编写；第十八章由中南矿冶学院编写；第十九、二十、二十一、二十二、二十三、二十四章由包头钢铁公司编写。

下册由冶金部有色金属研究院和北京钢铁学院编纂定稿。

稀 土

下 册

《稀土》编写组 编著

(内部发行)

*

冶金工业出版社出版
新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 16⁷/₈ 字数 445 千字

1978年10月第一版 1978年10月第一次印刷

印数 00,001~7,000 册

统一书号：15062·3356 定价(科三)1.60元

前 言

我国稀土资源极为丰富，含稀土矿物的品种繁多，分布又广，是目前世界上已知的稀土储量最多的国家。

建国以来，在毛主席无产阶级革命路线的指引下，我国稀土工业从无到有，从小到大，得到了迅速发展。现在的稀土产量为文化大革命前的五倍，品种增长了五点六倍，产品品种基本齐全，产品质量也有很大的提高，生产成本显著下降，使用面也日益扩大，部分产品还出口外销。目前，我国稀土工业战线上的广大工人、干部和技术人员，高举毛主席的伟大旗帜，开展工业学大庆的群众运动，发扬独立自主自力更生的精神，正在利用丰富的稀土资源，为逐步建立我国稀土工业体系，发挥稀土在各个领域中的作用，以加速我国国民经济的发展，实现四个现代化而努力奋斗。

为适应我国冶金工业发展新形势的需要，冶金部组织全国有关单位组成编写组，编写了《稀土》(上、下册)和《稀土物理化学常数》三本书，供从事稀土生产、科研和应用工作的有关人员参考。

《稀土》是一本综合性的参考书，以总结我国稀土工业生产、应用的实践经验和科研成果为主，并收进一些有参考价值的外国资料编写而成的。在编写过程中，根据我国稀土资源和生产的特点，力求使本书能反映出我国稀土工业目前生产、应用和科研方面的现状和技术水平。稀土工业发展很快，由于我们调查工作做得不够，有些最近出现的先进工艺，还来不及编进去；另外，由于我们经验不足，水平有限，书中缺点错误在所难免，欢迎批评指正。

参加本书编写的单位有：包头钢铁公司、冶金部有色金属研

究院、冶金部有色金属研究院广东分院、科学院长春应用化学研究所、北京大学、北京钢铁学院、中南矿冶学院、中山大学、珠江冶炼厂、北京稀土研究所等。

编 者

一九七六年十月

目 录

第十五章 制备稀土金属的原料	1
第一节 稀土氯化物	1
一、无水稀土氯化物	1
二、稀土氯化物的提纯	10
第二节 无水稀土氟化物	11
第十六章 金属热还原法制取稀土金属	21
第一节 金属热还原法一般原理	21
一、金属热还原过程简明化学热力学原理	21
二、金属热还原法制备稀土金属的特点	25
第二节 稀土氟化物钙还原法	27
一、基本热还原反应及钙还原的优点	27
二、还原冶炼设备	28
三、还原所需原材料	28
四、工艺条件及操作	29
五、粗金属精炼	33
第三节 氯化物钙还原法	33
第四节 稀土氯化物锂还原法	37
一、稀土氯化物锂还原基本化学反应及工艺流程	38
二、氯化钇锂还原流程举例	38
第五节 氧化物的镧、铈还原法	41
一、还原过程的自由能函数及还原-蒸馏过程的机理	42
二、还原工艺条件及设备	43
三、氧化镨、氧化钬、氧化铈的镧(铈)还原法	53
第六节 中间合金法制取稀土金属	61
一、中间合金法制取金属钇	63

二、中间合金法制取其他重稀土金属	67
第七节 稀土金属粉末的制取	68
一、稀土金属氢化物制备工艺	69
二、稀土氢化物的真空离解制备金属粉末	71
第八节 金属钷(Pm^{147})的制取	77
第九节 稀土金属冶炼的新工艺	79
第十七章 熔盐电解法制取稀土金属	83
第一节 概述	83
第二节 熔盐电解制取稀土金属的一般知识和工艺的特殊性	84
一、熔盐电解制取稀土金属的一般知识	84
二、熔盐电解制取稀土金属工艺的特殊性	85
第三节 熔融稀土氯化物的电解	87
一、熔融稀土氯化物电解的基础	87
二、电解工艺	116
第四节 稀土氧化物在氟化物熔体中的电解	135
一、稀土氧化物-氟化物熔体电解基础	135
二、电解工艺条件和结果	146
三、电解稀土氧化物-氟化物熔体与氯化物熔体的比较	151
第十八章 高纯稀土金属的制取及二元、三元合金相图	154
第一节 高纯金属的制取	154
一、概述	154
二、真空蒸馏法提纯稀土金属	156
三、区熔精炼法提纯稀土金属	172
四、固态电解法提纯稀土金属	175
五、悬浮区熔-电传输联合法提纯稀土金属	182
六、单晶制备方法	185
七、电解精炼法	188
第二节 稀土金属与其他金属二元合金相图	193
一、R-Fe 系	193
二、R-Co 系	198

三、R-Ni 系.....	206
四、R-Cr 系.....	212
五、R-Ca 系.....	212
六、R-Mg 系	215
七、R-Zn 系.....	222
八、R-Cd 系.....	223
九、Y-Be 系	225
十、R-Al 系	226
十一、R-Ga 系.....	231
十二、R-In 系	231
十三、R-Tl 系	233
十四、R-B 系	234
十五、R-Cu 系.....	235
十六、R-W 系	237
十七、R-Mo 系	238
十八、R-Ta系	239
十九、R-Ti 系.....	240
二十、R-Zr 系	241
二十一、R-Hf 系.....	243
二十二、R-C 系	244
二十三、R-Si 系	244
二十四、R-V 系	246
二十五、R-Nb系.....	246
二十六、R-N 系	247
二十七、R-O 系	247
二十八、R-S 系	249
二十九、R-Se 系	249
三十、R-Te 系.....	250
三十一、R-Mn系.....	251
三十二、R-Re 系.....	254
三十三、R-Rh系	254
三十四、R-Pt 系.....	255
第三节 含一个稀土金属的三元系合金	255

第十九章 火法冶炼稀土中间合金	271
第一节 概述	271
第二节 金属热还原法冶炼稀土中间合金	271
一、原料制备	271
二、金属热还原法冶炼稀土合金机理探讨	278
三、硅铁还原法冶炼稀土合金的生产实践	280
四、稀土精矿富渣冶炼稀土硅铁合金工艺试验	308
五、铝还原法冶炼稀土合金	311
六、钙还原法冶炼稀土合金	320
七、稀土合金的粉化	326
第三节 炭一步还原法冶炼稀土合金	329
一、炭一步还原法冶炼稀土合金机理的探讨	329
二、矿热炉炭一步还原法冶炼稀土硅铁合金	331
三、矿热炉炭一步还原法冶炼低稀土硅铁镁合金	335
四、矿热炉炭一步还原法冶炼稀土硅钙合金	338
五、矿热炉用氢氧化铈富集物冶炼铈硅铁合金	340
第四节 评述及发展趋势	342
一、现有生产工艺的比较	342
二、火法冶炼稀土合金较为完善合理的工艺及设备	343
三、增加新的合金品种以满足钢铁工业需要	348
四、采用稀土品位富的原料	349
五、搞好原料基地的建设	350
第二十章 稀土在冶金工业中的应用	351
第一节 稀土在钢铁工业中的应用	351
一、稀土在钢中的作用	351
二、向钢中加入稀土的方法	372
三、稀土在钢中的应用	377
四、稀土在铸钢中的应用	382
五、稀土在铸铁中的应用	387
第二节 稀土在有色合金中的应用	400
一、镁合金	401
二、铝合金	407

三、铜合金	410
四、其它合金	412
第二十一章 稀土在石油、化工、玻璃陶瓷、激光材料、 农业等方面的应用	415
第一节 稀土在石油、化工方面的应用	415
一、催化裂化	415
二、合成橡胶	418
三、其它	420
第二节 稀土在玻璃陶瓷工业中的应用	422
一、磨料抛光	422
二、去色剂	424
三、着色剂	426
四、特种玻璃及光学玻璃	427
五、陶瓷	428
第三节 稀土在磁性材料中的应用	430
一、稀土钴永磁材料	430
二、微波铁氧体磁性材料	433
三、阴极材料	435
第四节 稀土在激光、荧光材料及照明光源 方面的应用	436
一、稀土激光材料	436
二、稀土荧光材料	440
三、照明光源	442
第五节 稀土在农业中的应用	443
一、稀土对植物的作用	444
二、稀土微肥施用方法	446
三、稀土微肥应用效果	449
第六节 稀土在原子能工业中的应用	451
一、结构材料	452
二、控制材料	454
三、慢化剂及核燃料	456
四、其它用途	457

第七节 稀土在其它方面的应用	458
一、在医疗方面的应用	458
二、在其它方面的应用	461
第二十二章 稀土生产中的毒物防护	470
第一节 稀土生产中的毒物及其卫生标准	470
一、稀土生产中的毒物	470
二、毒物浓度的国家卫生标准	470
第二节 稀土生产中毒物防护措施	470
一、技术革新和工艺改革	470
二、厂房建筑的合理配置	471
三、通风排毒措施	471
四、个体防护	472
五、建立健全安全防护制度	473
六、酸、碱灼伤的急救处理	473
第三节 稀土生产中主要毒物的危害及其防护	474
一、氯及盐酸	474
二、氟及氢氟酸	475
三、其它毒物的危害与防护	476
第四节 稀土生产中的粉尘防护	479
一、稀土生产中粉尘的产生	479
二、粉尘的浓度与国家卫生标准	479
三、粉尘对人体的危害	480
四、粉尘的防护措施	481
第二十三章 稀土生产中的放射性防护	487
第一节 原子核物理与剂量学基础知识	487
第二节 射线的最大容许剂量	491
第三节 稀土生产中的放射卫生问题	495
第四节 稀土生产中的放射防护措施	499
第二十四章 稀土生产中的“三废”处理	504
第一节 废气净化	505
一、居住区大气中有害物质最高容许浓度和废气排放标准	505
二、含尘气体的净化	505

三、含毒气体的净化	511
四、废气的高空稀释排放	516
第二节 废水处理	518
一、地面水中有害物质的最高容许浓度和 工业废水最高容许排放浓度	518
二、废水的处理方法	520
第三节 废渣处置	526

第十五章 制备稀土金属的原料

由于稀土氧化物生成热很大，是稳定的化合物，在一般火法冶金温度及设备条件下，很难被还原成单质稀土金属(除氧化钐、氧化铈、氧化镱及氧化铕外)。因此目前生产稀土金属的原料主要是它们的卤化物，由于稀土元素的碘化物及溴化物难于制备，且易于水解和氧化，常用的原料仍是它们的氯化物和氟化物。

第一节 稀土氯化物

稀土氯化物是熔融盐电解法及热还原法制备混合稀土金属及单一稀土金属的原料之一，同时亦是石油化学工业用的催化剂的原料。含结晶水的稀土氯化物可由前处理工艺流程获得，一般地含6个结晶水，即 $\text{RCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。无水稀土氯化物是制备含氧量低的稀土金属所必需的，也是热还原工艺要求的原料。

一、无水稀土氯化物

1. 含结晶水的稀土氯化物的脱水

(1) 水合稀土氯化物的热分解。含结晶水的稀土氯化物 ($\text{RCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 中的结晶水可用加热的办法脱去。由于稀土氯化物易水解，在敞开体系中很难获得纯的无水稀土氯化物。在 $\text{RCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 脱水过程中存在着生成氯氧化物的反应：



该化学反应的平衡常数的对数 $\lg K$ 值与温度 $1000/T$ 的关系见图 15-1

生成 ROCl 的化学反应的平衡常数随着温度增高而增大，而 ROCl 的化学稳定性亦随着镧系元素的原子序数增加而增长，因此重稀土含水氯化物的脱水更容易生成氯氧化物。如果在敞开体系中对含水稀土氯化物进行脱水，稀土的氯氧化物和氧化物会在

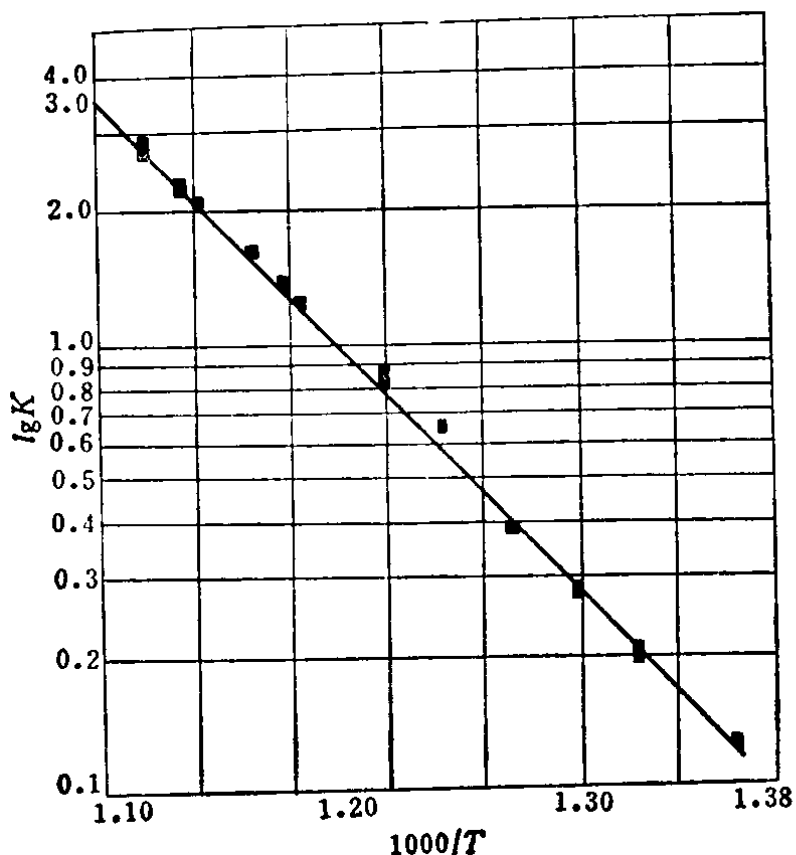


图 15-1 反应(1)式的 $\lg K$ 与 $1000/T$ 的关系

较低的温度下形成。以 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在空气中加热脱水为例，它的热分解的状况见表 15-1 及图 15-2。由表 15-1 及图 15-2 可知，在空气中对含水稀土氯化物加热脱水时，在 150°C 前开始生成氯化氧化物，高于 233°C 时生成的稀土氧化物量逐渐增加，直到 500°C 完全变成氧化物。为了获得较纯的无水稀土氯化物必须在减压及保护气氛中进行脱水。

表 15-1 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 不同温度下的热分解

脱水温度 $^\circ\text{C}$	CeCl_3 %	CeOCl %	CeO_2 %	H_2O %
15	65.0	—	—	35.0
150	80.1	1.6	—	18.3
233	84.8	5.4	—	9.8
270	84.0	2.9	3.82	9.2
320	78.3	0.9	11.90	8.9
400	39.9	0.8	51.30	8.0
500	—	0.4	92.50	7.1
725	—	—	93.10	6.9

(2) 减压,于 NH_4Cl 、 HCl 及氩气中脱水。

一般无水氯化稀土制备工艺流程见图 15-3。

用以上工艺方法可获得较纯的无水稀土氯化物,水不溶物 $< 1\%$, 适用于热还原法制备稀土金属。实践表明,在真空脱水过程中,大部分结晶水是在温度为 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 时被除去。但脱掉微量水分则需较高的温度。在真空脱水过程中, NH_4Cl 的存在及 HCl 、惰性气体都能有效地防止 ROCl 的形成。

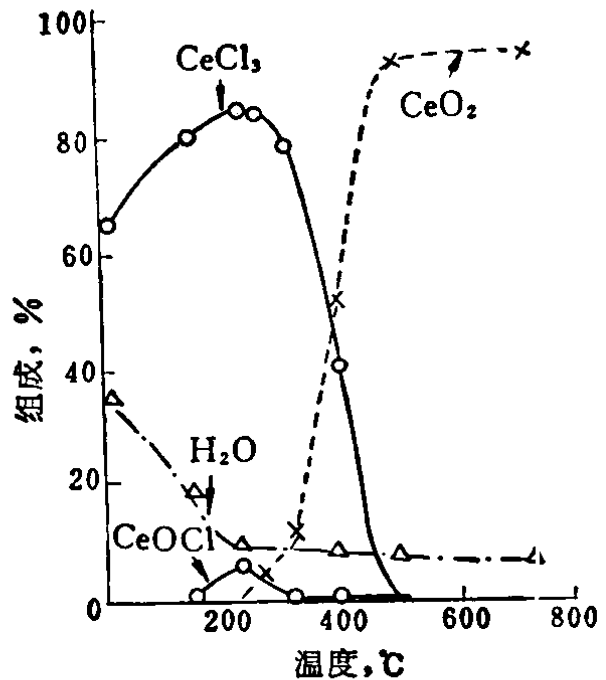


图 15-2 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加热脱水分解与温度的关系

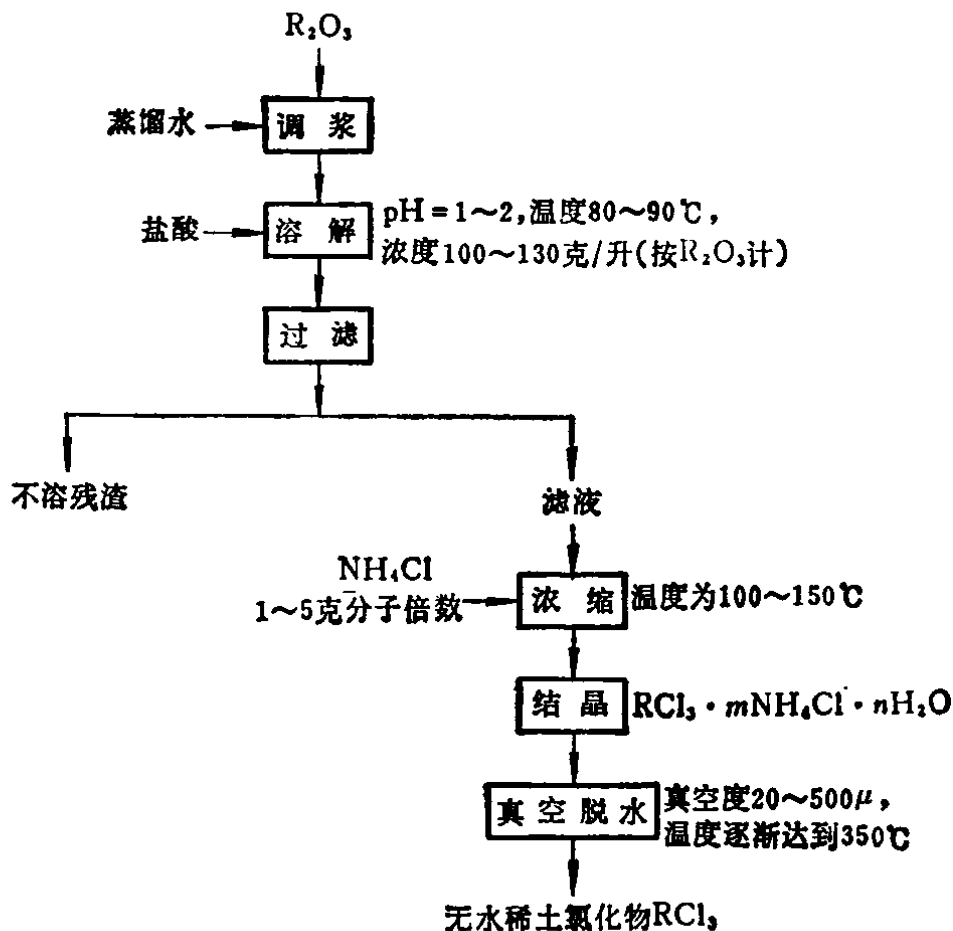


图 15-3 一般无水氯化稀土制备工艺流程

脱水时间视料量而定，一般地在有大量水分放出时应缓慢升温，以防止炉料熔化而易生成含氧化合物，并应在脱水过程中保持真空度不低于 0.5 毫米汞柱。

投料 100 克 R_2O_3 添加 1 克分子 NH_4Cl 制备的结晶的 $RCl_3 \cdot NH_4Cl \cdot nH_2O$ 进行不同条件的脱水实验，结果列于表 15-2。

纯的无水稀土氯化物应是质松呈颗粒状，溶于水时发出啞啞的响声，溶液清澈，无乳浊物，回收率可达 90~95%。

以上列举的方法虽然是古老的方法，也较繁琐，但是用这种

表 15-2 $RCl_3 \cdot NH_4Cl \cdot nH_2O$ 不同条件脱水结果

实验编号	脱水条件	气氛	RCl_3 %	NH_4Cl %	游离盐酸 %	水分 %	水不溶物 %
(1)	将溶液蒸发浓缩		63.81	13.89	2.14	20.16	—
(2)	干涸结晶		73.35	14.27	1.76	10.62	—
3	将(2)于120°C脱水1小时	空气	82.77	13.67	0.66	2.90	0
4	将(2)于120°C脱水3小时	空气	88.14	9.28	0.51	1.18	0.89
5	将(2)于300°C脱水1小时	空气	89.68	8.33	0.54	2.54	0
6	将(2)于300°C脱水2小时	空气	93.23	4.55	0.22	—	2.02
7	将(2)于300°C脱水2小时	减压	97.67	2.36	—	—	痕量
8	将5急速熔融	减压	99.39	0	—	—	0.61
9	将7急速熔融	减压	99.73	0	—	—	0.27
10	将(2)于100°C脱水1小时	HCl气体	80.84	14.40	0.72	4.04	0
11	将(2)于100°C脱水2小时	HCl气体	92.08	5.94	0.53	1.45	痕量
12	将(2)于300°C脱水1小时	HCl气体	89.23	8.31	0.48	1.98	0
13	将(2)于300°C脱水2小时	HCl气体	95.88	3.62	0.34	—	0.15
14	将(2)从100~350°C脱水2小时	HCl气体	91.47	7.89	0.40	0.24	0
15	将14于350°C脱水1小时	氩气	99.95	0	—	—	0.05
16	将14急速熔融	HCl气体	100.00	0	—	—	痕量

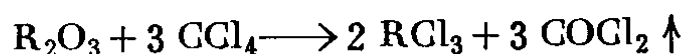
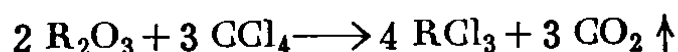
方法能制备出杂质少、含氧量低的无水稀土氯化物，除实验室规模外，也便于因地制宜土法上马的较大规模的工业生产。纯的无水稀土氯化物对于研究它们性质及供热还原法制备单一稀土金属都是必要的，对于用电解法制备工业纯稀土金属所需的氯化物质量要求可放宽一些，一般水不溶物在1~10%都可用，甚至含结晶水的 RCl_3 亦可电解。

2. 稀土氧化物(或其盐类、精矿)直接氯化

各种氯化剂(Cl_2 、 CCl_4 、 S_2Cl_2 、 $SOCl_2$ 、 NH_4Cl 等)在较高温度下与稀土氧化物(或其盐类、精矿)作用，制备无水稀土氯化物的工艺方法，具有效率高，产量大、流程短的优点。但氯化反应器的抗高温腐蚀材料较难解决(一般抗高温氯气腐蚀的有镍、镍基合金及石墨)。这种工艺方法制备的产品质量一般都能满足工业生产稀土金属的要求。

(1) 稀土氧化物加碳氯化(见本书上册第七章)。

(2) 稀土氧化物(或其盐类)用四氯化碳氯化 在盛有稀土氧化物的反应器中通 CCl_4 (蒸发为气体)时，在温度高于 $400^\circ C$ ，于该体系中发生如下氯化反应：



氯化时间视氯化温度及料量而定。氯化反应装置见图 15-3， CCl_4 氯化效果见表 15-3。一般地 CCl_4 较容易与轻稀土氧化物作用生成轻稀土氯化物，随着镧系收缩， CCl_4 的氯化作用逐渐减弱。

表 15-3 CCl_4 氯化结果

稀 土 氧 化 物	稀 土 氯 化 物 中 Cl_2 含 量, %	
	分 析 含 量	理 论 含 量
Gd_2O_3	40.2	40.4
50.1% Ho_2O_3 49.9% Dy_2O_3 } 混合氧化物	39.3	38.5