

铜镍钴

有色金属提取冶金

铀钨钼

手册

锡锑汞

铝

A HANDBOOK
FOR EXTRACTIVE METALLURGY
OF NONFERROUS METALS

镁

铍铍

钨钼钽

钛锆铪

稀土金属

钒铌钽

稀土金属

贵金属

冶金工业出版社

现代化设备

能源与节能

有色金属提取 冶金手册

稀土金属

《有色金属提取冶金手册》编辑委员会 编

本卷主编 潘叶金

冶金工业出版社

(京) 新登字036号

内 容 提 要

本书主要内容包括：稀土金属的性质及应用，稀土原料及分解方法，稀土、钪、铈的分离方法，稀土金属的制取，高纯稀土金属的制取，稀土相图的测定、计算及应用，稀土生产中的综合利用及环境保护等。

本书可供从事稀土金属冶金的生产、科研、设计人员及高等院校师生使用。

参加本书编写的有潘叶金（第一、四、五章），郑清远（第二、三章），杜 勇、金展鹏（第六章），俞集良（第七章），由潘叶金主编。

有色金属提取冶金手册 稀 土 金 属

《有色金属提取冶金手册》编辑委员会 编

本卷主编 潘叶金

责任编辑 刁传仁

*

冶金工业出版社出版发行

（北京北河沿大街嵩祝院北巷39号）

新华书店总店科技发行所经销

河北香河县第二印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 11.875 字数 311 千字

1993年3月第一版 1993年3月第一次印刷

印数 00,001~2,500 册

ISBN 7-5024-1048-1

TF·247 定价13.90元

《有色金属提取冶金手册》

编辑委员会

主任	赵天从			
副主任	傅崇说	何福煦	梅 焯	郑蒂基
委员	(依姓氏笔划为序)			
	龙远志	卢宜源	任鸿九	陈文修
	汪锡孝	汪 键	李洪桂	何福煦
	杨重愚	杨济民	林振汉	夏忠让
	郑蒂基	钟海云	赵天从	赵秦生
	唐帛铭	莫似浩	徐日瑶	宾万达
	梅 焯	傅崇说	彭容秋	潘叶金
秘书	任鸿九(兼)	卢宜源(兼)		江绍策

总 序 言

《有色金属提取冶金手册》是为有色金属工作者编写的一套较全面的工具书和参考书。凡从事有色金属提取冶金方面的生产、科研、设计、情报等科技人员都可从中找到简明扼要的现代资料。这套手册也可作为有色冶金专业教师、研究生及高年级学生的辅助教材，并可供需要了解有色冶金历史、现状及今后发展动向的企业经营管理人员参考。在不大的篇幅内系统介绍各种主要有色金属的生产是本手册的特点。

这套手册介绍了10种重金属、4种轻金属、9种高熔点稀有金属、全部稀土金属及金银铂钯等贵金属的发展史略，介绍了这些金属的提取冶金有关的物理化学、工业矿物原料、冶炼和精炼方法、工艺技术参数、现代化生产设备，有色金属提取冶金的能源与节能等，内容叙述详略适当，数据翔实可靠。

这套手册分为14卷陆续出版。

参加这套手册的编写人员主要为中南工业大学有色冶金系的教授和副教授。各卷的书名及其主编人如下：

- | | | |
|-----------|-----|---------|
| 1. 有色金属总论 | 赵天从 | 何福煦 |
| 2. 铜镍钴 | 夏忠让 | |
| 3. 锌镉铅铋 | 彭容秋 | |
| 4. 锡锑汞 | 赵天从 | 汪 键 |
| 5. 铝 | 杨重愚 | 龙远志 杨济民 |
| 6. 镁 | 徐日瑶 | |
| 7. 锂和铍 | 汪锡孝 | |
| 8. 钨钼铼 | 李洪桂 | |
| 9. 钛锆铪 | 莫似浩 | 林振汉 |
| 10. 钒钽铌 | 赵秦生 | 钟海云 |

- | | |
|-----------|---------|
| 11. 稀土金属 | 潘叶金 |
| 12. 贵金属 | 卢宜源 宾万达 |
| 13. 现代化设备 | 陈文修 梅 焱 |
| 14. 能源与节能 | 唐帛铭 |

在收集素材的过程中得到了校内外不少同志的大力支持，特此致谢。

《有色金属提取冶金手册》编辑委员会

1990年10月

本卷序言

稀土元素是化学性质非常近似而又具有特殊性能的一系列元素。由于化学性质的近似，长期以来，它们的分离是化学与冶金的难题之一。虽然稀土元素迄今已有200多年的历史，但为发现全部稀土却耗费了100多年的漫长岁月。只有在20世纪40年代使用了离子交换法，继而又采用了溶剂萃取法以后，才能在较短的时间内分离出较大量的纯稀土产品，提供研究与应用。目前正以越来越快的速度开发利用每种稀土元素具有的特异功能，稀土元素已成为探找新材料的重要对象。

随着全部稀土金属的获得和纯度的提高，稀土在黑色金属和有色金属中的应用正取得很大的成绩与经济效益。随着稀土金属相图的广泛研究，出现了一系列具有应用价值的稀土合金和金属间化合物。钕钴和钕铁硼永磁材料的出现，其巨大的磁能积刷新了已有材料的记录，引起了世界永磁材料市场巨大的变化，稀土优异的磁性正引起了人们的瞩目。

随着大量稀土化合物的合成及其组成、结构与性能的研究，60年代出现了一批以掺钕的钇铝石榴石和钕玻璃为代表的稀土激光材料，研制出一批稀土发光材料，如掺铕的硫酸钇荧光粉用于彩色电视，掺铕和铽的三基色荧光粉用于节能灯等，稀土优异的光学和发光性能正日益显示其重要的作用。

80年代，稀土钡铜氧高温超导材料的出现，使过去比较薄弱的稀土电学性能的研究有了大突破，这方面的研究已成为全球的热门课题。

稀土已进入工业、农业、国防、医药卫生和科学技术等各个领域的应用中。

我国具有丰富的稀土资源。如何根据我国国情综合利用这宝

贵的资源为现代化服务，已成为急待解决的问题。中南工业大学潘叶金等几位同志根据长期在稀土方面的工作积累，及时地写成本书，详细地介绍了稀土的资源、提取、分离、金属制取与纯制、应用、相图、三废处理与放射性防护等。本书既重视稀土金属生产工艺的实践知识的介绍，又重视稀土相图等基础资料的收集与介绍，这将促进稀土相图在探找新的生产工艺和研制新材料上的应用。环境保护已成为全人类关心的问题，在综合开发利用稀土资源的同时，必须考虑三废处理和妥善解决常与稀土伴生的放射性元素的分离及放射性防护，本书包括了这方面的章节是很必要的。

本书的出版将对我国稀土的生产、科研和教学发挥积极的作用。

苏 锵

1990年3月于中国科学院长春
应用化学研究所

目 录

第一章 概 论	1
第一节 稀土金属性质	4
一、原子结构和结晶化学性质	4
二、热学和热力学性质	8
三、电学、磁学性质	37
四、电化学性质	39
五、机械性质	39
六、化学性质	41
第二节 稀土的应用	46
一、稀土的应用范围	46
二、世界稀土资源及稀土生产、消费量	47
第三节 稀土金属冶金过程	64
一、稀土金属生产的主要阶段	64
二、稀土金属冶金过程的特点	65
第二章 稀土原料及分解方法	67
第一节 稀土原料	67
一、稀土在地壳中的分布	67
二、稀土矿物	68
三、稀土矿石及精矿	68
第二节 稀土原料的分解	72
一、独居石精矿的分解	72
二、氟碳铈矿-独居石混合精矿的分解	78
三、磷钇矿和含钨磷钇矿的分解	93
四、氟碳铈矿的分解	95
五、褐钇铋矿的分解	96

第三章 稀土和钍、铀的分离方法	101
第一节 溶剂萃取法分离稀土和钍、铀	101
一、常用萃取剂	101
二、萃取体系	106
三、稀土与钍、铀的萃取分离	108
四、萃取法分离稀土元素	119
五、串级萃取工艺	145
六、萃取设备	153
第二节 离子交换法分离稀土元素	159
一、离子交换树脂、淋洗剂、延缓离子	159
二、用EDTA淋洗分离镨钕	164
三、用 NH_4AC 淋洗制取高纯氧化钇	165
四、用混合淋洗剂分离铈铕	166
五、理论塔板数和塔板当量高度的确定	166
第三节 其它方法分离稀土元素	170
一、萃取色层分离稀土	170
二、液膜萃取分离稀土	171
三、分步结晶法	175
四、分步沉淀法	175
五、氧化还原法	177
第四章 稀土金属的制取	179
第一节 制取稀土金属的原材料	179
一、生产稀土金属的原始化合物	179
二、冶炼稀土金属的材料	183
第二节 金属热还原法制取稀土金属	183
一、稀土氯化物的金属热还原法	183
二、稀土氟化物的金属热还原法	187
三、稀土氧化物的金属热还原法	190
第三节 熔盐电解法制取稀土金属	193
一、熔融稀土氯化物的电解	194
二、稀土氧化物在氟化物熔体中的电解	214
三、稀土氧化物-氟化物电解与稀土氯化物电解的比较	226

第四节 制取稀土金属的其它方法.....	226
一、中间合金法制取稀土金属.....	226
二、稀土金属粉末的制取.....	231
第五节 稀土金属冶炼新工艺.....	237
一、等离子体冶炼工艺.....	237
二、稀土碳化法制取稀土金属.....	237
三、贵金属-氢还原法制备稀土金属.....	239
第五章 高纯稀土金属的制取.....	241
第一节 概述.....	241
第二节 真空蒸馏法提纯稀土金属.....	243
一、坩埚材料的选择.....	244
二、真空蒸馏工艺条件.....	244
三、真空蒸馏法提纯稀土金属实例.....	244
第三节 区熔精炼法提纯稀土金属.....	252
一、稀土金属悬浮区熔工艺.....	253
二、区熔提纯实例.....	254
第四节 固态电解法提纯稀土金属.....	259
一、电传输数据.....	259
二、电传输工艺.....	259
三、电传输提纯稀土金属实例.....	261
第五节 悬浮区熔-电传输联合法提纯稀土金属.....	268
一、钆和铽的提纯.....	270
二、铈和钇的提纯.....	270
第六节 稀土金属单晶的制备方法.....	271
一、应变-退火再结晶法.....	272
二、气相沉积法.....	274
三、布里曼法.....	274
四、直拉法.....	274
五、区熔法.....	274
六、电传输法.....	276
第七节 电解精炼法.....	276
第六章 稀土相图测定、计算及应用.....	280

第一节 稀土相图实验测定法	280
一、相图测定方法简介	280
二、稀土合金相图测定实例	281
第二节 稀土相图计算	284
一、相图计算的原理和途径	284
二、吉布斯自由能函数	284
三、稀土相图计算举例	285
第三节 稀土相图分类	289
一、RE-O及RE-O-M系相图	289
二、由一个或两个稀土氧化物构成的伪二元氧化物相图	293
三、含有稀土氧化物的伪三元相图	299
四、至少含有一种稀土元素的二元或三元合金相图	303
五、稀土元素与其它卤化物体系、稀土卤化物与其它金属 卤化物体系组成的相图	311
六、稀土金属与其它非金属 (B、C、S、Se、Te、Si、P和H) 组成的相图	320
第四节 稀土相图应用	324
第七章 环境保护及综合利用	327
第一节 稀土生产中的有害物质	327
一、矿物原料	327
二、化工原料	329
三、反应产物	330
第二节 环境标准	330
一、稀土	330
二、天然放射性元素	331
三、有害化学物质	332
第三节 综合利用	332
一、生产废料的回收	332
二、从工业产品废料中回收稀土	335
第四节 废水净化	338
一、含放射性物质废水的处理	338
二、含氟废水的处理	334

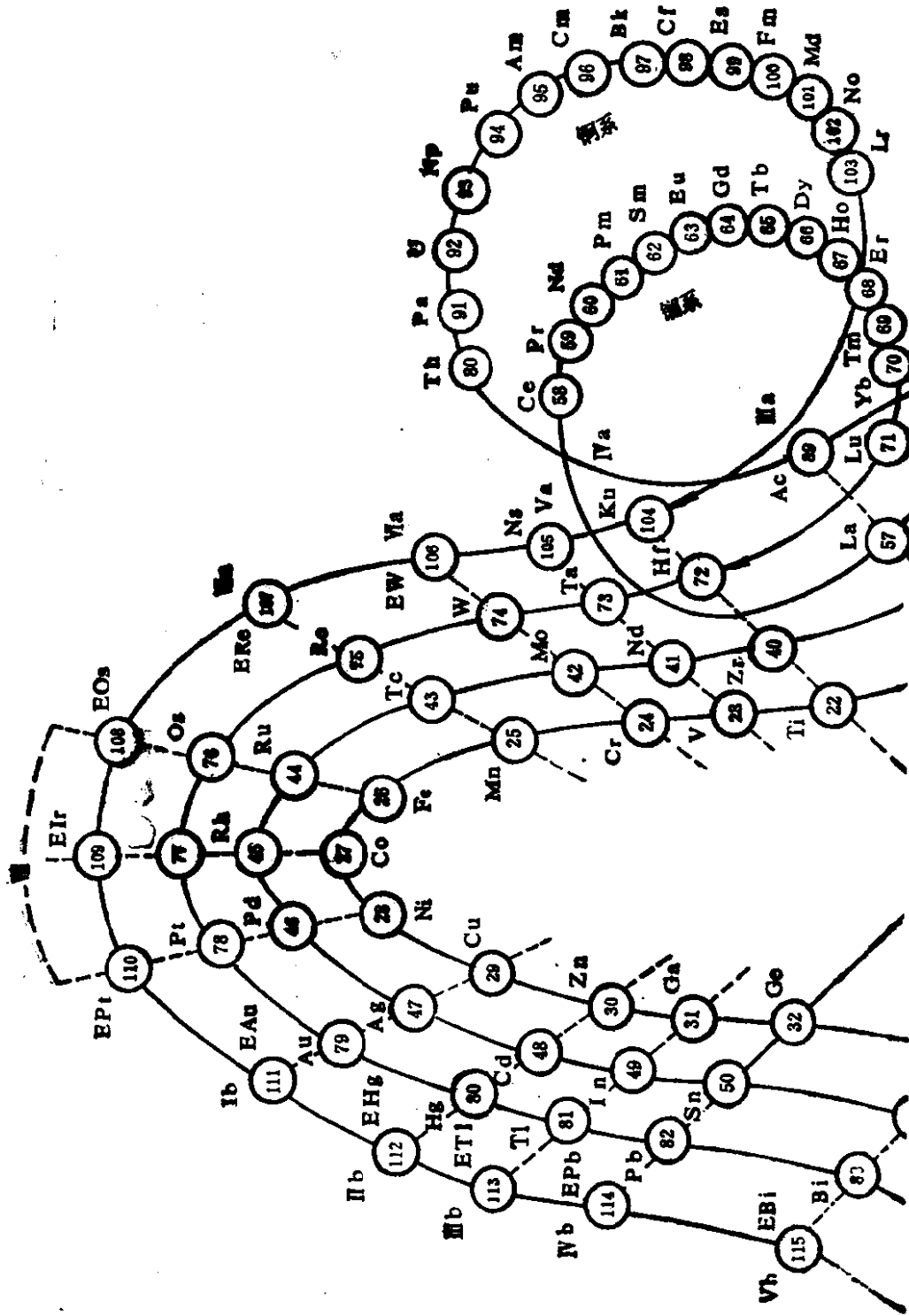
三、含有机物质废水的处理	345
第五节 有害气体的净化	346
一、放射性气体的净化	347
二、含氟及氟化物气体的净化	353
三、含氯及氯化物气体的净化	354
四、含硫酸、二氧化硫气体的净化	355
五、含硝酸、氧化氮的气体净化	356
第六节 废渣处理	357
一、堆存	358
二、放入尾矿池	358
三、掩埋	358
四、焚化	358
五、固化	359
第七节 防护措施	360
一、建筑物的防护要求	360
二、放射性原料、稀土精矿和渣的存放	360
三、对作业及所用设备的卫生要求	361
四、剂量检测	362
五、操作规程和个人防护	362
六、放射性物质污染表面的控制水平	364
主要参考文献	364

第一章 概 论

稀土元素包括原子序数从57至71的15个镧系元素〔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)、镱(Lu)〕以及与镧系元素性质相近的钪(Sc)和钇(Y)，共17个元素。稀土元素的正常原子化合价是3，它们属于周期表中ⅢB族。图1-1所示螺旋周期表更清楚地表明稀土元素在周期表中的特殊位置。

在这17个稀土元素中，元素钪与其余16个元素在自然界共生的关系不很密切，性质差别也比较大，所以也有人把钪列为稀土元素。其余16个元素，根据它们的物理化学性质和地球化学性质的某些差异以及分离工艺的要求，分为轻稀土和重稀土两组，两组分类法是以钆为界，称钆以前的镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕7个元素为轻稀土元素或铈组稀土元素，钆和铽、镝、钬、铒、铥、镱、镱及钇共9个元素称为重稀土元素或钇组稀土元素。钇之所以被列入重稀土组，是因为它的离子半径在重稀土元素铒、铥之间，化学性质和重稀土相似，在自然界和重稀土共生。

稀土元素最早是在1787年从硅铍钇矿中发现“钇土”后开始发现的。18世纪发现的稀土矿物很少，因为当时的技术水平很难把稀土矿物分离成单独的元素，只能把稀土作为氧化物分离出来。那时候习惯于把不溶于水的固体氧化物叫做“土”，因此，就得了稀土这个名称。其实稀土元素并不稀少，也不像土，而是典型的金属元素。



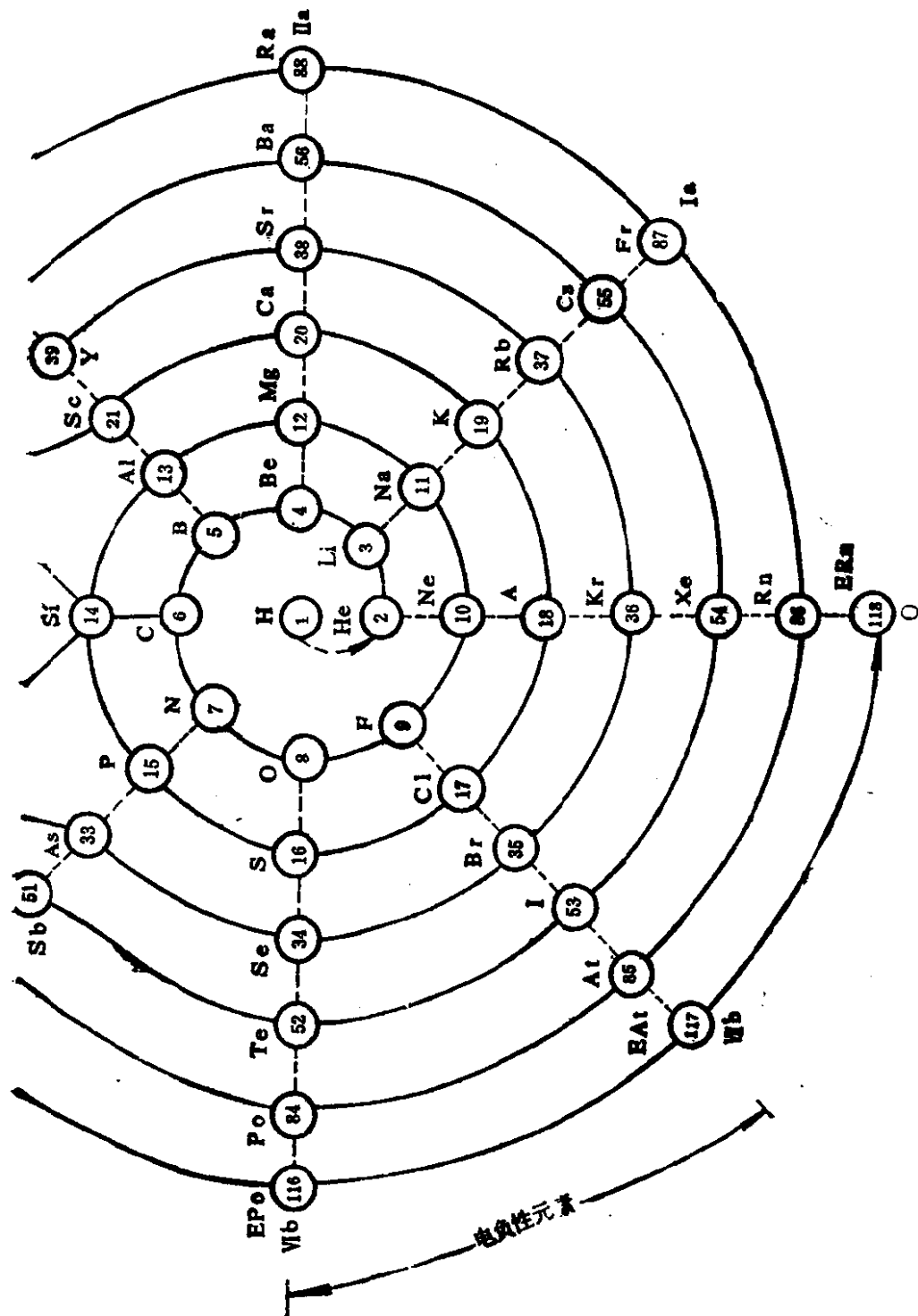


图 1-1 螺旋周期表

第一节 稀土金属性质

一、原子结构和结晶化学性质

稀土元素的原子结构和结晶化学性质分别列于表1-1~表1-4。

表 1-1 稀土元素的原子量、原子半径和原子体积^(2,11)

稀土元素	原子序	原子量 $^{12}\text{C}=12.0000$	原子半径 $\text{CN}=12, \text{A}$	原子体积 cm^3/mol
Sc	21	44.960	1.6406	15.039
Y	39	88.905	1.8012	19.893
La	57	138.910	1.8791	22.602
Ce	58	140.120	1.8247	20.696
Pr	59	140.907	1.8279	20.803
Nd	60	144.240	1.8214	20.583
Pm	61	147	1.811	20.24
Sm	62	150.350	1.8041	20.000
Eu	63	151.960	2.0418	28.978
Gd	64	157.250	1.8013	19.903
Tb	65	158.924	1.7833	19.310
Dy	66	162.500	1.7740	19.004
Ho	67	164.930	1.7661	18.752
Er	68	167.260	1.7566	18.449
Tm	69	168.934	1.7462	18.124
Yb	70	173.040	1.9392	24.841
Lu	71	174.970	1.7349	17.779

表 1-2 稀土元素的电子结构^[12]

原子序数	稀土金属	不同电荷的离子在4f层的电子数			金属状态的电子数		
		RE^{2+}	RE^{3+}	RE^{4+}	6s	5d	4f
57	La	—	0	—	2	1	0
58	Ce	—	1	0	2	1	1
59	Pr	—	2	1	2	1	2
60	Nd	—	3	2	2	1	3
61	Pm	—	4	—	2	1	4