

不断开拓稀土的新应用

刘 翔 声

(中国科学院技术科学部)

中国科学院是国内最早从事稀土研究的部门,在稀土资源的勘探和综合利用,稀土工业的建立以及稀土的应用等方面都作出了贡献。

白云鄂博矿是我国最大的稀土矿床,而早期仅把它作为铁矿床。我院地质研究所已故的何作霖教授早在 1927 年从“铁”矿床中发现了稀土。解放以后,地质所在此基础上做了大量的野外调查和室内实验,从岩石学、矿物学、矿床学和地球化学等方面进行研究,向国家提交了矿床地质成分和成因的研究报告。在工作中确定了一百多种矿物,并发现了包头矿、黄河矿、氟碳铈钍矿等稀土的新矿物及一些国内首次发现的矿物;1957 年,还首先发现了矿石中的铈矿物,证明白云鄂博不仅是一个大型的铁矿和稀土矿,而且还是一个大型铈矿,为矿产的综合利用提供了重要的科学依据。

十年动乱期间,贵阳地球化学所的科技人员在极端困难的条件下,开展了华南大面积花岗岩类的稀土资源研究,与冶金、地质部门密切配合,迅速查明了一批重稀土资源的分布及稀土赋存状态,不仅对矿的地质成分评价作了详细研究,而且对其形成机理进行了模拟实验,确定了稀土是以阳离子形式吸附于粘土矿物上,容易开采和提取,成本低廉。这种花岗岩风化壳型稀土矿床的发现及研究成果已在我国南方各省结出了丰硕果实,解决了我国急缺的重稀土资源。

随着我国稀土资源问题的解决,这两个所逐步加强了稀土地球化学和矿物学的研究,先后调查研究了内蒙、江西、湖南、湖北、广东、广西、云南、贵州、山东、福建、辽宁、四川、甘肃等省的稀土矿床,科学地划分了矿床类型。总结多年的工作,完成了《白云鄂博矿物志》、《白云鄂博矿床物质成分、矿物矿床地球化学及成矿规律研究》、《白云鄂博矿床地球化学》和《白云鄂博矿物学》四部专著,发表了《稀土元素矿物化学》和《稀土元素矿物鉴定手册》。可以说,稀土地质研究水平已经达到一定高度。

我院对稀土的提取分离研究是从独居石开始的。解放初期,我国丰富的石油资源尚未被发现,而发展合成石油需要钼催化剂,长春应用化学研究所研究了从独居石中提取钼和回收稀土的工艺流程,1954 年在锦州石油六厂建立了我国第一个酸法处理独居石的中间工厂。

1953 年,我院组织有关研究所对包头钢铁公司的原料基地白云鄂博矿从选矿、冶炼、提取、分离和分析等方面进行了系统的综合性的试验研究。金属研究所和以后的矿冶研究所研究提出了选矿工艺流程,在保证铁精矿品位的前提下,获得稀土精矿。冶金研究所成功地冶炼

了含氟铁矿,并根据理论计算,创造性地用硅铁还原法从高炉渣中回收了稀土,制取成硅铁稀土合金。这是我国科学家发明的第一个稀土合金,以后在包钢 704 厂正式投产。目前硅铁稀土合金已远销国外,为国家争得了荣誉和外汇。

为了尽快从包头稀土矿中分离提取出稀土,长春应用化学所与包头冶金研究所协作研究,提出了包头矿第一个前处理流程——碳酸钠熔烧法。

1958 年长春应用化学所在实验室用离子交换法制备出 15 个高纯单一稀土元素,建立了中间工厂,应用化学所和冶金所还提出了用熔盐电解法制取混合稀土金属和铈、镧、镨等单一稀土金属工艺,为工厂采用。

随着稀土分离技术的发展,为适应溶剂萃取法流程的需要,我院有机化学研究所系统地研制了各种类型的萃取剂,有效地用于稀土与非稀土的分离、稀土的分组以及单一稀土分离。该所研究了 P507 萃取剂的合成性质及萃取工艺,并实现了工业生产。应用化学所等较早地开展了 P507 的分离工艺研究,确立了 P507 萃取分离的新工艺,将有可能取代原有的 P204 的趋势,特别是最近完成了用 P507 分离少钇稀土中的轻、重单一稀土的流程,都是具有先进水平的成果,使 P507 无论是在处理白云鄂博矿,还是处理江西离子吸附型矿都获得成功。白云鄂博矿中含有放射性元素钍,冶炼过程中造成严重的污染问题。针对这个问题有机化学所研制出伯胺 N1923 萃取剂,并与应用化学所、包头有色金属三厂及有色冶金设计院合作,把它成功地用于从硫酸焙烧液中分离钍,这样大大缩短了矿石处理过程中的放射性工段,减少了产品的放射性,并使钍得到回收。

近若干年来为了进一步寻求白云鄂博矿合理综合利用的方案,许多工作单位致力研究第二流程,即以中贫铁矿入高炉,然后一方面把含有较高稀土品位的高炉渣经过选矿获得稀土精矿;另一方面用含铈铁水经过转炉底吹获得铈渣。化工冶金研究所进行富稀土渣缓冷结晶及其可选性的研究,与有关单位合作,共同完成了扩大试验和工业试验,证明缓冷结晶设备和工艺是可行的,稀土精矿品位可达 55%。

配合选矿、冶炼、提取、分离以及稀土应用等工作,我院化学所、应用化学所、地质所、地球化学所、冶金所等单位的化学分析工作者做了大量的分析工作,运用化学法、色层法、分光光度法、发射光谱及 ICP 法、X 线荧光法和光学荧光法、极谱法、原子吸收法、色谱法、质谱法、导数分光光度及激光腔内吸收光谱等手段,对白云鄂博矿、龙南矿以及各种材料中的稀土元素进行了分析研究,特别是总稀土分组、单一稀土、痕量稀土以及纯稀土中稀土与非稀土杂质的测定,提供了一些新的有效的分析方法,并制备了供分析用的稀土标准参考物质。

二

我院不仅研究解决稀土工业生产中重大科技问题,而且研究稀土的作用机理,以扩大其应用范围。稀土的开拓应用领域,主要包括钢铁和有色合金、玻璃和陶瓷、磁性和磁光材料、发光和激光材料、电子发射和半导体材料、热敏材料以及催化剂等等。

金属研究所从五十年代后期就开始了稀土在钢中作用的研究,在实验室的条件下研究稀土对钢的质量和性能的影响,发现稀土对某些钢种具有提高塑性,减少发纹,使铸态组织细化等作用。以后与鞍钢合作进行大型试验,弄清了钢中稀土和稀土夹杂物的细微分布规律和成

材后钢板不同部位机械性能波动的规律。

鞍山钢炼公司与长春汽车厂等单位研制成功的 16 锰稀土处理钢, 效果显著, 产量居稀土处理钢之首, 后因水口结瘤和加入方法不过关, 每况愈下, 到 1979 年, 年产不足千吨。金属所与鞍钢、包头冶金所及东北工学院合作, 1981 年试验成功包内压入稀土合金的加入方法, 合金利用率和脱硫率都显著提高, 夹杂物形态得到很好控制。结瘤现象基本不发生, 钢材性能良好而稳定, 汽车用钢订货迅速增加, 使全国稀土处理钢产量由最低点开始回升。金属所还与上钢三厂、包头冶金所、北京钢铁学院及上海耐火材料厂合作研究了稀土处理钢浇注时水口结瘤的原因, 并改变脱氧制度和水口材料, 从而能够有效地减轻或防止水口结瘤。

稀土在钢中主要是以非金属夹杂物的形式存在。为了帮助国内有关单位鉴定识别它, 金属所在多年工作积累的基础上编印了国内第一部钢中稀土夹杂物彩色图谱。

加入方法、水口结瘤和稀土夹杂物的鉴定和控制三方面的研究成果, 扫除了稀土在钢中应用的障碍。最近该所与沈阳加压气化厂、鞍钢合作, 成功地用 16 锰稀土钢做成八个大球缶, 节约了大量外汇, 为城市煤气化工程提供了宝贵经验。

长春应用化学所在研究稀土熔盐电化学的基础上提出了较低温度下 (690—750℃) 电解制备稀土—铝中间合金的新工艺和混合轻稀土、混合重稀土、各种稀土富集物、单一稀土金属、镧、铈、钕、钇等稀土—铝低共晶合金一系列新产品, 为稀土在制铝工业中广泛应用创造了良好条件。最近又发明了在铝电解槽中添加稀土氧化物和稀土碳酸盐直接制取稀土铝合金的新工艺, 目前全国十几个铝厂采用该工艺生产稀土铝合金近 20,000 吨, 获得明显的经济效益, 被评为硅铁稀土合金之后又一重大成果。

我院在磁学和磁性材料的研究方面有一定基础, 物理所和电子所合作采用低纯钕为原料, 于 1983 年下半年研制成功第三代永磁材料——钕铁硼, 并已初步建成一条中间试验生产线。上海冶金研究所研制成功钕铁石榴石单晶 (GGG) 并做成 64K 磁泡存储器件。在此基础上, 该所进一步开展磁光材料及其应用的研究。磁光材料是一种新型的光信息功能材料, 利用它光电磁相互作用和转换的特性, 可以做成开关、调制、偏转、显示、存储录象和信息处理等器件, 国外已经应用于光纤通讯、激光陀螺、计算机系统、录象等尖端技术领域。上海冶金研究所于 1977 年开始研究稀土石榴石单晶薄膜磁光材料, 用液相外延低温浸渍法研制成功钕铁石榴石 (YIG) 薄膜, 接着用化学蚀刻法制备成谐振圆盘, 电子工业部 1014 所用这种盘制成了单级滞阻滤波器。接着, 他们还研制了 $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ 和 $(\text{BiPrCdYb})_3(\text{FeAl})_5\text{O}_{12}$ 两种单晶薄膜, 并用它做成磁光调制器。

长春物理所是固体发光方面的专业研究所, 多年来对稀土在发光中应用做了大量研究工作。用钕、钐、铕、铈、钇、镧、铽、铈、镨、铈等稀土元素研制成功航空显示平视化用的高亮度磷光体、黑白投影电视用的萤光粉、彩色电视三基色萤光粉、低压汞灯用的氟硼酸盐、硅场致发光薄膜、冷光源重氮复印灯用的萤光粉、超短余辉萤光粉和长余辉阴极射线磷光体等各种发光材料, 探讨了这些稀土元素的特征辐射、激发态寿命、发光中心的形成以及激活机理等问题, 对提高材料的亮度、效率、稳定性和寿命起了指导作用。

上海光机所是国内研制钕玻璃的唯一单位, 其产品已供应全国, 主要用于激光打孔和加工。最近几年又试制成功了磷酸盐系钕玻璃, 代替了原来的硅酸盐系, 大大提高了激光的输出能量, 为我国建设 10^{12} 瓦级激光等离子体物理实验装置提供了可靠的激光物质。长春应用化学

所研制成功了掺钕的铝酸钇晶体 (YAP); 系统地合成了全部稀土元素的五磷酸盐, 福建物质结构所发现只有硼酸盐晶体具有最小的浓度淬灭效应, 从而生长出硼酸铝钕激光晶体, 激光器的输出能量达到百毫焦耳级, 超过目前国外报导的水平。

我院一直坚持稀土在精细陶瓷和特种陶瓷中应用的研究工作。硅酸盐所研制成功了稀土氮化硅用作发动机予热室内的镶块和电火花塞, 均大大提高了使用寿命。

长春应化所从 1962 年开始研究稀土催化剂, 20 多年来实现了顺丁、异戊、丁一戊橡胶的定向聚合, 并初步弄清其定向聚合机理。这方面的成就无论是从理论上, 或从应用开发上, 在国内外均处于领先地位。用稀土为助催化剂的丙烯氨氧化制丙烯晴的催化剂 CB-75 具有我国自己的特色, 已在辽宁、山东、黑龙江等省用于工业生产。煤气部分甲烷化的催化剂已试制成功, 将对城市煤气化产生积极的影响。氨氧化制取硝酸中稀土复合氧化物催化剂已显示巨大潜力, 试验表明这种催化剂有可能代替现行的催化剂——贵金属铂。中国科技大学最近研制成功了用于净化汽车尾气的稀土催化剂。在研制上述新型稀土催化剂的过程中, 我们研究了稀土对催化剂结构和性能的影响。认为在许多催化剂中加入稀土元素, 能够起到稳定结构, 提高耐热性能, 防止积碳, 调节表面酸度的作用。

三

经过 30 多年的科学实践, 我院已造就了一支稀土研究的科技队伍, 目前全院有 20 多个研究所中的 600 多名科技人员从事有关稀土研究工作, 并且在学科上奠定了一定基础, 在技术上积累了不少经验。我们有力量攻坚, 也有信心去开拓稀土新的应用领域。

“七五”期间, 我们将继续加强稀土资源及其提取、分离工艺的研究, 着重研究稀土在钢铁、有色金属合金、催化、及功能材料中的应用。与生产单位紧密配合, 积极推广取得的成果, 并在研究解决实际问题的同时, 相应开展稀土作用机理研究, 争取开拓出一些新的应用领域。

对我国丰富的稀土资源, 将继续深入研究白云鄂博矿中钕、镨和铈的矿物学问题以及某些稀土元素的分布规律。着重进行湖南、江西和广东三省离子型矿的地质、地球化学研究, 弄清成矿规律、矿物组成及稀土配分, 划分类型, 为合理开发南方稀土资源提供科学依据。

要完成 P507 萃取剂新的合成路线、争取降低 1/3 的成本。寻找性能优于 P507 的新萃取剂以及适用于分离重稀土的萃取剂。在研究串级理论、数学模拟的基础上, 进一步研究多出口新工艺。继续研究高效率、低储存量的萃取剂。“七五”期间, 有可能将上述新的萃取剂、萃取体系和萃取剂用于稀土工业。随着分离技术和稀土应用的不断发展, 我们将着重加强高纯稀土、痕量稀土的分析工作, 发展稀土标准分析方法及标准样品的研究。

为了解决含氢介质中的用钢问题, 要研究稀土与钢中氢的作用形式和行为的关系, 继续推广稀土在煤气储缶及其它含氢介质中的应用。为了汽车工业的发展, 开发新一代的汽车用钢, 如双相钢和高强度的薄钢板。要发展溅射、等离子、激光等技术用稀土三元及多元合金和稀土氢化物等对钢的表面进行处理, 以提高钢的抗氧化和耐磨性。为继续发展稀土铝合金, 并使之系列化和标准化做贡献, 同时进一步掌握添加稀土对提高铝电介槽电流效率的规律。

在催化剂方面, 将进一步改进稀土橡胶的催化体系, 开展本体聚合研究, 以节省溶剂和能源。继续努力研究煤气部分甲烷化的催化剂、氨氧化制取硝酸的非铂稀土催化剂、处理汽车尾

气的催化剂,使它们达到应用阶段。对丙稀氨氧化用的催化剂,将改进工艺,扩大应用范围。我们还将进一步探索稀土用于全氧化反应的催化体系。

稀土在功能材料方面的应用领域非常广阔,可谓前程似锦。我们把它作为“七五”稀土工作重点之一。对钕铁硼永磁合金,我们将继续研究提高居里点、解决容易氧化等问题,与有关单位合作建立一定规模的生产线,以含钕较低的混合稀土为原料做出更廉价的永磁合金,并且努力开拓其应用,如磁性塑料、磁性橡胶、核磁成像仪和风力发电机用的磁体等。我们在磁光材料上已经有了良好的开端,“七五”期间将提高质量,争取出口,并尽量做成各种磁光器件,我院正在组织力量研制计算机用的可擦除光盘。将探索稀土磁光材料作为光盘的一种介质加以应用。我们将研制比 YAG、YAP 效率更高的激光晶体,如掺钕的钇钪石榴石,其效率将比 YAG 高 3.5 倍。使用稀土的五磷酸盐,四磷酸盐和硼酸铝钕等高浓度的激光晶体,做成微型激光器。为了探索激光的新波段,将研究掺铒的激光晶体或玻璃。由于铒的 1.5μ 激光波长对人眼安全,更宜用作测距仪和光纤通讯用的光源。

我们还将充分利用我院多学科的优势,组织力量建立稀土数据库,将稀土萃取工艺参数、稀土元素及其化合物的物性数据、稀土化合物的性质与结构参数的关联模型等输入计算机中。稀土数据库建成后,将向全国有关稀土研究及设计用户提供各种功能检索及数据信息检索服务。