

Элемент с неба. Церий



Эвельина Цегельник,
инженер, г. Глазов,
Удмуртия, cegebnik@mail.ru

Название элемента церия связано с открытием одного из небесных тел – планеты Цереры. Церера по древнеримской мифологии была богиней земледелия и плодородия. Своим открытием цериевая земля обязана трем химикам девятнадцатого века – Клапроту, Хизингеру и Берцелиусу. С легкой руки Берцелиуса открытый минерал получил название церит, а новый редкоземельный элемент – церий. Этому металлу было суждено занять 58 место в периодической таблице Дмитрия Менделеева.

В чистом виде цериевая земля была выделена в 1839 году химиком Мозандером. А вот металлический церий из нее удалось получить только Гиллебранду. И осуществил он это путем электролиза очищенного четыреххлористого церия.

Церий, как и описанные в предыдущих выпусках журнала «Атомная стратегия» цирконий, уран и кальций, относится к металлам атомной энергетики. В атомной промышленности церий можно использовать как материал горячей зоны (величина сечения захвата тепловых нейтронов атомами церия очень мала).

Технология получения церия постоянно совершенствовалась. С 1911 г. для восстановления металлического церия из его оксида применялся кальций. Далее, редкоземельные металлы (РЗМ) стали восстанавливать кальцием из их хлоридов. С середины XX века металлический церий и мишметалл (сплав, в котором содержание церия составляет 50%) стали получать электролизом расплава, содержащего частично дегидрированные хлориды, смешанные с натрием и хлоридом кальция.

Кроме этого, металлический церий получают и из трифторида церия. В этом случае, во время металлургического процесса безводный трифторид церия смешивают с гранулированным металлическим кальцием и затем нагревают до 900°C в танталовом тигле. Образовавшийся металлический церий далее отливается в вакууме (для удаления избытка кальция).

Месторождения

В природе не существует чисто цериевых минералов. Редкоземельные металлы вообще редко встречаются в концентрациях, необходимых для добычи. Обычно встречаются минералы селективные, где доля того или иного РЗМ больше.

Главные минералы церия – бастнезит и монацит.

Бастнезит содержит фторкарбонат церия и состоит из желтых, красноватых или бурых кристаллов. Монацит представляет собой блестящий минерал класса фосфатов, внешне он обычно желто-бурого цвета. Бастнезитовые месторождения в основном сосредоточены в КНР и США. На территории этих стран заключена наибольшая часть мировых экономических ресурсов церия. Другие известные месторождения бастнезитовых руд находятся во Вьетнаме и в Афганистане. Получение производных церия из бастнезита требует обогащения руды и производства минеральных концентратов, а также переработки последних с целью образования смесей лантаноидов, подходящих для дальнейшего разделения. За этим следует либо прямое производство богатых церием материалов, либо разделение вышеуказанных смесей на соединения индивидуальных лантаноидов, включая соединения чистого церия. Растворы, получаемые при обработке бастнезита соляной кислотой и из плава хлоридов при хлорировании лопарита, близки по составу. Помимо суммы РЗЭ эти растворы содержат значительные количества стронция.

Монацитовые месторождения сосредоточены в Австралии, Бразилии, КНР, Индии, Малайзии,

ЮАР, Шри-Ланке, Таиланде и США; монацитовый песок (россыпи) встречается по берегам рек, озер и морей многих континентов [1]. Монацитовый песок – это смесь солей церия, лантана, иттрия, фосфорной кислоты и др.; извлекать церий из него намного дешевле, чем из минерала. Большие запасы монацитового песка находятся в Бразильских и Каролинских (США) месторождениях.

Ранее монацитовый песок попросту воровали – загружали без ограничений в трюмы кораблей в качестве «балласта» для устойчивости судна. Подобным образом вывозилось ценное сырье с Атлантического побережья по заказам крупных европейских промышленников.

Монацит обычно вскрывают концентрированной серной кислотой. После чего образующиеся сульфаты РЗЭ и тория выщелачивают водой. Редкоземельные элементы переходят в раствор, а кремнезем и циркон – в осадок. На следующей стадии разделения извлекают радий и торий. Далее происходит отделение церия от лантана и смеси лантаноидов в виде гидроксида $Ce(OH)_4$. Причем операция отделения церия проводится многократно (для того, чтобы полнее выжать дорогой концентрат).

Бастнезит за рубежом представляет большой интерес, нежели монацит и является основным коммерческим видом сырья. Монацит менее востребован из-за содержания в нем тория (работают с монацитом в основном Китай и Индия). В бастнезите содержится порядка 47% Ce_2O_3 , в монаците – около 30%.

Еще для получения окислов РЗЭ цериевой группы используют гадолинит, эвксенит и давидит.

В России главный источник получения цериевых земель – лопаритовые руды Ловозерского месторождения (Кольский полуостров). При хлорировании лопарита получают расплав хлоридов редкоземельных элементов. Дезактивированные растворы $LnCl_3$, приготовленные на его основе, являются одним из источников церия, содержание которого составляет более половины от общей суммы РЗЭ, содержащихся в лопарите.

Основная сложность при производстве церия заключается в трудности отделения РЗМ друг от друга. Разделением, переработкой концентратов РЗМ легкой группы и выпуском частично обработанных промежуточных цериевых продуктов занимаются специализированные предприятия США, Японии, КНР и ряда европейских стран. Лидирующим производителем церия является компания «Molyco» (США) [2].

Свойства

Церий является химическим элементом третьей группы периодической системы Менделеева и относится к группе легких лантаноидов (кроме него к «легкой» группе относятся: лантан, празеодим, неодим, прометий, самарий и европий). По своим свойствам он аналогичен лантану.

Внешне церий светло-серого цвета. Его атомная масса 140,12. Температура плавления примерно 1000°C (в зависимости от чистоты металла), температура кипения около 3600°C. Теплопроводность церия при 291 К составляет 11,2 Вт/(моль*К), плотность – 6,789 г/см³. В соединениях церий проявляет две валентности: 3+ и 4+. Церий химически активный металл. Он хорошо соединяется с кислородом, азотом и водородом. Реакция между водородом и церием начинается уже при комнатной температуре и идет с выделением тепла. При этом образуются гидриды переменного состава. Церий поглощает водород тем интенсивнее, чем выше температура. В разведенных кислотах церий растворяется, при этом выделяется водород.

Интересна реакция церия с цинком. С ним он соединяется очень бурно, с большим выделением тепла. Если к расплавленному цинку добавить металлический церий, то реакция происходит мгновенно и со взрывом.

На воздухе церий покрывается тонкой окисной пленкой, но вполне достаточно слабой кислоты, чтобы растворить ее. При температуре свыше 300°C церий воспламеняется и превращается в диоксид церия (порошок желтого цвета). Если диоксид церия далее прокалить в токе водорода, то можно получить окись трехвалентного церия, которая, в свою очередь, в щелочной среде окисляется до четырехвалентного церия.



Концентрат оксидов РЗМ цериевой группы

Чистый порошок металлического церия имеет светлый оттенок, а концентрат оксидов РЗМ цериевой группы обычно коричневого цвета. Карбонаты цериевой группы представляют собой тонкодисперсные кристаллические порошки и пасты белого или серого цвета.

Оксид церия относится к каталитически активным носителям и, благодаря высокой активности поверхности, способен к сильному взаимодействию с нанесенной фазой. Редкоземельные оксиды и оксиды щелочно-земельных металлов растворимы в решетке CeO_2 , и при их смешивании образуются твердые растворы.

Церий является ковким и вязким металлом. Он поддается прокатке и в нагретом состоянии тянется в проволоку. Отличительной чертой церия от других лантаноидов является его сильная зависимость от давления. При сильном сжатии объем церия уменьшается сильнее, чем объем лантана. При этом заметно падает и электросопротивление церия. Причина этого феномена кроется в появлении в электронном облаке сжатого церия четырехвалентных ионов.

Получение

Переработка редкоземельных концентратов обычно включает первоначальный крекинг или выщелачивание с целью получения растворов, которые проходят через несколько этапов сепарации: сначала отделяются легкие металлы от тяжелых (церий, как уже было сказано выше, относится к группе легких лантаноидов), а затем выделяются индивидуальные элементы. В настоящее время технология получения оксида церия включает в себя осаждение гидроксида церия из нитратного раствора (обработкой гидроксидом аммония при перемешивании), фильтрацию пульпы, сушку осадка и прокатку с получением оксида церия. Данная технология позволяет получать порошки диоксида церия с высокой удельной поверхностью (с кубической формой частиц). В чистом виде металлический церий получают электролизом расплава CeO_2 . Далее переплавляют и выпускают в виде слитков.

Оксид церия можно получить и путем осажде-

ния карбонатов. В данном варианте при осаждении получается мелкокристаллический осадок карбоната церия, при этом процесс промывки и фильтрации осадка значительно облегчается. Осаждение проводится путем быстрого и одновременного добавления в реактор растворов нитрата церия и карбоната аммония при интенсивном перемешивании (скорость вращения мешалки 400 оборотов в минуту). Затем осуществляется фильтрация, сушка и прокаливание (прокаливание вносит наибольший вклад в разрыхление поверхности, поскольку наряду с водой выделяется диоксид углерода). Температуру 400°C можно считать оптимальной для получения оксида церия с высокой удельной поверхностью и достаточной для разложения основной массы CeO_2 . Средний размер частиц CeO_2 , прокаленного при 400°C, равен 1,7 мкм (при 700°C – 3,3 мкм) [4].

Сегодня в химической промышленности для получения оксидов РЗМ цериевой группы высокой чистоты используются экстракционные и ионообменные способы разделения. Экстракционный процесс очистки церия от примесей РЗМ осуществляется из нитратных растворов с использованием различных экстрагентов: трибутилфосфата (ТБФ), ди-2-этилгексил-фосфорной кислоты (Д2ЭГФК), высших изомерных карбоновых кислот (ВИК), а также солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) [3]. Чаще всего используются смеси этих экстрагентов в различных вариантах для повышения селективности и отдельных технологических параметров процесса. Экстракция осуществляется в экстракторах – смесителях-отстойниках ящичного типа методом полного противотока, позволяющим повысить извлечение очищаемого компонента в продукт.

Сорбционные (ионообменные) процессы используют обычно для получения продуктов высокой чистоты из богатых концентратов после экстракционного разделения. Основные процессы в данной технологии – сорбция, элюирование и десорбция. В качестве сорбента применяют сульфокатионит КУ-2-8. Сначала проводят сорбцию из растворов РЗМ (хлоридных или нитратных), а затем фронтальную сорбцию комплексонатов РЗМ [3]. Основа элюиру-

ющего раствора: аммонийная соль ЭДТА. Десорбция осуществляется элюантом того же состава, что и при элюировании. Растворы церия, очищенные от примесей сопутствующих РЗМ экстракционным и сорбционным методами, поступают на очистку от красящих и переходных металлов, которая проводится в колонне, заполненной активированным углем и различными комплексобразователями. Далее раствор идет на осаждение оксалатов, которые прокаливаются до оксидов (размер зерна 2–5 мкм). В настоящее время разработана российская технология, позволяющая получить оксид церия со средним размером зерна 0,01–0,05 мкм. Автор и разработчик данной технологии – научно-исследовательский институт «Гиредмет».

Применение

Первый патент на применение церия был получен в 1884 году. Это был патент на применение церия в газонакалильных лампах (на газовые рожки надевали колпачки, содержащие окислы церия, и тусклое пламя газовых светильников становилось ярче). При этом максимальную яркость белого свечения обеспечивала смесь оксидов тория и церия. Позднее свойство церия усиливать яркость свечения стали применять в газовых зажигалках (кремни зажигалок содержали сплав с церием) и в трассирующих снарядах. Искровой спектр церия содержит в основном яркие линии в зеленой и синей части спектра.

Сегодня в пиррофорных кремнях зажигалок для сигарет используют мишметаллический сплав. На смену газонакалильным лампам пришли прожектора, яркость которых усиливает все тот же церий.

Наибольшим спросом в промышленности из всех цериевых соединений пользуется диоксид церия. Значительная часть его в виде порошка идет на изготовление тонкодисперсных полирующих порошков (состав: 50% диоксида церия + смесь оксидов лантана, неодима и празеодима). Эти порошки служат для полирования и обезвреживания химстойкого стекла, зеркал, минеральных линз и имеют хорошие суспензионные качества, высокую эффективность полирования и чистоту обработки поверхности (позволяют получать полированные поверхности без единой царапины). В России сырьем для получения таких порошков служит лопаритовый концентрат Ловозерского ГОКа (Кольский полуостров). На Соликамском магниевом заводе (ОАО СМЗ, г. Соликамск, Пермской области) из него получают оксид хлоридов. Этот плав поступает на заводы-изготовители полирующих порошков. Среди российских заводов-изготовителей полирующих порошков на основе диоксида церия крупнейшие: ОАО «Новосибирский завод химконцентратов», ОАО «Химико-металлургический завод», ОАО «Приаргунское производственное горно-химическое объединение».

На заводах-изготовителях плав хлоридов перерабатывают путем растворения в реакторе и последующей дезактивации (в состав плава, помимо редкоземельных элементов цериевой группы, входят радиоактивные элементы (уран, торий, актиний)). На первом этапе его освобождают от ториевого ряда, извлекая из раствора карбонаты РЗЭ. Далее, вследствие pH-очисток в кислой среде с добавлением активных реагентов (гидроксид натрия, хлорид бария, перекись водорода, сульфат аммония и т.п.) нежелательные спутники – уран, радий и железо осаждаются, а раствор, содержащий редкоземельные элементы цериевой группы направляется на фильтрацию и отстаивание (1,5–2 месяца). В результате взвесь оседает на дно, полученный раствор фильтруется, подкисляется, доводится до товарного вида, затем поступает в напорные емкости, где происходит процесс осаждения (исходный раствор и раствор соды сливают на затравку – выращенные при определенных условиях кристаллы карбонатов РЗМ). Затем осуществляются операции фильтрации, отмывки (от щелочных и щелочно-земельных металлов), сушки. После – полученный продукт фторируют бифторидом аммония, проводят товарную фильтрацию, отмывку и продувку (просушку). Полученный фторкарбонат церия сушат в печи, прокалывают и направляют на вакуумную классификацию (в циклонах). При выходе из циклона товарная продукция имеет фракцию порошка от 0,5 до 2 мкм. Готовый продукт направляется на уśredнение и комплектацию.

Благодаря заложенным в технологической цепочке очисткам, получаемые полирующие порошки на основе диоксида церия – радиационно безопасные продукты. В России полирующие порошки цериевой группы в основном выпускаются двух марок: «Оптипол» и «Фторопол». Причем полирующая способность «Оптипола» ниже, чем у «Фторопола».

Полирующий порошок «Фторопол» – это универсальный порошок для полирования широкого класса оптических стекол (линз перископов, даль-

Образец	Содержание элементов (в пересчете на оксиды металлов), % (мас.)				Содержание Ln ₂ O ₃ в сумме Ln ₂ O ₃ (Ln ₂ O ₃ /ΣLn ₂ O ₃ , % (отн.))					
	Na ₂ O	CaO	SrO	P ₂ O ₅	Σ Ln ₂ O ₃	Ln ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
Лопарит (Россия)	6,7	<3,9	<2,5	–	36–38	25,5	52,4	4,97	15,4	1,21
Бастнезит (США)	<1	3,1	4,8	–	60	33,8	50	3,9	11,6	0,68
Монацит (Малайзия)	2,5	1	0,1	22	55–62	22,5	48,5	7,9	19,2	1,92
LnCl ₃ , концентрат (Малайзия)	<1	<1	<1	–	45–47	22–24	>46	5,0–6,5	19–22	2–3

Таблица 1. Содержание РЗЭ в природных образцах [8]

Метод осаждения	Содержание оксидов элементов, % (мас.) (Ln ₂ O ₃ /ΣLn ₂ O ₃)							
	CeO ₂	Ln ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	CaO	SrO	Na ₂ O
Окисление* Ln(OH) ₃ +O ₂ + кислотная обработка	93,8–95,4	2,3–3,0	0,8–1,2	1,5–2,0	–	–	–	–
Гипохлоритный	60,0	0,56	1,7	2,25	0,3	0,02	0,02	0,3
Хлорирование Ln(OH) ₃	69,0	0,06	0,04	0,08	<0,01	0,05	0,05	0,1

Таблица 2. Качество концентратов церия, полученных различными методами [8] *Концентрат был получен обработкой гидроксидов РЗЭ, содержащих Се 4+, раствором азотной кислоты.

номеров, биноклей и т.п.), очковых линз, зеркал, элементов электронной техники (фотошаблоны, полупроводниковые пластины и др.), ювелирных и отделочных камней. Внешне это тонкодисперсный кристаллический порошок коричневого цвета. Основу порошка составляет смесь оксидов и оксифторидов редкоземельных элементов легкой группы. Порошок содержит фторирующий агент (фтор до 9% масс). Фтор вводится для того, чтобы изменить кристаллическую решетку (он связывает лантан и изменяет содержание церия в кристаллической решетке до 72%).

Полирующий порошок «Оптипол» – это полуниверсальный порошок. Он хорошо зарекомендовал себя на обработке плоских деталей из кроновых стекол-зеркал, автомобильных и витринных стекол, химстойких стекол, борлантановых стекол (для иллюминаторов), а также кристаллов и керамики.

В России минеральные линзы производят следующие предприятия: «Призма» (г.Рыбинск), ОМЗ (г.Азов) и ОМЗ (г.Суксун, Пермская обл.). Самым крупным производителем минеральных линз из них является завод «Призма» (производит до 90% линз). Этот завод потребляет порядка 6–8 тонн цериевого порошка в год.

В настоящее время на смену минеральных линз приходят пластиковые. Так, в США минеральное стекло производится на уровне всего 10%, а полимерное – 90%. Это связано с тем, что пластиковые линзы более легкие по весу, обладают большей стойкостью и малозатратны при изготовлении (в технологическом процессе полировка заменена электрохимической обработкой).

В России же минеральное стекло до сих пор продолжает занимать лидирующие позиции – 75% от производимых в стране линз. Продавцами на рынке российских полирующих порошков выступают ОАО «ТВЭЛ» (г.Москва) и «Продредмет» (г.Москва). Основными российскими потребителями полирующих порошков на основе церия для минерального стекла являются: ООО «Гудвил», г.Александровка, Московской обл. (производство ситаловых пленок), Оптико-механический завод г.Новосибирск (оптические приборы), ОАО «Сфера» г.Минск (оптические детали) и Казанский оптико-механический завод.

Изменения на мировых рынках спроса на минеральное стекло затронуло и российского производителя, что привело к снижению спроса на цериевые полирующие порошки. В настоящее время российские заводы-производители вынуждены ориентировать свое производство на новый рынок сбыта – производство порошков для полирования ЖК-мониторов, ЖК-экранов телевизоров. Главный потребитель таких порошков – Юго-Восточная Азия. Рынок российских цериевых порошков обеспечивает и внутренний спрос – потребности авиации (навигационная техника), флота (перископы), оборонной техники, изготовление керамики и оптических покрытий, производство люминесцентных ламп.

Кроме того, концентраты оксидов цериевой группы востребованы в производстве пигментов. Так, окись церия в количестве до 1% сообщает стеклу чистый желтый цвет; свыше 1% – придает стеклу зеленовато-голубой оттенок. Добавка 0,1–0,2% нафтената церия в лаки способствует их быстрому высыханию и длительному сохранению прозрачности. Стекла, содержащие церий, способны поглощать инфракрасные лучи. Добавка 2–4% оксида церия делает стекла совершенно непроницаемыми для ультрафиолетовых лучей. Церийсодержащие стекла не тускнеют даже под действием радиации. Еще, добавка оксида церия обеспечивает непрозрачность эмалям и глазурям.

Важной мировой сферой потребления церия

является контроль за составом выхлопных газов автомобилей, поскольку этот металл способствует удалению из них диоксида серы. Введение церия в состав катализаторов значительно улучшает и стабилизирует их работу в условиях колебания состава выхлопной смеси. Это происходит благодаря способности церия накапливать кислород из газового потока в бедных смесях (имеется ввиду соотношение топлива и воздуха) и освобождать его из своей решетки при недостатке O₂ в богатых смесях для окисления CO и углеводородов [4]. Добавки церия стабилизируют катализатор, предотвращают разрушение при нагреве и существенно повышают его активность, обеспечивая высокую степень разложения токсичных веществ выхлопных газов. В церийсодержащих оксидных системах диоксид церия является либо промотором, либо компонентом различных оксидных катализаторов. В качестве промотирующей добавки церий используют с целью повышения активности, адсорбционных свойств и стабильности системы.

Существует много типов цериевых катализаторов (свой под каждую конкретную задачу). Например, катализаторы LaF₃-CeO₂ имеют высокую селективность в окислительной дегидрогенизации этана. Катализаторы на основе фторидов и оксидов церия (CeO₂-2CeF₃, Nd₂O₃-4CeF₃) проявляют высокую активность в окислительной дегидрогенизации пропана и очень высокую селективность в образовании пропилена. Окись церия катализирует реакцию дегидрогенизации спиртов. Кроме того, установлена каталитическая активность церия при электрохимическом окислении анилина в хинон. Церий, доминирующий в катализаторах из смесей лантаноидов, применяется и при очистке нефти в нефтехимической промышленности.

Примечательной способностью цериевых катализаторов является эффект синергизма активности и других свойств. Благодаря чему, некоторые цериевые катализаторы оказываются сравними по активности

Наименование порошка	Химический состав, % масс.			Фракционный состав, % частиц с размерами, мкм			Полирующая способность, мг/30 мин
	сумма РЗМ	CeO ₂	F	0–1	1–10	>10	
Оптипол (Россия)	99	55	нет	16	78	6	45
Фторопол (Россия)	85–91	75–90	8–14	18	77	5	55
Полирит оптический (Казахстан)	98	53	нет	17	78	5	40
ПФ-О (Эстония)	84–89	70–85	9–14	47	43	10	45
CEROX 1650 (Франция)	92	66	3	21	78	1	60
Ce-Rite 4250 (США)	85	70	4	16	79	5	34

Таблица 5. Сравнительная характеристика полировальных материалов на основе церия

Катализатор	Температура реакции, °С	Селективность, %			Конверсия CH ₄ , %	Селективность по C ₂ , %	Выход C ₂ , %
		CO	CO ₂	c ₂ /c ₂			
CeO ₂	650	10,1	87,0	0	20,7	3,9	0,8
	500	13,7	84,4	0	21,1	1,9	0,4
LaF ₃ -CeO ₂ (2:1)	550	0	49,6	1,07	28,82	50,35	14,51
	500	0	47,9	1,01	28,17	52,14	14,70
LaF ₃ -CeO ₂ (4:1)	600	2,2	49,7	1,07	28,88	48,15	13,91

Таблица 6. Характеристика катализаторов окислительной димеризации метана [9]

Сферы потребления	Объем потребления, тысяч тонн
Катализаторы	28,5
Стекло	24,0
Металлургия	16,0
Магниты	18,0
Керамика	3,5
Люминофоры	6,5
Прочее	3,5
Всего:	100,0

Таблица 7. Структура потребления редких земель в 2005 г.

Наименование показателя	ТУ 330-96	ТУ 340-99
Массовая доля суммы оксидов РЗМ, %, не менее	97,0	90,0
Массовая доля оксида церия, %, не менее	50,0	50,0

Таблица 3. Концентрат оксидов РЗМ цериевой группы [5]

Наименование показателей	Значения показателей «Фторопол» «Оптипол»	
	«Фторопол»	«Оптипол»
Полирующая способность, мг/30 мин., не менее	45	40
Массовая доля диоксида церия в твердом растворе оксидов РЗЭ, %, не менее	70	50
Массовая доля фтор-иона, %	9–14	нет
Средний диаметр частиц, мкм	0,8–1,6	0,8–1,6
Реакция водной вытяжки, pH	6–8	6–8
Наличие царапающих примесей	–	–

Таблица 4. Сравнение показателей полирующих порошков «Оптипол» и «Фторопол» [5]

с платиновыми, а также обладают исключительной селективностью, ядо- и термоустойчивостью.

Соединения церия применяются и в аналитической химии для окислительного титрования. А мелкодисперсные порошки оксида церия востребованы в производстве аэрозолей.

В металлургии – церий прекрасный модификатор сплавов на основе ниобия, титана, магния, железа, алюминия и т.п. Он – сильнейший восстановитель при получении металлов в чистом виде (вольфрам, ниобий и др.). В сталь и в сплавы его вводят в виде ферроцерия (сплава с железом) или мишметалла. Малые добавки ферроцерия в сталь очищают ее от неметаллических включений (церий – сильный раскислитель, дегазатор и десульфатор). Церий улучшает физические свойства высокопрочной низколегированной стали (HSLA), повышает прочность конструкционных сталей и обеспечивает контроль за содержанием серы. При добавлении всего 0,03% мишметалла в хромоникелевую сталь, заметно возрастает ее пластичность, улучшаются прокатываемость и обрабатываемость резанием. Добавки церия к легированным, быстрорежущим, жаропрочным и некоторым другим маркам сталей улучшают их физико-механические свойства и повышают их сопротивление коррозии и окислению при повышенных температурах. Многие сплавы, которые при обработке задираются или растрескиваются, после небольшой добавки в них церия легко куются и поддаются прокатке в листы, прутки, трубы.

Магниевым сплавом церий сообщает исключительное сопротивление ползучести (добавка даже 1% церия значительно улучшает прочность магниевых

Химический элемент	Содержание, %
Никель	51,28
Лантан	19,37
Кобальт	10,35
Церий	8,71
Марганец	5,26
Празеодим	0,92
Неодим	2,68
Алюминий	1,09

Таблица 8. Химсостав водородсорбирующих порошков (сплав АБ)

Импорт					
металлы, сплавы	2000 г.	2001 г.	2002 г.	2003 г.	2004 г.
Соединения церия, т	4310	3850	2540	2630	1980
Ферроцерий, сплавы, т	118	118	89	111	109
Экспорт					
Соединения церия, т	4050	4110	2740	1940	2000
Ферроцерий, сплавы, т	2250	2500	2830	2800	3910
Цены (долл. за кг)					
Бастнезитовый концентрат	4,08	4,08	4,08	4,08	4,08
Монацитовый концентрат	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73

Таблица 9. Характеристика рынка цериевых продуктов США [7]



Полирит



Чистый порошок церия

вых сплавов). При этом добавка церия значительно поднимает их температуру размягчения и одновременно повышает коррозионную стойкость сплава. Такие сплавы применяются для изготовления деталей сверхзвуковых самолетов и спутников Земли.

Небольшая прибавка церия к алюминию повышает электропроводность сплава и улучшает его механические свойства.

Добавка церия к чугунам изменяет в нем форму свободного графита, оказывает сильное раскисляющее и десульфуризирующее действие, способствует удалению азота (сильное десульфуризирующее действие оказывает цериевый мишметалл с повышенным содержанием лантана). Кроме того, присадки церия к чугунам в количестве до 0,15% повышают его жидкотекучесть, улучшают физико-механические свойства и обрабатываемость отливок из серого чугуна. Если на тонну чугуна ввести 0,4% сплава ферроцерия с магнием, то прочность чугуна увеличивается вдвое. Такой чугун можно использовать вместо стали (при изготовлении коленчатых валов). Он получается в 3–4 раза дешевле стальных поковок, а стойкость его в 3 раза выше.

Тугоплавкий сульфид церия используют для изготовления специальных тиглей (для плавки металлов в восстановительной атмосфере при температурах до 1800°C).

Еще, церий востребован в электровакуумной аппаратуре в качестве геттера.

Благодаря свойству усиливать яркость свечения, церий входит в состав пиррофорных сплавов.

Церий также востребован и в производстве аккумуляторов с длинным сроком эксплуатации. Он — составная часть аккумуляторных водородсорбирующих сплавов. Батареи, содержащие редкоземельные элементы — NiMH (никель-мишметалл-гидридные) конкурентоспособны с точки зрения объемной плотности энергии. Такие аккумуляторные батареи предназначены для компьютеров, электромобилей, кино- и фотоаппаратов, некоторых видов сотовых телефонов. Производство никель-металло-гидридных батарей требует примерно 100 тонн в год оксидов редкоземельных металлов в виде мишметалла.

Церий нашел себя в медицине (соли церия помогают от морской болезни), в стоматологии при изготовлении зубных протезов (добавка церия в сталь

облегчает процесс обработки). Возрастает спрос на оксиды церия в производстве оптических волокон, кислородных сенсоров, электронных термометров, радаров и т.п. Барьерные слои из диоксида церия используются при изготовлении высокотемпературных сверхпроводников — материалов «третьего поколения» (например, длинномерных композитов).

Кроме положительного воздействия церий может оказывать и отрицательное. Так, добавка церия (до 0,3%) в цветные металлы ухудшает их коррозионную стойкость (в особенности в растворах с низким pH). Имплантация ионов церия (доза выше 5·10¹⁶ ионов/см²) в материалы на основе циркония также снижает их коррозионную стойкость.

Рынок цериевых продуктов

Одним из основных продавцов и производителей церия на мировом рынке выступает Китай. Эта страна обладает крупнейшими в мире природными запасами редкоземельных металлов (около 80% мировых запасов). Значительная часть китайской цериевой продукции поступает с севера страны. Производство в данном регионе базируется на месторождениях железной руды, где попутно извлекается бастнезит (вблизи Баоту), а также на собственно бастнезитовых месторождениях (провинция Ганьсу и Сычуань). Здесь в природных запасах доминируют легкие редкоземельные металлы — церий, лантан, неодим и т.п. (более 90% всех содержащихся в сырье редкоземельных металлов, в пересчете на редкоземельные оксиды (РЗО)). На выпуске церия и других легких элементов специализируется редкоземельное перерабатывающее предприятие «Zibo Jia Hua» (провинция Шаньдун). Среди перерабатывающих редкоземельных китайских компаний также можно выделить: «Gansu Rare Earth Corp.», «Xinwei Group» и «Yue Long Non-ferrous Metal» [6]. На юге Китая редкоземельная отрасль базируется на месторождениях ионно-абсорбционных руд, относительно бедных церием. Вообще на Китай (по данным компании «Molycorp») приходится свыше 25 тысяч тонн лантаноидов (в пересчете на оксиды) в год, при том, что мировое годовое производство лантаноидов составляет примерно 70 тысяч тонн.

В США концентраты редкоземельных металлов цериевой группы и промежуточные продукты поступают из складированных запасов бастнезита, ранее добытого на предприятии «Mountain Pass» компании «Molycorp Inc.» [6]. Производителями цериевых продуктов в США являются «Grace Davison» (дочерняя компания фирмы «WR Grace & Co») и «Samtoku America Inc.». Годовое производство редкоземельных металлов в США составляет 23 тысячи тонн (в пересчете на оксиды).

Основными поставщиками цериевых продуктов в США в 2000–2005 гг. являлись: KHP, Франция, Япония и Эстония (ОАО «Силмет», г. Силламяэ).

В Японии выпуском цериевых продуктов занимается компания «Shin-Etsu».

Российская редкоземельная промышленность базируется на месторождениях лопарита в Мурманской области. Концентраты, производимые предприятием «Севредмет», перерабатываются на Соликамском магниевом заводе с целью получения карбонатов редкоземельных металлов и частично разделенных продуктов. Годовое производство редкоземельных металлов в России составляет 8,5 тысяч тонн (в пересчете на оксиды) [2].

В Казахстане оксиды цериевой группы производит предприятие «Irtysk Rare Earth Co Ltd», расположенное на востоке страны.

В Киргизии редкоземельные металлы цериевой группы производит Киргизский горно-металлургический комбинат, г. Орловка.

Во Франции цериевые продукты выпускает компания «Rhodia Electronics and Catalyses». Основной завод компании расположен в городе Ля-Рошель. Кроме того, «Rhodia Electronics and Catalyses» владеет акциями ряда перерабатывающих предприятий в KHP («Baotou Rhodia Rare Earth Co» и «Liyang Rhodia»), США и Японии. Франция является и одним из крупнейших производителей полирующих порошков для очковых линз на основе диоксида церия (французский концерн «Rhodia»). Французские полирующие порошки марки «CEROX 1663» и «CEROX 1650», благодаря высокой твердости и степени измельчения частиц, сохраняют свою эффективность в течение длительного периода времени, не сжигая стекло и не образуя нитевидных следов. Такие порошки можно использовать даже в высокоскоростных станках, работающих под давлением. Также во Франции важным направлением использования цериевых продуктов является производство каталитических фильтров-нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей и широкого круга продукции для электронной промышленности. Французская компания «Rhodia» совместно с американской компанией «Samtoku» эксплуатируют

предприятие «Anap Kosei», осуществляющее производство катализаторов, люминофоров, пигментов и стекла на основе церия.

Австрийская компания «Treibacher Industrie AG» выпускает оксиды церия, цериевые продукты, водородсберегающие сплавы, мишметалл различного состава, катализаторы, электронные компоненты и керамику, содержащую церий. Компания владеет 25%-ным пакетом акций предприятия ОАО «Силмет» (Эстония), где выпускаются различные редкоземельные продукты (3000 тонн в год) и металлы цериевой группы (700 тонн в год) [5]. Эстонский церий охотно покупают США, Япония и страны Европы.

Годовое производство редкоземельных металлов в Австралии составляет 7,5 тысяч тонн, в Бразилии — 2,5 тысяч тонн, в Индии и Малайзии — по 2 тысячи тонн (в пересчете на оксиды).

Перспективы

В мировой редкоземельной промышленности в настоящее время происходит оживление. Это связано, в первую очередь, с ужесточением американского и европейского экологического законодательства в отношении состава выхлопных газов (в связи с чем в производстве катализаторов на основе церия ожидаемый спрос составит порядка 800–1000 тонн оксида церия в год), а также со значительным спросом церия в производстве телевизионных и компьютерных экранов с ЖК-матрицей. Церийсодержащие оксидные системы, с точки зрения экологии, востребованы за рубежом в таких экологически важных процессах, как нейтрализация различных промышленных выбросов, окисление органических примесей сточных вод, для дожигания твердых углеродных частиц.

В связи с падением спроса на полировальные цериевые порошки в производстве минеральных линз, производство полирующих порошков повернулось лицом к потребностям компьютерного производства, где порошки используются для механохимической полировки чипов. Увеличился спрос на цериевые полирующие пасты и в оборонной промышленности (3900–4000 тонн в год) для производства специальных сортов стекла для военных целей и вооружения. Суммарная потребность в оксидах редкоземельных металлов в 2006 г. по прогнозам международных аналитиков составит 10 тысяч тонн. В связи с этим подготавливается ряд проектов по строительству новых добывающих и перерабатывающих предприятий. Так, например, в марте 2005 г. компания «Lynas Corp. Ltd.» сообщила о завершении подготовки проекта «Mt Weld» в Западной Австралии. Добытая и размельченная руда будет отгружаться в китайскую провинцию Шаньдун, где предполагается построить флотационный завод для переработки концентратов с целью получения промежуточных хлоридов редкоземельных металлов [5]. В Канаде компания «Great Western Minerals Group Ltd.» ведет геолого-разведочные работы в провинции Саскачеван, где в апатитах и аланитах содержатся редкоземельные элементы. Компания «Rare Earth Metals» осуществляет изыскательные работы в канадской провинции Манитоба на месторождении карбоната Edén Lake. Компания «Rare Element Resources Ltd.» ведет работы на карбонатитовых жилах месторождения Bear Lodge в штате Вайоминг (США).

Цена

Важными видами цериевых продуктов являются сплавы, оксиды, карбонаты, ацетаты и ряд других соединений. Цены на цериевые материалы зависят от вида продукта (оксид, металл или соединение) и его чистоты.

В середине XX века 99%-ный сверхчистый церий стоил 85,6 долларов за килограмм. Цена на мишметалл составляла 7,7 долларов за один килограмм.

В настоящее время цена на диоксид церия чистотой 99,99% составляет 29,5 долларов США за один килограмм, цена на диоксид церия чистотой 99,0% составляет 10–11 долларов за килограмм. Справочная цена на металлический церий чистотой 99%, поставляемый малыми партиями, составляет 125 долларов за один килограмм [2]. Полирующие порошки марки «Фторопол» идут по 7–8 долларов за килограмм, «Оптипол» по 5–6 долларов за один килограмм. Цена на цериевый мишметалл составляет 14–18 долларов за килограмм. По данным Геологической службы США в 2005 г. средняя цена на бастнезитовый концентрат на американском рынке составила 4,08 долл./кг РЗО.

1. БИКИ, 2005 г., № 107 (8903), с. 15. 2. БИКИ, 2001 г., №126 (8322), с. 15. 3. Ж. «Металл, оборудование, инструмент», 2004 г., ноябрь–декабрь, с. 37. 4. Ж. «Химическая промышленность», 1999 г., № 10, с. 24–26. 5. ОАО «ТВЭЛ»: Представительство в Украине. 6. БИКИ № 135 (8931), 24 ноября 2005 г., с. 14–15. 7. Источник: Материалы Геологической службы США. 8. Ж. «Цветные металлы», 1999 г., № 9, с. 96–99. 9. Ж. «Химическая технология», 2000 г., № 10, с. 8–24.