

УДК 546.6

УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (ПО МАТЕРИАЛАМ ВЫСТАВКИ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ)

© 2023 г. О. П. Лазукина¹, *, Е. Н. Волкова¹, К. К. Малышев¹, М. Ф. Чурбанов¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603137 Россия

*e-mail: lazukina@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

В статье рассмотрен уровень чистоты и примесный состав редкоземельных металлов, представленных на Выставке-коллекции веществ особой чистоты. Получены оценки среднего и суммарного содержания элементов-примесей в наиболее чистых образцах. Рассмотрен примесный состав массива редкоземельных металлов и вклад отдельных групп примесей.

Ключевые слова: Выставка-коллекция веществ особой чистоты, примесный состав, высокочистые редкоземельные металлы, скандий, иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций

DOI: 10.31857/S0002337X23080109, EDN: BHTTNI

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа продолжает серию статей, посвященных современному уровню чистоты простых веществ и их соединений и его отражению в материалах Выставки-коллекции веществ особой чистоты, работающей на базе ИХВВ РАН с 1974 года. В работах [1, 2] были рассмотрены 2-я и 1-я группы Периодической системы (ПС) элементов Д.И. Менделеева. Настоящая статья посвящена элементам 3-й группы – редкоземельным металлам (РЗМ). Состояние вопроса на конец XX века детально представлено в монографии [3]. За 20 лет произошло заметное повышение уровня чистоты РЗМ, производимых за рубежом, – на порядок по содержанию примесей металлов [3, 4].

В статье рассмотрен примесный элементный состав имеющегося массива РЗМ Выставки-коллекции. Для установления статистических характеристик примесного состава образцов по неполным данным анализа применен метод, использованный в работах [1, 2] с разбиением примесей на классы [5]:

– газообразующие и легкие *p*-элементы (класс “ГО и легкие”) – H, C, N, O, F, Cl, B, Al, Si, P, S;

– 13 *p*-элементов 13–16-й групп ПС (класс “*p*-элементы”) – Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Br, I;

– переходные металлы (класс ПМ) – 26 элементов 4–12-й групп ПС;

– щелочные и щелочноземельные металлы (класс ЩМ и ЩЗМ) – 10 элементов 1-й и 2-й группы ПС;

– редкоземельные металлы (класс РЗМ) – 16 элементов 3-й группы ПС.

Приводится информация о достигнутом к настоящему времени уровне чистоты РЗМ в России и за рубежом. Уровень чистоты представлен числом девяток (6N = 99.9999 мас. % основы, 5N5 = 99.9995 мас. % основы и т.д.) [1, 2].

РЗМ НА ВЫСТАВКЕ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

Выставка-коллекция располагает 31 образцом всех РЗМ, кроме Pm и Eu. Они поступили в 1976–1993 годах из ИФТТ РАН (Черноголовка, Московская обл.), ИМЕТ РАН (Москва), ИПТМ РАН (Черноголовка), АО “Гиредмет” (Москва), ИХТРЭМС КНЦ РАН (Апатиты, Мурманская обл.) и ряда промышленных организаций (ОХМЗ Гиредмета, Кыргызского горно-металлургического комбината (КГМК) и др.).

Характеристики примесного состава 15 образцов отдельных РЗМ без разбиения примесей на классы приведены в [3]. Метод разбиения примесей на классы, применяемый в настоящей работе, позволяет получить уточненную информацию о наиболее вероятном ожидаемом среднем и сум-

марном содержании примесей каждого класса и всех примесей в массиве образцов [5].

В табл. 1 приведены характеристики примесного состава наиболее чистых образцов РЗМ Выставки-коллекции. Большинство из них прошли глубокую очистку методом вакуумной дистилляции, для образцов Sc и Y применялась также зонная плавка с наложением электрического поля [3].

В образцах La, Ce, Dy, Er, Lu, Tm, Ho, Tb оценка суммарного содержания примесей превышает 10^{-1} ат. % (3×10^{-1} – 3×10^{-2} мас. %). Основной вклад в суммарное содержание для всех РЗМ данной группы вносит класс примесей “ГО и легкие”.

В образцах Gd, Pr, Sm, Sc, Nd, Yb оценка суммарного содержания всех примесей составляет $(1-9) \times 10^{-2}$ ат. % (5×10^{-3} – 5×10^{-2} мас. %). Суммарное содержание примесей классов “ГО и легкие”, РЗМ и ПМ для большинства данных образцов сопоставимо по величине.

Оценка суммарного содержания всех примесей металлов в образцах Nd, Sm, и Yb соответствует уровню чистоты 4N4–4N8; в остальных образцах – уровню 3N–4N.

В лучшем образце Y (ИМЕТ РАН, 1984) оценка суммарного содержания всех примесей как суммы классов составляет 7.3×10^{-4} ат. % (6.5×10^{-4} мас. %). Оценка суммарного содержания всех примесей металлов – 4×10^{-4} ат. % (5×10^{-4} мас. %), это соответствует уровню чистоты образца 5N5 и превышает достигнутый в конце XX века за рубежом уровень чистоты РЗМ 4N [3].

На рис. 1 и 2 приведены примесный состав и распределение примесей по концентрации в образцах диспрозия и иттрия. Очистка диспрозия осуществлялась методом вакуумной дистилляции, иттрия – многоступенчатым методом, включающим дистилляцию хлорида иттрия, его восстановление литием в паровой фазе, индукционную плавку конденсата в вакууме и зонную плавку с наложением электрического поля [3]. Вклад ГО-примесей в образце диспрозия составляет 9×10^{-1} ат. %, примесей ПМ и РЗМ – 9×10^{-2} ат. %, что на 2–3 порядка выше, чем в образце иттрия.

На Выставке-коллекции представлен ряд востребованных соединений РЗМ (оксидов, хлоридов, циклопентадиенильных соединений). Образцы поступили из АО “Гиредмет”, ООО “Ланхит” (Москва), ИХВВ РАН, НИИХ при ННГУ им. Н.И. Лобачевского (Нижний Новгород), ООО “ЛИТ” ГК “Скайград” (Королев, Московская обл.) в 1999–2018 годах. Особенности их примесного состава детально описаны в [3, 6, 7]. Уровень чистоты выставочных образцов соединений РЗМ составляет 3N5–4N5.

Характеристики примесного состава массива наиболее чистых образцов РЗМ. Обследованность данного массива на примеси составляет 77% (об-

щая) и 34% для примесей с измеренной концентрацией. В массиве образцов определялись все примеси, за исключением инертных газов.

На рис. 3 приведена оценка среднего содержания 57 примесей с измеренной концентрацией для массива наиболее чистых образцов РЗМ. Средняя концентрация отдельных примесей в массиве находится в интервале 5×10^{-7} – 9×10^{-2} ат. %; наиболее высокое значение концентрации на уровне 10^{-1} – 10^{-2} ат. % установлено для примесей водорода, кислорода и углерода. Для 9 примесей установлены средние пределы обнаружения, составляющие 8×10^{-6} – 5×10^{-5} ат. %.

В табл. 2 приведены оценки ($-\lg$) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве наиболее чистых образцов РЗМ. Уточненная оценка ($-\lg$) среднего суммарного содержания примесей в данном массиве, найденная как сумма оценок для всех классов примесей, составляет 0.62 ± 0.16 и значительно ниже, чем оценка, полученная без разбиения примесей на классы: 0.21 ± 0.16 .

Вклад в среднее суммарное содержание примесей класса “ГО и легкие” составляет 1.8×10^{-1} ат. % (2.3×10^{-2} мас. %); суммарное содержание примесей ПМ близко к содержанию примесей РЗМ, являющихся элементами-аналогами ($\sim 3 \times 10^{-2}$ ат. % или $(1.2-2.3) \times 10^{-2}$ мас. %); примеси класса ЩМ и ЩЗМ и класса *p*-элементов находятся на уровне $(1-3) \times 10^{-4}$ ат. (мас.) %. Оценка среднего суммарного содержания как суммы классов примесей в “типичном” образце высокочистого вещества из массива РЗМ составляет 2.4×10^{-1} ат. % (6×10^{-2} мас. %).

Среднее суммарное содержание примесей всех металлов в массиве наиболее чистых образцов РЗМ составляет 3.7×10^{-2} мас. % (62% от суммы всех примесей), что соответствует среднему уровню чистоты по металлам 3N6.

СОВРЕМЕННЫЙ УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ РЗМ В РОССИИ И МИРЕ

Разработка методов получения и глубокой очистки РЗМ. Разработка методов получения особо чистых РЗМ и их соединений проводилась большим числом научных организаций СССР. Массив РЗМ на Выставке-коллекции представляет отражает достигнутый в конце XX века уровень разработок отечественных научно-исследовательских институтов.

Были созданы технологии переработки рудных концентратов РЗМ, их разделения на индивидуальные компоненты, развиты методы глубокой очистки РЗМ (экстракция, вакуумная дистилляция, электрперенос, зонная плавка, электроли-

Таблица 1. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов РЗМ, ат. %

Образец	N_x	N_y	$-\lg \text{Sum}_x$	$-\lg \text{Sum}_p$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}_p$	Основные классы примесей	$-\lg \text{Sum}_K \pm \Delta \lg \text{Sum}_K$
La	25	33	-0.65	-0.27	0.67	“ГО и легкие” ПМ	-0.17 ± 0.82 0.66 ± 1.01
Dy	35	8	-0.02	-0.03	0.01	“ГО и легкие” ПМ РЗМ	0.02^* 1.26^* 1.41 ± 0.28
Er	36	5	0.10	0.09	0.04	“ГО и легкие” ПМ РЗМ	0.29^{**} 0.68^{**} 1.09 ± 0.41
Lu	34	25	0.35	0.31	0.12	“ГО и легкие” ПМ РЗМ	0.46^{**} 1.07 ± 0.62 1.25 ± 0.48
Ce	24	41	0.34	0.33	0.86	ПМ РЗМ “ГО и легкие”	0.71 ± 0.89 0.84 ± 2.51 0.90 ± 0.48
Tm	41	30	0.38	0.38	0.02	“ГО и легкие” ПМ РЗМ	0.40^{**} 1.99 ± 0.80 2.49 ± 0.62
Ho	32	34	0.72	0.55	0.56	“ГО и легкие” РЗМ ПМ	0.69 ± 0.74 1.24 ± 0.51 1.76 ± 0.71
Tb	39	34	0.64	0.65	0.05	“ГО и легкие” ПМ РЗМ	0.69^{**} 1.95 ± 0.89 2.09 ± 0.64
Gd	28	46	1.03	1.05	0.49	“ГО и легкие” РЗМ ПМ	1.35 ± 0.91 1.52 ± 0.42 1.88 ± 0.82
Pr	32	33	1.26	1.39	0.37	ПМ РЗМ “ГО и легкие”	1.86 ± 0.56 1.87 ± 0.86 1.90 ± 0.47
Sm	18	20	1.44	1.43	0.07	“ГО и легкие” ПМ РЗМ	1.49^{**} 2.62 ± 1.02 3.91 ± 0.20
Sc	20	50	1.77	1.60	0.57	ПМ “ГО и легкие” РЗМ	1.69 ± 0.70 2.34 ± 0.47 3.57^*
Yb	2	65	2.18	1,82 ¹⁾		РЗМ ПМ “ГО и легкие”	2.19^{**} 2.45^* 2.49^*
Nd	37	33	1.89	1.86	0.47	ПМ “ГО и легкие” РЗМ	2.05 ± 0.71 2.56 ± 0.47 2.71 ± 0.43
Y	14	57	3.22	3.14	0.20	ПМ “ГО и легкие” РЗМ	3.45 ± 0.38 3.66 ± 0.30 3.82 ± 0.44

Примечание. N_x – число примесей в образце с установленной концентрацией; N_y – число определявшихся примесей с содержанием ниже предела обнаружения методов анализа; $-\lg \text{Sum}_x$ – $(-\lg)$ суммарного содержания примесей в образце с измеренной концентрацией; $-\lg \text{Sum}_p$, $\pm \Delta \lg \text{Sum}_p$ – оценка $(-\lg)$ суммарного содержания примесей в образце и ее неопределенность; $-\lg \text{Sum}_K$, $\pm \Delta \lg \text{Sum}_K$ – оценка $(-\lg)$ суммарного содержания примесей в классах и ее неопределенность;

* Оценка по верхней границе суммарного содержания примесей в классе (по сумме пределов обнаружения).

** Оценка по величине суммарного содержания примесей в классе с измеренной концентрацией.

(а)

Примесь	Содер- жание, ат. %	Примесь	Содер- жание, ат. %
Cl	3×10^{-1}	Zn	2×10^{-3}
F	3×10^{-1}	Ba	1×10^{-3}
O	2×10^{-1}	La	1×10^{-3}
H	8×10^{-2}	Mn	1×10^{-3}
C	4×10^{-2}	Pr	6×10^{-4}
Fe	2×10^{-2}	Pb	4×10^{-4}
Al	1×10^{-2}	Te	2×10^{-4}
Co	1×10^{-2}	Ge	1×10^{-4}
Cu	1×10^{-2}	Ni	1×10^{-4}
Ho	1×10^{-2}	Ga	5×10^{-5}
N	1×10^{-2}	P	5×10^{-5}
S	1×10^{-2}	V	1×10^{-5}
Si	1×10^{-2}	As	5×10^{-6}
Ti	1×10^{-2}	Tb	$<3 \times 10^{-2}$
Mg	8×10^{-3}	Ca	$<2 \times 10^{-2}$
Gd	6×10^{-3}	Sm	$<4 \times 10^{-3}$
Tm	3×10^{-3}	Er	$<1 \times 10^{-4}$
B	2×10^{-3}	Eu	$<1 \times 10^{-4}$
Ce	2×10^{-3}	Yb	$<1 \times 10^{-4}$
Cr	2×10^{-3}	Lu	$<5 \times 10^{-5}$
Nd	2×10^{-3}	Sc	$<1 \times 10^{-6}$
Y	2×10^{-3}		

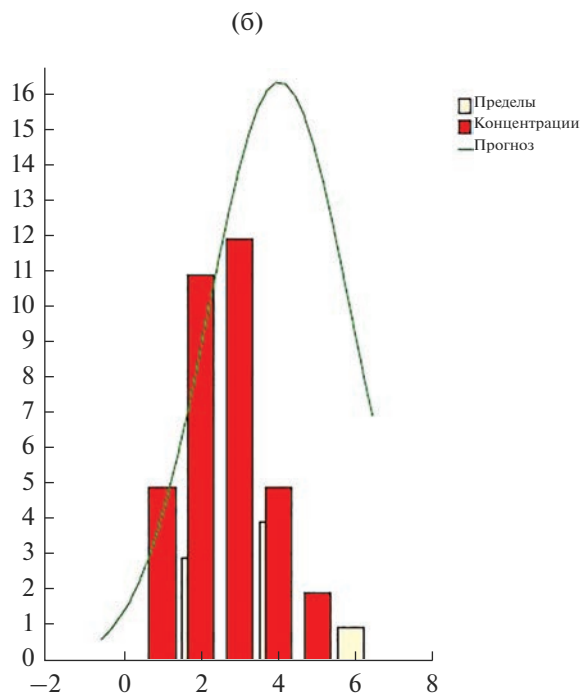


Рис. 1. Примесный состав образца диспрозия (а); распределение примесей по концентрации (экспериментальные данные и теоретическая оценка): по оси абсцисс отложено значение $-\lg x$ (x — концентрация примеси, ат. %), по оси ординат — число примесей, попавших в данный интервал (б).

тическое рафинирование и др.), позволившие получить продукт чистотой до 4N–5N [3, 8–19].

В XXI веке продолжена разработка технологий получения РЗМ и методов их глубокой очистки. Предлагаются технологии выделения и разделения РЗМ при комплексной переработке российского редкоземельного сырья (лопарит, апатитовый, монацитовый концентрат, фосфогипс и др.) [17, 20–26]. Развиваются методы получения высокочистых тугоплавких и редких металлов и сплавов, в т.ч. редкоземельных, исследование их физических и физико-химических свойств и создание высокочистых и монокристаллических металлических материалов с заданными свойствами [15, 16, 27].

Развиваются экстракционные методы выделения РЗМ из концентратов, предлагаются новые экстрагенты [25, 26, 28]. В [29] предложена комплексная технология разделения самария, евро-

пия и гадолиния, предусматривающая первоначальное выделение методом экстракции концентрата европия, что позволяет получить чистые соединения самария и гадолиния на последующих стадиях; содержание основного вещества в получаемых оксидах — 99.9–99.99 мас. %.

Разработана уникальная технология разделения редкоземельных концентратов различных типов с получением концентратов среднетяжелой группы РЗМ и высокочистых соединений церия, лантана, неодима, празеодима, включающая процессы электрохимического окисления церия и экстракции в автоматизированных каскадах центробежных экстракторов собственной конструкции и изготовления (чистота продуктов: CeO_2 — до 4N5, La_2O_3 — до 5N7, Nd_2O_3 — до 5N4) [30].

Развитие методов получения особо чистых РЗМ происходит путем совершенствования аппа-

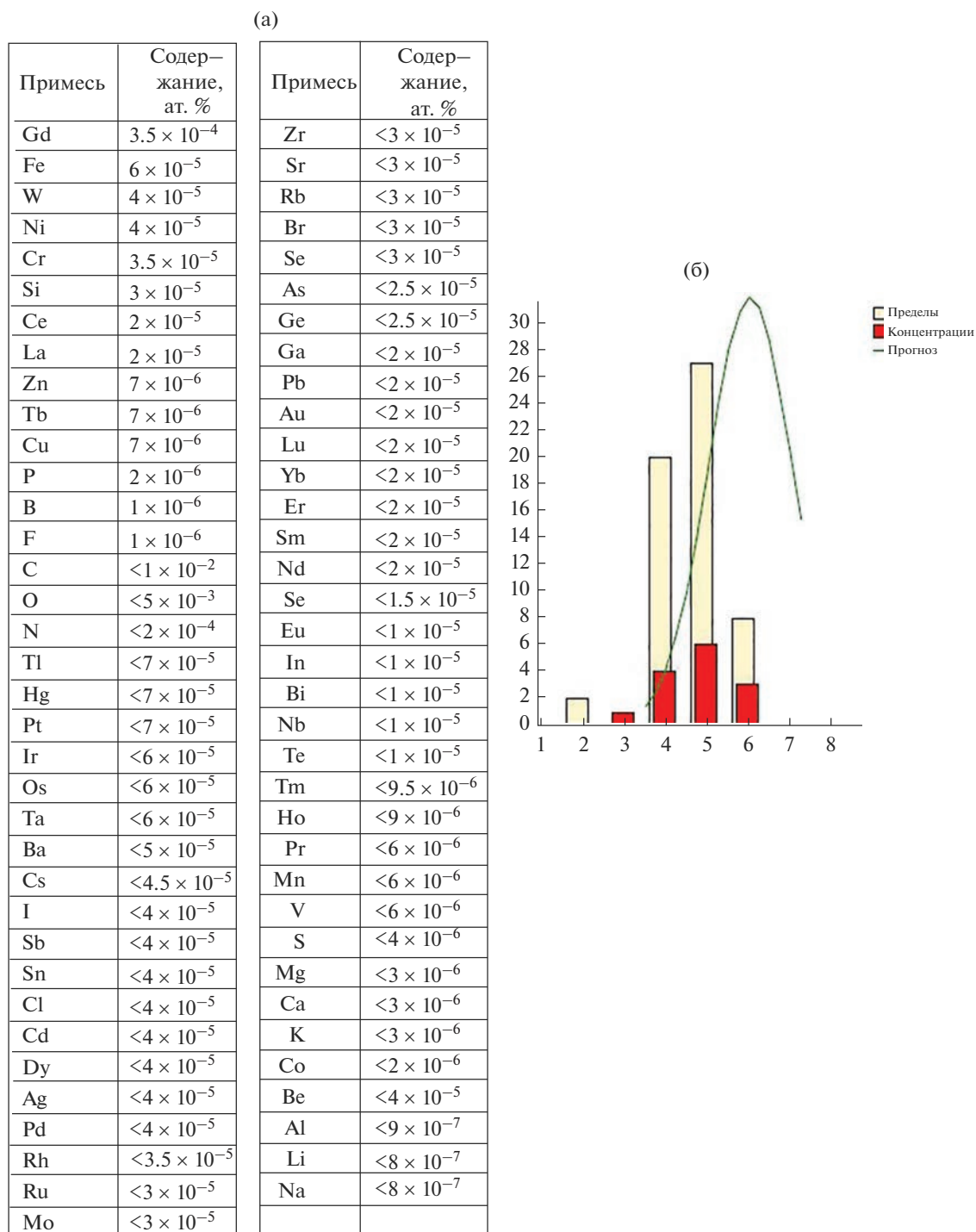


Рис. 2. Примесный состав образца иттрия (а); распределение примесей по концентрации (экспериментальные данные и теоретическая оценка): по оси абсцисс отложено значение $-\lg x$ (x — концентрация примеси, ат. %), по оси ординат — число примесей, попавших в данный интервал (б).

ратуры и условий проведения процесса, использования высокочистых реагентов и мало загрязняющих конструкционных материалов [19, 31].

Методом вакуумной дистилляции в настоящее время большинство РЗМ получают чисто-

той 3N5–4N8 по примесям металлов; суммарное содержание ГО-примесей на 1–2 порядка выше [16, 31–38].

Метод зонной плавки позволяет получить РЗМ чистотой $>3N$ по примесям металлов [19].

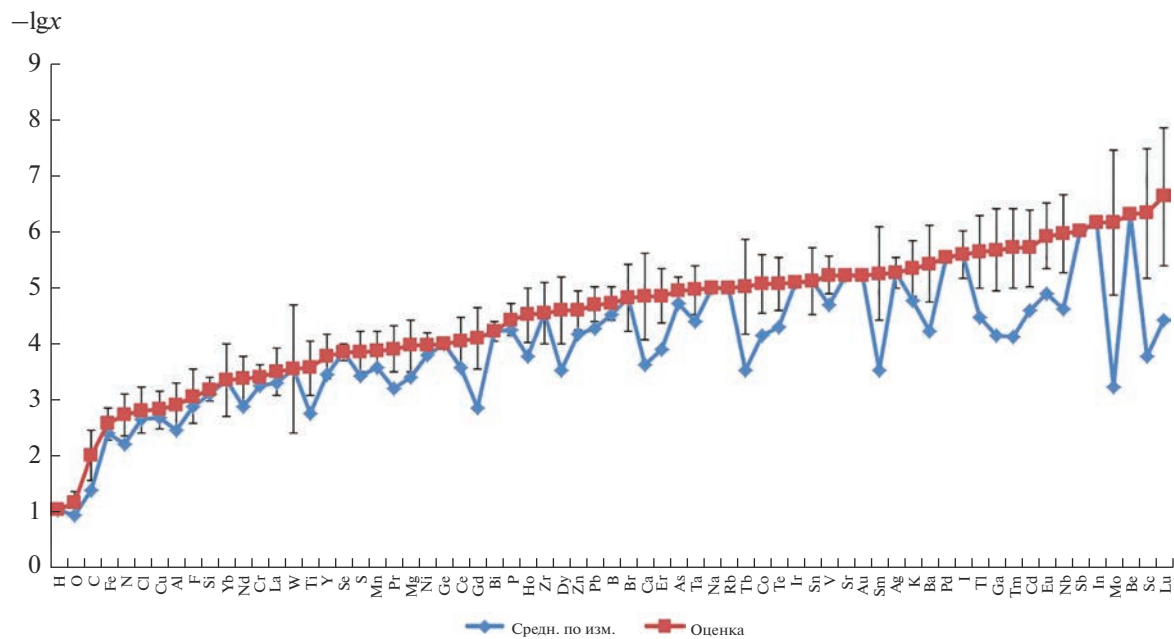


Рис. 3. Среднее содержание примесей в образцах РЗМ, для которых есть измеренные значения концентрации, оценки приведены с доверительными интервалами.

Зонной плавкой с наложением электрического поля [39] получены Се 3N2 и La 3N [38].

Методом электролитического рафинирования в солевых расплавах получают порошки металлов чистотой >4N по примесям металлов [19, 40].

Метод электропереноса эффективен для большинства РЗМ при доведении металлов хорошего

качества до уровня высокой чистоты и в сочетании с предшествующей очисткой позволяет получать РЗМ чистотой >4N [31, 41]. При очистке диспрозия методом электропереноса чистота металла возросла до 99.996% [42].

Для очистки РЗМ от примесей углерода, азота и кислорода используется высокотемпературная

Таблица 2. Интегральные характеристики примесного состава массива 15 наиболее чистых образцов РЗМ; разложение на классы примесей; (–lg) концентрации, ат. %

Примеси	$\bar{X}$	S_X	$\bar{Y}$	S_Y	N_X	N_Y	$-\lg Sum_X$	$-\lg Sum_Y$	$-\lg Sum$	$\pm \Delta \lg Sum$
Все примеси массива (без разбиения на классы)	3.52	1.31	4.56	0.97	417	514	0.98	1.64	0.21	0.16
“ГО и легкие”	2.96	1.48	2.76	1.66	109	33	1.21	1.03	0.75	0.21
ПМ	3.60	1.21	4.69	0.72	130	192	1.91	3.42	1.48	0.22
РЗМ	3.49	1.15	4.65	0.78	112	101	2.26	3.62	1.55	0.22
ЩМ и ЩЗМ	4.03	1.22	4.56	0.96	26	80	3.25	3.53	3.50	0.29
p-элементы	4.53	0.82	4.78	0.68	40	108	3.71	3.68	3.73	0.17
Сумма классов примесей									0.62	0.16

Примечание.

$\bar{X}$, S_X – среднее и среднеквадратичное отклонение для величины $X = -\lg x$ (x – концентрация примеси);

$\bar{Y}$, S_Y – то же для $Y = -\lg y$ (y – предел обнаружения);

N_X – число примесей в массиве с установленной концентрацией;

N_Y – число примесей в массиве с установленным пределом обнаружения;

$-\lg Sum_X$ – значение (–lg) среднего суммарного содержания примесей с измеренной концентрацией;

$-\lg Sum_Y$ – значение (–lg) средней суммы пределов обнаружения примесей;

$-\lg Sum$, $\pm \Delta \lg Sum$ – оценка (–lg) среднего суммарного содержания примесей и ее неопределенность.

Таблица 3. Производители РЗМ-продукции в России

ОАО “Соликамский магниевый завод”, Пермский край	Суммарные карбонаты La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, дидима
ООО “ЛИТ” (входит в структуру ГК “Скайград”), Королев Московской обл.	Концентрат среднетяжелой группы РЗЭ, CeO ₂ 2N8–4N5, La ₂ O ₃ 3N–5N7, Nd ₂ O ₃ 3N–5N4 (образец Nd ₂ O ₃ Выставки-коллекции 2018 г. – 4N) Pr ₆ O ₁₁ (образец Выставки-коллекции 2015 г. – 3N5) Sm 2N8, Nd 2N
ПАО “Акрон”, Великий Новгород	Концентрат карбонатов РЗЭ среднетяжелой группы (Sm, Eu, Gd и другие тяжелые РЗЭ); концентрат карбонатов РЗМ легкой группы (Pr, Nd, La и Ce); CeO ₂ 3N5, La ₂ (CO ₃) ₃ , Nd ₂ O ₃
АО “Далур”, Далматовский район Курганской обл.	ScF ₃ (сумма примесей 2–6%) Sc ₂ O ₃ 3N
АО “РУСАЛ УРАЛ”, Каменск-Уральский Свердловской обл.	Sc ₂ O ₃ 2N
ООО “Ланхит”, Москва	Соединения всех РЗМ (оксиды, галогениды и др.) чистотой до 4N–5N
ООО “ДАЛХИМ”, Нижний Новгород	Неорганические и металлоорганические соединения РЗМ чистотой до 3N–4N
Новосибирский завод редких металлов	Соединения РЗМ “ч.”, “х. ч.”, “ч. д. а.” (2N–3N)
ООО “Унихим”, Санкт-Петербург	CeO ₂ CeO-Ж по ТУ 48-4-523-90 (4N)
ООО “Компонент-реактив”, Москва	CeO ₂ “ч. д. а.” (2N5) La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O “х. ч.” (2N)

плазма (2000–5000°C), источником плазмы является смесь водорода и аргона [43–45]. Использование высокочистых (>5N) водорода и аргона позволило эффективно удалить примесь кислорода из гадолиния [43].

Применение комплексных многоступенчатых методов рафинирования позволяет получать особо чистые РЗМ, в т.ч. максимально достижимого на сегодня уровня чистоты [3, 31, 46, 47].

Комбинация вакуумной плавки и зонной перекристаллизации позволила снизить суммарное содержание примесей в Ce и La технической чистоты до $n \times 10^{-2}$ мас. % [48].

Сочетание методов электролитического рафинирования в солевых расплавах как предварительной стадии и электропереноса позволяет получать РЗМ чистотой до 5N по примесям металлов и 3N–4N по сумме всех примесей [19, 49].

Глубокая очистка иттрия, сочетающая дистилляцию и зонную плавку с наложением электрического поля, позволила еще в 1987 г. получить образец чистотой 5N3 по сумме всех примесей [3].

Реализация оптимальных схем получения и глубокой очистки РЗМ позволяет в настоящее время

выпускать металлы чистотой 5N и ряд соединений РЗМ чистотой 6N по примесям металлов [50].

Современный уровень чистоты редкоземельной продукции в России и за рубежом. Максимальный уровень чистоты РЗМ по каталогам зарубежных фирм в настоящее время составляет 5N, для соединений РЗМ – 5N–6N; для РЗМ чистотой 5N, производимых American Elements, общее максимальное содержание примесей металлов составляет 0.001%, для соединений РЗМ чистотой 6N – 0.0001% [50]. Значительное число зарубежных фирм производит РЗМ-продукцию чистотой 3N–4N [51–56].

В СССР промышленность РЗМ полного производственного цикла [57, 58] производила индивидуальные РЗМ и их соединения чистотой 3N–5N из отечественного сырья. После 1992 г. ряд редкоземельных производств остался за границами России. Внутреннее потребление РЗМ в России в настоящее время формируется в основном за счет импорта. Последние годы реализуются проекты по воссозданию всей технологической последовательности редкоземельных производств из отечественного, в т.ч. вторичного, сырья [59–61].

Основным действующим предприятием по производству РЗМ-продукции в РФ является ОАО “Соликамский магниевый завод”, осуществляющий переработку лопаритового концентрата, производимого ООО “Ловозерский ГОК” (Мурманская обл.) [62]. РЗМ-продукцией ОАО “СМЗ” являются суммарные карбонаты La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, дидама [63]. Содержание суммы оксидов РЗМ в карбонатах составляет 40–50%.

Российские предприятия (ООО “ЛИТ” ГК “Скайград”, ПАО “Акрон”, АО “Далур” и др.) последние годы совместно с научно-исследовательскими институтами разрабатывают технологии и производят РЗМ-продукцию из апатита, фосфогипса, отработанных урановых растворов, отходов красных шламов, получаемых при переработке глинозема [59–61, 64, 65].

Ряд научно-производственных организаций и предприятий России (ООО “Ланхит”, ООО “ДАЛ-ХИМ”, Новосибирский завод редких металлов и др.) выпускает широкую номенклатуру соединений РЗМ чистотой 3N–5N [66–71].

Производители РЗМ-продукции в России приведены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В конце прошлого века в СССР были разработаны методы получения и глубокой очистки РЗМ в форме простого вещества и соединений РЗМ чистотой 4N–5N. Уровень зарубежных фирм в то время составлял 4N.

В настоящее время в России выпускаются соединения РЗМ чистотой 3N–5N. Разрабатываются проекты восстановления полного цикла РЗМ-производства из отечественного сырья.

Чистота образцов РЗМ Выставки-коллекции в форме простого вещества, поступивших в последней четверти XX века, соответствует достигнутому тогда мировому уровню и для отдельных образцов превосходит его. Структура примесного состава образцов свидетельствует о преобладающем вкладе примесей класса “ГО и легкие” в суммарное содержание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочноземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 11. С. 1235–1240. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21110099>
2. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 327–332. <https://doi.org/10.31857X22030101>
3. Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
4. Karpov Yu.A., Churbanov M.F., Baranovskaya V.B., Lazukina O.P., Petrova K.V. High Purity Substances – Prototypes of Elements of Periodic Table // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 8. P. 1357–1366. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1205>
5. Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Новая методика оценки среднего и суммарного содержания примесей в образцах высокочистых веществ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 356–366. <https://doi.org/10.1134/S0002168516030092>
6. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав образцов оксидов Выставки-коллекции веществ особой чистоты // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 3. С. 293–305. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21030088>
7. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав высокочистых твердых галогенидов // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1351–1362. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19110095>
8. Сажин Н.П. Развитие в СССР металлургии редких металлов и полупроводниковых материалов. Историко-технический очерк / Под общ. ред. Стригина И.А., 1967 // Гиредмет вчера, сегодня, завтра. 2021. 224 с. <https://drive.google.com/file/d/1KQgD2YIk2itR2IR-fUQBm48daVRUaoIJ/view>
9. Михайличенко А.И., Краузе И.Э. Успехи в технологии редкоземельных металлов // Гиредмет на службе научно-технического прогресса. Сб. статей. М.: Ротапринт Гиредмета, 1981. 325 с.
10. Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажажа В.М. Получение сверхчистых редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 160 с.
11. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
12. Девятых Г.Г., Бурханов Г.С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993. 224 с.
13. Шаталов В.В., Никонов В.И., Соловьева Л.Г., Паршин А.П. Производство соединений скандия при комплексной переработке различных руд // ВНИИХТ – 50 лет. Юбилейный сборник трудов. 2001. С. 307–311. http://elbib.biblioatom.ru/text/vniiht-50-let_2001/go,308/
14. Косынкин В.Д., Макаров В.И. Исследования по выделению, очистке и применению редкоземельных элементов и тория // ВНИИХТ – 50 лет. Юбилейный сборник трудов. 2001. С. 296–306. http://elbib.biblioatom.ru/text/vniiht-50-let_2001/go,296/
15. Бурханов Г.С. Металлические монокристаллы // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 75 лет. Сб. науч. тр. / Под ред. академика Солнцева К.А. М.: Интерконтакт Наука, 2013. С. 408–412.
16. Бурханов Г.С., Кольчугина Н.Б. Очистка редкоземельных металлов как один из подходов к улучшению свойств магнитотвердых материалов на основе соединения Nd₂Fe₁₄B // Институт металлургии и

- материаловедения им. А.А. Байкова РАН — 75 лет. Сб. науч. тр. / Под ред. академика Солнцева К.А. М.: Интерконтакт Наука, 2013. С. 422–426.
17. Косынкин В.Д., Трубаков Ю.М., Сарычев Г.А. Прошлое и будущее редкоземельного производства в России // <https://esa-conference.ru/wp-content/uploads/files/pdf/Kosynkin-Valerij-Dmitrievich.pdf>. 2014
18. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Разделение редкоземельных элементов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. 135 с.
19. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов. 2-е изд., стер. М.: Юрайт, 2021. 501 с. https://studme.org/398705/stroitelstvo/metallurgiya_redkozemelnyh_metallov
20. Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т. Физико-химическое обоснование и разработка экономически целесообразной технологии извлечения лантаноидов из фосфополугидрата // Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе. Сб. статей. Апатиты: Изд. Кольского науч. центра РАН, 2005. 511 с. <https://www.yumpu.com/pt/document/read/28989426/->
21. Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т. Способ переработки фосфогипса для производства концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) и гипса: Патент РФ № 2458999. 2011.
22. Локшин Э.П., Калинин В.Т., Тареева О.А. Извлечение редкоземельных элементов из промпродуктов и техногенных отходов переработки хибинского апатитового концентрата // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 75–80.
23. Косынкин В.Д., Селивановский А.К., Федулова Т.Т., Смирнов К.М., Крылова О.К. Комплексная переработка фосфогипса с получением химически осажденного мела, гипса и концентрата редкоземельных элементов // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 31–34.
24. Башлыкова Т.В., Вальков А.В., Петров В.И. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса и отходов золотодобычи // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 40–42.
25. Вальков А.В., Сергеевский В.В., Степанов С.И., Чекмарев А.М. Красноуфимский монацит как сырье для производства редкоземельных элементов и удобрений // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 21–23.
26. Вальков А.В. Технично-экономические особенности редкоземельного производства // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 13–15.
27. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Кореньковский Н.Л., Рошан Н.Р., Словецкий Д.И., Чистов Е.М. Сплавы палладия с редкоземельными металлами — перспективные материалы для водородной энергетики // Тяжелое машиностроение. 2007. № 11. С. 17–20.
28. Вальков А.В., Месяц Е.А. Извлечение редкоземельных элементов из фосфатного концентрата переработки апатита // Хим. технология. 2022. Т. 23. № 4. С. 180–186. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-4-180-186>
29. Вальков А.В., Игумнов С.Н., Овчинников К.В. Разделение самария, европия и гадолиния фосфорорганическими кислотами // Хим. технология. 2020. Т. 21. № 2. С. 82–90. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2020-21-2-82-90>
30. <http://rzm.sky-grad.ru/factory/tekhnologiya/>
31. Колобов Г.А., Карпенко А.В. Рафинирование легких редких, редкоземельных и радиоактивных металлов // Вопросы атомной науки и техники. 2016. № 1(101). С. 3–9.
32. Севастьянов Д.В., Дориомедов М.С., Сутубалов И.В., Кулагина Г.С. Направления развития производственных технологий в области редкоземельных металлов // ТРУДЫ ВИАМ. 2018. № 1. http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=1199
33. Кольчугина Н.Б. Очистка редкоземельных металлов цериевой подгруппы для фундаментальных исследований и разработки новых материалов. Ч. II. Дистилляционная перекристаллизация // Перспективные материалы. 2011. № 5. С. 12–18.
34. Cheng W., Li Z., Chen D. et al. Preparation of High Purity Lanthanum by Combined Method of Lithium-Thermal Reduction and Vacuum Distillation // Chin. J. Rare Met. 2011. V. 35. № 5. P. 781–785.
35. Pang S., Chen D., Li Z. et al. Theory and Technology of Vacuum Distillation Method for Preparing High-Purity Metal Neodymium // J. Chin. Rare Earth Soci. 2013. V. 1. P. 14–19.
36. Zhang Z., Wang Z., Chen D. et al. Purification of Praseodymium to 4N5 + Purity // Vacuum. 2014. V. 102. P. 67–71.
37. Zhang Z., Jia Q., Liao W. Progress in the Separation Processes for Rare Earth Resources // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 2015. V. 48. P. 287–376.
38. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Ковтун Г.П., Неклюдов В.Е. Получение и свойства особо чистых редких металлов // Тез. докл. XIII Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород, 2007. С. 15–19.
39. Kovtun G.P. Electrotransport as a Way of Metals Deep Purification // East Eur. J. Phys. 2014. V. 1. № 1. P. 37–46.
40. Елизарова И.Р., Макарова О.В. Электрорафинирование редких металлов с получением их порошков // Редкие металлы и порошковая металлургия. М.: Альтекс, 2001. с. 18.
41. Fort D. The Purification and Crystal Growth of Rare Earth Metals Using Solid State Electrotransport // J. Less-Common Met. 1987. V. 134. № 1. P. 45–65.
42. Fort D., Pecharsky V.K., Gschneider K.A. Solid State Electrotransport Purification of Dysprosium // J. Alloys Compd. 1995. V. 226. P. 190–196.
43. Novel Method for Utilizing Hydrogen Plasma Electric Arc Melting Technology to Prepare High-Purity Rare Earth Gadolinium Elementary Substance: Pat. CN10340650B; publ. 12.11.14.
44. Li G., Guo H., Li L. et al. Purification of Terbium by Means of Argon and Hydrogen Plasma Arc Melting // J. Alloys Compd. 2016. V. 659. P. 1–7.
45. Li G., Li L., Yang C. et al. Removal of Gaseous Impurities from Terbium by Hydrogen Plasma Arc Melting // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 25. P. 7943–7948.

46. Маслов В.П., Поляков Е.Г., Полякова Л.П., Стангрит П.Т. Электролитическое нанесение покрытий и электрорафинирование редких металлов в солевых расплавах // Цв. металлы. 2000. № 10. С. 66–70.
47. Кононов А.И., Поляков Е.Г. Сравнение физических методов получения высокочистого скандия и электрорафинирования в галогенидных расплавах // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 10. С. 1173–1180.
48. Кольчугина Н.Б. Очистка РЗМ цериевой подгруппы для фундаментальных исследований и разработки новых материалов: I. Зонная перекристаллизация // Перспективные материалы. 2011. № 4. С. 5–8.
49. Сайт Ames National Laboratory <https://www.ameslab.gov/dmse/materials-preparation-center/materials-preparation-center-services-and-capabilities>
50. Сайт American Elements (USA) <https://www.americanelements.com/>
51. Сайт abcr Gute Chemie (Germany) <https://www.abcr.de/>
52. Сайт Alfa Aesar, part of Thermo Fisher Scientific (Germany) <https://alfaesar.com:4433/en/pure-elements/>
53. Сайт Strem (USA) <https://www.strem.com/catalog/>
54. Сайт Materion Advanced Materials Germany GmbH <https://materion.com/>
55. Сайт Chemical cloud database <http://www.chem-cd.com/search#>
56. Сайт Advanced Technology & Industrial Co., Ltd., a key laboratory distributor (Hong Kong) <http://www.advtechind.com/>
57. Сарычев Г.А., Косынкин В.Д., Глебов В.А. Ключевые элементы модернизации // Цв. металлы. 2011. № 4. С. 38–44.
58. Косынкин В.Д., Трубаков Ю.М. Элементы будущего сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2011. № 5. С. 40–44.
59. Подпрограмма 4 “Развитие производства традиционных и новых материалов” Государственной программы РФ “Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности” <http://static.government.ru/media/files/6zAAARAiRdSssqfgIL8Z3h5atduAt3KR.pdf>
60. Стратегия развития промышленности редких и редкоземельных металлов в Российской Федерации на период до 2035 года. 2019 г.
61. https://minpromt-org.gov.ru/docs/#!strategiya_razvitiya_otrasli_redkih_i_redkozemelnyh_metallov_rossiyskoy_federacii_na_period_do_2035_goda
62. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 24-20. Производство редких и редкоземельных металлов. М.: Бюро НТД, 2020. 338 с.
63. <https://ловозерский-гок.рф/продукция/концентрат/>
64. <https://smw.ru/product/redkometalnaya/soedineniya-redkozemelnykh-elementov-rze/karbonaty-rze/>
65. <http://rzm.sky-grad.ru/our-products/>
66. <https://dalur.armz.ru/ru/kupit-oksid-skandiya>
67. <https://lanhit.ru/>
68. <https://dalchem.com/ru/prodlist/element>
69. <http://cesium.ru/product>
70. <http://unichim.su/index.php/produksiya-zao-unikhim>
71. <http://www.component-reaktiv.ru/>