Б.И.Коган

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов

Б.И.Коган

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

3133



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1979



УДК 546.4/45:553.003

Б.И.Коган. Редкие металлы. Состояние и перспективы. М.: "Наука", 1979.

Геолого-экономическая монография, анализирующая вопросы сырьевых ресурсов и промышленности всех редких металлов: лития, рубидия, цезия, бериллия, стронция, скандия, редкоземельного семейства, включая иттрий, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, кадмия, висмута, германия, селена, теллура, индия, галлия, таллия, рения. Приводятся данные по применению, промышленному сырью и запасам, добыче, производству, комплексности, потреблению, динамике цен, правительственно-стратегическим мероприятиям, научному потенциалу, перспективам на будущее. Заключительная глава посвящена экономической и технической эффективности редких металлов.

Табл. 54. Библ. 537. Илл. 75.

Ответственный редактор

член-корр. АН СССР Л.Н.ОВЧИННИКОВ

К $\frac{20805-442}{055(02)-79}$ 280-79, кн.2. 1904020000

© Издательство "Наука" 1979 г.

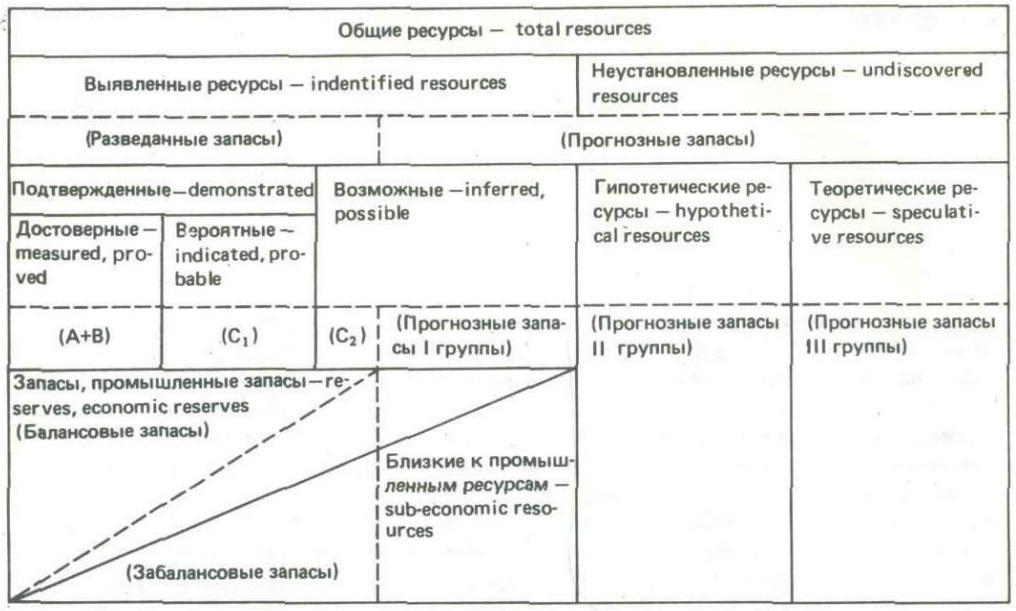
ОТ АВТОРА

Эта книга является продолжением издания "Редкие металлы. Прошлое, настоящее, будущее" ("Наука", 1978) и посвящена отдельным редким металлам или их естественным группам, выделенным в самостоятельные главы.

Эти главы построены в основном однотипно по следующей схеме: применение; промышленное (и потенциальное) сырье; сырьевые ресурсы; добыча; химико-металлургическое производство; комплексность (и рациональное использование); потребление; цены; внешняя торговля; правительственные (стратегические) мероприятия; научные исследования; перспективы; краткое заключение. В отдельных случаях, допущены некоторые отступления от этой схемы и порядка ее построения. Рубидий и цезий рассматриваются совместно вследствие того, что сырьевые ресурсы и пути их применения и производства пока идут параллельно. Точно так же обстоит дело и с редкоземельным семейством, но поскольку уже явно наметилась и практически реализуется тенденция их раздельного получения и использования, в главе VI введен раздел о проблеме индивидуализации. Элементы-спутники – Cd, Bi, Ge, Se, Te, In, Ga, Tl, Re рассматриваются совместно ввиду того, что их объединяет и (или) общность сырьевого происхождения и (или) связанность в электронном применении. Особенно тесно будет переплетаться их будущее использование в полупроводниковых стеклах, топливных и солнечных элементах, оптоэлектронике в целом.

По Rb, Cs, Be, Sc, TR, Ga, Ta, Sr, Tl автором и в соавторстве опубликованы монографии [191–195] и обзорные статьи в серии "Редкие элементы, сырье и экономика" [157, 158, 176, 190, 191]. Понятно, что соответствующие очерки (главы) по этим элементам в данной книге не могли не базироваться на указанных работах, но в ней материалы обновлены, кроме того, введены и дополнительные тематические вопросы.

Освоенные и возможные области применения излагаются предельно кратко, в виде сводных перечней с дополнительными пояснениями по наиболее актуальным аспектам (подробное освещение этих вопросов потребовало бы огромных объемов). Также для краткости говорится о применении металла (например, лития, бериллия и т.д.), но подразумеваются, естественно, содержащие его концентраты и все производные химические и металлургические продукты и изделия. Назначение разделов по сырьевым ресурсам – дать представление о выявленных, достоверных и потенциальных запасах каждого из РЭ. Относительно того, насколько зарубежные подсчеты таких запасов запутаны, недостоверны, неполны, противоречивы и разноречивы писалось неоднократно. Примеры этому приведены в работе [189] и в ряде обзоров [190]. Дополнительно в недавно вышедшей работе Н.А. Солодова подчеркивается, что, стремясь свести к минимуму затраты на геологоразведочные работы и подсчет запасов, частный капитал старается вести добычу на гарантированных природой богатых месторождениях хищнически, поэтому учитывает лишь богатые руды. Публикуемые сведения о концентрации РЭ в рудах часто завышаются в рекламных целях. Не только в развивающихся, но и в промышленно развитых капиталистических странах разведка и оценка месторождений проводится, как правило, на очень небольшую глубину и вследствие этого разведанные запасы всегда представляют собой лишь незначительную часть геологических запасов. Часто сообщаются не общие запасы, а запасы на 1 фут или 1 м углубки, причем по падению жила совершенно не характеризуется геологоразведочными



Фиг. 1. Группы и категории запасов полезных ископаемых по новой классификации Горного бюро и Геологического комитета США; в скобках соответствующие им категории запасов, принятые в СССР [387]

выработками. Размер некоторых месторождений так велик, что отработка их даже на глубину 30–50 м (содержание полезных ископаемых на которую может быть с гарантией экстраполировано по данным опробования на поверхности) обеспечивает удовлетворение потребностей на десятилетия. В результате подсчет запасов явно становится заниженным [374, стр. 59–60]. В данной книге характеристика ресурсов базируется как на специальных работах, так и текущих сообщениях последних лет. Поскольку зачастую расхождения в оценке запасов по разным источникам очень значительны, пришлось искать равнодействующие и вносить коррективы по существу, прибегая к собственным оценкам по косвенным показателям. Хочется думать, что приводимые здесь наши сведения о сырьевых запасах и ресурсах наиболее соответствуют тому, что сейчас можно было бы о них сказать. На фиг. 1 изображена принятая в США новая классификация запасов полезных ископаемых. Схема заимствована из работы А.Р. Сушона и Г.Н. Соколовой [387], в которой можно найти и подробную трактовку этой классификации.

Следующие разделы касаются промышленности – добычи сырья и производства химических и металлургических продуктов. Термин "добыча" имеет здесь условное значение: под ним подразумеваются не столько добытые руды, сколько произведенные из них концентраты. Статистические сведения не сопровождаются в каждом конкретном случае ссылками на источники ввиду того, что почерпнуты они, как правило, из следующих справочных изданий: Капиталистические страны в 1913, 1920–1936 гг. Статистический сборник. Т. 1. М., Изд-во "Плановое хозяйство", 1937. Производство важнейших товаров в иностранных государствах. Статистический справочник. М., "Международная книга", 1944. *Фельдман Г.М.* Сырьевые ресурсы редких металлов за границей и их использование. М., Металлургиздат, 1940. Brooks D.B., Minor Metal Statistics; Commodity Data Summaries; Engineering and Mining Journal; Metal Statistics; Mineral Commodity Summaries; Mineral Facts and Problems; Minerals Yearbook; Mining Journal, Annual Review; Mining Annual Review; Non-Ferrous Metal Handbook; Quin's Metal Handbook; Statistical summary of the mineral industry, production, exports and imports [456, 464, 471, 494–497, 506, 517].

Нельзя вновь не подчеркнуть [189, стр. 251–252], что статистика по РМ-промышленности за рубежом далека от совершенства. В прежние годы

данные о добыче и производстве не всегда учитывались вследствие их мелкомасштабности. Позднее статистика по ряду РМ была засекречена или до сих пор не печатается по конфиденциальным соображениям фирм. Обычно суммируются разнообразные виды сырья с различным (бедным, богатым и средним) содержанием РМ-компонента. По некоторым странам вместо добычи фиксируются размеры экспорта, притом только в США. Из минерализованных вод получаются готовые химические соединения лития, а не литиевые концентраты. Одно время в сводки по танталу не попадали оловянные шлаки, хотя их значение в балансе Та-сырья и тогда уже было очень весомым. Нередко вместо добычи показываются отгрузки рудников. Бывает и так, что накапливаемые в течение ряда лет РМ-концентраты единовременно продаются на экспорт, и такие разовые сделки отмечаются как продукция, добытая за короткий период, тем самым создается видимость пиковых подскоков и извращается истинная картина. Время от времени опубликованные данные пересматриваются и после такой ревизии они значительно отличаются от первоначального вида. В справочнике Горного бюро США Minerals Yearbook добыча дается в натуральных концентратах, в другом его же справочнике – Commodity Data Summaries (Mineral Commodity Summaries) – по содержанию металла в сырье. Нечего и говорить о том, что редко когда публикуемые в одновременно выходящих изданиях сведения совпадают. В этой книге цифры добычи и производства представлены в выверенной, очищенной, исправленной, уточненной, восполненной и адекватной форме, по мере возможности за все годы. Автор будет рад, если затраченный на это тяжелый и кропотливый труд избавит других исследователей от необходимости повторить подобные изыскания.

В разделах по сырьевым ресурсам и промышленности описание по странам дается в следующей последовательности: Северная Америка, Южная Америка, Европа, Африка, Азия, Австралия, в внутри материков – с севера на юг и с запада на восток. Сведения по фирмам, производящим редкометальную продукцию, почерпнуты из издания [503], но дополнены они по разным другим источникам, включая рекламы и проспекты.

Динамика цен рассматривается в основном за прошедшее десятилетие, но иногда и за более давние периоды. В последнее время за рубежом совершенно определенно выявилась тенденция роста цен на РМ-продукты, что неудивительно на общем фоне непрерывного увеличения стоимости сырья и изделий, и в значительной мере является следствием обесценения американского доллара (это четко иллюстрируется сопоставлением номинальных цен с соответствующими эквивалентами по "стабильному", условно твердому курсу доллара за 1973 г.). Действуют и другие причины, например, резкий рост стоимости танталовых концентратов обусловлен не столько инфляцией, сколько дефицитностью этого сырья.

Содержание разделов по комплексности, внешней торговле, правительственным (стратегическим) мероприятиям не нуждаются в дополнительных пояснениях. Надо лишь констатировать, что вопросы комплексности здесь затронуты частично. В целом же тема рационального использования РЭ на всех стадиях начиная с добычи, включая процессы обогащения, химической переработки, металлургического передела, металлообработки и кончая использованием полуфабрикатов и готовых изделий у потребителей стала очень актуальной и вследствие своей многогранности нуждается в специальном и расширенном рассмотрении.

Динамика научных публикаций по РЭ в цифровом выражении приведена в предыдущей работе [189], в этой же книге она иллюстрируется главным образом графически. Напоминаем, что количественный подсчет учтенных Chemical Abstracts печатных научных работ нуждается в серьезных поправках. Одни и те же работы иногда реферируются этим РЖ в разных разделах, с другой стороны, он охватывает далеко не весь круг исследований и изданий. В его поле зрения не попадают естественно полузакрытые и секретные отчеты, которых по РЭ несметное число. И все же принципиальное значение подсчета рефератов по СА нельзя преуменьшить, он дает яркие и неопровержимые до-

казательства роста научного потенциала каждого из РЭ, в определенной степени и его перспектив на будущее.

Поскольку в книге вопросы перспектив РЭ выделяются как отдельная тема, остановимся вновь на особых трудностях такого прогнозирования и специфических его особенностях [189]. Почти все РЭ открыты недавно, всего 100–200 лет назад, и только в нашем столетии – Lu, Tb, Hf, Re, Pm. Вследствие очень малой распространенности в природе и зачастую серьезных технологических трудностей выделения они, как правило, были невероятно дорогими и в большинстве своем недоступными или труднодоступными для промышленности, долгое время они являлись лабораторными материалами, а некоторые из них и сейчас чрезвычайно дороги. Промышленный стаж большинства РЭ измеряется несколькими десятилетиями; они – новые технические материалы. До начала НТР их потребление было ничтожным и малозначащим. И до сих пор, несмотря на достигнутые успехи в научных исследованиях, технологии получения и производства, расширении областей применения и создании сырьевой базы проблема РЭ находится еще в начальной стадии развития, переживает только период становления. Степень промышленной освоенности отдельных РЭ крайне неравномерна, но в общем все они, за единичными исключениями, внедрены в промышленность еще в небольших объемах, многие из них производятся пока в пределах от 0,1 до 100 т в год. При такой мелкомасштабности любое заметное изменение в потребности скачкообразно сказывается на положении отдельных РЭ, вызывают "бумы". Rb, Cs, Ho, Yb, Lu, Pm, Sc, Tm, Er пока остаются непромышленными материалами, по существу в преддверии освоения находятся также Hf, Eu, Re, Sm, Ga, хотя их вхождение в технику уже началось, и кардинальных изменений можно ждать со дня на день. Как правило, РЭ получают путевки в промышленность только через новые и новейшие отрасли техники. Эта почти полная зависимость от новых видов техники и новых технологических процессов, которые сами еще находятся в стадии становления и развития, не может не затруднить прогнозирование спроса. Судьбы многих РЭ могут коренным образом измениться в зависимости от того, как скоро, в каких направлениях и каких масштабах будет осуществляться реализация нарождающихся областей промышленности – МГД-генераторов, термоядерных электростанций, сверхпроводниковой техники и т.д. Перспективы "старых" металлов, таких, как Fe, Cu, Zn, Pb, или "молодых", но прочно вошедших в промышленность металлов, как Al, Ti или U, также зависят от развития новой техники, но далеко не в такой степени. Здесь имеется принципиальная разница. Прогнозы по чугуну, стали и многим другим металлам с очень малой долей ошибки строятся в расчете на душу населения, но таким же образом обосновывать будущее РЭ невозможно.

Нельзя прогнозировать будущее РЭ только на основе формальных показателей текущего момента, без поправок на потенциальные возможности, которые представляются хотя бы предположительными, без учета новых веяний, тенденций и научных заделов, заложенных, в частности, в десятках тысяч патентов. Нельзя игнорировать и тот немаловажный факт, что сроки, проходящие от открытия до внедрения научно-технических новшеств для РЭ гораздо короче, чем для других материалов. Этому способствуют огромный эффект от внедрения небольших количеств РМ-продуктов, достигаемые благодаря им новые качественные характеристики, возможность осуществления РМ-производства в короткие сроки и при небольших и даже малых капитальных затратах. В области РЭ то, что сегодня является заделом, завтра становится реальным делом. Наконец, не обойтись здесь без уменья смело мыслить, научно мечтать, не обойтись и без романтики.

Вспомним как относился к научной фантазии и научным мечтаниям В.И. Ленин. "... нелепо отрицать, – говорил он, – роль фантазии в самой строгой науке" (В.И. Ленин. Полное собр. соч., т. 29, стр. 330), "...даже открытие дифференциального и интегрального исчислений невозможно было бы без фантазии" т. 45, стр. 125). В "Что делать?" В.И. Ленин солидаризировался с Д.И. Писаревым, писавшим "...Если бы человек был совершен-

но лишен способности мечтать таким образом, если бы он не мог изредка забегать вперед и созерцать воображением своим в цельной и законченной картине то самое творение, которое только что начинает складываться под его руками, – тогда я решительно не могу представить, какая побудительная причина заставляла бы человека предпринимать и доводить до конца обширные и утомительные работы в области искусства, науки и практической жизни... Разлад между мечтой и действительностью не приносит никакого вреда, если только мечтающая личность серьезно верит в свою мечту и, внимательно вглядываясь в жизнь, сравнивает свои наблюдения со своими воздушными замками и вообще добросовестно работает над осуществлением своей фантазии. Когда есть какое-нибудь соприкосновение между мечтой и жизнью, тогда все обстоит благополучно" (В.И. Ленин. Полное собр. соч., т. 6, стр. 172, со ссылкой на статью Д.И. Писарева "Промахи незрелой мысли". – Сочинения, т. 3, 1956, стр. 147–149). И еще говорил В.И. Ленин: "... само собой разумеется, мы не можем обойтись без романтики, лучше избыток ее, чем недостаток" (Ленинский сборник. 37. М.–Л., Госиздат, 1970, стр. 212).

Горное бюро США в первом варианте прогнозов на 2000 г., разработанном в 1970 г., подошло к РЭ с обычной меркой, и совершенные при этом грубые ошибки обнаружились, как и следовало ожидать, очень быстро. Например, для галлия был определен масштаб потребления в 2000 г. в США максимум в 1,2 т, между тем в 1976 г. потребление его достигло 8 т и продолжало расти. Потребление рения в США определялось в 2000 г. в 1,7 т, а фактически в 1975 г. оно составило 2,7 т. Потребление ниобия (в расчете на металл) по всему миру оценивалось по среднему варианту в 20000 т, но только за рубежом оно выразилось в 1978 г. в 15560 т. Во втором прогнозном варианте, разработанном ГБ США в 1975 г. и опубликованном в 1977 г., расчеты на 2000 г. по ряду РЭ выглядят уже иначе – они заметно увеличены. Но и на этот раз опять-таки сказались формальный подход, недоучет новых ситуаций и научных заделов, отсутствие полета мысли.

В работе [189] были в общих чертах подняты вопросы технологической и экономической эффективности РЭ. Здесь они освещаются более подробно, им уделена самостоятельная глава. Однако это не означает, что тема исчерпана, в действительности она гораздо обширнее, а всестороннее выявление эффективности РЭ – новая задача большой важности. К ней надо уже привлечь особое внимание.

И в заключение еще несколько оговорок и пояснений. Характеристика свойств РЭ в книге не дается, она не прерогатива автора. Можно сослаться на наличие хорошо известных и широко доступных справочников, но вместе с тем нельзя не констатировать, что отсутствие специального издания "Константы редких элементов" достойно сожаления. В этой книге нет ни геологии, ни технологии РЭ, и по существу их не должно быть в ней, так как по данным вопросам имеется обширная специальная литература. В тексте часто говорится о промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах, но для краткости они иногда называются сокращенно зарубежными странами, в этих случаях не учитываются зарубежные социалистические страны. Во всех таблицах тремя точками обозначено отсутствие сведений при наличии добычи или производства, а тире означает полное или почти полное отсутствие добычи или производства. Показатели температуры везде даны в градусах Цельсия (^{o}C), если не оговорены градусы Кельвина (^{o}K). По соображениям экономии места библиография приведена выборочно и в сжатом виде.

Сердечно благодарю Е.М. Савицкого, Ф.И. Вольфсона, К.Ф. Кузнецова, И.А. Смирнова, Ю.Е. Баранова, В.В. Буркова, Э.Ф. Минцера, Л.Ф. Борисенко за просмотр рукописи и сделанные по ней ценные замечания, сотрудников Сектора экономики редкометального сырья зарубежных стран ИМГРЭ Т.И. Зуеву, К.А. Капустинскую, Л.И. Клаповскую, В.А. Названову, В.Л. Покровскую, А.В. Рожанец, Г.А. Топунову, за консультации по ряду вопросов, В.Г. Казанцеву, Е.И. Сикоеву, Н.А. Барышеву, Г.А. Лобанову и Н.И. Писклову за техническую помощь.

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

АР – атомный реактор
АТ – атомная техника
АЭС – атомная электростанция
БРСД – баллистическая ракета среднего действия
ВВС – *военно-воздушные силы*
Видимое потребление (США) – собственная продукция плюс импорт (для потребления) минус экспорт и минус закупки в стратегические резервы, следовательно, исчисленное, а не фактическое
ВМС – *военно-морские силы*
ВМФ – военно-морской флот
ГБ – Горное бюро (США)
ГТД – газотурбинный двигатель
ДВС – двигатель внутреннего сгорания
ЗУ – запоминающее устройство
ИК – инфракрасный
ИС – *интегральная схема*
ИСЗ – искусственный спутник Земли
КА – космический аппарат
КАЭ – Комиссия по атомной энергии США (см. ЭРДА) или Комиссариат по атомной энергии Франции
КК – космический корабль
КЛА – космический летательный аппарат
ЛА – летательный аппарат
МА – Министерство армии (США)
МО – Министерство обороны (США)
НАСА (NASA)– Национальное управление по аэронавтике и исследованию космического пространства (США)
НИР – научно-исследовательские работы
НИОКР– научно-исследовательские и опытно-конструкционные работы
НТР – научно-техническая революция
ПВО – противоздушная оборона
ПВРД – прямоточный воздушно-реактивный двигатель
ПЛ – подводная лодка
ПМР – прибрежно-морские россыпи
ПРО – противоракетная оборона
РД – ракетный двигатель
РЗМ – редкоземельные металлы
РЗЭ – редкоземельные элементы
РМ – редкие металлы
РЩМ – редкие щелочные металлы
РЩЭ – *редкие щелочные элементы*
РЭ – редкие элементы
Сиф (cost, insurance, freigt) цена, включающая все расходы по доставке в порт назначения (+ страхование и фрахт)
УАЭ – Управление по атомной энергии (*Великобритания*)
УС – управляемый снаряд
Фоб (free on board) – франко-порт или франко-вагон, условие, по которому продавец берет на себя расходы по доставке и погрузке товара на борт парохода в порту отгрузки или в вагон на станции отгрузки
Фрахт – плата за перевозку груза по любым путям сообщения, преимущественно по водным
ЦМД – цилиндрические магнитные домены
ЭРДА (ERDA)– Администрация по энергетическим исследованиям и разработкам (США), создана в 1974 г. взамен КАЭ США, с 1978 г. входит в состав Министерства энергетики США
ЯР – ядерный реактор
ЯРД – ядерный ракетный двигатель
Ad valorem – пошлина с объявленной цены
D (Deiterium)– дейтерий
DOE (Department of the Energy) – Министерство энергетики США (с 1978 г.)
GSA (General Services Administration) – Управление служб общего назначения или Администрация общих услуг (служб) США
T (Tritium) – тритий

Расшифровки других условных сокращений даются в соответствующих местах по ходу изложения.

Глава I. ЛИТИЙ

(совместно с В.А. Названовой)

За последние десятилетия в развитии литиевой промышленности за рубежом происходили резкие колебания. Заметное оживление наблюдалось в период второй мировой войны (1939–1945 гг.), когда возросший спрос на литиевые продукты вызвал значительное увеличение объема добычи и производства. В послевоенные годы интерес к литию резко упал, производство и сбыт его были сведены до минимума, и в целом литиевая промышленность пришла в упадок. Новый бурный подъем начался в 1953 г., когда КАЭ США заключила контракты с рядом американских фирм на закупку больших партий солей лития в связи с проведением интенсивных работ по термоядерному оружию. Вызванный этим "литиевый бум" сопровождался изучением и освоением новых месторождений, расширением действовавших и строительством новых рудников, обогатительных фабрик и химических заводов, увеличением производства литиевых концентратов и литиевых химических продуктов, освоением новых технологических процессов, бурным ростом научно-исследовательских работ. Однако к концу 1950-х годов у КАЭ США оказались избыточные количества солей лития и изотопа Li^6, даже с учетом будущих военных потребностей. Вследствие этого она прекратила дальнейшие закупки солей лития, что нанесло тяжелый удар по литиевой промышленности, поскольку других крупных потребителей в резерве не оказалось. Добыча сырья и его переработка сильно сократились, некоторые химические предприятия были законсервированы или ликвидированы. Такое состояние продолжалось примерно 6–7 лет, но этот период времени литиевые компании использовали для поисков новых сфер применения литиевых продуктов, в первую очередь в обычных отраслях промышленности с тем, чтобы не повторилась предыдущая ситуация. Исследовательские работы в этом направлении развернулись весьма активно и привели к успешным результатам – появились новые виды применения и новые потребители. Литиевая промышленность опять пошла в гору, на этот раз спокойными, уверенными и твердыми темпами. А сейчас происходят новые важные и интересные события, открываются большие перспективы.

Применение. Традиционными, существующими уже издавна основными областями применения лития являются: стекольная, керамическая и огнеупорная промышленность, производство флюсов, припоев, консистентных смазок и щелочных аккумуляторов, рафинирование меди, кондиционирование воздуха. В последнее время к ним присоединились электролиз алюминия, новые химические источники тока и разные другие виды использования. В целом освоенные и возможные сферы применения Li-продуктов характеризуются следующим перечнем.

1. Военная техника: Li-материал решающего военно-стратегического значения [189], он и (или) полученный из него тритий – основные компоненты термоядерного оружия всех видов и назначений, по-видимому, и нейтронного оружия; добавка в некоторые зажигательные составы; портативные источники водорода для спасательных средств (наполнение резиновых шлюпок и аэростатов, поднимающих антенны при авариях на море); кондиционирование воздуха в подводных лодках и глубоководных аппаратах; источники тока для ракет, торпед, подводных лодок (см. также п.п. 3–8, 10, 12–17, 19).

2. Электролиз алюминия: Li-содержащие электролиты Al-электролизеров обладают более низкой температурой плавления и более высокой электропроводностью, пониженной плотностью и повышенным межфазным натяжением на

границах металла с электролитом и электролита с твердой фазой, а летучесть и вязкость электролита несколько снижаются, в результате достигается интенсификация процесса электролиза Al, повышается производительность электролизеров, снижается расход электроэнергии постоянного тока, анодной массы и фторсолей. Возможно также участие Li в электролизе Be, Mg, K, Cr, Ti, Bi, Pb и других металлов. Компоненты солевых ванн для рафинирования Mg и для нанесения защитных и декоративных гальванических покрытий на разные материалы.

3. Силикатная промышленность: опаловые, белые, легкоплавкие, теплоустойчивые и жаропрочные, заглушенные, оптические (в том числе специальные фотохромные), фото- и светочувствительные и электронные стекла, флинтглассы, стекла для телевизионных кинескопов черно-белого изображения, рентгеновских трубок и электроколб, специальных приборов, стекла, пропускающие Уф-лучи и поглощающие ИК-лучи, ситаллы для военной и АРКТ (стеклокерамика), стеклянные волокна для световодов (в том числе для средств связи), композиционных материалов, теплозащиты, электроизоляции, конструкционных стеклопластиков в АРКТ и др. Фарфоры, фаянсы, термо- и жаростойкая керамика, огнеупоры (для печного припаса, корундовый фарфор, изоляторы для свечей и др.), диэлектрические материалы, керамика с повышенной термостойкостью и в качестве жаропрочного покрытия металлов и сплавов, электротехнический фарфор, - сегнетоэлектрическая керамика; керамические покрытия изделий для АРКТ; шпинели и шпинелиды; различные глазури (мягкие, блестящие, для электротехнического фарфора, санитарного фарфора, столовой посуды и др.) и эмали (грунтовочные фритты, кислотоупорные покрытия, архитектурные, заглушенные для покрытия сталей, алюминия и др.); добавки к стеклокерамическим цементам на основе систем $PbO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$, $Al_2O_3-SiO_2$, $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ и в композиционные стеклокерамические цементы.

4. Консистентные смазки многоцелевого назначения: Li-смазки отличаются высокой вязкостью, нерастворимостью в воде, устойчивостью в большом интервале температур (от -60 до +120°), благодаря комплексу этих свойств они широко используются в военной и гражданской авиации, радиолокационных установках, мотомехчастях и морской военной технике, приборостроении, прокатных станах, механизмах, работающих в тяжелых условиях; "вечные" смазки для автомобилей, шарикоподшипников, электрических контактов; в США и Японии на долю Li-смазок приходятся 53-55% общего производства консистентных смазок; смазки для дисковых тормозов автомобильных колес.

5. Сварка и пайка - флюсы и сварочные электроды для сварки Al, Mg и их сплавов во всех отраслях промышленности (в особенности в авиационной), электрошлакового переплава цветных металлов и сплавов серебра, рафинирования, переплавки и электролитического получения Al и его сплавов; припои для пайки цветных, легких и черных металлов и изделий из них, флюсы при пайкосварке латунными припоями.

6. Кондиционирование воздуха и холодильная техника: очистка воздуха на промышленных предприятиях (химические заводы, горячие цеха, текстильные фабрики и т.д.), в учреждениях, общественных зданиях и жилых домах; очистка воздуха от CO_2 в подводных (в том числе глубоководных) лодках, управляемых космических аппаратах; респираторы для летчиков и шахтеров; абсорбционные бромистолитиевые холодильные установки, работающие на тепле отбросных газов.

7. Легкие и ультралегкие сплавы: Li - основной легирующий компонент легких сплавов; среди металлов Li и Mg обладают наиболее низкими удельными весами и сплавление их обеспечивает получение металлических конструкционных материалов с удельным весом 1,3-1,6 г/см^3 - в два раза меньшим, чем у Al-сплавов и на 15-25% меньшим, чем у обычных Mg-сплавов; вместе с тем они не уступают им по удельной прочности и превосходят по пластичности и технологичности при обработке давлением. Возможны тройные и четырехкомпонентные сплавы Mg-Li. Li значительно упрочняет и Al при

термической обработке и повышает его модуль упругости; сплавы Al с Li и другими компонентами имеют повышенный модуль упругости и пониженный удельный вес в сравнении со стандартными Al -сплавами. Сплавы Mg–Li и Al–Li особенно важны для самолетостроения, космических аппаратов, радиоэлектроники, в дальнейшем для разных других отраслей промышленности, возможно для наземного транспорта.

8. Химические источники тока: добавки LiOH в электролиты щелочных Fe–Ni и Cd–Ni аккумуляторов для железнодорожного транспорта, шахтных электровозов, рудничных ламп, тягачей, автокар, радиоустановок и др.; сухие электрические батареи; Li -аккумуляторные батареи разных типоразмеров (от кнопочных до крупногабаритных) отличаются очень высокой удельной энергией, длительным сроком службы, безвредностью для окружающей среды и предназначаются для электропитания ракет, космических летательных аппаратов, подводных лодок, торпед, наземной военной техники, лазеров, бытовых и медицинских приборов, фотоаппаратов, карманных калькуляторов и других малогабаритных счетнорешающих устройств, пожарной сигнализации (в детекторах дыма), аппаратуры связи, электробуев (для ночного рыбного промысла), специальных микрофонов, измерительных приборов, аппаратуры маяков, электронных часов, электромобилей, резервных систем аккумулирования электроэнергии на электростанциях, способных выдерживать пиковые нагрузки, и промышленных предприятиях, преобразования тепловой энергии в электрическую.

9. Электромобили: аккумуляторные батареи (в частности LiS, Li–Al–FeS_2)- источник электропитания электромобилей (см. п. 8); ожидается массовое их производство.

10. Атомная техника: LiF в процессе сорбции–десорбции для регенерации PuF_6 из облученного топлива; реакторы–размножители на гомогенной смеси расплавленных фтористых солей Li^7, Be, Th, U (UF_4, Li^7F, BeF_2, ThF); Li^7 для контроля pH в первичных системах охлаждения ЯР.

11. Новая энергетика: жидкий Li – рабочее тело жидкометаллического МГД-генератора; возможные реакции получения водорода при термохимическом разложении воды; аккумулирование и длительное хранение тепловой энергии с помощью химических батарей LiBr – вода; в будущих термоядерных электростанциях с дейтерий–тритиевой плазмой – воспроизводство трития и жидкий теплоноситель (см. п. 12); утилизация тепла отходящих газов промышленных предприятий (см. п. 6).

12. Жидкие теплоносители: термоядерные электростанции; ядерные двигательные установки КЛА; тепловые трубки, обладающие сверхвысокой теплопроводностью и предназначаемые для охлаждения и стабилизации температур, транспортировки теплового потока в электрических устройствах, АРКТ, гелиотехнике, атомной энергетике.

13. АРКТ: системы жизнеобеспечения (очистка воздуха от CO_2) в скафандрах и на орбитальных космических станциях; конструкционные материалы (сплавы Al–Li, Mg–Li), припои Cu–Ag–Li для пайки; силикатные краски с LiOH, радиационная защита (теневой экран из W и LiH) ЯРД; керамическая броня (на основе MgO : LiF) для защиты экипажей самолетов и вертолетов, тепловые трубки, заполненные Li, для охлаждения твэлов ЯР КА; заряды термоядерных микровзрывов в ракетном двигателе; высококалорийные добавки к твердым, жидким и гибридным ракетным топливам, значительно повышающие их удельный импульс и стабилизирующие процесс горения; рабочее тело электромагнитных двигателей КК; телескопические зеркала большого диаметра из ситалла; солнечные элементы повышенной радиационной стойкости (см. п. 4–7, 12).

14. Металлургия чугуна, стали и специальных сплавов: кондиционирование (осушка) доменного дутья; осушка воздуха в чугунолитейных цехах; создание инертной (защитной) газовой среды в печах термической обработки металлоизделий; обессеривание стали; раскисление стали, в том числе нержавеющей стали, модифицирование чугуна; добавка в жидкие легкообрабатываемые стали,

содержащие Ca, и в борсодержащие стальные полуфабрикаты для рафинирования; защитные покрытия поверхностей Ti и Al–сплавов; композиционные составы Mg–B–Li; легирование прецизионных сплавов.

15. Цветная металлургия: раскисление, дегазация, модифицирование и рафинирование Cu и ее сплавов, Ni; легирование Cu, Zn, Pb и их сплавов; свинцовистые бронзы; добавка в антифрикционные (подшипниковые) сплавы; сплавы Cu–Cr–Li, Cu–Mg–Li, защита поверхности расплавленной латуни путем покрытия ее стеклом, содержащим Li_2O; W- и Mo -бронзы, содержащие Li (в качестве катодных вакуумных материалов и электродов топливных элементов).

16. Радиотехника, электроника, лазерная техника: ферриты разнообразных составов, в том числе для ЗУ ЭВМ и голографии; диэлектрики, сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики в различных устройствах; ИК–приемники; солнечные элементы на Si : Li; $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $LiNbTaO_3$ оптические модуляторы; эти и другие кристаллы (KCl : Li; RbCl : Li, $LiYF_4$, Er : YLiF, тетрафторид Li–Nd) в лазерной технике.

17. Приборостроение: спектрометры, спектрофотометры, спектрографы и другие оптические приборы для применения в ИК и УФ–областях в технике, промышленности и научных исследованиях; сцинтилляторы на основе LiI(Eu), Ge(Li) и Si(Li) – детекторы радиоактивности, LiF –дозиметры радиации, LiF в тепловизорах; электронные часы с литиевыми и тритиевыми источниками тока.

18. Химическая промышленность: многочисленные и разнообразные процессы органического и неорганического синтеза с участием Li и его соединений, особенно производство синтетических бутадиеновых и изопреновых каучуков (для автопокрышек, электроизоляции и др.) и консистентных смазок (см. п.4); составы для отбелки текстильных материалов; растворимые в воде краски (типа ализарина и антрахинона); типографские и хиноналиновые краски (для волокна); теплостойкие силикатные краски; краски для судов; компоненты соединений для придания тканям водонепроницаемости; растворы для шлихтования красок; наполнители резины и пластмасс; взрывчатые вещества (ВВ) на основе нитропарафинов и нитратов; инициаторы детонации в бризантных ВВ.

19. Светотехника: люминофоры Mg–Li, Al–Li, $MgO–Li_2O–As_2O_5$, $V_2O_5–Li_2O$ и разных других составов, активированные, в частности термолюминесцентные ($Li_2B_4O_7$), для нейтронной дозиметрии; компоненты пирофорных сплавов для окрашивания сигнальных ракет, фейерверков, сигнальных огней в яркие цвета – малиновый, ярко–алый, сверкающий красный; геттеры в электролампах; натриевые газоразрядные лампы уличного освещения.

20. Медицина: препараты для лечения подагры, диабета, ревматизма, каменной болезни, хронического полиартрита, алкоголизма; успокаивающие средства против головной боли, маниакальных нервных и психических болезней (считается, что нехватка Li в организме способствует развитию шизофрении); снотворное; антигистаминное средство; синтез витамина A; Li–батареи для электропитания стимуляторов сердца (пейсмейкеры) и в будущем искусственного сердца; зонды с полупроводниковыми Si(Li) детекторами для радиоизотопной диагностики внутриглазных опухолей; зубоврачебные цементы; добавка в искусственные минеральные воды; керамические плиты из 95% LiF, защищающие здоровые ткани при облучении раковых и других новообразований; активное участие в биологических процессах.

21. Разное: удобрения с добавками Mn, B, Mo, Li для повышения урожайности и улучшения качества сельскохозяйственных культур; повышение устойчивости некоторых растений к болезням; антизамораживающий и размораживающий компонент в огнетушителях; портативный источник кислорода; очистка гелия и других инертных газов от примесей; гигрометры (применяются в огнеопасных условиях на химических, газовых и нефтеперерабатывающих заводах, целлюлозно–бумажных фабриках и др.); в производстве пористого цемента; добавка к гелям для обработки кожи, бумаги и текстиля; ингибитор коррозии; добавка к воскам, минеральным маслам и вазелинам; получение высокосортных восков из дешевых нефтепродуктов; в процессе хлорирования океанических конкреций для извлечения из них Cu, Ni, Co; синтетическая бумага

из содержащих Li-стекловолокон; добавка к буровым растворам для уменьшения их вязкости; $LiNbO_3$ в фото- и кинотехнике, в частности в голографии; обработка кожи; дезинфекция воды в плавательных бассейнах.

Промышленное сырье. В течение многих десятилетий за рубежом в качестве основных промышленных природных Li-минералов используются сподумен, лепидолит и петалит, частично амблигонит и спорадически эвкриптит. Роль каждого из них в современной общей добыче приблизительно такова (в %): сподумена ~90, петалита и лепидолита – по 4–5, амблигонита и эвкриптита ~1. Циннвальдит сейчас полностью потерял свое промышленное значение. Лепидолитовые, петалитовые и амблигонитовые концентраты полностью, а сподуменовые концентраты отчасти применяются непосредственно (без химической переработки) в стекольной, керамической и огнеупорной промышленности как компоненты исходной силикатной шихты. Сподумен в основном перерабатывается на химических заводах в карбонат и гидроокись лития и через них – в другие соли, металл и его соединения. В течение нескольких лет подобным образом в заводских условиях (Сан-Антонио, США) перерабатывался и лепидолит, причем из отходов производства получали Rb–Cs –концентрат ("алкарб"). Однако после закрытия этого завода лепидолит больше нигде не подвергается химическому разложению и продолжает служить только исходным сырьем для стекольно-керамической промышленности. Давно уже предпринимались попытки очистить сподуменовые концентраты от железа, но эта задача приобрела в последние годы большую актуальность в связи с нехваткой петалита и стремлением найти ему заменителя в керамическом производстве. Теперь она вполне решена, поскольку в США и Канаде организовано промышленное получение маложелезистого ("обезжелезенного") сподуменового концентрата.

В 1950-х годах кондиции на литиевые концентраты были таковы (в %): сподуменовый химического сорта Li_2O 6, Fe_2O_3 2 (по другим данным Li_2O 6–7); обычный керамический Li_2O 6,0–6,5, Fe_2O_3 ~1 и керамический маложелезистый Li_2O 6,9, Fe_2O_3 0,04–0,06 до 0,1; петалитовый Li_2O 3,0–4,7 или 3,5–4,0, Fe_2O_3 0,06; лепидолитовый Li_2O 3,0–4,2 (отличается наличием 2–4F и 2–4Rb); амблигонитовый Li_2O 7–9 или 8–9. Из них сподумен и петалит – алюмосиликаты лития, лепидолит – литиевая слюда, а амблигонит – фосфат Li и Al. В 1974 г. в Западной Европе предъявлялись следующие требования по Li_2O (в %, в скобках базовое содержание) в товарных концентратах: сподуменовом 6–8 (6,0), лепидолитовом 3,0–3,5 (3,0), петалитовом 3,5–4,5 (3,0), амблигонитовом 6–8 (8,0). Приводятся еще соответственно и такие данные: 6,2–7,3; 3,0–4,1; 3,0–4,7; 7,9–9,0 [495].

До 1956 г. в США в продажу поступал дилитийфосфат – Li_2NaPO_4 с 21% Li_2O, получавшийся в процессе комплексной переработки рапы озера Сёрлс на комбинате Трона в Калифорнии, но теперь он уже не служит товарным продуктом, так как на месте перерабатывается в Li_2CO_3. Следующим несравненно более важным шагом в использовании галургического сырья явилось освоение в качестве Li-сырья рапы подземного озера Силвер-Пик. За его счет производятся уже очень внушительные количества Li-продукции, составляющие 30% в общем балансе его производства в США. В ближайшей же перспективе предстоит использование других галургических источников, видимо, в первую очередь рапы саларов Чили (см. ниже). Насколько минерализованные воды экономически рентабельны, можно судить по тому, что завод в Силвер-Пик эффективно функционирует и непрерывно расширяется при том, что помимо Li другие компоненты из рапы пока еще не извлекаются. В рапе чилийских саларов концентрация Li выше, и здесь Li-продукция несомненно будет еще дешевле, тем более, что завод имеется в виду построить по комплексной схеме с извлечением всех полезных компонентов.

Сырьевые ресурсы. На основании ряда обзорных работ [450, 481, 483, 490, 491, 531, 503] и многочисленных отрывочных сведений состав-

Таблица 1

Главные зарубежные месторождения лития и их запасы*

Материк, страна, месторождение [2*]	Тип месторождений [3*]	Содержание Li, % [4*]	Запасы металла, тыс. т			
			Промышленные [5*]		Возможные [5*]	Прогнозные [6*]
			достоверные	вероятные		
Америка						
Канада						
Прейссак-Лакорн и др. (Квебек)	I	0,5-0,7	42	58	66	-
Берник-Лейк, Бассейн р. Виннипег - оз. Кэт и др. (Манитоба)	I	0,56-1,38	119	20	18	-
Нипигон и др. (Онтарио)	I	0,5-0,8	60	-	37	-
Йеллоунайф (Северо-Западные Территории)	I	0,5-0,9	-	-	-	500-900
США						
Сподуминовый пояс						
Каролин	I	0,55-0,7	385	65	5500	-
Блэк-Хиллс (Южная Дакота)	I	0,46	-	-	5	-
Озеро Сёрлс (Калифорния)	II	0,005	-	24	-	-
Озеро Силвер-Пик (Невада)	II	0,04	40	-	77	1000
Озеро Солтон-Си (Калифорния)	II	0,02	-	-	-	1000
Большое Соленое озеро (Юта)	II	0,006	-	-	-	500
Район Смаковер (Арканзас, Техас)	IIa	0,07	-	-	-	10000
Бразилия (Минас-Жерайс, Сеара и др.)	I	0,7	5	12	18	200
Аргентина (Сан-Луис, Кордова, Катамарка) [7*]	I	0,7	1	-	-	10
Чили, Атакама	II	0,135	1300	-	3000	-
Боливия [8*]	II	...	-	-	-	...
Европа						
Исландия	II	...	-	-	-	...
Ирландия (Карлоу)	I	...	-	-	-	20
Франция (Верхняя Вьенна)	I	0,5	-	-	-	6
Испания (Лялин)	I	0,5	-	-	-	45

Таблица 1 (окончание)

Материк, страна, месторождение[2*]	Тип месторождений[3*]	Содержание Li, %[4*]	Запасы металла, тыс. т			
			Промышленные[5*]		Возможные[5*]	Прогнозные[6*]
			достоверные	вероятные		
Африка						
Заир(Маноно, Китголо)	I	0,6	210	510	2400	-
Южная Родезия (Бикита и др.)	I	1,4	63	13	76	-
Намибия (Карибиб, Вармбед и др.)	I	1,4	2	4	9	50
Мозамбик, Уганда, Мали, Сенегал и др.[9*]	I	...	-	-	-	75
Азия						
Израиль и Иордания (Мертвое море)	II	0,002	-	-	-	2000
Афганистан	I	...	-	-	-	200
Индия	I	1,0	-	-	-	20
Австралия	I	0,7	30	-	25	-
Итого			2260	700	11230	16000

*Цифры округлены. 2*В скобках провинции (Канада, Аргентина), штаты (США), графства (Ирландия), департаменты (Франция). 3*I – пегматиты, II – галургическое сырье (межкристаллитная рапа в озере Сёрлс, подземные высокоминерализованные воды в Силвер-Пик, геотермальные рассолы в Солтон-Си, озерная вода в Большом Соленом озере, салары в Чили и Боливии, морские термальные воды около Исландии, рапа Мертвого моря), II а – буровые нефтяные воды. 4*Содержание в исходных рудах, водах и рапах. 5* По Кеслеру [483]. 6*Частично в нашей совместно с Г.А. Трпуновой оценке. 7* Возможно наличие лития и в саларах Аргентины. 8* Месторождение обнаружено в 1977 г. и пока еще нет данных о его запасах, но считается, что они огромные. 9* ЮАР, Судан, Берег Слоновой кости, Республика Мадагаскар.

Примечание. Для пересчета %-ного содержания и запасов на Li_2O приведенные цифры надо помножить на 2,14.

лена табл. 1, в которой обобщены данные о литиевых месторождениях зарубежных стран и их ресурсах.

В Канаде ресурсы литиевых руд, очень значительные в Йеллоунайфе, Квебеке и Онтарио, пополнились новыми запасами за счет месторождения Берник-Лейк в Манитобе, знаменитого своими танталовыми и цезиевыми минералами (см. стр. 41, 231). Среди Li-минералов преобладает сподумен, но имеется и лепидолит. Руды отличаются очень высоким содержанием Li_2O (в среднем 3%) и чистотой по Fe.

В США основу сырьевой базы составляют сейчас сподуменовые пегматиты Северной и Южной Каролины с эксплуатируемыми участками Кинго-Маунтин, Бессемер-Сити (Хэллман-Бим) и др., рапа подземного озера Силвер-Пик (Долина Клэйтон). Изучение каролинского оловянно-сподуменового пояса актив-

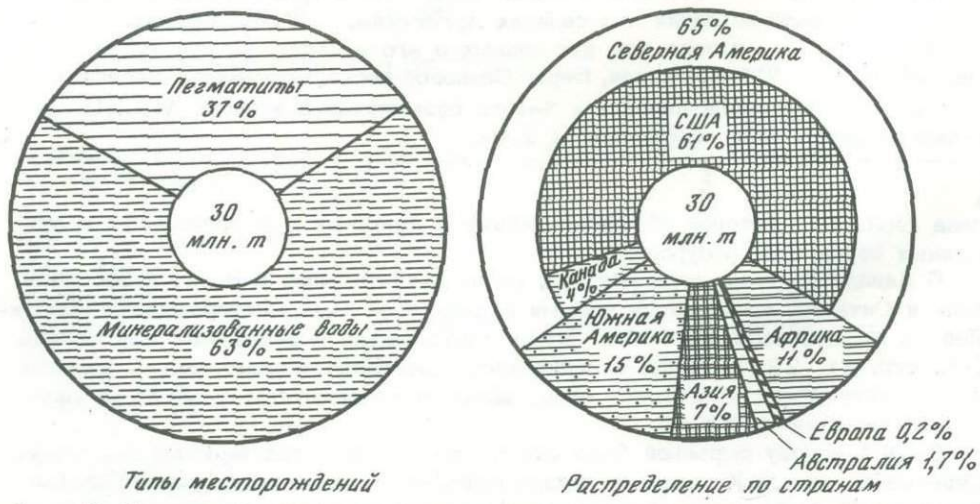
но продолжается, здесь несомненны новые открытия, и общие запасы представляются исключительно крупными. Запасы Силвер-Пик неоднократно переоценивались и определялись в пределах от 10 до 1 млн. т Li_2O. По-видимому, можно остановиться на цифре в 2,0-2,5 млн. т, или 1 млн. т Li. Большие ресурсы выявлены также в озере Солтон-Си (Долина Империал) и Большом Соленом озере (БСО). Изучение их как источника лития уже начато, а БСО даже имелось в виду практически использовать, но затем сообщалось о возникновении ряда технических трудностей, которые предстоит еще преодолеть.

В 1960-х годах в Бразилии открыты петалитсодержащие пегматиты в штате Минас-Жерайс, а в 1969 г. в Чили, в 800 км севернее Сантьяго - салары с необычайно высокой в рапе концентрацией Li (0,1-0,2%). Предварительные исследования показали, что это месторождение локализуется на площади 6000 $м^2$ и прослеживается на глубину до 400 м. Запасы оцениваются в 4,3 млн. т Li и 12 млн. т K. В 1976 г. в Боливии литий обнаружен в пяти соляных озерах Липесской Кордильеры, в пустыне Уюни, вблизи чилийской границы. Предполагается, что по запасам месторождения относятся к числу крупнейших в мире и что в Центральных Андах, в том числе на северо-западе Аргентины, могут находиться еще и другие литиеносные салары. Любопытно указание о наличии 0,002-0,005% Li в нитратных рудах (селитра) Чили и о возможности попутного его извлечения при их переработке.

В результате бурения, проведенного в 1969 г., в Исландии на юго-западной оконечности острова (в районе Рейкьянес) обнаружены большие ресурсы геотермальных рассолов и паров, содержащих Br и соли Na, K, Ca, Li. В северо-восточной части Англии, в графстве Дарем с отложениями углей ассоциируют рассолы, содержащие до 230 г/л солей, в том числе Sr, Li, Rb, Cs, причем в некоторых случаях концентрация Li достигает 72,5 мг/л. Эти рассолы считаются потенциальным источником не только основных компонентов, но и ряда микроэлементов [196, 469]. В Ирландии в пегматитах района Лейстер-Грэнайт запасы сподуменовых руд хорошего качества (содержание Li_2O не указано) определяются в 2 млн. т.

Давно известны месторождения сподумена, лепидолита, петалита, амблигонита и отчасти эвкриптита в странах Африки - Намибии и Южной Родезии. Согласно новым данным, в Республике Заир пегматиты районов Маноно и Киттоло (провинция Шаба) обладают запасами в 1 млн. т Li.

Запасы Li_2O в рассолах Мертвого моря оцениваются по одним данным в 4 млн. т, по другим 6 млн. т при среднем содержании 0,018 г/л Li. В 1963 г. в Израиле был предложен способ извлечения лития из этих рассолов, но практического значения он еще не приобрел.



Фиг. 2. Структура природных запасов лития в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах в 1978 г.

Таблица 2.

Структура природных ресурсов лития (Li) за рубежом*

Показатели	Промышленные		Прогнозные		Всего	
	тыс.т	%	тыс.т	%	тыс.т	%
Типы месторождений						
Пегматиты	9600	68,6	1400	8,8	11000	36,7
Галургическое сырье	4400	31,4	14600	91,2	19000	63,3
Итого	14000	100	16000	100	30000	100
По странам и материкам						
Канада	420	3,0	700	4,4	1120	3,7
США	6030	43,0	12500	79	18600	62
Северная Америка	6450	46	13200	83,4	19720	65,7
Южная Америка	4236	30	210	1,3	4546	15,2
Африка	3287	23,5	125	0,8	3412	11,3
Европа	-	-	71	0,4	71	0,2
Азия	-	-	2220	14	2220	7,4
Австралия	55	0,4	-	-	55	0,2
Всего	14000	100	16000	100	30000	100

*Цифры округлены.

3133

Советскими специалистами общие запасы Li_2O в капиталистическом мире оценивались в разное время в 5–6, 13–18 и 19 млн. т. В зарубежных оценках разнобой еще обширнее: в разные годы различными организациями и специалистами они определялись в 14,3–20,0 – 4,0–3,0 – 6,3–4,5 – 23,3–24,0 млн. т [320, 376, 464, 472, 476, 495]. Согласно нашим данным, базирующимся на табл. 1, общие запасы Li_2O в зарубежных странах выражаются в 64–65 млн. т, но за вычетом мало и слабо изученных геологически и технологически месторождений, реальными из них следует считать 25 млн. т (12 млн. т Li). Ориентировочное распределение их по типам месторождений и по странам показаны на фиг. 2 и в табл. 2. Примерно 37% из них приходится на гранитные пегматиты и 63% на континентальные минерализованные воды, включая рассолы и салары. Подавляющая масса ресурсов сосредоточена на Американском континенте, в частности на территории США.

В связи с выявившимися большими перспективами спроса на литий (см. ниже), американские геологи пересматривают данные о доступных ресурсах этого металла в стране. Высказано мнение, что они могут быть оценены всего в 4,1 млн. т Li, но что практическое извлечение его составит лишь 890 тыс. т. Таким образом, едва будут покрыты потребности до 2000 г. при полном исчерпании и истощении известных недровых ресурсов. Ввиду этой ситуации большой интерес в качестве перспективного источника ряда микроэлементов, в том числе Li, Sr, Rb, Cs, вызывают буровые воды нефтяных разработок (Br и J из них уже извлекаются). По Т.Ф. Бойко, такие воды, как правило, относятся к хлоридному гидрохимическому типу и имеют хлоридно-кальциево (магниево)-натриевый или хлоридно-кальциевый (магниевый) состав, иногда со значительным количеством калия. С ними связаны, по-видимому, повышенные содержания Li (до 300 г/т), Sr (до 6000 г/т), B (до 350 г/т), Br (до 6400 г/т). В калийсодержащем подклассе рассолов данного типа встречено более 50 г/т Rb. Эти элементы являются типоморф-

ными для данных групп вод и они характерны не только для буровых рассолов США, но встречены в таких же водах в глубоких горизонтах платформенных впадин и краевых прогибов всех материков. Минерализация рассолов достигает 643 г/л. В США в рассолах, ассоциируемых с нефтями континентальных шпатов (кроме Аляски), содержание Li определено в пределах от 5 до 100 частей на миллион. В Уиллистонском бассейне (формация девона, штат Северная Дакота) оно составляет 150 мг/кг [196]. Огромные ресурсы лития сосредоточены в буровых водах нефтяного района Смаковер – в штатах Арканзас и Техас, они определяются здесь в 10 млн. т при концентрации 0,07 вес.%, т.е. почти в два раза более высокой, чем в эксплуатируемой рапе оз. Силвер-Пик. Заметим попутно, что очистка буровых вод от солей исключительно актуальна в глобальном масштабе в связи с задачами охраны окружающей среды, высвобождением полезных площадей земли и увеличением ресурсов опресненных вод.

В 1973 г. в США открыто месторождение лепидолита с 7,5% Li_2O, образовавшегося при температуре 130–140° в результате осаждения из минерализованных вод активной геотермальной системы в Йеллоустонском национальном парке (штат Вайоминг). Это первый известный в мире случай образования лепидолитового месторождения из низкотемпературных гидротермальных или современных геотермальных систем. Лепидолит залегает в зоне, расположенной на глубине 23,8–28,5 и представляющей собой трещину, по которой термальные воды поступают из более глубокого водоносного пласта (88 м) к горячему источнику Охо-Кальенте (Ojo Caliente). Воды характеризуются исключительно высоким отношением Li/K, достигающим 1,8 в водах скважины и 2,8 – в водах источника. Сведений о запасах нет.

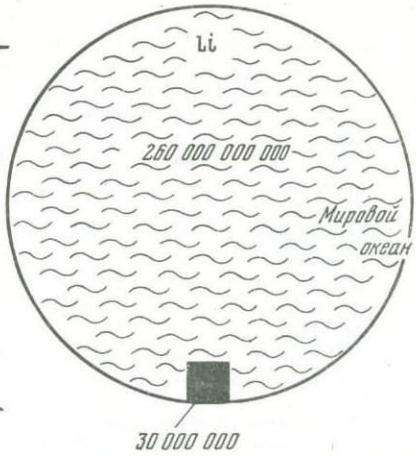
О наличии больших количеств лития в монтмориллонитах (глинистый минерал с 0,22% Li_2O) округа Джуаб в штате Юта известно давно, но эти руды не представляли тогда промышленной ценности. Теперь же в данном районе ведутся крупные разработки бериллиевых руд и в связи с этим считается перспективным попутное извлечение лития.

Литий – один из основных микрокомпонентов морской воды, причем общие запасы его в Мировом океане исчисляются колоссальной цифрой в 260 млрд. т. Извлечение лития из этой "жидкой руды" уже не платонический, а очень актуальный вопрос. Им начали реально заниматься и можно быть глубоко уверенным в том, что в сырьевом промышленном комплексе по извлечению микрокомпонентов морской воды, включая уран, литий займет ведущее место (фиг. 3).

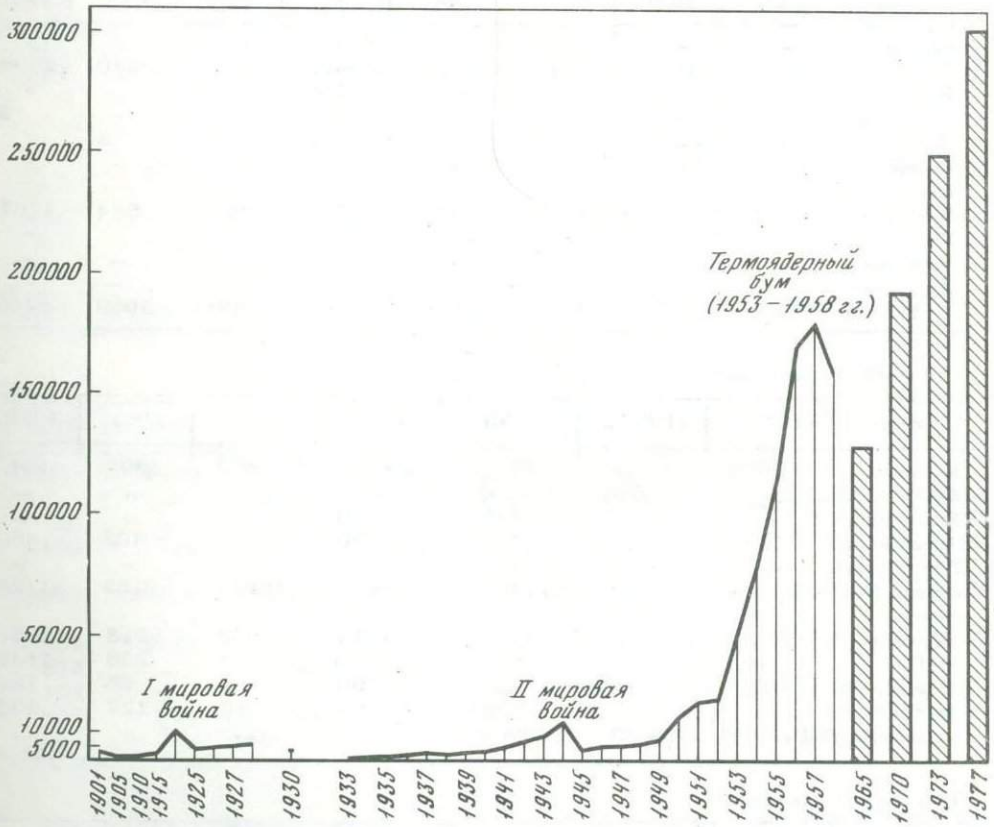
Добыча. Определить истинные ее размеры крайне трудно по причинам, указанным ранее (см. стр. 4–5) и в силу следующих обстоятельств: в США в течение многих лет (с 1954 г.) сведения о собственных разработках засекречены; по большинству других стран, в том числе по Южной Родезии, достоверные статистические данные в последние годы не публикуются; Канада сообщала об общем содержании Li_2O в конечных концентратах, а не о размерах выпуска самих концентратов; литиевым сырьем, как уже отмечалось, служат минералы с различным содержанием Li_2O, колеблющимся в пределах от 2,5 до 6–8%, а из природных минерализованных вод извлекаются сразу законченные химические соединения. Следовательно, чтобы получить представление о масштабах добычи необходимо разрозненным и неэквивалентным данным придать хотя бы какую-то конкретную единообразную форму, восстановить недостающие и уточнить неточные сведения. Наш вариант динамики добычи за 1901–1977 гг. представлен в табл. 3 и фиг. 4.

Из табл. 3 видно, что в течение 1900–1949 гг. выпуск концентратов не выходил за пределы 10–11 тыс. т в год. Резкий скачок в 1950–1958 гг., достигший по максимуму даже 160 тыс. т, был обусловлен ажиотажем, возникшим в связи с производством термоядерного оружия и заказами КАЭ США. После прекращения этих заказов последовало катастрофическое падение добычи и такое состояние продолжалось примерно до конца 1960-х годов. Теперь литиевая горная промышленность не только воспряла, но вступила в период быстрого развития.

Фиг. 3. Ресурсы лития (металла) на суше (территории промышленно развитых капиталистических и развивающихся стран) и в воде Мирового океана, т



Фиг. 4. Динамика добычи литиевого сырья в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах в расчете на концентрат с 5% Li_2O, т



Если в 1900–1949 гг. общая добыча по всем зарубежным странам равнялась 140 тыс. т или 2800 т в среднем за год, то в 1950–1958 гг. она составляла соответственно 833000 т и 93000 т, а в 1970–1978 гг. по меньшей мере 2200000 т и 240000 т, в последнем случае рост по сравнению с 1900–1949 гг. в 85 раз и по сравнению с пиковым периодом 1950–1958 гг. в 2,6 раза. По нашим ориентировочным подсчетам, добыча в 1978 г. с учетом введения в строй новых объектов должна была возрасти до 350–375 тыс. т условного концентрата с 5% Li_2O.

Значительные количества сподуменовых концентратов производились в 1956–1965 гг. в Канаде на горнообогатительном предприятии в Квебеке в районе Вал д'Ор, но с 1966 г. оно законсервировано вследствие прекращения закупок концентрата американской фирмой. Недавно рассматривался вопрос о

Таблица 3

Динамика добычи литиевого сырья в промышленно развитых капиталистических и

Страна	1901	1905	1910	1915	1920	1925	1926	1927
Канада	–	–	–	–	–	–	–	22
США	1600	72	216	442	10600	2850	3360	3785
Бразилия	–	–	–	–	–	–	–	–
Аргентина	–	–	–	–	–	–	–	–
Португалия	–	–	...	...	...	308	227	480
Германия	–	–	...	...	...	500	664	606
Франция	–	–	–	–	–	...	254	305
Намибия	–	–	...	...	...	...	–	–
Австралия	–	–	–	–	–	40	–	–
Всего	1750	150	450	630	11000	3730	4530	5265

Таблица 3(продолжение)

Страна	1939	1940	1941	1942	1943	1944	1945	1946
Канада	–	–	–	–	–	–	–	–
США	1805	1824	3476	5810	7400	12080	2220	2780
Бразилия	–	–	–	–	250	–	–	–
Аргентина	–	–	50	–	75	–	–	2
Португалия	–	–	20	...	91	100	2	
Южная Родезия	–	–	–	–	–	–	–	–
Намибия	1252	1200	217	438	731	1671	584	1707
ЮАР	–	–	–	–	–	–		–
Мозамбик	–	–	–	–	–	–	–	–
Австралия	–	–	–	–	–	–	–	–
Всего	3500	4000	5500	8000	10000	16000	5000	6500

Таблица 3(продолжение)

Страна	1956	1957	1958	1959	1960	1961	1962
Канада	40000	42000	32000	25000	1860	4860	4540
США	55000	60000	60000	...	...	...	...
Бразилия	–	500	160	940	...	...	...
Аргентина	150	20	169	170	139	402	450
Португалия	–	–	–	–	–	–	–
Южная Родезия	93615	99095	77400	57446	78133	50182	41128
Намибия	5120	6115	8146	4714	4573	3713	2656
ЮАР	647	27	...	9	145	236	1146
Мозамбик	1037	344	87	90	1	68	180
Австралия	–	–	69	25	16	127	138
Всего	172000	182000	160000	...	...	...	...

Таблица 3 (окончание)

Страна	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978
Канада	–	186	750	...	...	...	...
США	190000	200000	200000	210000	220000	250000	350000
Бразилия	...	5650	5300	5300	5500	2550	...
Аргентина	49	50	400	...	...	730	...
Португалия	1200	760	670	1500	1500	1000	...
Южная Родезия	60000	60000	12000	7000	4000	6000	...
Намибия	3750	6700	7500	7500	7500	2000	...
ЮАР	...	...	...	...	...	...	...
Мозамбик	...	...	380	...	...	800	...
Австралия	1070	1090	1300	1350	...	...	...
Всего	...	250000	220000	...	...	300000	375000

развивающихся странах, т

1928	1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938
16	64	59	–	–	–	–	–	–	29	–
4175	...	1630	...	...	457	652	1050	1127	1230	810
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	60	184	169
495	760	272	575	590	280	300	–	8	110	–
270	790	785	–	–	–	–	–	–	–	–
1016	1525	...	–	–	–	–	–	–	446	–
–	–	254	100	100	–	235	497	865	1270	1535
–	–	–	–	–	–	15	–	–	–	–
5970	...	3200	...	...	750	1200	1550	2060	3300	2800

1947	1948	1949	1950	1951	1952	1953	1954	1955
–	–	–	–	–	–	–	160	940
2214	3520	4388	8440	11700	14160	24700	34312	50000
2	–	–	–	–	–	–	2594	1666
–	–	–	...	1	–	–	38	100
–	–	18	10	17	10	16	9	4
–	327	–	181	2400	1343	17817	49033	74580
3130	1556	1855	8890	10740	8890	9414	6608	7732
–	–	–	14	–	–	54	52	386
–	–	600	222	279	1100	5711	...	...
–	–	5	–	–	–	–	15	4
6700	7000	9000	18000	25000	26000	54000	80000	116000

1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971
5840	9400	9200	2300	4900	196	182	423	–
...	...	80000	...	...	...	...	130000	160000
25	...	6840	100	6170	...	1550	3650	4800
1166	725	622	270	247	127	352	245	80
–	–	...	...	...	...	...	250	750
44947	60916	57730	...	...	60000	60000	60000	60000
987	1287	1513	1568	...	1215	3965	6910	4570
378	...	870	306	...	37	35	9	1
104	–	75	...	250	750	392	37	700
438	264	315	1010	678	750	720	784	1675
...	...	130000	...	...	...	...	170000	...

Примечания. Объединены минеральные концентраты с различным содержанием Li_2O (см. стр. 13,18) и соли, извлекаемые в США из минерализованных вод, и все они пересчитаны в условный усредненный продукт с 5% Li_2O (2,35% Li); данные о добыче в Канаде за 1954–1965 гг., приводившиеся по содержанию Li_2O, также пересчитаны по этому принципу.

В ряде случаев цифры, особенно итоговые, округлены.

За 1968–1969 и 1972–1973 гг. по Канаде экспорт в США. В США с 1955 г. сведения засекречены, за этот и последующие годы они приведены в основном в нашей оценке, но с учетом косвенных и отрывочных показателей.

По Бразилии за ряд лет, в том числе за 1965–1972 гг., не добыча, а экспорт.

Не показана в таблице, но учтена в соответствующих итогах спорадическая и (или) небольшая добыча следующих стран (в т): по Суринаму – 1944 г. 600, 1961 г. 431, 1962 г. 750, 1963 г. 515; Швеции 1940 г. 410, 1941 г. 534; Испании – 1941 г. 105, 1942 г. 180, 1943 г. 227, 1944 г. 101, 1952–1957 гг. 305, 1960–1961 гг. 42; Уганде – 1949 г. 203, 1950 г. 269, 1951 г. 19, 1953 г. 16, 1954 г. 7, 1961–1968 гг. 291; Руанде – 1954–1958 гг. 135, 1959 г. 2690, 1960 г. 2330, 1961 г. 1682, 1962 г. 326, 1963 г. 368, 1964 г. 295 (эта продукция проходила по Бельгийскому Конго).

Окончание примечания.

В Германии и Франции после 1930-х годов добыча полностью прекратилась, но в годы второй мировой войны Германия добывала некоторые количества циннвальдита на оккупированной территории Чехословакии.

По Бразилии, Южной Родезии, Намибии и Мозамбику преимущественно или в значительной мере петалит и лепидолит.

По Южной Родезии с 1966 г. официальная статистика отсутствует, и приведенные данные являются оценочными.

В итоговых цифрах лепидолитовая и петалитовая продукция при пересчете в усредненный концентрат уменьшена примерно на 1/3; за 1974-1978 гг. по Намибии и Южной Родезии показаны данные в таком пересчете.

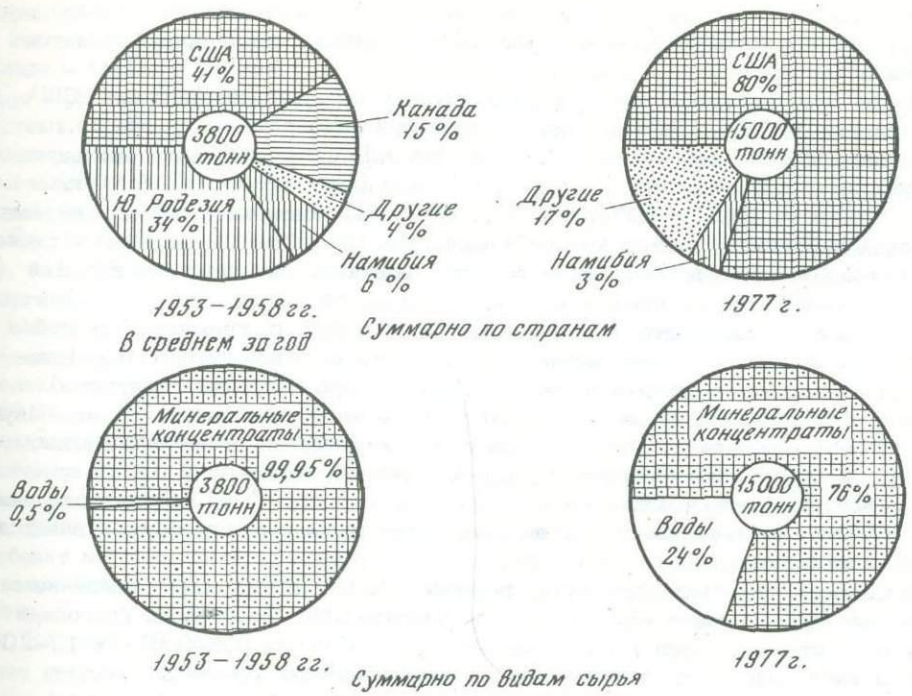
В обзоре (464) издания 1978 г. приводятся цифры добычи в пересчете на условный концентрат в следующих размерах (в тыс. т): 1973 г. 132, 1974 г. 143, 1975 г. 147, 1976 г. 150, 1977 г. 156, однако они явно заниженные и нами не принимаются.

возобновлении работ, но пока решение еще не принято. В Берник-Лейк с конца 1976 г. вступила в строй фабрика маложелезистых сподуменовых концентратов примерно на 20000 т в год. Кроме того, в районе месторождения строится завод на 4,5-6,8 тыс. т в год Li_2CO_3 (см. ниже) и для него потребуется около 40-60 тыс. т обычных сподуменовых концентратов с 5% Li_2O. Добыча здесь подземная, такой же она была и в Квебеке.

В 1960-х годах лидирующее положение в добыче Li-сырья перешло к США, и теперь на их долю приходится около 80% всей этой продукции за рубежом. В больших и возрастающих объемах разрабатываются сподуменовые пегматиты Северной Каролины (в районах Кингс-Маунтин и Бессемер-Сити). Пегматитовый пояс протягивается здесь почти на 50 км. Разрабатываемые дайки имеют мощности в 150 м, содержание сподумена в них равно 20-25%, а Li_2O - среднем 1,4%. Добыча ведется открытыми карьерами. Обогащение производится флотацией, ранее применявшийся процесс сепарации в тяжелых суспензиях оказался не столь эффективным, как ожидалось. Горно-обогатительные предприятия принадлежат Foote Mineral Co. и Lithium Corporation of America. Здесь закреплены интересы и третьей компании.- Kawecki Berylco Industries, следовательно, не исключено, что и она вскоре организует добычу. Для получения маложелезистых сподуменовых концентратов применяется следующая технологическая схема: обжиг (для превращения сподумена в бета-фазу), магнитная сепарация и хлорирование при высокой температуре. Извлечение лития из рапы осуществляется на химических предприятиях в Трона и Силвер-Пик, сведения о них приводятся ниже (см. стр. 24). В целом на горно-обогатительных Li-предприятиях США было занято в 1972 г. 114, 1974 г. 288, 1978 г. 350 чел., вероятно учитывается и извлечение из природных вод.

Бразилия, Аргентина, Португалия, Намибия, Мозамбик, ЮАР и Австралия в современных условиях - мелкие производители Li-концентратов (источники их - пегматиты). Однако продукция Бразилии и Намибии очень существенна, поскольку она представлена петалитами и лепидолитами. Добыча Li-сырья в Южной Родезии в 1953-1965 гг. выделялась общими большими масштабами и колоссальными количествами петалита и лепидолита - за 1952-1960 гг. было получено 160 тыс. т первого из них и 356 тыс. т второго, обогащение производится на фабрике вблизи разработок. Введенное ООН эмбарго на торговлю с этой страной вначале не очень отразилось на объеме продукции, так как США продолжали, по-видимому, импортировать литиевые концентраты обходными путями. Для 1968-1973 гг. добыча оценивалась ориентировочно в 60 тыс. т в год, но после того, как санкции ООН начали действовать более эффективно, она упала до 15-5 тыс. т в год в 1974-1976 гг. (см. табл. 2). Ликвидация расистского режима Солсбери несомненно будет способствовать восстановлению добычи в прежних, возможно, и в более широких размерах.

Скоро заметным сырьевым источником лития могут стать сподуменовые месторождения Республики Заир. Здесь предполагается строительство Li-завода, для которого потребуется около 40 тыс. т концентратов с 5% Li_2O. Не исключен и экспорт этих концентратов.



Фиг. 5. Структура добычи литиевого сырья в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах по содержанию Li_2O, т

Если еще в 1930–1940 гг. преобладали примитивные методы добычи литиевых минералов, включая ручную рудоразработку, то сейчас их роль ничтожно мала. Только в Бразилии и некоторых странах Африки сохранились кустарные разработки лепидолита, обусловленные малой мощностью и территориальной разбросанностью пегматитовых тел. Основная же масса Li-руд добывается механизированными способами, а примитивная декрипитация заменена современными процессами обогащения. Изменения в структуре добычи Li-сырья показаны на фиг. 5.

Химическая промышленность. Современные годовые мощности действующих за рубежом предприятий в условном пересчете на Li_2CO_3 составляют около 32000 т (по сравнению с 1974 г. они увеличились примерно на 18000 т). Из них 25000 т или 78% приходятся на заводы двух американских компаний – Foote Mineral Co. и Lithium Corporation of America (LCA), причем на этих предприятиях производственные циклы являются в основном замкнутыми – от добычи руды до выпуска конечных продуктов. Обе компании закрепили свои интересы и за пределами США. Таким образом, в целом в зарубежной литиевой промышленности процессы концентрации, монополизации и интеграции достигли высшей стадии. В ближайшие годы с реализацией строительства новых предприятий в Канаде, Чили и Заире производственные мощности достигнут примерно 45–50 тыс. т в год в расчете на Li_2CO_3. Резко увеличились единичные мощности отдельных предприятий – до 7–12 тыс. т в год по Li_2CO_3, они названы "заводами-великанами". Не исключено и дальнейшее их расширение, уже объявлено о намерении увеличить годовую мощность завода в Бессемер-Сити в 1980 г. до 16000 т и в 1985 г. до 20000 т по Li_2CO_3 [491].

В Канаде строительство нового завода в Берник-Лейк началось в конце 1975 г. и намечалось закончить его в 1977 г., но из-за финансовых затруднений оно затянулось; завод рассчитан на 4,5–6,8 тыс. т Li_2CO_3, стоимость его определялась в 20 млн. долл. Законсервированный в 1965 г. завод в Квебеке имел мощность в 2,3 тыс. т Li_2CO_3. Закрыт он был вслед-

ствие того, что в 1960-х годах понижались цены на литиевые продукты. Теперь ситуация изменилась, и возобновление производства представляется вполне вероятным.

В 1978 г. указывалось, что общая стоимость литиевой продукции США равнялась в 1977 г. 50 млн. долл. Эта цифра не согласуется, однако, с указаниями о том, что в 1968 г. Foote Mineral Co. реализовала литиевую продукцию на 18 млн. долл., а LCA на суммы (млн. долл.): в 1971 г. 13,0, 1972 г. 16,2 и 1973 г. 21,7. Учитывая повышение цен и производство таких дорогих продуктов как металлический Li и его соединения, а также кристаллы, общую современную стоимость продукции литиевых предприятий в США можно реально оценить в 70-80 млн. долл. в год.

На заводе в Санбрайте Foote Mineral Co. в 1955 г. применила способ спекания сподумена с известняком и этот метод получения $LiOH \cdot H_2O$ (*аналогичный спеканию нефелина с известняком для производства глинозема*) явился тогда прогрессивным событием. Однако на новом заводе в Кингс-Маунтине Foote приняла сульфатную схему, заключающуюся в предварительном обжиге сподуменового концентрата при 1100°, обработке его H_2SO_4 при 225°, нейтрализации раствора известняком и введении Na_2CO_3 для осаждения Li_2CO_3. Этот процесс является, видимо, более выгодным, он осуществляется также и на заводе фирмы LCA [491].

В Силвер-Пик технологический процесс состоит в поэтапном солнечном выпаривании рассолов в искусственных испарительных бассейнах, благодаря чему концентрация лития в рапе повышается с 0,04 до 0,5-0,6% (в 17-20 раз); а на заводе, расположенном в 3,2 км, получают конечный продукт, содержащий более 99% Li_2CO_3. К 1970 г. общая площадь, арендованная Foote Mineral Co., составляла 172 км^2 и эксплуатировалось 30 скважин производительностью от 190 до 1900 л/мин. Затем производство неоднократно расширялось. Здесь намечалось также наладить выпуск LiCl и LiF. Продукция получается очень дешевой, несмотря на то, что другие компоненты рапы еще не утилизируются.

Нет точных данных о степени загруженности производственных мощностей литиевых заводов США, но они безусловно очень высокие, а в отдельные периоды даже достигали максимума. По двум главным видам продукции - карбонату и гидроокиси мощности Li-заводов США распределяются примерно поровну, по выпуску же металла они составляют сотни тонн в год. Общее число работающих на Li-заводах США составляло в 1975 г. 143 и 1976 г. 150 чел.

На правительственном изотопном заводе в Ок-Ридже (штат Теннесси) производство Li^6 было прекращено в 1963 г. Поскольку оборудование устарело, возобновление его считается нерациональным. В связи с этим ЭРДА решила передать частным компаниям рассекреченные сведения по технологии разделения изотопов Li. За этим последовало согласие фирмы Eagle-Picher Industries организовать выпуск Li^6 в Куапо (Quapaw) в 1977 г. После аварии 1975 г. тритиевый завод в Саванна-Ривер возобновил работу в 1976 г. Установлена новая надежная аппаратура и разрабатывалась новая система защиты, позволяющая значительно снизить выделение T в атмосферу в аварийных условиях [388].

Согласно данным 1977 г., американская Foote Mineral Co. заключила соглашение с чилийской компанией EMA, субсидируемой правительством Чили, о совместном освоении рапы атакамских саларов. Foote принадлежат 55% акций, она должна организовать извлечение Li и Mg (право же на получение из рапы K и Ca остается за чилийским правительством). Затраты на строительство определяются в 10 млн. долл. при мощности завода в 5,5 тыс. т Li_2CO_3 в год; стоимость товарной продукции намечается в 11 млн. долл. в год.

Всего в США литиевые продукты выпускают более 90 фирм.

В сводном виде сведения о действующих и проектируемых зарубежных химических Li-предприятиях таковы (указываются страна, фирма, и, где воз-

можно, местонахождение завода, дата ввода в строй, основная продукция и из какого сырья, годовая производственная мощность в пересчете на Li_2CO_3): Канада – Quebeck Lithium Corporation of Sullivan Mining Group (Баррот, около Amos в районе Вал д'Ор, Квебек), с 1956 г. карбонат и другие соли из местных сподуменов, 2270 т (законсервировано в 1965 г., предполагается расконсервация); Tantalum Mining Corp. (Tanco), Берник-Лейк (Манитоба), намечалось с 1978 г., но из-за финансовых трудностей строительство задержалось, карбонат из местных сподуменов, 4500–6800 т. США – Foote Mineral Co., Div. of Newmont Mining Corp.: 1. Кингс-Маунтин (Северная Каролина), с 1976 г., карбонат из местных сподуменов, 5500 т; 2. Санбрайт (Виргиния), с 1955 г., LiOH из привозного карбоната (ранее он получался на месте из сподуменов), 2500 т; 3. Силвер-Пик (Невада) с 1965 г. (неоднократно расширялся), карбонат из подземных вод, 7200 т. 4. Экстон (Пенсильвания), хлорид, бромид, металл; 5. Нью-Джонсовилл (Теннесси), с 1961 г., бутиллитий; 6. Фрэзер (Пенсильвания), хлорид, бромид и другие соли, Lithium Corporation of America, Subs. of Gulf Resources and Chemical Corp. Бессемер-Сити (Северная Каролина, около г. Гастония), с 1968 г. (расширен в 1976 г.), карбонат и 80 других продуктов из местных сподуменов, 12300 т, Kerr-McGee Chemical Corp., Трона (Калифорния), с 1951 г., карбонат из рапы "озера" Сёрлс, 450 т; ERDA Министерства энергетики, Саванна-Ривер, Т из LiOH для термоядерного оружия; Eagle-Picher Industries, Kyano (Оклахома), с 1977 г., изотоп Li^7 для ЯР. Чили – Foote Mineral Co., Empressa Minera de Aisen (по другим данным Corporation de Fomento), карбонат из рапы саларов Атакама (строительство пока не начато). Великобритания – Associated Lead Manufacturing Ltd. Бутл (близ Ливерпуля), LiOH, Li_2CO_3 LiF, LiBr, LiCl, Li_2SO_4 и металл из импортных концентратов, 2000 т; УАЭ, Экос (близ Дамфри), с 1978 г. Т для термоядерного оружия. Франция – Compagnie Franco – Americaine des Metaux et des Minerais, Париж, соли и металл, Pecniney Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques – металл, Rhône – Poulenc (Societe des Usines chimiques Rhône – Poulenc), LiOH и другие соединения (в основном для смазок) 2000 т, металл. Societe de la Produits Chimiques de la Mediterranee, Шини, Li_2CO_3, LiOH – из импортного сырья; атомные центры в Мирамас и Маркуле (с 1967 г.), Т-установки для термоядерного оружия. ФРГ – W. Franke, Франкфурт-на-Майне (Земля Гессен) – соли; Hans Heinrich Hütte GmbH Metallgeselschaft A.G., Лангельсхейм (Гарц), гидроокись, хлорид, бромид, металл, бутиллитий, алюмогидрид и др. из импортных солей – 2000 т. Италия – Montedison, Мирано-Синого (?), соли и металл (производство временно законсервировано). Япония – "Хондзё кемикару" (Honjo Chemical Co.), в Осака; "Нихон Ритиуму" (Nihon Lithium Co.) в Осака; "Нихон Кагаку когё" (Nippon Chemical Industries Co.) в Токио; "Асахи гарасу" (Asahi Glass Co., Ltd.) в Китакюсю – все работают на импортных LiOH и Li_2CO_3, производят бромид (в основном) и разные другие соли, отчасти металл. В Бразилии в Сан-Паулу имелась установка на 300 т продукции (по Li_2CO_3) в год для производства смазок, она выпускала также LiF и LiCl. В Перу в 1975 г. на нефтеперерабатывающем заводе государственной фирмы "Петроперу" организовано производство универсальных литиевых смазок (817 т в год).

В Великобритании завод в Бутле является одним из старейших Li-предприятий, но в 1975 г. производство было приостановлено из-за затруднений с поставками родезийских концентратов. Эта консервация была, видимо, временной. В 1976 г. правительством Великобритании было решено построить в Экосе (вблизи Дамфри) тритиевую установку, чтобы освободиться от необходимости импорта Т из США. Тритий предназначается для усовершенствованных ядерных зарядов ракет, которыми будут оснащены английские подводные лодки, начиная с 1980 г., и для обновления термоядерных зарядов [71].

Высказывалось предположение, что строительство в Экоссе связано с работами Великобритании по нейтронному оружию. Литиевую продукцию

в стране производят еще и следующие компании: F. W. Berk (LiH); Continental Ore Co., Ltd. (соли); Johnson, Matthey & Co., Ltd. (соли и металл); New Metals & Chemicals, Ltd. (*разные соединения*); Quartz & Slice (Div. of Nuclear & Silica Products, Ltd.) (монокристаллы Ge : Li, Si : Li); Renk Precision Industries (кристаллы LiF); Roskill (соли); Titan International Ltd. (соли). Во Франции с 1960-х годов тритий производится из Li^6 в Маркуле на установках CELESTIN-1-2. Новая установка по разделению изотопов лития построена в Научном центре КАЭ в Мирамасе в 1976 г. в связи с ростом спроса на Li^7 для ядерных реакторов (реализацией его занимается фирма COGEMA). В этом центре в промышленных масштабах производятся многочисленные соединения лития разного изотопного состава и химической чистоты [7]. В ФРГ основное производство сосредоточено в Лангельсхейме. Небольшие количества LiBr, LiF, LiCl и других солей выпускает еще фирма E. Merck A.G. В Италии литиевые продукты производила фирма Montedison, но с 1972 г. она прекратила их выпуск. Нет сведений о Li-производителях в Нидерландах и Бельгии-Люксембурге. Пока не подтвердились сообщения о предполагавшемся строительстве Li-предприятий в Ирландии (на базе собственных сподуменов) и вблизи Исландии (на основе подводных термальных вод).

В Заире, по данным 1975 г., предполагалось построить завод на 5000 т Li_2CO_3 - стоимостью (включая, очевидно, затраты на рудник и фабрику) в 40 млн. долл. Однако и этот проект пока еще не реализован.

Среди японских фирм (см. стр. 25) ведущее положение занимает "Хондзё кемикалз К°", контролирующая около 90% японского рынка Li-продуктов; она производит металл, соли (LiCl, LiBr, Li_2CO_3, $LiOH \cdot H_2O$, LiH, $LiAlH_4$), органические соединения; с 1972 г. является торговым представителем американской Lithium Corporation of America по продаже ее продукции в Японии и других дальневосточных странах [320]. Ни одна из японских форм не перерабатывает исходные концентраты (все они используют только импортные соли). Производство Li-смазок в Японии возросло с 25 тыс. т в 1973 г. до 30 тыс. т в 1974 г. и составило около 50% общего объема выпуска всех смазочных материалов.

В Австралии небольшие количества Li_2CO_3 производит Adelaide Chemical & Fertiliser Co., Ltd.

Ассортимент литиевых продуктов, производимых в промышленных масштабах или получаемых в лабораторных условиях, насчитывает сотни наименований [196]. В США Li_2CO_3 производится в виде порошка или таблеток чистотой до 99+%, $LiOH \cdot H_2O$ в виде кристаллов размером 20-40 меш. Безводная гидроокись (LiOH) с пористой гранулированной структурой активно поглощает влагу. Безводный LiCl выпускается в виде грубых кристаллов

Таблица 4

Динамика потребления литиевых продуктов в капиталистических странах за

Страна	1966	1967	1968	1969	1970
США	6573	7382	7484	8256	9072
Западно-Европейские	1996	2177	2494	2858	3583
Япония	454	544	748	816	907
Другие	408	454	454	635	726
Всего	9430	10557	11180	12565	14288
Рост или падение,%[3*]		+12,0	+5,9	+12,4	+13,7

* Не ясно, входят ли в эти данные амблигонитовые, лепидолитовые, петалитовые и маложелезистые сподуменовые концентраты, которые непосредственно (без химической переработки) используются в силикатной промышленности, или сведения относятся только к химической продукции. 2* Паде-

чистотой 99 +% с содержанием воды < 0,3%. Металл производится чистотой 99,9% с содержанием азота < 0,00004%.

Комплексность. В США на комбинате Трона дилитийфосфат является попутным продуктом производства солей натрия, калия и бора. При добыче и обогащении сподуменовых пегматитов Северной Каролины получаются около 2 млн. т в год дробленой амфиболитовой породы, которая используется в дорожном строительстве, и значительные количества полевошпатовых песков с некоторым содержанием кварца и лития; они утилизируются в керамической и стекольной промышленности. Применение находит и обогащенный кварц, а для отходных мусковитов подыскиваются рынки сбыта, извлекаются и небольшие количества берилла, колумбита, поллуцита, танталита, оловянных и вольфрамовых минералов. Проводились усиленные работы по попутному извлечению в промышленных масштабах мелковкрапленного и сильнорассеянного берилла (см. стр. 53). При переработке сподуменовых концентратов по сульфатной схеме попутно производится сульфат натрия.

Потребление в целом за рубежом в последний период времени резко увеличилось (фиг. 6, 7). Если в 1966–1970 гг. (табл. 4) оно составляло суммарно в расчете на Li_2CO_3 58020 т или в среднем за год 11600 т, то в 1971–1977 гг. соответственно 130000 и 18570 т (рост на 60%). Спрос увеличивался и в кризисные годы, но заметно упал только в 1975 г. Затем положение сразу восстановилось и тенденция роста сейчас продолжается. Львиная доля в общем потреблении (~ 70%) приходится на США. Изменение масштабов и структуры потребления в этой стране показаны в табл. 5.

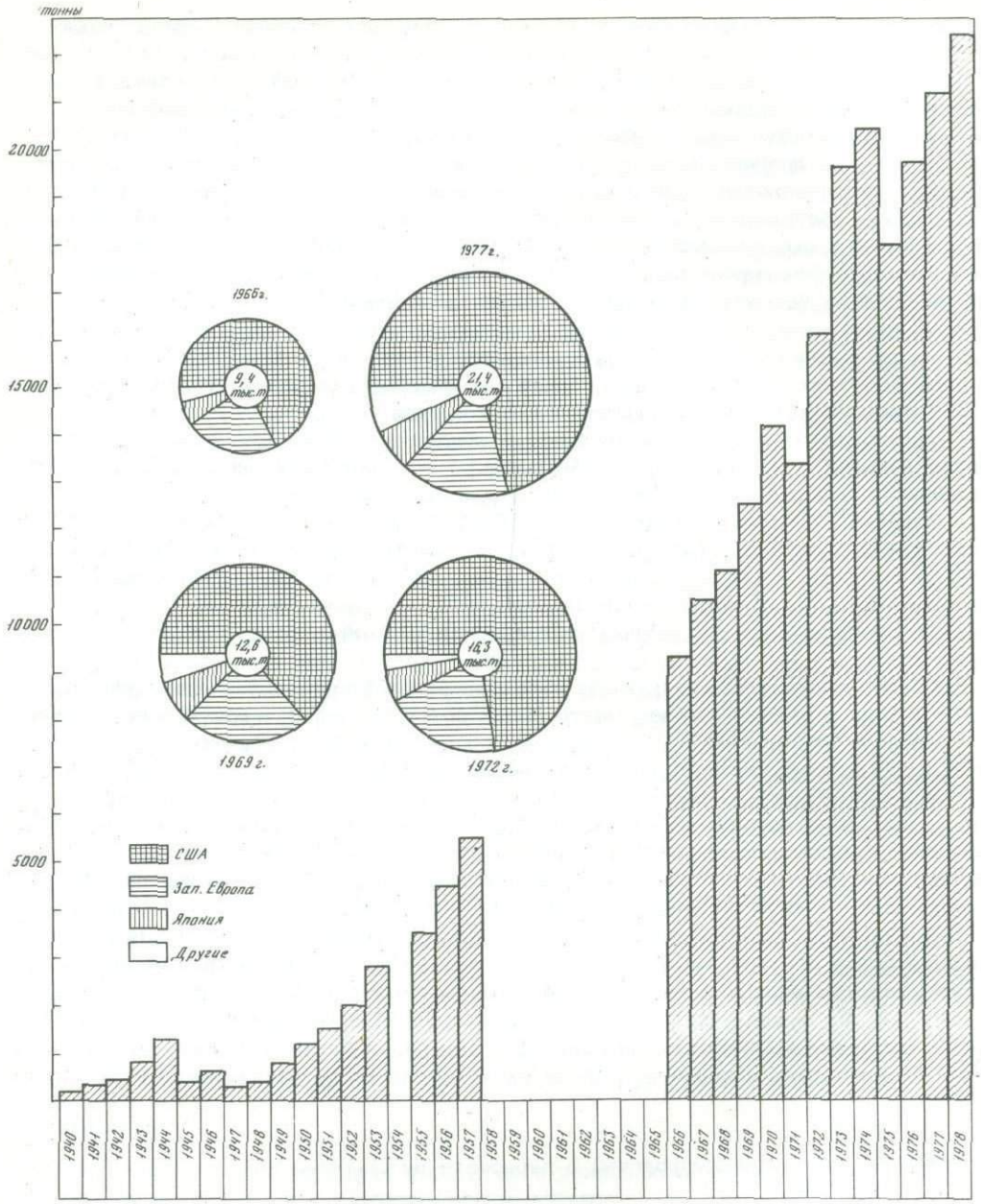
Особенно выделяется лидирующая роль алюминиевой промышленности, уже в 1971 г. она вышла на первое место среди потребителей и с тех пор неизменно сохраняет его; в 1977 г. на ее долю приходилось 50% общего потребления Li. В меньшей степени, но практически соли Li применяются в Al-промышленности Японии и, вероятно, некоторых других капиталистических стран. Сейчас на арене потребления появилась промышленность химических источников тока, конкретного выражения в цифрах она еще не приобрела, но темпы она будет набирать очень быстро и внушительно. В 1977 г. в целом по США насчитывались 1400 фирм-потребителей Li-продукции.

Принципиально вполне возможна замена Li в разных областях его применения более доступными материалами, например, Na, K и Pb в стекольном и керамическом производстве, Ca и Al – в смазках, Zn, Mg, Cd, Hg – в первичных АБ, Mg – для рафинирования меди и др. Однако практически это связано с ухудшением качества получаемой продукции и технологических показателей производства и поэтому в обычных условиях не практикуется. Li не-

1966–1977 гг., ориентировочно в пересчете на Li_2CO_3, т*

1971	1972	1973	1974	1975 2*	1976	1977
8845	11800	13835	14500	12700	13880	14970
3175	3175	3175	3310	2720	2950	3175
907	907	1815	1634	1360	1450	1542
545	454	907	1135	1360	1590	1678
13470	16330	19730	20600	18140	19870	21365
-5,7	+21,2	+20,8	+4,4	-19,5	+9,5	+10,8

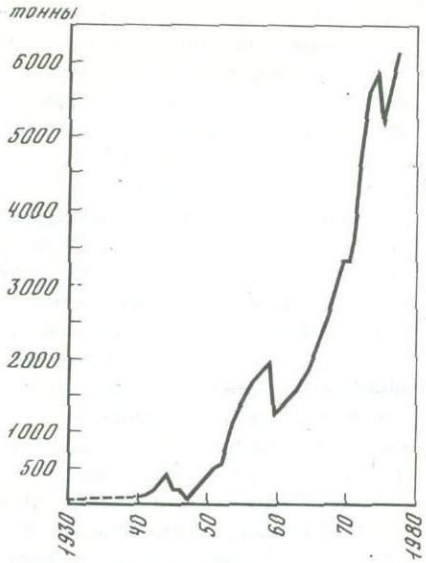
ние в 1975 г. было обусловлено сокращением некоторых видов потребления (результат экономического кризиса) и использованием потребителями переходящих запасов. 3* По отношению к предыдущему году.



Фиг. 6. Динамика потребления лития в капиталистических странах во всех продуктах, в пересчете на Li_2CO_3, т

заменим в термоядерном оружии, включая нейтронное, и производстве некоторых специальных сортов стекла и керамики [464].

Внешняя торговля. Из всех литиевых продуктов главными объектами *экспорта и импорта в течение десятилетий являлись минеральные концентраты.* В больших количествах они вывозились из стран Африки и направлялись в США и Западную Европу (за 13 лет – с 1953 по 1965 гг. только из Южной Родезии было экспортировано 710000 т концентратов на 14 млн. долл.). В последнее время внешняя торговля литиевыми концентратами резко сократилась по двум причинам – вследствие перевода литиевых заводов США целиком на собственное сырье и в результате установленного ООН эмбарго на импорт южнородезийских минералов. Страны Западной Европы и Япония,



Фиг. 7. Динамика потребления лития в США по содержанию металла во всех продуктах, т

хотя и продолжают импортировать африканские минералы, но в небольшом объеме. По неполным данным, Англия, Франция, ФРГ, Италия, Испания и Бельгия-Люксембург импортировали всего за 1965-1971 гг. 126 тыс. т концентратов. В 1973-1974 гг. ввоз западноевропейских стран, но без Англии, составил в среднем 17,9 тыс. т в год, по отдельным странам он распределялся следующим образом (в тыс. т): Бельгия-Люксембург 7,5, ФРГ 4,7, Франция 3,6, Испания 1,3, Италия 0,8. США импортировали в 1973 г. 5,5 тыс. т концентратов, на уровне 4-5 тыс. т сохранялся ввоз и в 1975-1976 гг. Источником его являлась в основном Бразилия, которая стала новым экспортером петалита и лепидолита. Заметным событием можно считать резкое усиление внешней торговли химическими Li-продуктами, в основном Li_2CO_3, $LiOH \cdot H_2O$, отчасти LiBr, LiCl.

Экспорт $LiOH \cdot H_2O$ из США составил в 1970-1973 гг. 1900 т на 2060 тыс. долл. В дальнейшем вывоз в другие страны готовых продуктов,

Таблица 5

Динамика масштабов и структуры потребления лития в США (в т по содержанию металла во всех видах продукции)

Потребитель	1951*	1957[2*]	1968	1970	1971	1972	1973	1974
Стекло и керамика	66	376	726	726	817	817	907	1089
Смазки	70	357	363	380	400	417	435	454
Кондиционеры	27	77	180	180	227	227	227	227
Электролиз Al	-	-	180	635	862	952	1270	1542
Разные[3*]	110	224	472	508	553	563	653	798
Всего	273	1034	1920	2430	2860	2976	3492	4110
Рост по сравнению с предшествовавшим годом, %				+26	+11,8	+4,0	+17,3	+17,7

* Кроме того правительственные закупки и военная техника 33 т.

2* Для производства термоядерного оружия КАЭ США в 1956 и 1957 г. были закуплены большие партии $LiOH \cdot H_2O$ – соответственно по содержанию металла 3113 и 3420 т, однако они запасались впрок и целиком предназначались только для извлечения Li^6; в баланс потребления они не включаются.

3* Сюда входят сварка и пайка, щелочные аккумуляторные батареи, фармацевтика, металлургия и др.

Примечание. Приводимые здесь данные существенно разнятся от данных табл. 4 по США (в пересчете на металл), что является результатом неточности статистических сведений. Тем не менее эта таблица важна для характеристики сдвигов в структуре потребления.

включая металл, увеличился и в период 1972–1976 гг. и равнялся 3900 т по содержанию металла. По данным 1977 г., около 20% производимых в США Li-продуктов вывозится в страны Западной Европы и Японию. Следовательно, стоимость их выражается ориентировочно в 10–15 млн. долл. Рост экспорта Li-продуктов из США характеризуется следующими данными (в т по содержанию Li): 1973 г. 835, 1974 г. 925, 1975 г. 1025, 1976 г. 1007, 1977 г. ориентировочно 1633 и 1978 г. 1814.

Из табл. 6 видно, что международная торговля химическими Li-продуктами ведется только между промышленно развитыми капиталистическими странами и что в 1970–1973 гг. она уже приобрела существенное значение (в последующем еще более активизировалась). Объектом внешнеторговых операций является также и тритий, но в печать сведения о них не попадают.

Цены. В 1930–1940-х годах литиевые концентраты были исключительно дешевым сырьем – сподуменовые концентраты котировались по 25–30 долл./т, амблигонитовые и лепидолитовые – по 40–60 долл./т. В начале 1974 г. на западноевропейских рынках цены были уже значительно выше (ф. ст. за 1 т концентрата, в скобках в пересчете на доллары по курсу того времени, цифры округлены): амблигонитовый 53–61 (126–145), лепидолитовый 20,7–21,4 (49–51), петалитовый 13,5–16,5 (32–39), сподуменовый 34–35 (81–83). Резко они повысились во второй половине 1974 г. – на петалитовый концентрат до 36–45 (86–108) и на сподуменовый до 72–90 (173–216) и на этом уровне они сохранялись и в 1978 г. В США цена на сподуменовый концентрат керамического сорта менялась следующим образом (долл./т на конец года): 1972 г. 88, 1973 г. 97, 1974 г. 118, 1975 г. 137, 1976 г. 143, 1978 г. 137 [464]. В общем в 1974 г. в США импортный петалит и отечественный сподумен керамического сорта котировались из расчета 4,4 долл./кг содержания металла (Li). Данные о стоимости маложелезистых сподуменовых концентратов не сообщаются.

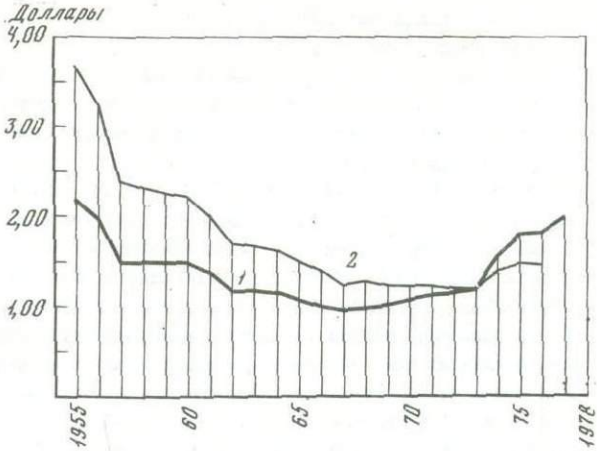
Цена на карбонат лития в США в период с 1955 по 1977 г. менялась следующим образом (в долл./кг, в скобках в пересчете на доллары 1973 г.): 1955 г. 2,16 (3,68); 1956 г. 1,96 (3,22); 1957 г. 1,48 (2,36);

Таблица 6

Динамика внешней торговли литиевыми продуктами за рубежом, т*

Операция, страна	1970 г.	1971 г.	1972 г.	1973 г.
Экспорт				
США	3969	2847	2617	4071
ФРГ	1044	1436	1443	2016
Франция	277	116	182	123
Италия	161	18	141	...
Нидерланды	296	25	89	78
Бельгия–Люксембург	66	15	69	1
Итого	5813	4457	4541	6289
Импорт				
ФРГ	3239	2461	2912	3821
Франция	1056	809	1046	1134
Бельгия–Люксембург	175	225	334	381
Италия	233	353	331	...
Нидерланды	490	57	59	12
Великобритания	22	116	80	2
Япония	2020	2036	1889	3521
Итого [2*]	7235	6057	6651	8871 [3*]

* Карбонат, гидроокись, хлорид и металл в пересчете на Li_2CO_3.
[2*] Только по перечисленным странам. [3*] Без Италии.



Фиг. 8. Динамика среднегодовых цен на Li_2CO_3 в США, долл./кг

1 – номинальные цены, 2 – по курсу доллара в 1973 г.

1958 г. 1,48 (2,29); 1959 г. 1,48 (2,25); 1960 г. 1,48 (2,20); 1961 г. 1,37 (2,01); 1962 г. 1,17 (1,70); 1963 г. 1,17 (1,67); 1964 г. 1,15 (1,63); 1965 г. 1,08 (1,50); 1966 г. 1,01 (1,39); 1967 г. 0,95 (1,23); 1968 г. 0,99 (1,26); 1969 г. 1,01 (1,23); 1970 г. 1,08 (1,23); 1971 г. 1,12 (1,23); 1972 г. 1,15 (1,21); 1973 г. 1,21 (1,21); 1974 г. 1,54 (1,41); 1975 г. 1,70 (1,48); 1976 г. 1,83 (1,47), 1977 г. 1,94, 1978 г. 2,24 (фиг. 8). Таким образом, с 1955 по 1967 г. происходило систематическое снижение номинальной цены на карбонат, затем она сохранялась в пределах 1,0–1,2 долл./кг до 1973 г., после чего началось ее повышение, которое достигло 2,24 долл./кг в 1978 г. И все же номинальная цена 1977 г. была ниже цены 1955 г. на 12%. По курсу же доллара 1973 г. цены 1977 г. и 1955 г. составляют соответственно 1,45 и 3,68 долл./кг (снижение в 2,54 раза).

В США движение цен на гидроокись лития было таково (при поставках крупными партиями – автомашинами и вагонами, в долл./за 1 кг): 1972 г. 1,39, 1973 г. 1,39, 1974 г. 1,92, 1975 г. 2,60, 1976 г. 2,80, 1978 г. 3,1 и на металл (99,9%-й, в слитках с доставкой покупателям партиями в 450 кг): 1972 г. 18,6; 1973 г. 18,8, 1974 г. 20,7; 1975 г. 24,5; 1976 г. и 1977 гг. 25,6–33,1 в конце 1977 г. и начале 1978 г. она поднималась до 35 долл./кг. В конце 1977 г. н-бутиллитий продавался по 17,7 и сек-бутиллитий по 23,0 долл./кг 99%-ный металл в слитках при доставке покупателям в 454 кг продавался (долл./кг) в 1968 г. по 16,5, 1969 г. 17, 1972 г. 18,6, 1973 г. 18,8, 1974 г. 20,7, 1975 г. 24,5, 1976 г. 25,6, в конце 1977 г. и начале 1978 г. цена доходила до 33–35 долл./кг.

Правительственные и политические мероприятия. Введенное ООН в 1965 г. эмбарго на торговлю с Южной Родезией распространилось на Li-концентраты. Официально в США и других капиталистических странах Li-продукты не значатся в списках стратегических материалов, подлежащих обязательному хранению в правительственных резервах на случай войны. Однако в распоряжении GSA имелись довольно значительные количества (размеры их засекречены) $Li^7OH \cdot H_2O$, которые поступали от КАЭ после изъятия изотопа Li^6. В течение ряда лет эта продукция продавалась GSA промышленности по долгосрочным контрактам и на экспорт. Предполагается, что в ближайшие 10–15 лет GSA продаст еще около 40000 т $Li^7OH \cdot H_2O$ [491]. НИОКР по Li-аккумуляторным батареям проводятся в США по правительственной программе с тем, чтобы ускорить их промышленное освоение. Правительством США разрешен свободный и беспошлинный импорт литиевых концентратов, импортный же металл облагался пошлиной в 15% от исходной цены в 1971 г. и 5% на 1. I. 1979 г. На соединения лития пошлинные надбавки составляли в 1970 г. 6%, в 1977 г. 5%. Налоговая скидка на истощение недр составляет 22% для отечественных и 14% для зарубежных месторожде-

ний. Правительство США взимает с Foote Mineral Co. по 22 долл. за тонну производимого ею Li_2CO_3.

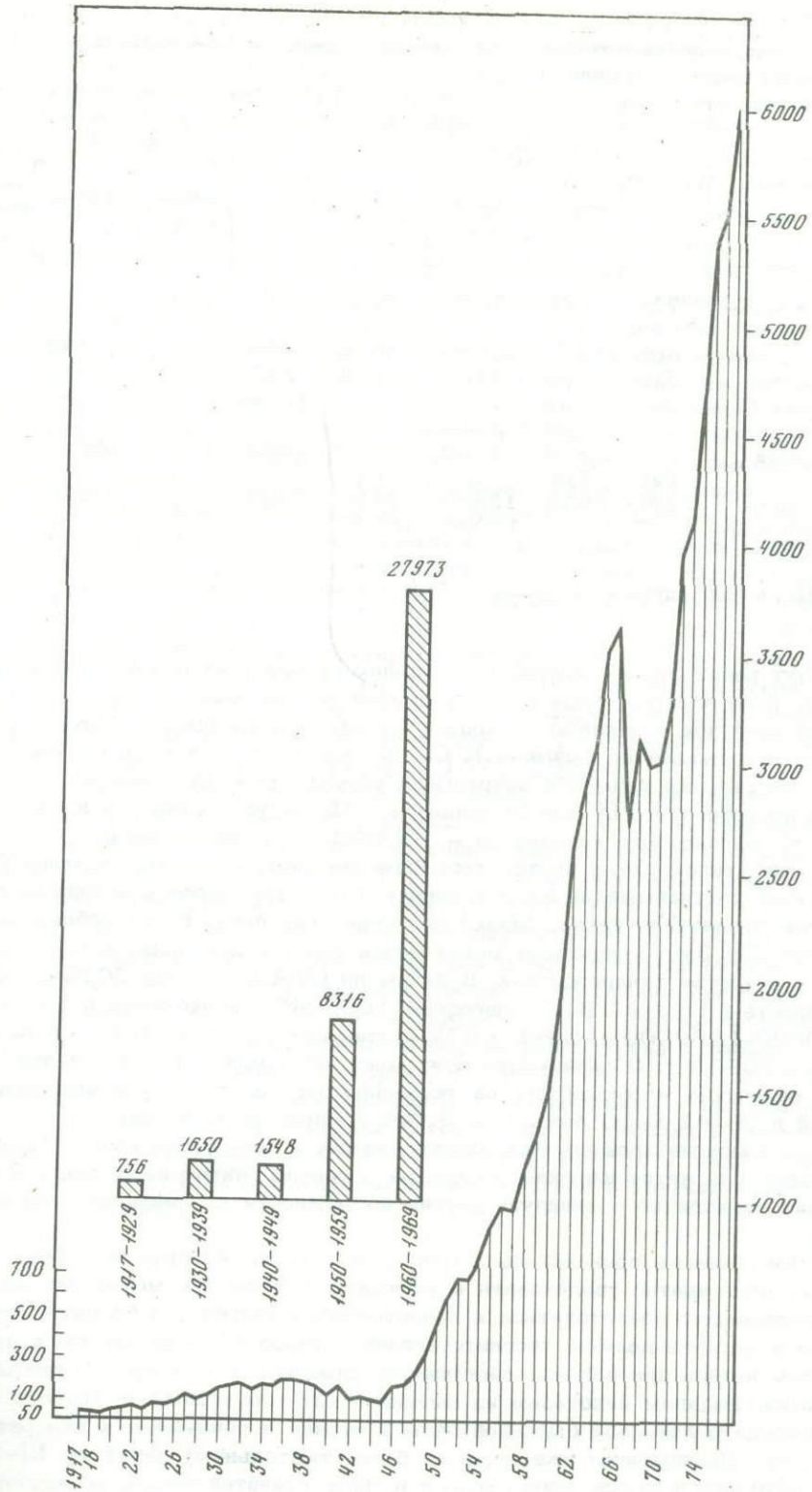
Научные исследования. Как следует из фиг. 9, количество печатных научных работ по литию, учтенных РЖ Chemical Abstracts (CA) за 60 лет, почти непрерывно возрастало. По десятилетиям этот рост был таким: 1917–1929 гг. (13 лет) 756; 1930–1939 гг. 1649; 1940–1949 гг. 1548; 1950–1959 гг. 8316; 1960–1969 гг. 27973. Бурно увеличившийся поток научных исследований в 1950-х годах несомненно был связан с работами по термоядерному оружию. Упадок литиевой промышленности, вызванный прекращением КАЭ США закупок солей лития для этого оружия, не отразился на масштабах и темпах научных исследований, наоборот, они даже увеличились с целью поисков новых областей применения. Именно в 1960-х годах изучались новые соединения лития и разрабатывались новые сферы его использования, в частности в электролизе алюминия, химических источниках тока, ракетных топливах, электронике и др. В 1960–1969 гг. количество печатных работ по литию было почти в 3,4 раза больше, чем в предыдущем десятилетии (1950–1959 гг.). Вместе с тем, в период с 1965 по 1970 г. объем их довольно заметно колебался. Зато в 1973–1976 гг. он достигал новых рекордных величин. Это безусловно свидетельствует о продолжающемся росте внимания и интереса к литию, а также и о том, что создаются новые научные заделы по этому металлу. Любопытно, что по количеству учтенных CA открытых печатных научных работ, литий намного опережает уран.

В СССР в 1958–1977 гг. состоялись пять Всесоюзных конференций по химии и технологии редких щелочных металлов – Li, Rb, Cs: Первая в 1958 г. и Вторая в 1964 г. – в Новосибирске, Третья в 1968 г. в Перми, Четвертая в 1971 г. в г. Апатиты и Пятая в 1977 г. в г. Звенигороде. На конференции 1977 г. участвовали 200 чел. из 32 НИИ, КБ и промышленных предприятий; было заслушано 136 докладов и сообщений [307]. В 1976 г. в г. Новосибирске было проведено Совещание по экстракции и сорбции РЩМ. За рубежом первое литиевое совещание состоялось в США (Голден, Колорадо) в 1976 г. и было оно посвящено проблемам ресурсов и потребностей в 2000 г. В нем участвовали 150 представителей США, Канады, Великобритании и Южной Родезии. Обсуждались вопросы геологии, геохимии, применения в энергетике, состояния промышленности и ресурсов, геофизических методов поисков, машинной обработки данных и др. В октябре 1977 г. симпозиум по литию был созван Corning Glass Works и Геологическим комитетом. Это свидетельствует о возрастающем интересе к литию и со стороны стекольной промышленности.

Перспективы. Все зарубежные обозреватели единодушны в том, что в ближайшие годы Li-промышленность будет неуклонно расти и некоторые из них определяют темпы роста в 8–10% в год. В основном эти прогнозы базируются на дальнейшем расширении применения Li в электролизе алюминия. В США предполагается увеличение объема потребления в расчете на металл с 3500 т в 1973 г. до 6260 т в 1985 г.

В табл. 7 представлены прогнозные оценки масштабов потребления в 2000 г. в США по двум вариантам. Вариант I, относящийся к 1970 г., не учитывал применение лития в электролизе Al, вариант II учитывает его, кроме того, он принимает уже во внимание и начальную стадию производства Li-аккумуляторных батарей. В результате оценка общего объема потребления по стране в 2000 г. увеличена с 10 до 13 тыс. т. При этом среднегодовой прирост в период 1973–2000 г. равняется 5%, а суммарное потребление в расчете на металл составит 200000 т. При сравнении вариантов I и II обращает внимание значительное уменьшение потребления в производстве смазок и кондицировании воздуха, но объяснения этому не дано; недоумение вызывает также отсутствие таких крупных потребителей как сварка и пайка металлов [495].

Большой разрыв по варианту II между минимумом (7,5 тыс. т) и максимумом (28 тыс.т) мотивируется пока отсутствием ясности в вопросе о том,



Фиг. 9. Динамика научных публикаций по литию, учтенных Chemical Abstracts

Таблица 7

Прогнозные данные Горного бюро США о росте потребления Li-продуктов в США в 2000 г., в расчете на металл, т*

Потребитель	1968**	Прогноз на 2000 г. по варианту I			1973**	Прогноз на 2000 г. по варианту II		
		минимум	максимум	в среднем		минимум	максимум	наиболее вероятный
Стекло и керамика	720	910	3000	1955	907	1633	2812	2450
Смазки	600	2450	3630	3040	435	472	708	600
Кондиционеры	310	590	1100	845	227	363	635	635
Электролиз Al	–	–	–	–	1270	3175	5625	5625
Сварка и пайка	382	1590	2720	2155				
Металлургия	263	860	1700	1280	653	1812	18145	3755
Разные	120	500	725	613				
Итого	2395	6900	12880	9890	3492	7455	27925	13065
Скорректированные данные		8000	12000	10000				

* Цифры в ряде случаев округлены ** Приводится для сравнения

как будут развиваться события по созданию Li-АБ и их освоению в электромобилях и на электростанциях для аккумулирования электроэнергии и регулирования нагрузок в пиковые периоды (пригодность Li-АБ для АРКТ и военных целей сомнений не вызывает). Сейчас работы в этих направлениях получили колоссальный размах и непрерывно убыстряются. При благоприятном же исходе потребности в Li для производства АБ могут достигнуть в США в 2000 г. грандиозного количества – 1000000 т. С наступлением XXI в. новым потребителем лития явится термоядерная энергетика. На будущих ТЯЭС Li и (или) получаемый из него Т наряду с D будет служить исходным компонентом топливного цикла, однако для этой цели понадобится небольшое количество его. Зато огромными могут стать масштабы использования жидкого лития в качестве теплоносителя. В целом по США на период 2010–2020 гг. потребность в Li для ТЯЭС мощностью 1000 ГВТ оцениваются в 1000000 т и 950000–1500000 т [384, 487], в среднем в 1200000 т, а в среднем за год 120000 т. О значимости этих масштабов можно судить по тому, что общая стоимость необходимого на указанное десятилетие лития выразится суммой в 36–42 млрд. долл., или 3,6–4,2 млрд. долл. в год.

Итак, тяжелые времена уже далеко позади, а новые ситуации с АБ и ТЯЭС открывают для лития широкие горизонты, даже не считая нарождающиеся и могущие неожиданно возникнуть другие возможности его эффективного применения.

Таким образом, принципиально меняются взгляды на сырьевую базу лития, ее надо многократно увеличивать и улучшать, притом как можно скорее, чтобы своевременно подготовиться к предстоящим событиям, а бóльшим потребностям в металле должны соответствовать гораздо бóльшие запасы в недрах с учетом потерь при добыче, обогащении, химической и металлургической переработке. Недаром некоторые из американских геологов бьют тревогу по поводу будущего литиевой сырьевой базы в стране и призывают к конкретным действиям. Предприняты уже меры по более тщательному изучению Li–Sn-пояса Каролины и по освоению саларов в Чили, ставится вопрос об изучении возможностей извлечения лития из буровых нефтяных вод. Высказано также мнение, что в перспективе решению проблемы Li–сырья поможет повышение цен на него, но как раз от этого хотелось бы предостеречь. Наоборот, для того, чтобы повысить конкурентоспособные силы лития и помочь ему двигаться

вперед, необходимо стремиться к всемерному удешевлению Li-продукции как за счет сырья, так и путем совершенствования, рационализации и упрощения всего цикла технологических процессов на всех их стадиях. Следовательно, и технологам уже пора включиться в это дело. В условиях нашей плановой системы очень важно было бы создать координационный центр с задачей целеустремленно направлять и регулировать НИР, ОКР и промышленные усилия по литию.

Необъятны возможности извлечения лития из морской воды, его там поистине – океан (260 млрд. т). Произведенные расчеты показывают, что при масштабах извлечения в 100 тыс. т в год Li может быть получен менее чем по 20 долл./кг. Если же морскую воду перерабатывать комплексно хотя бы даже на часть ее полезных компонентов, то эта цифра будет еще более снижена. Это, конечно, очень заманчивая перспектива, сулящая исключительно благоприятные предпосылки для большой литиевой промышленности.

В конце 1978 г. – начале 1979 г. поступили новые сообщения по литию. В Канаде проект завода в Берник-Лейк пересмотрен в сторону увеличения, – до 6,8–9,1 тыс.т/г. Li_2CO_3, причем стоимость его строительства определяется теперь в 30–55 млн.долл. (ранее предусматривались 20 млн.долл.). В США приступлено к исследовательской программе по извлечению Li из глин и других нетрадиционных видов сырья, в ходе первых опытов достигнуто 80%-ное извлечение из руд гекторитового типа (hectorite-tipe material) месторождения с запасами в 0,5 млн. т Li, расположенного близ границы штатов Невада и Орегон [Lithium. – Industrial Minerals, 1979, № 140, p. 56]. В журнале по энергетике опубликованы обширные материалы совещания по литию [Energy, 1978, 3, № 3, p. 365–413]. Новые Li-месторождения в Боливии в саларах Альтиплано (район соляных озер) открыты совместно французскими и боливийскими исследователями. В них содержание Li колеблется в пределах 0,05–0,4% [Lithium in Bolivia. – Mining J., 1979, 293, № 7508, p. 27]. Концентрация в 0,4% Li, если это не опечатка, необычно высокая для галургического сырья. В Англии намечено затратить ~1,4 млн.ф.ст. на производство катализаторов на основе бутиллития (для специальных каучуков и полимеров), начальная мощность в 1980 г. – 100 т/г., но затем она будет доведена до 300 т/г. [Lithium catalyst plan. – Chem. Age, 1979, July 27, p. 12].

В 1978 г. в США приостановлено извлечение лития из рапы озера Сёрлс. Причины не сообщаются, но, скорее всего, это произошло из-за мелкомасштабности производства, которая уже не в унисон с теперешним временем.

На состоявшемся в Майами (США) в январе 1979 г. совещании по материалам для термоядерных реакторов была широко рассмотрена литиевая тематика [Махлин Н.А. – Атомная энергия, 1979, 47, № 2, с. 139–140].

Происходило дальнейшее повышение цен на Li-концентраты – они составляли в середине 1979 г. сиф Западная Европа (ф.ст., в скобках в пересчете на доллары): на сподуменовый с 6% Li_2O 72–90 (148–185), петалитовый с 3% Li_2O 36–45 (74–92). В США цена на Li-металл в прутках поднялась до 55,6–67 долл./кг.

Глава II. РУБИДИЙ И ЦЕЗИЙ

Проблемы этих элементов детально освещены в монографии Б.И. Когана, В.А. Названовой и Н.А. Солодова, изданной в 1971 г. Основные факты и положения этой работы сохраняются и сейчас, они воспроизводятся ниже, но с дополнениями за 1972–1977 гг. и с некоторыми новыми соображениями [195].

Применение. Фиг. 10 и следующий перечень дают представление об освоенных и возможных видах применения Rb и Cs:

1. Радиотехника и электроника – фотоэлементы, фотоумножители, телевизионные передающие электронно-лучевые трубки, электронно-оптические преобразователи и усилители изображения (светочувствительные пленки Sb–Cs, Sb–Rb, Bi–Cs, Ag–Cs, Ag+O+Cs, соединения Sb–K–Cs, Sb–K–Na–Cs, Sb–Rb–Cs, RbJ, CsJ, теллуриды Rb и Cs и др.); вакуумные радиолампы (Cs, Rb, Cs–Ca (Sr, Ba), Cs–Ba–Al, Rb–K–Cs); антиферромагнетики ($CsMnCl_3 \cdot H_2O$, $RbMnF_3$), сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики ($RbBrO_3$, $RbJO_3$, $RbClO_3$, $CsBrO_3$, $CsJO_3$, CsH_2PO_4, $CsClO_3$, Cs-Al- квасцы); активация катодов $A^{III}B^{V}$ (пленки Cs, Cs–O) газоразрядные электрические трубки (Cs, Rb); выпрямители (Cs, двойная соль бромидов Cs и Rb); термисторы (эвтектические смеси RbCl и LiCl, хлоридов серебра или меди); лампы для накачки лазеров (K–Rb), лазеры и мазеры (Cs, $CsMoO_4$, Rb^{87}).

2. Ракетно-космическая техника – топливо в ионных ракетных двигателях (Cs, CsOH), топливо с высокой теплотворной способностью (гидриды Rb, Cs), см. также п. 1, 3, 5, 6.

3. Электроэнергетика – МГД-генераторы (Cs, в меньшей степени Rb); термоэмиссионные преобразователи (ТЭП), рабочая жидкость в генераторах Рэнкина (Cs).

4. Плазменная радиотехника сверхвысоких частот – плазменные усилители (Cs).

5. Атомная техника – теплоносители энергосистем (Rb, Cs); твэлы (RbCl, CsCl, CsF), получение металлического плутония (соли цезия); исследования по управляемым реакциям ядерного синтеза (Cs – плазма) и др.

6. Измерительная техника – сцинтилляционные счетчики (CsJ, CsF), стандарты частоты и времени (Cs^{133}, Rb^{87}), магнетометры (Rb, Cs); спектрофотометры (соли Cs).

7. Военная техника – искусственные ионизированные Cs-облака для сверхдальней связи; ускорители ионов цезия (цезий); средства противодействия системам ПРО (Cs); пиротехнические средства (Cs), см. также п. 1, 2, 3, 6, 9.

8. Светотехника – фосфóры (RbCl–Ag, Rb_2AgCl_3 и др.); люминесцирующие экраны (галогениды Cs и Rb); ИК-лампы; люминесцентные трубки (ортостаннаты и метацирконаты Rb и Cs), хемилюсцентные композиции (Cs); стабилизирующие добавки в металлогалогенные лампы (Cs); высокоинтенсивные газоразрядные лампы со сверхвысокой световой отдачей (Cs).

9. Стекло и керамика – специальные стекла для оптических приборов; стекла с повышенным коэффициентом термического расширения для спая стекла с металлами (Cs_2CO_3); электродные стекла для pH-метрии; стекла для телевизионных трубок и вакуумных ламп (смесь K_2CO_3, Rb_2CO_3 и Cs_2CO_3), защитные керамические конуса для ракет (CsBr), непроводящие стекла; стек-

ла Cs_2O-SiO_2 для волоконных световодов (в частности, для лазерных систем).

10. Химическая промышленность – катализаторы и промоторы в реакциях органического и неорганического синтеза (Rb, Cs, CH_3COORb, $RbClO_4$, CsCNS), в частности в процессах гидрогенизации и полимеризации; специфические реактивы в аналитической химии (соли Cs и Rb).

11. Разные области – смазки (Rb, Cs); десульфурация тяжелых нефтей (CsOH); призмы, линзы, интерференционные зеркала (CsBr, CsJ, RbJ); электролит для электролиза ($RbBF_4$, $CsBF_4$); ингибитор электронной коррозии сплавов на Fe-основе ($RbNO_2$, $CsNO_2$); покрытие для сварочных электродов (Cs_2O), компонент сварочных флюсов (Rb), флюсы в некоторых металлургических процессах (CsF, $Cs_2B_4O_7$); специальные рентгеновские трубки (галогениды Cs и Rb); аналитическая химия (CsH_2PO_4 – восстановитель); электролиты щелочных аккумуляторных батарей (CsOH, RbOH); сильные окислители ($CsMnO_4$); геттерирование газов и других примесей в химических производствах, черной и цветной металлургии, в производстве CO_2 (для ее очистки).

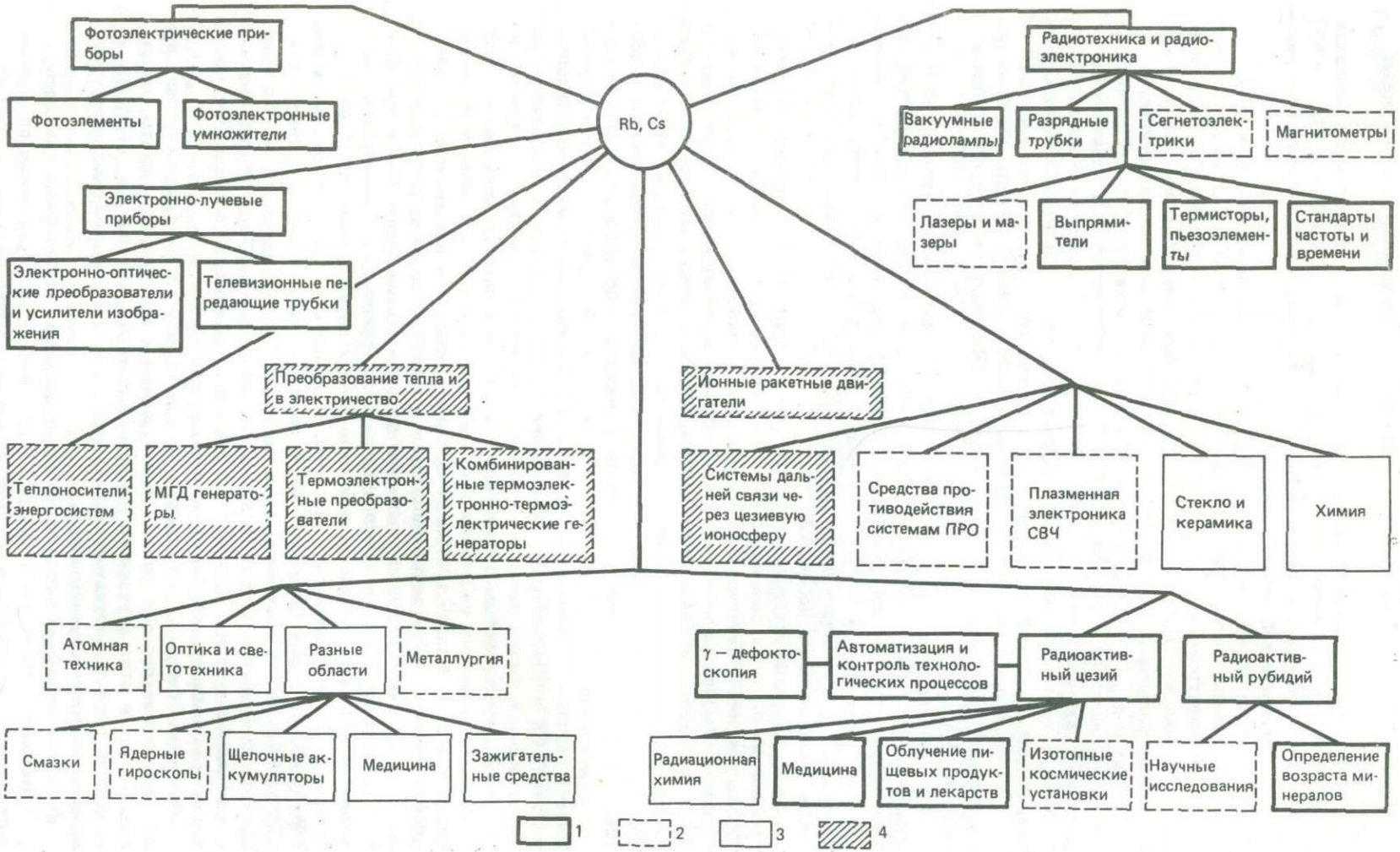
12. Медицина и биология – фармацевтические средства (соли Rb, Cs); среда при ультрацентрифугированной сепарации ДНК, вирусов и других больших молекул (CsCl, RbCl); см. также п. 13.

13. Радиоактивные изотопы – изотопные генераторы электроэнергии (Cs^{137}), гамма-дефектоскопия, автоматизация и контроль производственных процессов, телетерапия, стерилизация лекарств и пищевых продуктов, научные исследования (Cs^{137}, Cs^{134}); контроль производственных процессов, научные исследования (Rb^{86}); изменение цвета драгоценных камней; измерение плотности полотна автомобильных дорог (Cs^{137}).

Из приведенных материалов следует, что в большинстве случаев области применения Rb и Cs совпадают или параллельны, но что вместе с тем наметились для них и индивидуальные пути. Эти материалы создают также впечатление обширности и большого разнообразия возможностей использования Rb и Cs, однако, к сожалению, они практически реализованы еще только частично, а в основном находятся в потенциальном состоянии. Пока что судьбы Rb и Cs решает производство фотоэлектрических и электронно-лучевых приборов. Последние приобрели исключительно важное значение в различных отраслях промышленности, особенно в АРК- и военной технике, а также в службе быта и научных исследованиях. В эксплуатации находятся, вероятно, миллионы таких Cs и Rb-приборов, приносящих огромную пользу, однако они крайне миниатюрны, и расход металлов на их изготовление чрезвычайно мал, так что в общей сложности объемы потребления Cs и Rb в данной области маловесомы, причем положение не изменится при даже многократном расширении выпуска таких приборов. В равной степени сказанное относится и к квантовым стандартам частоты, находящим применение в службе единого точного времени, метрологии, радионавигации, системах предупреждения столкновения самолетов, исследовании космического пространства, прецизионном измерении различных физических величин во многих отраслях науки и техники. Наиболее признаны Cs- и Rb-эталоны частоты. Вступивший в СССР в ночь на 1 января 1977 г. новый Государственный эталон времени и частоты, допускающий погрешность измерения времени около 10^{-13}, зиждется на Cs. На международной специализированной выставке "Метрология-77" в Москве были представлены лучшие образцы советского приборостроения в области метрологии и среди них рубидиевый стандарт частоты [9,189].

В гораздо больших количествах Rb (сотни тонн) и Cs (десятки тонн) вводятся ежегодно через лепидолит в стекольные и керамические шихты, но их воздействие в этих случаях на качество конечной продукции не выяснено и не фиксируется. В результате применение Rb и Cs в стекольно-керамической промышленности не учитывается.

Тяжелые щелочные металлы обладают низкими потенциалами ионизации, составляющими для Cs 3,893, Rb 4,176 и K 4,339 эв. Отсюда проистекает и стремление использовать эти металлы в энергетике будущего – МГД-гене-


Rb, Cs
Фотоэлектрические приборы
Фотоэлементы
Фотоэлектронные умножители
Электронно-лучевые приборы
Электронно-оптические преобразователи и усилители изображения
Телевизионные передающие трубки
Преобразование тепла и в электричество
Теплоносители энергосистем
МГД генераторы
Термоэлектронные преобразователи
Комбинированные термоэлектронно-термоэлектрические генераторы
Радиотехника и радиоэлектроника
Вакуумные радиолампы
Разрядные трубки
Сегнетоэлектрики
Магнитометры
Лазеры и мазеры
Выпрямители
Термисторы, пьезоэлементы
Стандарты частоты и времени
Ионные ракетные двигатели
Системы дальней связи через цезиевую ионосферу
Средства противодействия системам ПРО
Плазменная электроника СВЧ
Стекло и керамика
Химия
Атомная техника
Оптика и светотехника
Разные области
Металлургия
Смазки
Ядерные гироскопы
Щелочные аккумуляторы
Медицина
Зажигательные средства
γ – дефектоскопия
Автоматизация и контроль технологических процессов
Радиоактивный цезий
Радиоактивный рубидий
Радиационная химия
Медицина
Облучение пищевых продуктов и лекарств
Изотопные космические установки
Научные исследования
Определение возраста минералов
1
2
3
4

раторах и термоэмиссионных генераторах (ТЭПах) для прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. С помощью МГДГ имеется в виду повысить к.п.д. современных электростанций на 10–20% – до 50–60%. Работы по ним широко развернулись в разных странах, но наиболее активно в СССР и США. В нашей стране, занимающей по данной проблеме ведущее положение, действует уже опытно-промышленная МГД-установка У-25 расчетной мощностью 25МВт (прообраз будущих промышленных МГД-электростанций). Кроме того, СССР и США осуществляют совместную программу исследований по МГДГ, которая должна завершиться созданием в 1980-ых годах МГДЭ на 1200–1600 МВт.

В МГДГ закрытого цикла с газообразным рабочим телом Cs рассматривается как самая эффективная добавка. В жидкометаллических МГДГ используется смесь жидкого металла, например, Li с парами Cs, В МГДГ открытого цикла предложено применить смесь K–Cs, присадки Cs_2CO_3. В СССР на экспериментальной МГД-установке М-30 для исследований предусматривалось использование амальгамы цезия [189], а на установке У-02 проведено изучение действия ионизирующих добавок на основе K, Rb, Cs в МГД-установках открытого цикла. Оно показало повышение электрической проводимости рабочего тела при введении одинакового весового количества (1 вес.% к продуктам сгорания) от K к Rb и Cs на 7–10% и 35–40% соответственно; смесь на основе Cs, Rb и K увеличивала электропроводность плазмы на 20–27%.

В ТЭПах одним из способов повышения плотности тока является нейтрализация отрицательного пространства заряда путем введения в межэлектродное пространство положительных ионов, например, ионов Cs, могут быть использованы также CsF, смеси паров Ba и Cs. ТЭПы также перспективный емкий потребитель Cs.

Серьезные надежды можно возлагать на применение Cs и Rb в качестве жидких теплоносителей, в ионных двигателях, в системах дальней связи через цезиевую ионосферу [195].

Анализируя литературу последних лет по Rb и Cs, можно констатировать активное продолжение изысканий по щелочно-галоидным кристаллам, фотоэлектрическим и электроннолучевым приборам, но это не новость. Как и следовало ожидать, явно начал проявляться интерес к их применению в керамике и стеклоделии, что надо всемерно приветствовать, хотя темпы этих работ далеки от желаемых и необходимых. K–Rb-дуговые лампы применены для накачки лазеров в военной лазерной спутниковой системе связи [534]. Интересно и достойно внимания сообщение о Rb- и Cs-модификаторах в металлургии, модифицирование RbF Al-сплавов повышает предел их прочности на 5–10%, а удлинение увеличивается на 15–20% по сравнению со сплавами, модифицированными Na [19]. Установлено, что щелочные Mo- и W-бронзы типа $Me^{I}_{x}Me^{II}_{y}MoO_3$ и $Me^{I}_{x}Me^{II}WO_3$ (Me– Li, Na, K, Rb, Cs) обладают рядом уникальных свойств (огромная устойчивость против сильных агрессивных электролитов, прекрасная электрическая проводимость, парамагнетизм, полупроводимость, оптическая прозрачность тонких пленок, пигментные качества и т.п.) и рекомендуются для применения в качестве катодных вакуумных материалов и электродов топливных элементов, электрокатализаторов и др. [135]. В W-бронзах с Li, Rb установлен электрохромный эффект, благодаря чему они рассматриваются как материалы электрохромных индикаторов.

Важным событием можно считать создание твердого электролита Ag_4RbJ_5, отличающегося среди других твердых электролитов наибольшей энергоемкостью, очень высокой ионной и малой электронной проводимостью в диапазоне температур 50°. На его основе созданы и создаются разнообразные оригинальные источники тока научного и технического назначения [19, 117], надежно ра-

Фиг. 10. Освоенные и возможные области применения рубидия и цезия
1 – освоенные; 2 – возможные; 3 – по-видимому, частично освоенные; 4 – наиболее перспективные [195]

ботающие в широком диапазоне температур и длительно сохраняющие свои энергетические характеристики. Они особенно перспективны в качестве малогабаритных источников питания для изделий массового применения, включая инженерные боеприпасы. Разрабатываются тонкопленочные гальванические элементы с твердым электролитом $RbAg_4J_5$, при этом достигается уменьшение их размеров и веса, повышение удельной емкости и энергии [42].

Промышленное сырье. За рубежом им являются сейчас только лепидолиты (см. стр. 13) и поллуциты ($2Cs_2O{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}9SiO_2{\cdot}H_2O$). Первые содержат 3–4% Li_2O, 1,5–3,5–4,0% Rb_2O и хотя небольшие, но вполне пригодные для извлечения концентрации Cs_2O. В поллуцитовых концентратах 20–30% Cs_2O и небольшие, но вполне извлекаемые количества Rb_2O. Поллуцитовые концентраты несомненно весьма богатое Cs–сырье, лепидолитовые же концентраты сравнительно бедны Rb и с этих позиций они остаются менее благоприятным сырьем даже при одновременном извлечении из него Li. Лепидолит представляет большой интерес для стекольного и керамического производства как Li–минерал (дополнительно полезное значение имеют находящиеся в нем K и F), но вводится он в шихту непосредственно в натуральном виде. С 1957 по 1970 г., когда в США возникла необходимость в $LiOH{\cdot}H_2O$ для термоядерных целей, на заводе в Сан-Антонио была успешно освоена известковая схема переработки лепидолита, из отходов Li–цикла получали "алкарб" – комплексный концентрат, состоящий из 70% K_2CO_3, 23% Rb_2CO_3, 2% Cs_2CO_3 и карбонатов Li и Na. Тем самым была доказана технологическая осуществимость химического вскрытия лепидолита и извлечения из него РЩМ в промышленных масштабах. Алкарб перерабатывается на разные Rb- и Cs–продукты и непосредственно используется в производстве стекла, керамических глазурей и эмалей для фарфора [497]. Недавно в Индии, в районе Говиндвпал найдена слюда (возможно, лепидолит?) с содержанием 6,98% Rb_2O [484], но судить о его практическом значении еще нельзя. До второй мировой войны и в годы ее частично использовался как сырье на Li и Rb циннвальдит, с этих позиций время от времени к нему и сейчас проявляется интерес, но каких–либо внушительных результатов ожидать не приходится. В довоенной Германии практиковалось извлечение Rb из отходов переработки карналлитов, а в годы войны гитлеровское правительство принимало меры к расширению этого производства, но не успело его завершить. Концентрация Rb в данных отходах очень низкая и экономическая целесообразность его извлечения в современных условиях неясна; во всяком случае этот процесс практически за рубежом теперь не осуществляется. Rb и Cs накапливаются в промежуточных продуктах переработки сподуменов на соли лития и в виде концентрированных растворов могут быть выведены из производственных процессов. Эта возможность заслуживает внимания, хотя рассчитывать на получение таким путем заметных количеств рассматриваемых металлов не приходится. Судя по литературным данным, предпринимались отдельные попытки извлекать Rb и Cs из минерализованных вод, но до промышленной стадии они пока еще нигде за рубежом не доведены. Однако большая перспективность этого сырья, особенно учитывая его огромные ресурсы и наличие в нем всей группы РЩМ и ряда других компонентов, вне сомнений.

Сырьевые ресурсы. Табл. 8 дает представление о выявленных за рубежом природных ресурсах Rb и Cs. Лепидолит известен во многих странах мира, располагающих пегматитами, но в большинстве из них он не является объектом специального изучения и ресурсы его не подсчитаны. Богата этим минералом Канада, и в скором времени он сможет там приобрести промышленное значение при разработке месторождения Берник–Лейк, а в дальнейшем, возможно, и на севере страны – в районах Йеллоунайфа. В США запасы его составляют, вероятно, только несколько десятков тысяч тонн, притом они рассредоточены в разных штатах. Пока же главные разрабатываемые ресурсы лепидолита сосредоточены в Южной Родезии и Намибии. В целом выявленные ресурсы его за рубежом определялись в 8–10 млн. т с валовым содержанием Rb_2O примерно в 170 тыс. т. В 1963 г. появилось сообщение об огромных

Таблица 8

Ориентировочные выявленные и возможные запасы рубидия и цезия в зарубежных микроклин-альбитовых пегматитах с лепидолитом и поллуцитом, по Н.А.Солодову

Страна	Месторождение	Минерал	Запасы, тыс. т	
			Rb_2O	Cs_2O
Канада	Берник-Лейк (Манитоба)	Поллуцит	2	77
США	Блэк-Хиллс (Южная Дакота) и др.	Лепидолит	10	3
		Поллуцит и лепидолит	2-3	2-3
Южная Родезия	Бикита и др.	Лепидолит	100	30
		Поллуцит	0,7	30
Намибия	Карибиб и др.	Лепидолит	50	15
		Поллуцит	0,3	15
Другие страны и месторождения			5	10
Итого			170	180

Примечание. В работе [497] ресурсы поллуцита оцениваются в 490 тыс.т (в Канаде 310, Южной Родезии 130-135, Намибии 45-47 тыс. т). Появилось сообщение о наличии поллуцита на о-ве Эльба [497].

ресурсах (~10 млн. т) Rb в Мертвом море, [195, 481], но в последующем эти данные были опровергнуты и настолько, что среди представляющих интерес микроэлементов этого моря он вовсе не учитывается [502].

Наиболее крупные ресурсы поллуцита сосредоточены в Канаде, Южной Родезии и Намибии и по ориентировочным расчетам составляют не менее 650 тыс. т. Из них свыше 70% приходится на Берник-Лейк, в котором возможные к извлечению запасы минерала по главной зоне определены в 270-300 тыс. т со средним содержанием 20-23% Cs_2O и до 1% Rb_2O, а в целом по месторождению в 460 тыс. т или более 90 тыс. т Cs_2O. В Биките (Южная Родезия) запасы поллуцита оцениваются в 100-150 тыс. т со средним содержанием 24% Cs_2O, а в районе Карибиба (Намибия) в 50 тыс. т с содержанием 25-30% Cs_2O. Кроме того, в Южной Родезии на танталовом месторождении Бенсон обнаружено крупное поллуцитовое тело на глубине 60 м, но запасы его не подсчитаны. Поллуцит имеется и в Мозамбике. Небольшие промышленные месторождения его известны и спорадически разрабатываются в США (район Блэк-Хиллса в Южной Дакоте); он найден также в небольших количествах в разных районах Южной Америки, в Австралии, Швеции и других, помимо указанных выше, странах Африки. Около 20-30 тыс. т Cs_2O сосредоточены в лепидолитах, но практическое значение они могут приобрести только при комплексной химической переработке этого сырья. Rb содержится в мусковите (2,1%), микроклине (3%), биотите (4,1%), но пока за рубежом не предприняты меры по его извлечению из них. В калийных бассейнах зарубежных стран насчитывается около 30 тыс. т Rb при среднем содержании его в 10-100 частей на миллион. При подсчете запасов они, однако, не учитываются. Равным образом не принимаются во внимание Cs-содержащие родониты, лейциты и калиевые полевые шпаты [495].

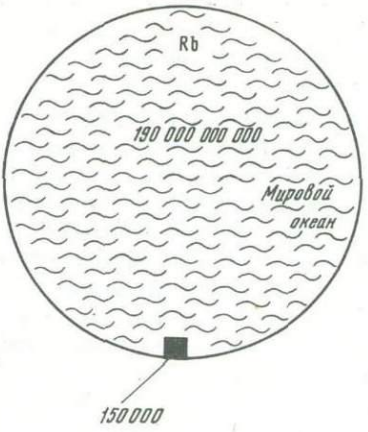
О Rb и Cs в зарубежных природных минерализованных водах и рассолах имеются лишь отрывочные сведения. В 1964 г. Горное бюро США изучало возможность извлечения Rb из рассолов озера Сёрлс, в которых его содержание равно 0,0001%. В штате Калифорния в геотермальных водах Солтон-Си определено наличие (в частях на млн.) Rb 150-163, Cs 14-22. В нефтяных буровых водах Оклахомы, Техаса, Мичигана и Юты Rb от 0,5 до 3.5 и Cs

от 0,04 до 1 мг/л. В Японии спектральным анализом установлено содержание 0,87 мг/л Rb в воде соляных озер Ямагути, а в горячих источниках Арима в префектуре Хього (в частях на млн.) Rb 3,3 и Cs 2,4. В Новой Зеландии в водах из скважин гидротермального поля Вайракей определено (в мг/л) Rb 0,5–3,3 и Cs 0,7–2,9. Высокое содержание Cs (4,7 мг/л) отмечалось для Токаану, и высказано предположение, что с ростом спроса на этот металл подземные воды данной области могут приобрести экономическое значение. Rb и Cs обнаружены также во многих пробах пара и воды, выделяющихся из скважин и горячих источников термального района Каверау. Термальные воды Ньявы (о–в Северный, Северный Окленд), полученные буровой скважиной, содержали (в частях на млн.) Cs 0,6 и Rb 0,3. В США рассолы рассматриваются как потенциальный источник рубидия [464]. Недавно высказывалась и другая точка зрения. В работе [495] говорится, что будучи по своей природе вездесущим, Rb связан со многими минералами, нефтью, рассолами и удаляется с отходами их добычи и переработки, но потребности в нем так малы и концентрация его в этих материалах настолько разбавленная, что жалеть о происходящем не приходится и нет нужды заботиться об их сохранности. В упомянутых ранее рассолах, ассоциирующих с угольными отложениями северо–востока Англии (стр. 16), наиболее высокое содержание Rb и Cs составляет соответственно 3,02 и 0,16 мг/л [196, 469]. В обзоре о способах извлечения РЩМ из природных вод констатируется, что с определенной долей условности концентрации Li 10 мг/л, Rb 0,5 мг/л и Cs 0,5 мг/л можно рассматривать как некоторый технологический барьер, который сегодня позволяет выделить промышленные редкометальные воды из общей гидросферы [174]. Горное бюро США оценивает общие (промышленные и прогнозные) запасы Cs в пегматитах зарубежных стран в 100 тыс. т и Rb в 4,5 тыс.т. Более достоверными считаем подсчеты Н.А. Солодова, приводимые в табл. 8, из которой следует, что общие ресурсы Rb_2O в пегматитах зарубежных стран определяются в 170 тыс. т и Cs_2O в 180 тыс. т.

Советскими исследователями проведен ряд работ по технологии извлечения РЩМ, включая Rb и Cs, из природных вод, содопоташных растворов и пылей спекания нефелина [148, 153, 174, 318, 424]. Обращено внимание на огромную перспективность извлечения РЩМ из цезиеносных биотитовых слюд и цезийсодержащих вулканических стекол дацитового и риолитового состава. В первых из них содержание Cs_2O доходит до 6–8% и в ряде случаев попутно добываемые слюды складируются в отвалах после извлечения берилла, флюорита и других полезных ископаемых. Из них можно получать и ряд других полезных компонентов. Вулканические стекла широко распространены в составе контрастных базальт–липаритовых формаций зон позднемезозойской и мезо–кайнозойской тектономагматической активизации. Наряду с цезиеносными (при содержании не менее 0,1% Cs) выявлены многочисленные проявления вулканических стекол с 0,01–0,09% Cs. Для цезиеносных стекол характерны также повышенные концентрации Be, Sn, B, в некоторых из них присутствуют повышенные количества Li, Rb и F. Cs легко и практически полностью извлекается из слюдитов с помощью простой технологии и без предварительного обогащения. Разрабатывалась также оригинальная технология извлечения Cs из вулканических стекол [153, 217, 223, 424].

Н.Н. Мартьяновым предложен вариант переработки в цементных печах разных естественных ассоциаций пород с редкометальной минерализацией и химическими параметрами, близкими к цементной шихте. Это может позволить использовать в производстве цементов вместо искусственных смесей известняка и алюмосиликатного сырья высококачественную не содержащую вредные примеси естественную смесь известняков с литиевыми и другими редкометальными пегматитами – будь то пегматиты, залегающие в известняках, но не имеющие самостоятельной промышленной ценности, или забалансовые редкометальные руды [250].

Напомним еще, что Rb – один из наиболее существенных микроэлементов морской воды. Его содержание в ней равно 0,12 мг/л, а общая масса в Ми-



Фиг. 11. Ресурсы рубидия на суше (территории промышленно развитых капиталистических и развивающихся стран) и в воде Мирового океана, т

ровом океане исчисляется в 190 млрд. т (фиг. 11). Для Cs эти показатели гораздо ниже и выражаются соответственно в 0,0005 мг/л и 800 млн. т [257].

Добыча. Основные количества лепидолита за рубежом дают две страны – Южная Родезия и Намибия, частично еще Мозамбик. Всего здесь получено уже, вероятно, более 1 млн. т лепидолитовых концентратов, и в годы наиболее благоприятной конъюнктуры одна только Южная Родезия добывала по 77–85 тыс. т минерала в год. Сейчас добыча в этой стране резко сократилась из-за установленного ООН эмбарго на покупку ее лепидолита, потенциальные же возможности остаются в силе. Однако до тех пор, пока не будет вновь организована химическая переработка лепидолита, содержащиеся в нем Rb и Cs не смогут быть извлечены. Новостью является постройка в 1966 г. в Южной Родезии обогатительной фабрики на 2,3 тыс. т в год лепидолитового концентрата с 4% Rb_2O. Факт показательный, но для какой цели предназначался данный продукт и какова его промышленная судьба не известно.

Небольшие месторождения поллуцита ранее разрабатывались в США (Блэк-Хиллс в Южной Дакоте). В Южной Родезии, Намибии и Мозамбике поллуцит извлекается попутно при добыче и обогащении основных Li-, Be-, Ta-минералов. Размеры его добычи резко колеблются, очевидно, в зависимости от размеров спроса, с увеличением последнего она может значительно увеличиться. В Мозамбике в 1970 и 1971 г. было получено по 100 т поллуцита в год. В Южной Родезии фирма Bikita Mining Ltd. получила в 1973 г. право на разработку поллуцитов в Виктории близ Глен-Кова [496].

Нет твердых данных о размерах добычи поллуцита в Канаде. Для 1971 г. назывались цифры в 250 и 360 т, для 1973 г. 135, 250 и 300 т, для 1974 г. 500 т. Указывалось, что на поверхность было извлечено несколько тысяч тонн минерала, которые в статистические сводки не попали. Что касается отгрузки поллуцита из Берник-Лейк, то она за 1969–1975 гг. составила в общем около 1,4 тыс. т. [320]. Активные попытки канадской фирмы Chemalloy Minerals Ltd. организовать специальную и систематическую разработку поллуцитов в больших масштабах пока не увенчались успехом. Построенный в Берник-Лейк поллуцитовый рудник был затем заброшен. Зато в 1969 г. в Берник-Лейк вошел в строй новый большой горно-обогатительный танталовый комбинат и в его системе предусмотрена возможность обогащения поллуцитовых руд. Следовательно, при первой же необходимости в Канаде могут быть реально созданы производственные мощности по поллуцитовому концентрату крупных масштабов.

Химическое производство солей Rb и Cs существует за рубежом уже давно, очевидно, с начала нашего столетия. До второй мировой войны оно осуществлялось в Германии и США, а в настоящее время в США, Англии, ФРГ и Нидерландах, вероятно, также во Франции, Италии и Японии. Ведущее место среди них занимают США, где десятки промышленных фирм производят Rb- и Cs -продукцию и более 150 научных организаций и фирм выполняют исследования по ним в самых различных аспектах.

О действительных масштабах производства химической Rb- и Cs-продукции за рубежом судить невозможно из-за отсутствия достаточных статистических сведений, они очень отрывочны, а ведущие компании США объявили их конфиденциальными. В 1957–1960 гг. на заводе в Сан-Антонио (Техас), являв-

шемся первым крупным специализированным Rb-Cs-предприятием, были получены тысячи тонн алкарба. С тех пор этот продукт в течение ряда лет поступал непосредственно потребителям или перерабатывался на отдельные соединения Rb и Cs. Алкарб в США сохранился в наличии до сих пор. Cs извлекается из импортных поллуцитов. В 1973–1974 гг. годовые производственные мощности рубидиевых (металл и соли) предприятий США в расчете на Rb определялись в 2,5 т, а цезиевых (металл и соли) в расчете на Cs в 6,8 т.

Основные исходные продукты производят: Kawecki Berylco Industries, Inc. на заводе в Ревире (Revere), Пенсильвания (Rb и Cs-продукция); Kerr McGee Chemical Corp; на комбинате Трона, Калифорния (Cs-продукция); MSA Research Corp; на заводе в Каллери (Callery), Пенсильвания (Rb-продукция); Rocky Mountain Research Inc. на заводе в Голдене, Колорадо (Cs-продукция). Всего в США в Rb- и Cs-производстве заняты 25 чел. Не производят, но реализуют в США свою продукцию фирмы E M Laboratories, Inc. Affi & Merc, Darmstadt Gev., (Rb_2CO_3, RbCl, CsCl, RbF, RbJ, CsJ, CsBr, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4); Freeman Industries Inc. (CsBr), Goldschmidt D F Chem. & Metal Co. (Cs металлический, Cs_2CO_3, CsCl, CsF, CsBr, CsOH и др.); PCR Inc. (Rb, Cs металлические, RbCl, RbF, RbJ, CsBr, Cs_2SO_4, CsN).

Ассортимент химических Rb и Cs-продуктов ранее насчитывал уже примерно 80 наименований [195] и с тех пор продолжал расширяться. В значительной мере он отражен выше при перечне Rb-Cs-фирм США.

В США металлический рубидий выпускается двух сортов: а) стандартный, минимум 99,5% Rb и б) высокой чистоты, минимум 99,8% Rb. Типичные примеси в первом из них (в %): K и Cs по 0,2, Na, Ca или Si 0,01, Al, Li или Fe < 0,008; в высокочистом металле 0,07 Cs, 0,05 K, 0,007 Na, < 0,002 Li и <0,0005 Ca, Fe, Si или Al. Соли также доступны двух сортов: технические с содержанием минимум 89% и высокочистые минимум 99,8% основного вещества. Главные из них – ацетат, бромид, карбонат, хлорид, хромат, фторид, гидроокись, иодид, нитрат и сульфат. Металлический цезий стандартный содержит минимум 99,5%, а высокой чистоты 99,9% Cs. Соли технического сорта содержат минимум 99% и высокой чистоты минимум 99,9% основного вещества. Основными из них являются ацетат, бромид, карбонат, хлорид, хромат, фторид, гидроокись, иодид, нитрат и сульфат.

В СССР производятся разнообразные реактивы Rb и Cs [341]. В издании [336] освещены способы разделения Rb и Cs. К этому добавим, что недавно в США воздействием луча аргонового лазера с длиной волны 4765Å на смесь паров Rb и газообразного H_2 удалось получить частицы рубидия микронных размеров – "лазерного снега". Считается, что этот простой фотохимический эффект может подготовить почву для дешевого и эффективного разделения щелочных металлов [229].

Комплексность. На этом принципе современная Rb- и Cs-промышленность зиждется почти целиком – снизу и доверху. Лепидолитовые и поллуцитовые разработки ведутся, как правило, одновременно и на другие минералы пегматитов, обогащение также осуществляется или предусматривает извлечение этих материалов. Полученный из лепидолита алкарб является комплексным продуктом и служит источником солей Rb, попутно Cs. В свою очередь, поллуцит содержит Cs и Rb и из него раздельно получают попутно Rb. При непосредственном применении лепидолита в стекольном и керамическом производстве в конечные продукты переходят совместно Li, Rb, Cs. Освоение континентальных природных минерализованных вод в ряде случаев будет увязано с извлечением не только Li, но и его спутников – Rb, Cs. Об отбросных буровых нефтяных водах и о морской воде и говорить нечего – само собой напрашивается комплексное извлечение из них Li, Rb, возможно, Cs и других компонентов иногда не порознь, а в определенных комбинациях. Биотитовые слюды, как уже говорилось, – отбросные материалы, а их переработка, как вулканических стекол и разных пегматитовых материалов, в цементных печах также мыслится комплексно с улавливанием многих полезных компонентов, особенно редкометальных. Радиоактивные изотопы Cs^{134} и Cs^{137} получаются в ЯР разного назначения как

побочные продукты и, как правило, одновременно с другими радиоактивными изотопами.

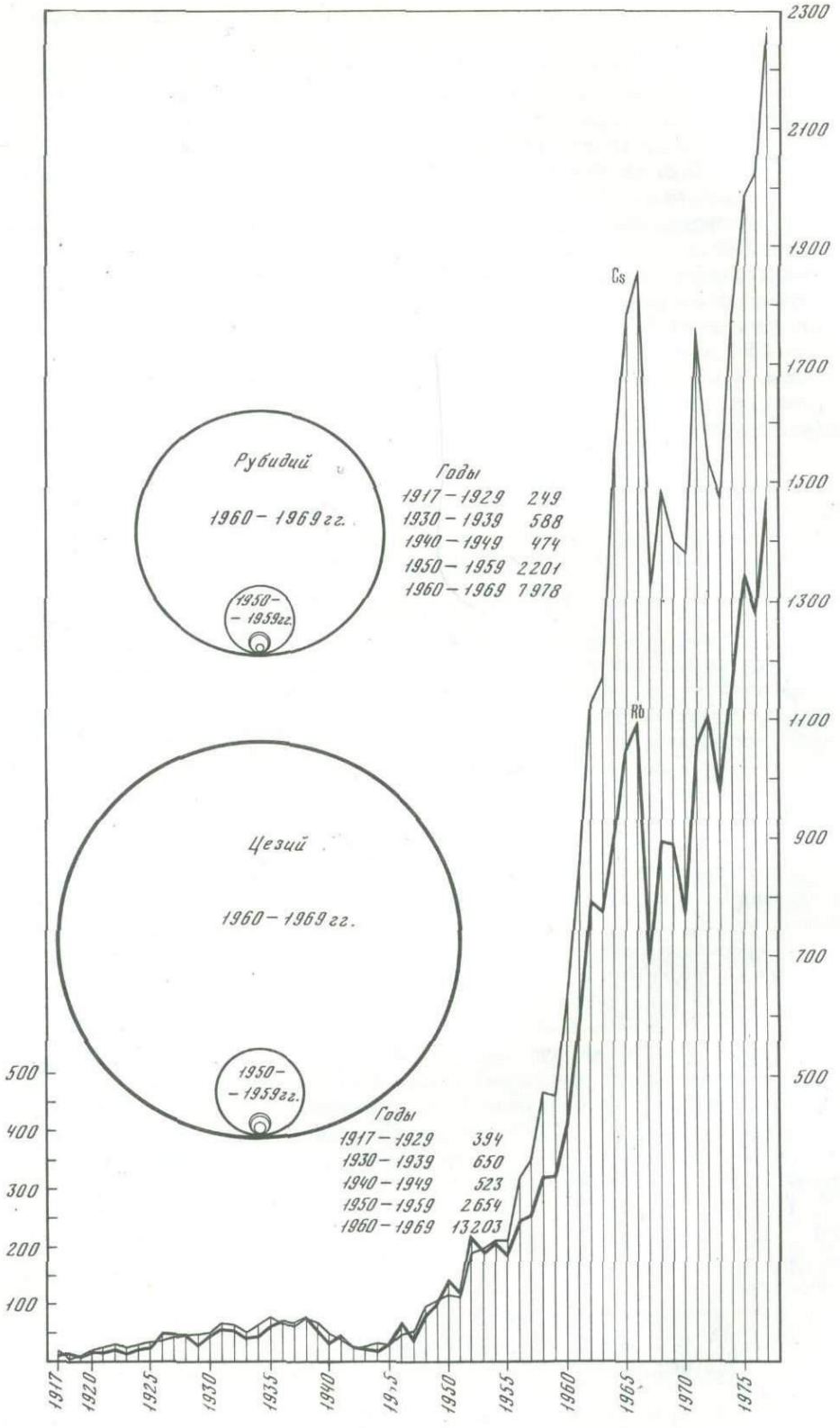
Потребление Rb-продуктов в США в 1973 г. составило 490 кг, из них 86 кг приходилось на электропромышленность, 41 кг – химические производства и 363 кг – на остальные отрасли хозяйства. Динамика потребления Cs-продукции такова (в т): 1970 г. 2,6, 1971 г. 2,9, 1972 г. 5,9, 1973 г. 6,2, 1974 г. 6,8. Особенно доверять этим цифрам не приходится (сообщалось, например, что в 1968 г. потребление Cs-продуктов в капиталистических странах составляло около 10 т), но одно совершенно ясно: они все еще очень небольшие, Rb и Cs не вышли еще из категории реактивных материалов, при том они в значительной степени взаимозаменяемы. Возможными заменителями в ИК-технике цезия могут быть Ge, Te, Se и их соединения, в энергетических установках K, Hg, Th и U. В 1965 г. Rb- и Cs-продукты в США потребляли 150 химических и электронных фирм.

Цены. В 1973–1977 гг. поллуцит продавался в США по 330, а в 1978г. – 440 долл./т. Алкарб в 1960 г. котировался по 126 долл./т или из расчета 87ц/кг содержания Rb. На готовые продукты цены держались стабильно на следующих уровнях (в долл. за 1 кг): Rb металлический чистотой 99,5+% 660 (при продаже партиями 0,5–2 кг), Cs металлический 220–825, соли Rb стандартных сортов 99–122, соли Cs 62–77 (колебания в зависимости от качества продуктов и размеров торговых сделок). Для 1972–1974 гг. приводятся еще и такие сведения по солям технических сортов и в скобках по солям высокой чистоты (в долл./кг): CsBr 62(143), Cs_2CC_3 64(147), CsCl 66(150), CsF 77(165), CsOH 77(165), Rb_2CO_3 99(165), RbCl 101(167), RbF 112(183), RbOH 112(183). Очень высокая стоимость перечисленных продуктов (они в десятки раз дороже соответствующих Li-продуктов) объясняется мелкими масштабами производства и монопольным сосредоточением его в руках нескольких компаний. Несомненно сказывается также высокая химическая активность металлических Rb и Cs, кроме того, и технология их получения пока многостадийная и дорогостоящая. Объективно же нет оснований к тому, чтобы Rb- и Cs-продукты были существенно дороже, например, Li-продуктов. При переработке лепидолита соединения Li и Rb могут получаться комплексно, и затраты на эти компоненты на начальных стадиях могут распределяться на паритетных основаниях. Единица Cs в поллуците обходится сейчас дешевле, чем единица Li в сподумене, Be в берилле, Ta – в танталитах. Совершенно очевидно, что по мере увеличения масштабов и усовершенствования технологических процессов резко снизятся производственные затраты.

Внешняя торговля. Лепидолит экспортируется африканскими странами в США и другие капиталистические страны в заметных количествах (десятки тыс. т в год), но страны-импортеры (в том числе США) сейчас используют его в исходном виде без химической переработки и без извлечения Rb и Cs, вследствие чего он фигурирует официально только как Li-сырье. Поллуцит вывозили и вывозят постоянно или спорадически Канада, Южная Родезия, Намибия и Мозамбик. Главный импортер его – США, в меньших размерах – другие капиталистические страны, в 1971 г. например, Нидерланды ввезли 50 т. Импорт поллуцита в США составил (в т, в расчете на концентрат с 20% Cs_2O) в 1964 г. 1,2, 1965 г. 10,5, 1966 г. 26, 1967 г. 14, 1970 г. 6,6, 1972 г. 3,4, 1973 г. 24, 1974 г. 28. Химические соединения Rb и Cs и металлы экспортируются ФРГ и Англией в основном в США, но в целом эти внешнеторговые операции еще незначительны: всего за 1973–1977 гг. импорт в США солей составил около 8 т (по содержанию металла). Импорт Rb-продуктов ничтожный или нулевой, поскольку США используют еще резервы алкарба.

СССР предлагает на экспорт разнообразные соединения Rb и Cs, перечисленные в [341].

Правительственные организации США финансируют и стимулируют НИОКР по Rb и Cs, в особенности, связанные с энергетическими проблемами, но специальных правительственных программ по этим металлам нет. Законами не предусматривается и хранение их в стратегических резервах. Импорт в



Фиг. 12. Динамика научных публикаций по рубидию и цезию, учтенных Chemical Abstracts

США лепидолита и поллуцита разрешен без пошлинных обложений, на ввоз же готовых продуктов установлены следующие пошлины (в % по отношению к исходной стоимости): Cs металлический 8,5, Rb металлический 5, соли Rb 5, CsCl 6, другие соли Cs 5 [464]. Канадский поллуцит ранее продавался свободно, с конца же 1976 г. введены правительственные ограничения на экспорт Cs и его соединений из Канады [320], вероятно, это относится и к поллуциту.

Научные исследования. Как видно из фиг. 12, с 1960-х годов резко (переломно) увеличились объемы научных исследований по Rb и Cs, что отражает усиление работ по изучению их свойств и поискам новых областей применения (в особенности в энергетике) и вселяет надежду на нахождение новых потребителей. В начале 1970-х годов был заметен некоторый спад числа научных публикаций по Rb и Cs (причины не ясны), но затем вновь наметилось их увеличение. Кривые фиг. 12 свидетельствуют, что масштабы исследований по Rb значительно меньше, чем по Cs, и это отражает разницу в современном промышленном положении этих металлов.

На проведенных в СССР совещаниях по РЩМ (см. стр. 32) рассматривалась и тематика, касающаяся Rb и Cs. За рубежом специальных совещаний по этим двум металлам еще не проведено.

Перспективы. Современное положение рубидия и цезия вкратце таково. Они давно служат человечеству и приносят большую пользу, но участвуют только в прецизионных делах и до сих пор остаются типичными "карманными металлами". И это тем более удивительно, что исследования по ним получили большой размах и не ослабевают. Успехи геологов и технологов значительные, во всяком случае они много сделали для того, чтобы можно было заложить фундамент промышленности обоих металлов. Современная высокая их стоимость – явление временное, функция лабораторных масштабов производства. Повторяем – стоит появиться объемному спросу и себестоимость (следовательно, и цены) намного снизится. В общем, зарождение промышленности рубидия и цезия тормозится пока только отсутствием объемных высокоэффективных потребностей, зиждящихся на присущих им специфических свойствах.

В дальней перспективе обнадеживает возможность использования этих металлов в энергетике – МГД-генераторах и термоэмиссионных преобразователях. Вполне вероятно, что промышленные МГД-электростанции начнут строиться уже в текущем столетии и что в них найдут применение цезий и(или) рубидий. Может быть окажется целесообразным комплексное использование соединения лития, рубидия, цезия, учитывая их одновременное нахождение в некоторых минералах, притом совместно с натрием и калием. В работе [195] были перечислены другие потенциальные сферы применения рубидия и цезия, на которые следовало обратить внимание. Они включали оптическое стекло, химическую закалку стекол, ситаллы, стекловолокно, жидкие теплоносители, катализаторы, консистентные смазки, пиротехнику, металлургию, светотехнику, аккумуляторные батареи, диэлектрики, сегнетоэлектрики и др. Эти рекомендации остаются в силе и теперь. Следует только обратить особое внимание на изучение пригодности рубидия и цезия в стеклах для нарождающейся и исключительно перспективной отрасли – волоконной оптики.

Глава III. БЕРИЛЛИЙ

Бериллиевая промышленность зародилась более 50 лет назад, но первые два десятилетия находилась только в зачаточном состоянии. В заметных масштабах она стала развиваться в начале второй мировой войны и за прошедшие с тех пор десятилетия претерпела существенные сдвиги.

Применение, освоенное и возможное, характеризуется следующими сводными данными, обобщенными совместно с К.А. Капустинской по книге [193] (в скобках используемая Be-продукция).

1. Машино- и приборостроение - сотни деталей различных типоразмеров для разных отраслей промышленности, включая самолетостроение (манометры, пружины многих механизмов из Be-бронзы), автомобиле- и химическое аппаратостроение (шестерни, детали насосов, прокладки, вкладыши из Be-бронзы); неискрящие инструменты в промышленности и на складах взрывчатых веществ (молотки, отвертки, гаечные ключи, зубила, пилы из Be-бронзы); пружинные контакты и пружины для точных приборов, сильфоны, мембраны, катушки, диафрагмы, различные механизмы автоматического действия (Be-бронза); в хронометрии - трубы, анкерные колеса, часовой баланс, прецизионные пружины для часов (бронза, сплавы Ni–Be, бериллиевый "элинвар", "элджилой"), хирургические инструменты, иглы для подкожного впрыскивания (Ni–Be-сплавы, бериллиевый "контрацид", "элджилой").

2. Атомные реакторы и АЭС-отражатели нейтронов в реакторах разных классов (металл, окись), замедлители нейтронов (металл, окись, карбид); оболочки твэлов (окись, Mg-сплавы); составная часть дисперсионного ядерного горючего (окись); керамические покрытия топливных частиц (окись), облицовка, жаропрочные покрытия, отдельные детали конструкций (металл, окись, керамика на основе окиси).

3. АРКТ-корпуса ракет и астроблоков, обшивка КК, самолетов и управляемых снарядов, переходники РН и МБР, секции и части боеголовок БРДД, носовые конусы УС и КА, возвращающихся в земную атмосферу, обтекатели самолетов, детали турбореактивных и турбовинтовых двигателей, передние кромки крыльев сверхзвуковых самолетов, лонжероны, тормозные диски колес, рули наведения самолетов, панели приборов "лунной кабины", панели солнечных батарей и крепежные изделия для ИСЗ, емкости для криогенных топлив, микрометеоритные щиты, радиаторы (изделия из листового бериллия 1–400 и разных сплавов), теплозащитные экраны КА, бортовых ядерных энергетических установок (типа СНЭП-10), камер сгорания РД, сопел и других агрегатов, теплозащитные слои для БРДД (бериллиды), антенны для КК (бронзы), сверхжаропрочные конструкционные материалы для армировки отдельных деталей, работающих при высоких температурах (волокна из BeO), элементы поплавковых и электростатических гироскопов, акселерометры (металл) присадки к ТРТ, ЖРТ и ГРТ (металл, гидриды и разные другие соединения).

4. Судостроение - гироскопы и акселерометры для инерциальных и гравитационных систем навигации (см. п. 3), атомные реакторы для подводных лодок, надводных кораблей торгового флота (см. п. 2), в перспективе конструкционные материалы для глубоководных аппаратов (металл, сплавы, стекло, армированное Be).

5. Военная техника - атомное оружие (металл) и военные ЯР (см. п. 2), снарядные гильзы, детали орудийной арматуры, детали пулеметов, пружины для разнообразных целей (бронзы), см. также п. 3 и 4.

6. Силикатная промышленность – высокоогнеупорные тигли для плавки металлов и сплавов, керамические изоляторы для запальных свечей, стеклометаллические защитные покрытия (окись, карбид), фторбериллатные стекла, стекла, прозрачные для рентгеновских, УФ и ИК-лучей (фторид), стекловолокно для АРКТ и судостроения (окись, металл).

7. Электротехника – электрические контакты, выключатели, прерыватели тока, электродержатели, наконечники токоподводов, коммутационная аппаратура, клеммы, электроизоляция (окись), покрытия подводного телефонного кабеля (бронза).

8. Радиоэлектроника – детали электронных приборов, в том числе оболочки электронных ламп, теплоотводы транзисторов, электронных шасси, основания печатных схем, сердечники резисторов, керамика для ЛБВ, электроизоляторов в полупроводниках и миниатюрных электронных приборах (окись), элементы ЗУ и детали ИС ЭВМ (бронзы), прочные контакты гнездовых частей разъемов печатных плат, детали в ИС (бронза), электронные эмиттеры (сплавы Cu, Mo, Ni с добавками Be), имплантация Be в GaAs.

9. Металлургия чугуна, стали и сплавов – модифицирование чугуна и легирование сталей (металл), бериллизация (диффузионное насыщение поверхностей сталей и сплавов порошкообразной смесью Be, Mg и $MgCl_2$), жаропрочные сплавы Ni–Al–Be, легкие сплавы, в частности Be–Al, Al–Be–Mg, Mg–Be, Al – сплавы с добавками Be, сплавы Cu с 0,01–5% Be.

10. Термоядерные электростанции – воспроизводство трития, теплопередача и размножение нейтронов (Li_2BeF_4, металл).

11. Разное – источники нейтронов для γ-каротажа в нефтяной промышленности, при проведении геологоразведочных работ, при измерении влажности почвы, формовочного песка, бетона, для контроля качества твэлов без нарушения их целостности (Ra–Be, Pu–Be, Po–Be и др.), фотонейтронные источники для ядерных реакторов (Y^{88}–Be, Sb^{124}–Be), активационный анализ (Am–Be, Po–Be, Ac–Be), окна рентгеновских трубок (металл в виде пленок), люминесцентные лампы (окись и гидроокись), зубные цементы (окись) и литые искусственные зубы (сплав "тикониум"), наконечники перьев для авторучек, детали фотоаппаратов (сплав "элджилой"), головки алмазных буров (Ni–Be-сплавы), катализаторы в различных процессах органического и неорганического синтеза, добавки в полимеры, эпоксидные и силиконовые смолы, термопары, работающие при температурах до 2500°, керамические чехлы для термопар, аппаратура для обнаружения в багаже авиапассажиров спрятанного оружия, детали микроскопов и акселерометров, мембраны (металл), изложницы для прецизионного литья металлов, пластмасс, кожи, бумаги и т.д. (бронзы), газоразрядные трубки и другие компоненты лазеров (керамика и др.).

В бериллии уникально сочетаются многие очень важные для новой техники химические, физические и механические свойства. Он отличается малым удельным весом (меньшим, чем у алюминия), высокой удельной прочностью, высоким модулем упругости (в 1,5 раза большим, чем у стали и в 2,5 раза, чем у титана) и отношением прочности к весу, способностью сохранять точность и стабильность размеров деталей, выдерживать большие температуры, высокой жесткостью, теплопроводностью, удельной теплоемкостью (в 2,5 раза выше, чем у алюминия и в 8 раз, чем у стали), хорошей коррозионной стойкостью и специфическими ядерно-физическими характеристиками – очень малым поперечным сечением захвата тепловых нейтронов и большим поперечным сечением их рассеивания, устойчивостью в условиях воздействия облучения и высоких температур. Наиболее широко используются Be-бронзы; насчитываются тысячи видов применения изделий из них в самых разнообразных отраслях промышленности. Производятся также сплавы на основах Ni, Al, Mg и других металлов с добавками Be. Потребителями BeO являются стекольное, керамическое и огнеупорное производство, радиотехника, электроника. В атомной технике металл, окись и другие его соединения используются в качестве отражателей и замедлителей нейтронов, материалов для оболочек (твэлов), составной части дисперсионных ядерных горючих, конструкционных элементов

реакторов и источников нейтронов. В роли конструкционных материалов металл и *и его сплавы пригодны для изготовления корпусов ракет и астроблоков, обшивки* космических кораблей, самолетов и управляемых снарядов, переходников РН и МБР, секций и частей боеголовок БРДД, носовых корпусов УС и КА, возвращающихся в земную атмосферу, обтекателей самолетов, деталей турбореактивных и турбовинтовых двигателей, *понжеронов, тормозных дисков колес,* рулей направления самолетов и др. Важным событием явилось использование металла и его сплавов в рулях направления и тормозных дисках колес военного самолета North American X-15, бомбардировщика XB-70, самолетах "Фантом" (руль направления) и в гигантском транспортном самолете C-5A (тормозные диски колес), осуществлялось их использование в конструкциях сверхзвуковых истребителей, ракет "Минитмен" и "Поларис",КК "Аджена", "Джемини", "Меркурий","Аполлон", ракетоносителях "Титан", "Сатурн" (различных модификаций) и ряде ИСЗ. Министерством обороны США предусматривалось *применение конструкционных элементов из бериллия в новых типах* БРСД "Минитмен III" и в морской БР "Посейдон" (взамен ракеты "Поларис"), на атомных подводных лодках. Американский сплав "Локэллой" (62% Be – 38% Al) обрабатывается во много раз легче, чем металлический бериллий. В СССР разработаны сплавы типа АБМ (Al–Be–Mg) с уникальным сочетанием свойств – малым удельным весом, высокой жесткостью и коррозионной стойкостью, высокой удельной прочностью [419]. Благодаря способности сохранять высокую точность и стабильность размеров Be-детали нашли применение в гироскопах и акселерометрах – приборах, входящих в систему ориентации *и стабилизации ракет, КК, ИСЗ и самолетов.* В США, *например, серийно* выпускаются поплавковые и электростатические гироскопы с такими деталями.

Be и его соединения признаны как компоненты высокоэнергетических твердых, *жидких и гибридных ракетных топлив* (ТРТ, ЖРТ, ГРТ), *улучшающие* их рабочие характеристики (особенно повышение удельной тяги). В США на установках ВМС и промышленных фирм испытано большое количество таких ракетных топлив, и практически созданы уже их рецептуры, они использованы и *или должны быть использованы* в лунном аппарате "Сервейер", БРДД "Минитмен-2", БРСД "Посейдон", в четвертой ступени РН "Блу-Скаут" и "Тор-Дельта".

Перспективными материалами новой техники являются бериллиды – интерметаллические соединения Be с Ta, Nb, Zr и другими тугоплавкими металлами, в которых сочетаются легкость, жаропрочность, стойкость к окислению, свойства очень заманчивые для ракет, УС и ИСЗ. Интерес вызывают и КМ на основе Be, обладающие высокими механическими характеристиками, в них удается сохранить почти все уникальные свойства металлического Be и вместе с тем избежать влияния его основного недостатка – хрупкости. Имеется уже много вариантов таких КМ, но среди них пока выделяются композиции Ti/Be и Ti-сплавы/Be, рекомендуемые для лопастей авиационных турбин. Актуальное значение приобрело применение BeO и Cu–Be-сплавов в радиоэлектронике, особенно в связи с микроминиатюризацией радиоэлектронной аппаратуры военного назначения. *Изделия из Be-керамики и Be-бронзы* служат радиаторами в транзисторах и других полупроводниках, теплоотводах, ЗУ ЭВМ, печатных платах, подложках для осаждения паров металлов, оболочках электронных ламп, лазерах, а также в изготовлении многочисленных контактов, разъемов и пружин. Be-детали внедряются и в радиоэлектронную аппаратуру гражданского назначения, включая гражданскую авиацию. Они признаны идеальными материалами для коммутационной аппаратуры. Вопросам бериллизации и легирования бериллием сталей и сплавов посвящено много исследований, некоторые из них имеют уже практическую направленность. Неоднократно сообща*лось, что стали с добавками Be важны для самолетов и судостроения.* Особым направлением в разработке жаропрочных сплавов на основе никеля считается создание сплавов 78Ni–15Al–6Be, отличающихся высокой стойкостью к окислению при температурах 1000–1200° [122].

Промышленное сырье. 15–20 лет назад единственным кондиционным промышленным видом Be-сырья являлся крупнокристаллический берилл – $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$, отбиравшийся в основном вручную или при помощи самых примитивных инструментов. В 1960 г. в Бразилии был освоен в промышленных масштабах процесс извлечения мелковкрапленного берилла из руд Боа-Виста, что существенно снизило роль штуфного берилла. Затем спорадически из месторождений США наряду с берилловым концентратом получали бертрандитовый, фенакитовый и частично эвклазовый концентраты, но очень низкого качества и в небольших количествах. Таким образом, до конца 1960-х годов берилл (крупно- и мелкозернистый) занимал в сырьевой базе Be-промышленности монопольное положение. После ввода в строй в 1969 г. бертрандитового рудника в штате Юта (США) вторым по счету промышленным Be-минералом стал ранее считавшийся экзотическим бертрандит – $Be_4[Si_2O_7][OH]_2$, но по масштабам добычи он сразу же вышел на первое место, оттеснив своего предшественника, кроме того, он оказался, по-видимому, и экономически более выгодным Be-сырьем, чем берилл. Потенциально промышленными Be-минералами становятся фенакит – $Be_2[SiO_4]$, хризоберилл – $BeAl_2O_4$ и барилит – $BaBe_2[Si_2O_7]$, поскольку выявлены уже сравнительно значительные месторождения их. К числу кандидатов в промышленные Be-минералы можно, вероятно, отнести и чкаловит Гренландии, образующий здесь довольно большие скопления. Появилось также месторождение гердерита – $CaBe[PO_4](F, OH)$ (Эшассьер, Франция), хотя о его промышленном значении пока еще ничего сказать нельзя. В фенаките (44–45% BeO) и барилите особенно привлекательно высокое содержание BeO, намного превышающее его концентрацию в берилле. Ориентировочно структура Be-сырья в зарубежной промышленности представляется в следующем виде (в %): бертрандит 70–75, берилл флотационный 15–20, берилл крупнокристаллический 5–10. Товарный берилловый концентрат содержит 10–11, иногда 12% BeO. Бертрандитовые руды и концентраты в продажу не поступают.

Сырьевые ресурсы. В сырьевой базе бериллия за последние десятилетия произошли такие изменения: важное промышленное значение, как уже отмечено, получил бертрандит, и наметились возможности использования других Be-содержащих минералов, открыты новые практически и (или) потенциально важные месторождения новых генетических типов, благодаря разработке методов флотационного обогащения ранее не имевшие промышленного значения руды (в том числе с мелковкрапленным бериллом) стали и могут стать промышленно-ценными; значительно увеличились выявленные и потенциально возможные источники сырья. Поиски и изучение новых Be-месторождений стимулировались в годы второй мировой войны, но особенно активно и широко они были развернуты в 1950–1960-х годах на территориях США и ряде стран Африки и Латинской Америки и приводились не только частными компаниями, но и правительственными организациями (или поддерживались ими). Результатом этих мероприятий явилось открытие (в ряде случаев и разведка) таких месторождений, как (перечисляем только главные) Сил-Лейк в Канаде, Редскин-Шток, Спёр-Маунтин (Томас-Рейндж), Маунт-Виллер, Берилл-Маунтин и Маунт-Вашингтон в США; Агуачила в Мексике, Боа-Виста в Бразилии. Промышленное значение приобрели также месторождения в странах Африки, Азии и в Австралии. Сейчас на указанные новые месторождения приходится превалирующая доля в современных суммарных запасах бериллия. Переориентация поисковых работ на средне- и низкотемпературные фенакит-бертрандитовые месторождения как наиболее перспективные привела к открытию разнообразных типов гидротермального Be-оруденения, из которых наиболее интересны в практическом отношении месторождения формации бертрандитсодержащих измененных вулканических пород и бертрандит-фенакит-флюоритовых метасоматитов [108, стр. 11].

В 1948–1949 гг. общие запасы BeO в бериллах зарубежных стран оценивались в 170–180 тыс. т. В 1958 г. ресурсы берилла были учтены в основном только по Бразилии, Аргентине, ЮАР, Южной Родезии, Индии, Республике

Таблица 9

Запасы бериллиевого сырья в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах, тыс. т BeO (по Г.А. Топуновой)

Континент, страна	Типы месторождений		Всего	
	пегматитовые	непегматитовые	Количество	Уд. вес %
Америка				
Канада	20	6	26	2,1
США	122*	152*	274	22,4
Мексика	1	6	7	0,5
Бразилия	400	50	450	37,0
Боливия	10	-	10	0,8
Аргентина	100	-	100	8,0
Другие	2	-	2	0,2
Итого	655	214	869	71,0
Европа	8	2	10	0,8
Африка				
АРЕ	50	-	50	4,1
Республика Заир	10	-	10	0,8
Уганда, Руанда	20	-	20	1,6
Ангола	3	-	3	0,2
Южная Родезия	60	-	60	4,9
Намибия	15	-	15	1,2
ЮАР	26	-	26	2,1
Мадагаскар	12	-	12	1,0
Другие***	60	4	64	5,2
Итого	256	4	260	21,0
Азия				
Афганистан	10	-	10	0,8
Индия	55	2	57	4,7
Австралия	20	-	20	1,6
Всего, округленно	1000	220	1220	100
В пересчете на металл	360	80	440	100

* В том числе 120 тыс. т BeO по оловянно-сподуменовому поясу Каролины с низким содержанием BeO (0,035-0,050%). ** Прогнозные запасы 760 тыс. т BeO. *** Включая Марокко, Алжир, Берег Слоновой Кости, Мозамбик.

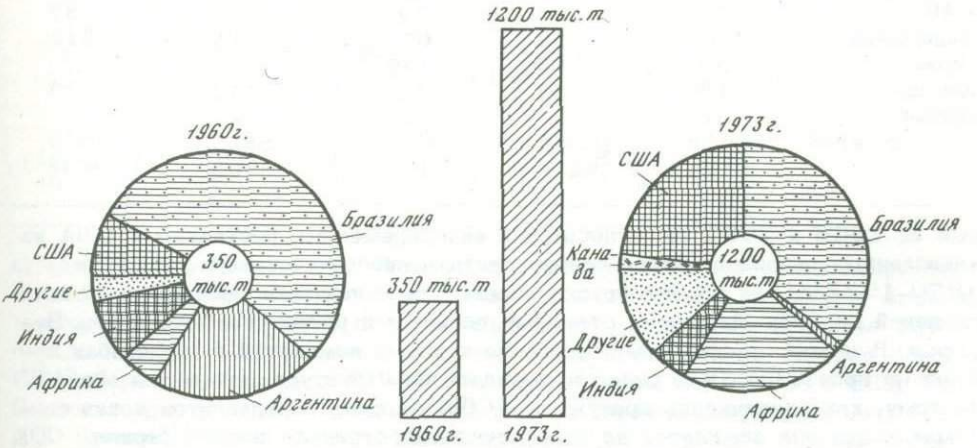
Мадагаскар, Австралии и США и оценены в 3,5-3,7 млн. т (или 350-400 тыс. т. BeO). Распределялись они следующим образом: в рудах с содержанием минерала 1% и более - 190 тыс. т (в том числе рудоразборного 170 тыс. т.) и в рудах с содержанием его 0,1% и более (но < 1%) - 3,5 млн. т. Все эти ресурсы были сосредоточены только в гранитных пегматитах. К настоящему времени запасы BeO по зарубежным странам оцениваются в 1220 тыс. т (табл. 9) и, следовательно, увеличились за 17 лет в 3-6 раз, а по сравнению с концом 1940-х годов в 60-150 раз. При этом запасы в непегматитовых месторождениях США учтены по минимуму, по прогнозной же оценке они равны приблизительно 275 тыс. т.

Новыми промышленными генетическими типами месторождений Be-сырья являются (по классификации Г.А.Топуновой): грейзены, минерализованные кристаллические сланцы, вулканические гидротермальные месторождения, пред-

ставленные бертрандитоносными флюоритизированными риолитовыми туфами и брекчированными флюоритизированными известняками с бертрандитом, скарны, апограниты, плутоногенные гидротермальные месторождения и др. А.И.Гинзбург и Н.П.Заболотная выделяют семь рудных Be-формаций [108].

В общих запасах BeO, оцениваемых по таблице 9 в 1,2 млн. т, на пегматитовые месторождения приходятся только около 20%, но их промышленное значение, как уже отмечено, гораздо больше. Весьма существенными оказались и географические изменения в распределении сырьевых Be-ресурсов. В 1958 г. в более или менее заметных количествах они были известны в восьми странах, сейчас же Be-сырье имеется по меньшей мере в 22 странах всех пяти континентов. Вместе с тем распределение этих запасов крайне неравномерное. Исключительно бедны им страны Западной Европы, в малых размерах оно имеется в Азии и Австралии и среднее положение занимает Африка в целом, но на этом континенте ресурсы в 100-150 тыс. т металла разбросаны по 13-14 странам. Американский материк располагает 50-70% запасов, в том числе 37-43% владеет Бразилия и 8-22% США. 15 лет назад сырьевую базу Be определяли мелкие и разрозненные месторождения, каждое из которых располагало небольшими ресурсами, промышленное значение имели даже месторождения с запасами в десятки и сотни тонн BeO. Поскольку они все были пегматитовыми, берилл в них являлся лишь одним из полезных компонентов. Теперь имеются также компактные и сравнительно крупные месторождения в виде сплошных рудных тел, как Боа-Виста и Спёр-Маунтин, причем они являются уже вполне независимыми, собственно бериллиевыми месторождениями. Благодаря открытию и освоению указанных месторождений сырьевая база бериллия не только расширилась, но стала прочной и стабильной. Качество используемого сырья также повысилось. В 1940-1950 гг. богатыми считались руды с содержанием 1% берилла (0,1% BeO). В разрабатываемых же рудах Спёр-Маунтин концентрация BeO составляет 0,4-0,7%, т.е. в 4-7 раз выше. В рудах Боа-Виста исходное содержание BeO ниже, но и то находится в пределах 0,3%. В США большие количества берилла находятся в пегматитах Каролинского оловянно-литиевого пояса, но он здесь мелковкрапленный и концентрация его равна всего лишь 0,035-0,05%. Неоднократные попытки разработать рентабельную схему извлечения этого берилла пока еще, видимо, не увенчались должным практическим успехом, так что запасы его считаются забалансовыми.

Добыча Be-сырья за 1946-1977 гг. представлена табл. 10 и фиг. 14. В ней много пропусков, не все цифры достоверны, по ряду стран показана не годовая продукция, а ее экспорт или только импорт в США. По Индии дан-



Фиг 13. Изменение сырьевых ресурсов BeO в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах

Таблица 10

Динамика добычи и производства бериллиевых концентратов в промышленно развитых 10–11% BeO, т*

Страна	1946	1947	1948	1949	1950	1951
США[2*]	83	120	82	391	507	439
Бразилия[4*]	1174	932	1617	2792	2625	1533
Аргентина	118	9	45[3*]	–	–	–
Португалия	...	–	9	3	52	102
Марокко	–	–	46	191	56	84
Уганда	–	16	40	31	71	2
Руанда[5*]	–	–	–	–	–	–
Республика Заир[5*]	–	–	–	–	–	–
Мозамбик	20	74	15	123	264	231
Южная Родезия	–	–	–	21	846	1007
Намибия	5	47	82	217	658	758
ЮАР	–	–	–	202	844	593
Мадагаскар	...	–	8	25	486	530
Индия[3*]	102	...	...	...	...	215
Австралия	17	49	51	33	23	114
Всего[8*]	1542	1297	2240	4160	6712	5714
	...	...	2032	3760	6200	5812

Таблица 10 (продолжение)

Страна	1960	1961	1962	1963	1964
США[2*]	462	1018	887	680	...
Бразилия[4*]	3472	3180	3010	1970	1421
Аргентина	1050	1350[4*]	905[4*]	378	188
Португалия	29	35	17	2	18
Уганда	426	1030	1012	380	394
Руанда	281	476	357	256	297
Заир	335	167	276	213	123
Ангола	–	–	–	–	–
Мозамбик	1496	973	569	556	383
Замбия	–	–	–	–	–
Южная Родезия	490	359	507	226	165
Намибия	375	229	144	55	7
ЮАР	296	174	327	385	137
Мадагаскар	636	758	674	411	212
Индия	907	803	136	...	...
Австралия	193	311	227	112	113
Другие	–	–	–	–	–
Всего[8*]	10478	10886	9072	5625	3460
	8128	8230	7112	3962	3048

ные за 1956 и 1957 гг. относятся к единовременным поставкам в США из накопленных резервов. Итоги нельзя считать вполне достоверными, а за 1970–1977 гг. их вообще трудно обосновать вследствие засекреченности сведений по Спёр–Маунтину, ставшему главным и решающим источником Весырья. В целом, по–видимому, особенно крупных изменений в масштабах добычи не произошло. Зато резко изменилась ее структура, это четко видно – по тому, как увеличилась продукция в США за счет бертрандитов и как систематически она снижается во всех остальных странах, дающих берилл.

До 1960–х годов добыча берилла была крайне раздробленной (в Бразилии, например, на огромных площадях), в большинстве случаев мелкомасштабной,

капиталистических и развивающихся странах, условно в расчете на концентрат с

1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959
467	751	607	454	404	473	458	385
2522	2160	1434	1772	2105	1317	1193	2655
499[3*]	1323[3*]	640	1350	1562	1425	911	3026[4*]
93	376	334	306	221	173	47	39
129	33	15	2	–	–	–	–
3	50	70	100	89	71	78	212
–	...	...	...	...	96	46	170
–	7	45	328	1687	1511	964	254
208	250	909	871	856	1697	1053	1414
1076	1609	977	873	550	519	301	399
537	535	512	428	412	349	225	154
375	482	184	124	121	645	421	184
397	468	588	287	153	271	163	430
544	180	356	766	3048	1139	544	...
89	127	151	209	328	401	252	322
7075	8435	7000	8072	11700	10150	6686	9660
7112	7315	7518	7925	11684	10160	6706	5486

1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971
...	...	...	152	...	...	...
1113	795[3*]	1310	2079	3596	3333	2500
225	255	269	593	518	302	250
40	12	14	128	29	14	15
192	248	313	361	286	367	220
686	133	109	148	294	285	194
19	–	2	...	145	130	76
–	–	–	–	–	–	...
220	80	169	96	122	33	13
–	–	–	–	–	–	–
92[3*]	65[3*]	43[3*]	88	91[7*]	91[7*]	91[7*]
52	22	...	...	...	...	...
42	21	104	309	312	322	490
20	12	30	77	75	52	60
1813[3*]	1330[3*]	1302[3*]	1316[7*]	1315[7*]	1315[7*]	...
40	53	56	15	7	18	73
–	–	–	–	–	–	–
4555	3026	3738	5370	8046	...	...
4570	3555	3048	3048	4064		

и, как правило, проводилась хищнически – старателями вручную или при помощи самых примитивных инструментов, часто объектами разработок бывали месторождения (небольшие пегматитовые поля), располагавшие менее 100 т берилла. В 1950-х годах только в южной части Блэк-Хиллс (Южная Дакота, США) берилл добывался в 80–100 пунктах. И даже в 1960 г. в США 462 т Be-концентратов были получены в 12 штатах (причем разработки велись в 200 пунктах), в том числе в Нью-Гемпшире 13 т, Аризоне, Коннектикуте, Мэн, Нью-Йорке и Вайоминге совместно 22 т. Статистикой фиксировалась добыча даже менее 1 т берилла, а экспорт десятков, а то и отдельных тонн его считался обычным явлением, был в порядке вещей. Преимущество таких

Таблица 10 (окончание)

Страна	1972	1973	1974	1975	1976	1977
США[2*]	...	7500[9*]	8000[9*]	...	...	...
Бразилия[4*]	1550	1600	1150	1000	770	720
Аргентина	270	290	192	168	220	170
Португалия	17	24	...	...	...	...
Уганда	62	72	54	50	50	25
Руанда	118	120	96	50	25	...
Заир	73	73	... [6*]	... [6*]	... [6*]	
Ангола	175	9	96	... [6*]	... [6*]	
Мозамбик	8	1	8	9	...	...
Замбия	187	220	216	220	120	...
Южная Родезия	59	72	64	72	72	72
Намибия	...	...	...	...	...	...
ЮАР	250	72	2	3	... [6*]	... [6*]
Мадагаскар	9	9	13	15	...	...
Индия	...	...	...	...	...	...
Австрия	62	72	192	100	100	...
Другие	-	25	155	100	72	50

[*] Включая бериллы ручной рудоразборки и концентраты, получаемые на обогатительных фабриках; в основном в расчете на условный берилловый концентрат с 10–11% BeO; цифры в ряде случаев, особенно итоговые, округлены; за 1974–1977 гг. не уточненные цифры. [2*] По США за 1946–1963 гг. суммированы богатые и низкосортные концентраты, в ряде случаев показаны отгрузки рудников; в 1975–1977 гг. на разработках в Спёр-Маунтине было занято 25 чел. [3*] Импорт в США. [4*] Экспорт. [5*] 1953–1958 гг. по Республике Заир (ранее Бельгийское Конго) включалась и продукция Республики Руанда. [6*] Вероятно, учтено в графе "Другие". [7*] Оценка или предварительные данные. [8*] Верхний итог по [496], нижний (для сравнения) по [517]; [9*] За 1973–1975 гг. по нашей оценке.

Примечание. Кроме того, в небольших количествах берилл спорадически получался в Норвегии (в 1949 г. 8 т, в 1958 г. 3 и в 1959 г. 4); Швеции (в 1958 и 1959 г. по 25 т, в 1962 г. 24 и в 1963 г. 2); Кении (в 1957–1961 гг. всего 14 т и в 1967–1971 гг. всего 39); Сомали (в 1955–1956 гг. всего 32 т); Замбии (за 11 лет с 1950 по 1960 г. всего 75 т); Афганистане (за 1950–1951 гг. и 1954–1957 гг. всего 107 т, в 1960 г. 10); Южной Корее (в 1953–1955 гг. всего 13 т, в 1960 г. 5) и Свазиленде (в 1959–1962 гг. всего 15 т).

мелких разработок заключается в том, что для их осуществления не требуется или требуется очень мало капиталовложений. Поэтому они широко практиковались в экономически слабо развитых странах. По данным 1955 г., добыча берилла производилась исключительно методом ручной сортировки, вследствие чего кристаллы или куски размером менее 2,5 см редко попадали в отобранный концентрат. Извлечение берилла при таком способе не превышало в среднем 30%. Впервые флотационный берилловый концентрат появился за рубежом в 1952 г., но в промышленных масштабах его производство началось в 1960 г. – после ввода в строй обогатительной фабрики в Боа-Виста. Теперь еще более важную роль играет крупномасштабная добыча бертранditов, так что на долю берилла ручной отборки вряд ли приходится больше 5–10% в общей добыче бериллиевого сырья. Неизбежное вытеснение примитивной и технически отсталой выработки штуфного берилла – естественный процесс, но некоторое время он еще будет, видимо, сохраняться в странах с дешевым трудом и (или) в районах, где применение механизации не оправдывается из-за мелкомасштабности пегматитовых участков.

Рудник и обогатительная фабрика в Боа-Виста, рассчитанные на добычу 100 тыс. т руды и выпуск до 2,5 тыс. т концентрата в год, для своего времени явились специализированными предприятиями довольно крупного масшта-

ба. Рудник в Спёр-Маунтине (Юта) на 100-200 тыс. т руды представляет собой еще более крупное специализированное Be-предприятие, оно уже сейчас обеспечивает производство до 70-80% всей зарубежной Be-продукции, кроме того, созданы предпосылки для дальнейшего его расширения. Таким образом, налицо процесс укрупнения горных Be-предприятий и концентрации добычи, перехода на передовые и крупномасштабные методы производства концентратов, создание специализированных и механизированных рудников и обогатительных фабрик. В Австралии на новом руднике добыча берилла также полностью механизирована.

В период с 1935 по 1959 г. добыча, считая даже незначительную, но не случайную (эпизодическую), осуществлялась в 15 странах, однако превалирующую часть продукции - около 47% дали Бразилия и Аргентина, отчасти Мозамбик, Индия и Южная Родезия. С тех пор прекратились вовсе разработки берилла в Марокко, резко и явно снизился в последние годы уровень добычи его в Аргентине, Уганде, Руанде, Республике Мадагаскар, к ничтожной величине она свелась в Республике Заир и Намибии. С другой стороны, возродились разработки в Австралии и, как будто, сильно они разрослись в ЮАР. В 1972 г. возникла добыча в Анголе и Замбии. Предполагается организовать добычу берилла в Непале. Самым же важным событием явилась организация крупномасштабных разработок в США, в корне изменивших географическую и минералогическую структуру Be-сырьевой продукции. В настоящее время превалирующая часть добычи приходится на США.

Горные и горно-обогатительные Be-предприятия (считая условно и кустарные разработки в Латинской Америке и странах Африки) в течение многих лет работают уже с неполной, отчасти с очень небольшой нагрузкой. При наличии же спроса и при надлежащих ценах их возможности по выдаче Be-сырья могут существенно расшириться. В целом по зарубежным странам производственные мощности по этому сырью могут быть, по нашим представлениям, легко доведены до следующих масштабов (ориентировочно, в тыс. т условных концентратов с 10% BeO в год): США 10-15, Бразилия и Аргентина 4-5, страны Африки 4-5, Индия 1-1,5, Австралия 0,4-0,8, другие страны - 0,3-1,0, всего 20-25.

В химико-металлургической Be-промышленности также произошли серьезные перемены. В 1950-60-х годах строились новые предприятия, модернизировалось оборудование, расширялись их производственные мощности, совершенствовались технологические процессы. В США, Англии и Франции были построены новые или реконструированы прежние Be-заводы и цеха, и в целом Be-промышленность переживала период активного подъема. Исключительным событием явилось освоение Be как конструкционного материала и последовавшая за этим организация промышленного производства металла, сплавов и изделий из них. В связи с заказами КАЭ США на металл для ЯР были срочно построены два завода суммарно на 90 т металла в год, за этим последовали неоднократные расширения, особенно после того, как главным потребителем его стала АРКТ. К началу 1970-х годов Be-промышленность США располагала потенциальной возможностью производить 350-400 т металла в год. Новые предприятия по производству Be-проката были введены в действие в США в 1959 г. С тех пор металлообработка Be и сплавов на его основе далеко шагнула вперед, стала многообразнее и достигла больших успехов. В США, например, эти процессы осуществляются в промышленных масштабах не только Be-фирмами, но и ведущими авиаракетно-космическими компаниями. Полуфабрикаты, узлы и самые сложные фасонные изделия из металлического Be стали реальностью. Вот как росла реализация Be-продукции только двумя ведущими фирмами США (млн. долл.): 1954 г. 9,4; 1957 г. 24,2; 1958 г. 27,5; 1959 г. 39,3; 1960 г. 53,1; 1961 г. 49,6; 1962 г. 49,7; 1963 г. 52,4; 1964 г. 47,2; 1965 г. 54,5; 1966 г. 72,0; 1967 г. 76. Для 1972 г. она оценивается в 100 млн. долл., но надо подчеркнуть, что эта цифра не учитывает Be-керамическую продукцию и дорогостоящую продукцию металлообрабатывающих цехов авиационных и ракетных заводов. В настоящее

время Be-производство США сосредоточено в руках двух компаний – Brush Wellman, Inc. (BWI) и Kawecki Berylco Industries, Inc. (KBI). Первая из них владеет разработками бертрандита в Спёр-Маунтине и построила здесь завод по первичной переработке руды в $Be(OH)_2$. В 1977 г. перевела сюда (?) перерабатывающий завод из Элмора (штат Огайо). Реализация новой программы стоимостью в 4,5 млн. долл. предусматривает расширение добычи руды, а также возможность переработки берилловых концентратов (очевидно, импортных). Таким образом, предприятие в Юте станет законченным, полностью интегрированным бериллиевым комбинатом. BWI производит следующие Be-продукты: гидроокись, окись, фторид, нитрат, фосфат, сульфат, металл, сплавы и многочисленные металлоизделия для атомной и АРКТ. KBI использует только импортные бериллы, перерабатывает их и производит продукцию на своих заводах в Хейлзтоне и Рединге. Выпускает она в основном такие же Be-продукты, что BWI. Обе фирмы тесно связаны с военными ведомствами США и выполняют их задания по АРК-программам. Всего на их предприятиях в 1973 г. работали 650, а в 1977 г. 500 чел. В разное время в США занимались производством химической, металлургической и силикатной Be-продукции еще 122 фирмы [193].

В Великобритании производством Be-продукции занимаются: Beryllium Smelting Co., Ltd., Brush Beryllium Ltd., Consolidated Beryllium Co. Ltd, Imperial Chemical Industries (Kynoch) Ltd, Telcon Metals Ltd. Первая из них выпускает металл, лигатуры Be–Al, Be–Al–Mg, Be–Cu, Be–Mg, Be–Ni, детали для атомной и АРКТ, BeO для огнеупорных изделий, гидроокись, хлорид, сульфат. Вторая компания является филиалом BWI (США). В 1959 г. был постоен завод Be-проката и имелось в виду его значительно расширить, но неудачи с применением Be в газоохлаждаемых ЯР привели к его консервации. Во Франции Be-производство налажено в составе концерна Péchiney – Ugine–Kuhlman, и на правительственных предприятиях, но производственные мощности их очень небольшие. Завод Péchiney славился выпуском особо мелкозернистого металла высокой чистоты. В 1971 г. французская Tréfimétaux G.P. и американская KBI создали на паритетных началах компанию Tréfimétaux–Berylco S. A., которая должна была организовать производство во Франции и продажу в странах Западной Европы изделий из Be-бронз. В ФРГ Be-производство мелкомасштабное, на ее территории обосновался и филиал американской KBI. Таким образом, Be-производство оказалось монополизированным США, которые производят и потребляют до 90% всей ее продукции. Национальная академия наук США считала в 1972 г., что по состоянию технологии бериллия США опережали другие капиталистические страны на 10–15 лет. Появляются, однако и другие, хотя пока еще робкие тенденции. Развивается Be-промышленность в Японии и отмечается ее жизнеспособность; считается, что скоро в этой стране произойдет расширение выпуска металлического бериллия. Независимое производство металла организовано в Индии и предполагается развитие Be-производства в Бразилии. Возник интерес к бериллию в скандинавских странах, велись работы по применению бериллия в сверхзвуковом транспортном англо-французском самолете "Конкорд", в тормозных устройствах самолетов "Фиат-91", "Мираж", в западноевропейских ИСЗ, включая спутники связи. И все же круг государств, имеющих за рубежом химическое и металлургическое Be-производство, до сих пор еще исключительно узок. Другие страны, кроме перечисленных, даже промышленно развитые капиталистические, не нуждаются пока в металлическом бериллии и изделиях из него, а свои потребности в Be-бронзах, как правило небольшие, удовлетворяют путем импорта.

Ассортимент бериллиевой химико-металлургической продукции непрерывно расширяется, особенно разнообразным он стал в последний период времени в связи с организацией производства полуфабрикатов и готовых изделий для АРКТ [193].

Комплексность и рациональное использование. Очень редко берилл извлекается из пегматитов самостоятельно или паритетно с каким-

либо другим минералом. Как правило, он является одним из попутных или побочных компонентов при их разработке на танталит, колумбит, литиевые минералы, слюду, полевой шпат, асбест, кварц, турмалин, касситерит и т.д. Отмечалось, что если бы при этом расходы отнести только на берилл, его стоимость повысилась бы в четыре раза. В связи с освоением методов флотации считается возможным доизвлечение мелкозернистого берилла из отвалов, которые образовались в ряде стран при кустарной эксплуатации пегматитов. О намерении попутно извлекать берилл из каролинских сподуменовых пегматитов говорилось выше. На очереди, по-видимому, попутное его получение из комплексных руд Берник-Лейк в Канаде. Зато в Боа-Виста берилл - главный компонент и при нем побочно утилизируются на обогатительной фабрике слюда, кварц, каолин, танталит. Надо полагать, что наряду с бертрандитом используется и фенакит, содержащийся в рудах Спёр-Маунтина, эти руды ассоциируют с флюоритом, опалом, халцедоном и монтмориллонитом, последний рассматривается как потенциальное литиевое сырье. В Японии предложен экстракционный метод выделения цезия из берилла, содержащего в 0,1% Cs [193].

В США для утилизации Be-скрапа был даже построен небольшой завод, получавший из него 99%-ный металл. Теперь этот завод уже не функционирует и роль вторичного металла стала очень незначительной, но сбор отходов Be-бронз на заводах -потребителях вполне налажен [495]. В целом же в США в 1972 г. утилизация отработавшего бериллия во всех продуктах равнялась всего лишь 0,5% [454].

Потребление Be-сырья в США по отдельным пятилетиям систематически возрастало следующим образом (в расчете на концентраты с 10-11% BeO, в т, за 1971-1975 гг. ориентировочно):

1936-1940 гг. - 1632	1956-1960 гг. - 29500
1941-1945 гг. - 9548	1961-1965 гг. - 32085
1946-1950 гг. - 7945	1966-1970 гг. - 36773
1951-1955 гг. - 13910	1971-1975 гг. - 37820

Вместе с тем стабильности в этом росте не было и в отдельные периоды имели место частые и резкие колебания, обусловленные военно-политическими событиями и мероприятиями. Потребление явно увеличивалось при всех военных ситуациях и резко возрастало, когда выполнялись крупные заказы КАЭ и аэрокосмические программы. В последние годы оно существенно сокращалось как результат общего экономического спада, особенно отразившемся на реализации Be-бронз, и уменьшения спроса на металл вследствие изменения программ по ракетам "Посейдон" и "Минитмен". 1975 г. был для Be годом депрессии, в 1976 г. положение начало исправляться, но главным образом за счет роста спроса на Be-бронзы.

Относительно структуры потребления готовых Be-продуктов в США нет достоверных сведений, они крайне разноречивы, и зачастую несопоставимы. Более или менее приемлемой можно считать табл. 11, опубликованную в 1976 г. В комментарии к ней говорится, что при среднегодовом потреблении в 236 т (по содержанию металла) за 1973-1975 гг. на долю Be-бронз приходилось 66-75%, металла и его сплавов 19-25% и керамики на основе BeO - 6-8%. Главными потребителями являлись: электроника и электротехника - 33-44%, АРК-промышленность 25-31%, механика (?) и другие отрасли - 26-32%. По другим данным на долю атомной техники, применяющей металл и окись, приходится около 25% общего потребления, а на АРК-промышленность 48%, но последняя цифра явно неверная, скорее можно согласиться с оценкой в 20%. В 1976 г. распределение было таково (в %): бронзы 70-80, металл 15-20, окись 4-8, а в 1977 г. в общем потреблении приходилось (в %): на атомную и АРКТ 39 (металл), электротехническую промышленность 36 (сплавы), электронику 15 и разные отрасли промышленности 10 [464,471].

В общем можно констатировать, что пока доминирующая роль в потреблении традиционно сохраняется за Be-бронзами. Потребление металла и спла-

Таблица 11

Ориентировочные данные о потреблении бериллия в расчете на металл, в США в среднем за 1973–1975 гг., т

Потребители	Металл	Be-бронза	Другие сплавы	BeO-керамика	Всего
Атомная техника	3,6–5,4	3,6–5,4	1,8–2,7	0,1–0,9	9,1–14,5
АРКТ	41–50	16–18	1,8–2,7	0,9–1,8	59–73
Электротехника*	0	77–86	1,8–2,7	14–15	93–104
Разные **	0,9–2,7	59–68	1,8–2,7	0–0,7	62–74
Всего	45–58	155–178	7,3–10,9	14,5–19,0	236

* И электроника. ** Включая mechanical, что, вероятно, означает сварочную технику.

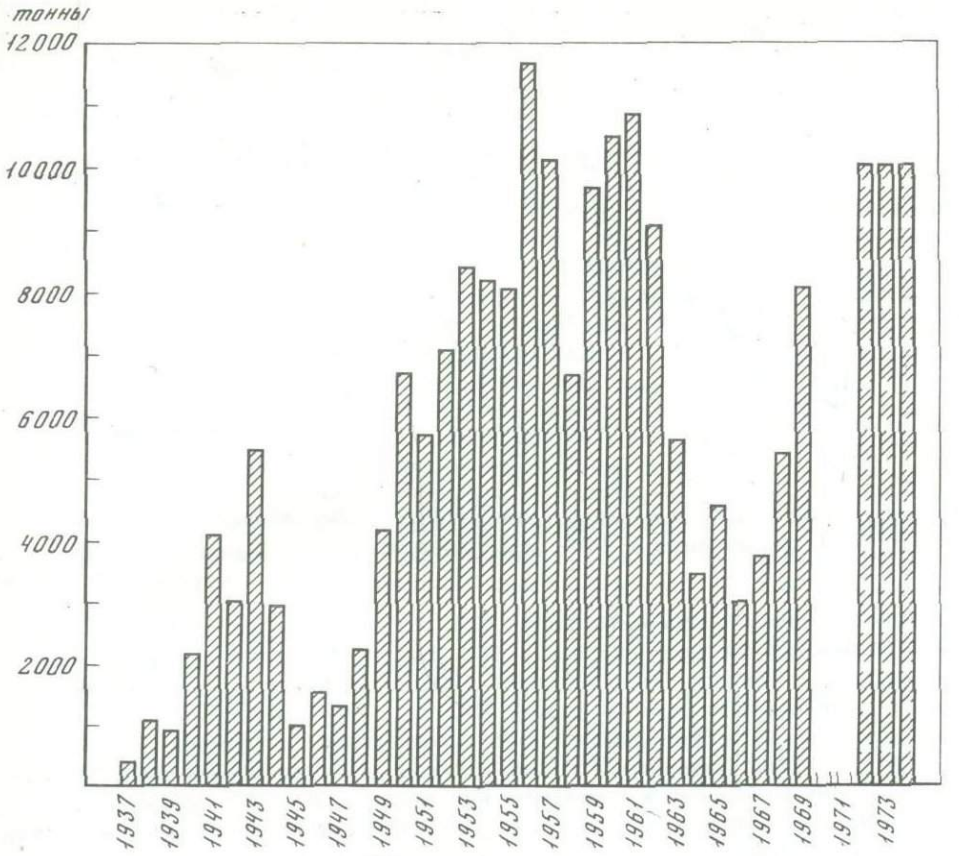
вов еще не устоялось и колеблется в зависимости от единовременных военных заказов; главный спрос на эти продукты исходит от АРКТ. Предполагается, что потребление металла может резко увеличиться, если правительством США будет решен вопрос о новой ракетной программе MX [471].

Токсикология – один из важнейших факторов в проблеме Be, поскольку этот металл оказывает вредное воздействие на организм, признан опасным для здоровья и требует особых мер предосторожности.

Проведенное недавно за рубежом специальное исследование показало, что при попадании микроколичеств Be в легкие человека наступало их воспаление, у некоторых лиц они вызывают и рак. Отмечается, однако, что опасности для населения он не представляет, так как редко попадает в окружающую среду. Он может быть опасен только для работников Be-предприятий, угольной промышленности и полигонов, где высвобождается из ракетных топлив [528].

В США с 1973 г. существуют специальные правила охраны для Be-извлекающих и обрабатывающих заводов, керамических предприятий, производств, обрабатывающих Be-сплавы с содержанием выше 5% Be, утилизирующих Be-отходы, они предусматривали допустимые нормы накопления Be в атмосфере в пределах максимум 0,01 мг/м^3 в течение 30 дней. В 1975 г. на обсуждение предложен новый ужесточенный вариант, по которому допускается наличие 1×10^{-6} г/м^3 Be в течение 8 час. при максимуме в 5×10^{-6} г/м^3 в течение 15 мин. Считается, что принятие такого закона осложнит положение Be-промышленности и может повысить стоимость ее продукции.

Цены. В США крупнокристаллический штуфной берилл с содержанием в среднем 10% BeO в 1937–1940 гг. продавался по 24–29 долл/т. В 1941 г. цены заметно повысились, а затем в течение остальных военных лет продолжали еще более возрастать. После войны не наступило возврата к прежним низким ценам на берилл, наоборот, в связи с ажиотажем, вызванным спросом на Be-продукцию со стороны атомной техники и закупками больших количеств берилла в стратегические резервы, они с конца 1940-х и в течение 1950-х годов поднимались и достигали рекордных уровней (в 10–15 раз выше, чем до войны). С целью стимулирования собственной добычи, для отечественного берилла были установлены поощрительные повышенные цены, которые иногда намного превосходили цены на импортные концентраты. 1971–1975 гг. ознаменовались спокойствием на рынке берилла и постепенным снижением его цены, что было вызвано: а) уменьшением и прекращением закупок американской фирмой BWI, поскольку она обеспечила себя собственным сырьем (бертрандиты) и б) продажей значительных количеств бериллового концентрата из стратегических резервов. Понижение цен на берилловые концентраты в первой половине 1970-х годов особенно выделяется на фоне обще-

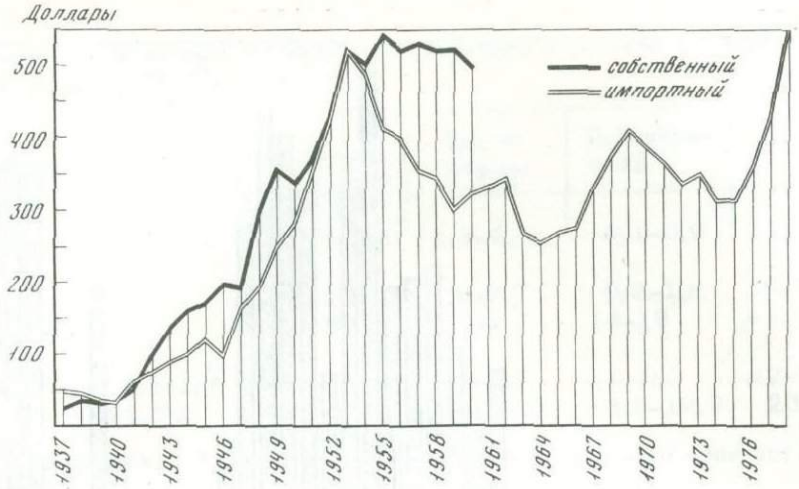


Фиг. 14. Ориентировочная динамика выпуска бериллиевых (берилловых и бертрандитовых) концентратов в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах (условно в перерасчете на концентрат с 10% BeO), т

го и довольно резкого повышения цен на многие другие виды минерального сырья, в том числе редкометального. В 1976–1977 гг. цена на импортные берилловые концентраты заметно повысилась в США. Бертрандитовые руды, добываемые BWI, перерабатываются непосредственно на ее химическом заводе, промежуточные концентраты из них не производятся, на рынок они не поступают и товарной цены не имеют.

Единых мировых цен на химико-металлургические Be-продукты в настоящее время нет, публикуются только внутренние цены в США и то далеко не на все продукты. Американские цены сильно колеблются в зависимости от качества изделий и размеров поставок. В 1972–1974 гг. цены на BeO разных марок находились в пределах 27,50–57,2 долл/кг. Металл 97%-ный в прутках котировался в 1954–1959 гг. в США по 158, с 1960 по 1968 г. – по 137 и с 1969 по 1972 г. по 132 долл./кг, в 1974–1977 гг. по 165–170 долл./кг. Однако это номинально, по сравнению же с курсом доллара 1973 г. цены значительно снизились, например, для 1954 г. они равнялись 271, 1959 г. 240, 1970 г. 150, 1972 г. 139 и 1974 г. 120 долл./кг. Металл порошковый 98%-ный продавался в 1972 г. по 107–189 и в 1973 г. по 97–120 долл./кг. Постепенно повышалась стоимость Be-бронз и лигатур, сплав Cu – 2% Be в 1977 г. продавался по 9,13 долл./кг, против 8,65 долл./кг в 1975 г. Таким образом, общая тенденция к повышению цен, охватившая капиталистический рынок, не миновала и бериллий, но коснулась его в очень слабой степени.

Внешняя торговля в основном сводится к экспорту и импорту берилла. Целиком вывозят добывающие его развивающиеся страны, а ввозят капита-



Фиг. 15. Динамика среднегодовых цен в США на берилловые (собственные и импортные) концентраты с 10% BeO, долл./т

листические страны, в основном США. США за 40 лет – с 1936 по 1975 г. импортировали для потребления более 160 тыс. т. берилловых концентратов на сумму около 55 млн. долл. Сильное сокращение ввоза в последнее время объясняется переводом заводов фирмы BWI на отечественное сырье. Импорт определялся иногда и привходящими обстоятельствами, например, единовременными крупными закупками в Индии, которая ранее в течение ряда лет накапливала запасы берилла и запрещала его экспорт. В 1969–1972 гг. потребности удовлетворялись не только за счет собственных бертрандитовых руд, но также и берилловых концентратов, поступавших в продажу из стратегических резервов. Вследствие этого сокращался импорт. Об импорте Be-сырья другими капиталистическими странами имеются отрывочные сведения, но в целом он незначительный. Англия ввезла за 1950–1962 гг. всего 3383 т берилла, Франция за 1956–1966 гг. (не считая 1965 г., по которому нет данных) 6049 т, Италия за 1958 и 1960–1961 гг. 1742 т и Япония за 1961–1964 гг. ориентировочно 2000 т, за 1967–1969 гг. 628 т и за 1973–1975 гг. 1900 т. В США бериллы обильно поступали из Бразилии, которая обеспечивала от 27 до 49% всего импорта их, а позднее даже 62–64%, в 1976 г. 40%. На втором месте по размерам проданного США берилла находятся страны Африки. Солидные количества берилла в 1965–1968 гг. поставила США Индия. Теперь он поступает также из Австралии.

США экспортируют Be-продукцию (металл, сплавы и изделия из них, частично химические соединения) в Австралию, Бельгию–Люксембург, Бразилию, Данию, Индию, Испанию, Италию, Канаду, Мексику, Нидерланды, Норвегию, Тайвань, Филиппины, Францию, ФРГ, Швейцарию, но главным образом в Англию, и Японию. Вывоз этих продуктов только в Западную Европу составлял по стоимости (в тыс. долл.): в 1964 г. – 443, 1965 г. 496, 1966 г. 823, 1967 г. 247, 1968 г. 395 и 1969 г. 508, а всего за эти шесть лет – 2912, из них на долю Англии приходилось (в тыс. долл.) 915, Франции – 913, ФРГ – 857 и на остальные девять стран – 227, в 1973 г. вывоз равнялся 50 т на 1220 тыс. долл., в 1976 г. он оценивался в 1,5 млн. долл. Япония ввезла в 1975 г. извне металла 0,5 т, окиси 0,3 т и проволоки 42 т. В свою очередь, США импортировали в 1964–1969 гг. Be-продукцию (в основном черновой металл и скрап) на сумму 3,2 млн. долл., которые по годам распределялись таким образом (в тыс. долл.): 1963 г. 463, 1965 г. 485, 1966 г. 569, 1967 г. 664, 1968 г. 752 и 1969 г. 287. Ввоз производился в основном из Франции в виде исходного металла. Англия за 1964–1969 гг. вывезла в США Be-продукцию на 164 тыс. долл. СССР

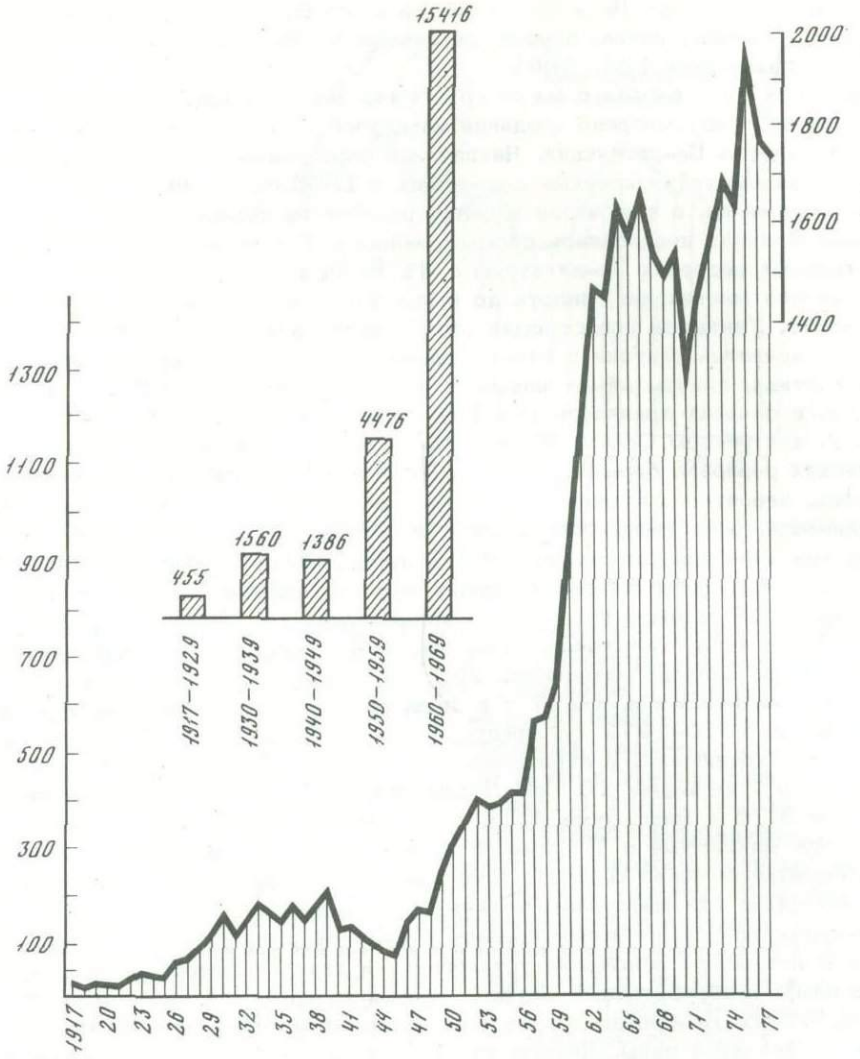
предлагает на экспорт Be и его сплавы в слитках, порошках, в виде полуфабрикатов (шайбы, диски, прутки, различные блоки и т.д.), выполненных по чертежам заказчиков [33, 396].

Правительственные мероприятия. Законопроектами 1950-х годов в США было предусмотрено создание на случай войны стратегических федеральных запасов Be-продукции. Накопление берилловых концентратов вскоре даже превысило установленные нормативы, в 1966 г., например, на 75%. По ряду соображений, в том числе в целях ослабления дефицита Be-сырья, часть излишков берилла продавалась промышленности. Лимит на хранение в правительственных резервах Be-лигатуры с 4% Be был установлен в 4,3 тыс. т, но в течение многих лет, вплоть до конца 1973 г., его запасы равнялись 6,7 тыс. т. Учитывая предстоящий рост потребления Be-изделий в АРКТ, в 1962 г. начались закупки в стратегические запасы и металлического бериллия в слитках, причем лимит накопления его был установлен в 136 т. В 1965 г. в запасах хранилось уже 139 т металла и в 1968 г. 208 т. В 1972 г. конгрессом США было принято решение о полной распродаже из стратегических резервов берилловых концентратов и Be-лигатуры, при этом учитывалось, вероятно, создание собственной бертрандитовой добывающей промышленности, ослабившей зависимость от импортного Be-сырья, и санкционировано хранение запасов только 80 т металла. Сверх этой нормы к началу 1974 г. в правительственных ресурсах имелись излишки металла в 128 т. На конец 1978 г. было установлено хранение 812 т металла и 15160 т лигатуры (606 т по содержанию металла), всего 1418 т в расчете на металл. Фактически на складах находились 208 т металла и по содержанию металла 653 т в концентраторах и 267 т в лигатурах [464]. Правительственные спецификации 1970-1972 гг. предусматривали такие качественные характеристики для хранящихся в стратегических резервах Be-материалов (в вес. %): концентраты – не менее 10 BeO, Be-лигатуры не более 0,72 примесей при минимуме 3,75 и максимуме 4,5 Be (остальное – Cu), металл – минимум 99 Be при максимуме в 1 примесей в виде окиси или нитрида бериллия и другие элементы не более 0,6707. Предусмотрены также физические характеристики, которыми эти материалы должны соответствовать [495].

Be-сырье разрешено импортировать в США беспошлинно, на промышленные продукты пошлинное обложение установлено в таких размерах (в % к исходным ценам): необработанный металл, отходы и скрап 8,5, обработанный металл 9, BeO 5, Be-бронзы и лигатуры облагаются пошлиной в 1,3 ц/кг + + 10% от исходной цены. Льготы на налог на истощение недр составляют 22% для отечественных и 14% для зарубежных месторождений [464]. Несмотря на благополучное положение с Be-сырьем, Геологический комитет США продолжает стимулировать поиски новых его источников на территории страны, предоставляя частным фирмам ссуды в размере 50% от объема затрат. Фактически при содействии правительственных и особенно военных ведомств и была в США создана Be-промышленность. И сейчас ее развитию способствуют Министерство обороны, Министерство внутренних дел, ВВС и НАСА. Показателен еще и факт отсутствия в США официальной статистики по Be.

В Индии и Бразилии размеры экспорта берилла регулировались правительственными органами, в Бразилии – КАЭ [468].

Научные исследования. Их динамика показана на фиг. 16. По десятилетиям количество учтенных печатных научных работ по Be распределялось следующим образом: 1917-1929 гг. – 455, 1930-1939 гг. – 1560, 1940-1949 гг. – 1386, 1950-1959 гг. – 4476, 1960-1969 гг. – 15416. Нарастание очевидное, но впервые существенный перелом в объеме работ наметился в 1950-х годах, когда развернулись исследования по применению Be в атомной технике. Особенный же размах они получили в следующем десятилетии, отмеченном активными мероприятиями по внедрению Be в АРКТ. В 1960-1969 гг. количество учтенных публикаций увеличилось по сравнению с десятилетием 1950-1959 гг. более чем в 3,4 раза. Это колоссальный рост. В 1962-1973 гг. число публикаций было очень большим, но держалось устой-



Фиг. 16. Динамика научных публикаций по бериллию, учтенных Chemical Abstracts

чиво на уровне 1340–1900 (1600 в среднем за эти годы). Особого роста их не наблюдалось, а 1972 и 1974 г. были даже застойными, но чем это вызвано – пока объяснить трудно, может быть, тем, что объем исследований достиг уже больших – для данного периода критических величин и что следующий скачок произойдет, когда начнется очередная волна поисков новых областей применения для Be-материалов. По-видимому, это стало ощущаться в 1975 г. Другим РЖ – по атомной науке и технике (Nuclear Science Abstracts) за шесть лет – с 1967 по 1972 г. – также учтено очень большое количество научных работ по Be – 4740. Поразительно много монографий, справочников, обзоров и брошюр по Be. В изучении этого металла участвуют исследовательские организации сотен фирм, ВУЗы разных стран и специальные научные учреждения. Состоялись следующие международные конференции по Be: Международная конференция по металлургии в 1961 г. в Лондоне (Великобритания); I Международная конференция по BeO в 1963 г. в Сиднее (Австралия); Сессия по механическим свойствам полос из Be-бронзы в 1963 г. в Вашингтоне (США); II Международная конференция по технологии в 1964 г. в Филадельфии (США); Международная конференция по металлургии в 1965 г. в Гренобле (Франция); Конференция по производству в 1970 г. в Арлингтоне, организатор – Министерство обороны США; IV международная конференция в 1977 г. в Лондоне (Великобритания).

Перспективы. Формально Be-промышленность существует чуть более 50 лет, но в первые два десятилетия она зарождалась, и фактически появилась на свет лишь в годы минувшей войны. Ее успехи видны в сравнении с более "старыми" в промышленном отношении РМ – рубидием, цезием, индием, галлием, таллием, теллуром, которых она обогнала количественно. Однако как и прежде, Be-производство почти полностью однобоко сконцентрировано на Be-бронзах, потребление которых, очень важное и эффективное, уже устоялось и как будто достигло предела. В последние 15–20 лет успешно происходит внедрение Be-продуктов в электронику, но и это потребление микротоннажное. За пределами 2000 г. мыслится использование расплавов солей бериллия, лития и фтора для воспроизводства трития и размножения нейтронов в бланкетах термоядерных электростанций и гипотетически для этой цели в США в начале XXI века могут понадобиться суммарно 46000–100000 т металлического бериллия [384, 487]. Осуществление такого варианта вызовет переворот в Be-промышленности, предъявит немыслимые в настоящее время требования к сырьевым ресурсам.

Но кардинальным решением проблемы надо считать освоение металлического бериллия и его сплавов в качестве сверхлегких конструкционных материалов дл АРКТ. Это магистральный и наиболее актуальный с позиций технического прогресса путь ее развития, базирующийся на уникальных и неповторимых в других металлах свойствах Be. В этом направлении много сделано [193], много продолжает делаться, но и много предстоит преодолеть трудностей. Надо надеяться, что они будут преодолены.

В 1979 г. справочник [464] сообщил о резком падении потребления Be в США – со 190 т в 1974 г. по содержанию металла во всех продуктах до 64 т в 1978 г. Это могло бы показаться тревожным симптомом и пошатнуть веру в бериллий. Между тем в это же время в обзоре [471] за 1979 г. говорится о благоприятном переломе, наступившем в Be-промышленности США в 1978 г.: увеличилось потребление не только Be-бронз, но и BeO и металла; объем реализации продукции равнялся 100 млн. долл. (из них 70% приходились на бронзы, 15% на металл и 15% на керамические изделия из BeO); возникло применение пружин из Be-сплавов в фотоаппаратах и сплава Be–Ni в электрических разъемах; потребление сырья увеличилось до 3780 т по условному концентрату с 11% BeO; впервые после 1972 г. оживился спрос на металлический Be, главным образом в связи с правительственными космическими программами; цена на берилловые концентраты с 10% BeO повысилась до 495–550 долл./т и на бронзы с 2% Be до 10,5 долл./кг.

Однако более важным событием является разработка в СССР способа получения высокочистого (>99,9%) и ультрамелкозернистого (средний размер зерен <10 мкм) металлического Be, отличающегося сверхпластичностью (относительное удлинение при растяжении 350%), легкодеформируемого и не подверженного ни хладно-, ни красноломкости. Он легко куется, из него штампуются изделия сложнейшей формы, получены проволока с рекордно высокой электропроводностью и фольга [Федоров Р. Найденный в изумруде. – Правда, 19 апреля 1979]. Для перехода от научных исследований к промышленным масштабам потребуется несомненно какой-то период времени, но несомненно и то, что на пути освоения бериллия как конструкционного материала сделан большой шаг вперед, может быть, даже решающего значения.

Следовательно, теперь очередь за геологами и технологами, от них надо ждать всемерного улучшения и расширения сырьевой доступности бериллия, усовершенствования и удешевления процессов его производства.

Глава IV. СТРОНЦИЙ

Стронциевая промышленность зародилась еще в прошлом столетии. Она знала период большого подъема, когда гидроокись стронция широко применялась для извлечения сахара из мелассы, получаемой при обработке свеклы, но затем в этой области $Sr(OH)_2$ была вытеснена более дешевой известью. Несмотря на предпринимавшиеся попытки использование стронция в сахарном производстве не возродилось. В последующем подъемы в Sr–промышленности происходили в годы мировых войн в связи с ростом спроса на пирофорные сплавы, однако в послевоенные периоды опять наступали падения. После второй мировой войны в течение многих лет она находилась за рубежом в застойном состоянии. Ничто не предвещало новых перспектив. Но коренным образом положение изменилось со второй половины 1960-х годов, когда началось применение солей стронция в производстве цветных телевизоров и постоянных магнитов. Наступил новый этап в Sr–промышленности, она поднялась по спирали на следующий виток.

Применение. Основными традиционными областями его являются пиротехника, силикатная и химическая промышленность, производство консистентных смазок, электро– и светотехника, цветная металлургия. Вначале Sr–пиротехнические составы использовались только для фейерверков ("потешные огни"), а в нашем столетии главным потребителем их стала военная пиротехника, к ней присоединились железнодорожный транспорт и кинотехника. Весьма разнообразно применение Sr в керамической, стекольной и огнеупорной промышленности. В частности, соли его повышают химическую и термическую стойкость стекол, уменьшают их склонность к кристаллизации. Для медицины производятся ампульные безборные и нейтральные стекла со Sr. Он входит в состав специальных оптических стекол. Применяются стронциевые, B–Sr, Sr–Li, Sr–Zn и другие глазури со Sr для фарфора и фаянса. Соединения Sr являются плавнями для разных сортов эмалей. Из Sr–керамики изготовляются изделия для электро–, радио– и электронной промышленности. Добавки $SrCO_3$ в керамику заменяют $BaCO_3$, они повышают температуру плавления исходной шихты, если она низка, увеличивают коэффициент линейного расширения [519]. Как уже отмечено, новыми вехами в промышленной судьбе Sr явились разработки телевизионных стекол и ферромагнитных материалов. В стеклах для цветных телевизионных экранов SrO, введенная через $SrCO_3$, обеспечивает поглощение рентгеновского излучения, возникающего в кинескопе, гораздо более эффективно, чем BaO. Особенно важно применение таких стекол для цветных телевизоров, производство которых непрерывно растет очень быстрыми темпами во всем мире. В керамических ферромагнитных материалах $SrCO_3$ вместо $BaCO_3$ способствует значительному повышению магнитных свойств. Портативные моторы малой мощности на Sr–ферритах, получающие питание от батарей и других источников постоянного тока, широко применяются в автомобилях, домашних приборах, электрических инструментах, в устройствах автоматики, в производстве репродукторов, сортировочных аппаратов для обогатительных фабрик, подъемных устройствах. Спрос на них может увеличиться в десятки раз, когда начнется производство электромобилей. Усиленно изучаются возможности использования гексаферрита Sr в электродвигателях с постоянными магнитами. Консистентные смазки на Sr–мылах устойчивы против химического и физического воздействия, не окисляются и не разлагаются при работе в температурных пределах $-70+190^{\circ}$. $SrCO_3$ обеспечивает получение электролитическо-

го цинка высокой чистоты (99,99%), в США этот процесс широко осуществляется в промышленных масштабах.

Важной новостью последнего времени является применение нитрата стронция как компонента запальных свечей. В Японии такие свечи стали обязательными для всех автомашин [326]. Сейчас свершается процесс освоения Sr в черной металлургии. Установлено, что комплексный модификатор FeSiSr может быть эффективно использован для повышения качества серого чугуна в отливках, успешно он применен при получении высокопрочного чугуна для поршневых колец индивидуальной отливки. $SrCO_3$ рассматривается как заменитель плавикового шпата во флюсах и покрытиях специальных сплавов и электродов из нержавеющей стали. Эксперименты показали, что SrO вдвое превосходит CaO по степени десульфурации, и в связи с этим считается, что она найдет широкое применение в будущем в данной области [530]. Изучается роль SrO, присутствующей в шлаке, на степень удаления серы из жидких металлов. В производстве стали для отливок перспективными модификаторами–глобуляризаторами являются Ba и Sr, близкие к Ca по физико–химическим свойствам [439]. Образования вредных включений оксидов в стали можно избежать при обработке ее в жидком виде лигатурой состава (в %) 5–30 Ba или Sr–5–30 Ca–40–60 Si. Советскими исследователями установлено, что применение комплексных Sr–содержащих сплавов Si–Mn–Ca–Sr, Si–Mn–Ca–Al–Sr для раскисления судостроительной стали, упрощает технологию раскисления, снижает угар элементов–раскислителей, улучшает разливаемость стали и ее качество, повышает ударную вязкость катаного металла [335]. Предложена самозакаливающаяся штамповая сталь, содержащая 1% Sr. Бороцементация железа и стали проведена в расплаве $B_4C+SrCO_3$. Si–Sr – компонент ряда расплавов для боросилицирования. Начал проявляться интерес к Sr и применительно к легким сплавам. Сравнительное изучение влияния Sr и Na на поверхностное натяжение силуминов показало, что первый из них технологичнее. Изучалось влияние Sr на ударную вязкость сплава АК9, разработан многофазный сплав Mg–Li с содержанием до 4% Sr.

В сводном виде освоенные и возможные области промышленного использования Sr таковы:

1. Пиротехника – сигнальные, осветительные, трассирующие ярко–красные и желтые ракеты, пули и снаряды для сухопутных войск, авиации и морского флота, железнодорожного транспорта и кинотехники, фейерверки. 2. Электроника и электротехника – стекла для кинескопов цветных телевизоров; соединения $SrTiO_3$ и твердые растворы $(Ba, Sr)TiC_3$, $(Pb, Sr)TiC_3$ – основные параэлектрики; ниобат бария/стронция в оптоэлектронике. 2. Электротехника и радиотехника – керамические ферриты (постоянные магниты) в миниатюрных электромоторах для автомобилей, домашних приборов, электрических инструментов, репродукторов, в автоматике, подъемных устройствах и т.п.; оксидирование катодов вакуумных ламп; добавки в никелевый керн оксидного катода; геттеры в электровакуумных лампах для поглощения остаточных газов; диэлектрики на основе или с участием титаната стронция, цирконата стронция и других его соединений; электреты; сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики; эмиттеры типа (BaSr) O+Ni; керамические конденсаторы; электроизоляционные материалы повышенного качества (наполнитель – SrO), в том числе высоковольтные изоляторы. 3. Смазочные материалы – консистентные смазки на Sr- и Li–Sr-мылах, устойчивые при высоких и низких температурах, против воды и ряда химических реагентов – для заводов пищевой промышленности, установок по первичной перегонке нефти, в производстве каучука и резинотехнических изделий и др. 4. Военная техника – пирофорные соединения (см. п. 1), ферриты для электромоторов, ниобат стронция–ниобат бария в лазерных системах ночного видения и целеуказания, жаростойкие эмали в АРКТ для покрытий деталей двигателей внутреннего сгорания, носовых конусов, передних кромок и др., добавки к ракетным топливам [532]. ИК–приборы. 5. Светотехника – люминофоры (ЛФ) на основе фосфатов стронция, активированных Eu, пирофосфатов Sr и Ba, активированных Ti или Sn, $(Sr, Mg)_3$·

$\cdot(PO_4)_3\cdot Sn$, $(Sr, Al)_x(PO_4)_y\cdot Sn$ силикатные, вспышечные и др., ЛФ длительного действия; светосоставы и фосфоресцирующие материалы на SrCaS; SrSBi; SrS; SrS–Ce, Sm; SrS–Eu; угольные дуги. 6. Стекольная промышленность – бессвинцовые борные и безборные стекла с добавками $SrCO_3$ взамен токсичных, дорогих и менее доступных соединений свинца и более дорогих соединений бора, а также для повышения химической и термической устойчивости стекла, уменьшения его склонности к кристаллизации и понижения вязкости *стекломассы, термостойкие стекла с пониженным содержанием* Na; *ампульные* и медицинские безборные стекла; стекла, пропускающие ИК-лучи; оптические стекла; стекловолокно; стекла системы $K_2O–SrO–SiO_2$ и защитные (от радиации), компонент ситаллов, декоративные стекла. 7. Керамическая промышленность – керамика высшей огнеупорности на основе SrO, цирконата и гафната стронция, конденсаторная керамика с высокой диэлектрической проницаемостью, борные и безборные глазури для бытового и строительного фаянса, майолики, радиокерамики, шлакоситалла, и других изделий, тонколистовая керамика для преобразователей электрической энергии в ультразвуковую, термисторов, сопротивлений, пьезокерамика, стронциевые борные и безборные эмали для технических и бытовых изделий из стали, чугуна, легких металлов и сплавов с заменой соединений Pb и Ba. 8. Огнеупоры и цементы – стронциевые огнеупоры, добавки в хромитовые и высокоглиноземистые огнеупоры, цементы высокой прочности и низкой растворимости в пресной, морской и грунтовой воде, частичная замена CaO в портландцементе, стронциево–глиноземистый и *бариево–стронциево–глиноземистый цементы*, $Sr_4Al_4O_2$ – *новый цементный* материал. 9. Металлургия – добавка в антифрикционные сплавы, повышающие их прочность, рафинирование цинка, обессеривание, дегазация и раскисление меди и бронз, повышение твердости и антикоррозионной устойчивости Pb–*сплавов*, удаление Bi из Pb, рафинирование Ti и его сплавов, In, Cd, флюсы для сварки и пайки Cu–сплавов, покрытие тугоплавких металлов для защиты от окисления, повышение качества и улучшение структуры Mg–сплавов, улучшение свойств силуминов, модифицирование чугунов с пластинчатым и шаровидным графитом, обеспечивающее минимальный отбел, десульфурация и дефосфоризация стали, флюсующая добавка при выплавке стали и ее раскисление (достигается улучшение механических свойств и особенно хладностойкость), покрытие сварочных прутков. 10. Лакокрасочная промышленность – пигменты рубинового цвета, стронциевые азокрасители для текстильной промышленности, белые краски, не уступающие по качеству лучшим баритовым белилам, наполнители красок, в том числе клеевых, художественная краска "стронциевая желтая", стронциевый литопон (сульфат стронция взамен барита), *наполнитель титановых белил* (вместо барита), производство кронов (возможна замена свинца), устойчивый красящий пигмент как компонент грунтов при окрашивании самолетов (получаются гладкие окрашивающиеся поверхности, уменьшающие трение самолета о воздух), *светящиеся краски*, Sr–*мыла в производстве лаков*. 11. *Химическая* промышленность – наполнитель резины, стабилизация полихровинила и других полимеров, добавки в синтетический каучук, стабилизация виниловых пластмасс, очистка концентрированных растворов каустической соды от примеси железа и марганца, катализаторы, в том числе в процессах обезвоживания бутенов крекинга нефти (добавка к магнийсиликатному катализатору), гранулированная SrO для связывания CO_2 при производстве водорода. 12. Транспорт – автомобильные электромоторы на ферритах и запальные свечи, в будущем – ферриты в скоростных поездах на магнитной подушке. 13. Лазерная техника – активные материалы для твердотельных лазеров – $Sr_{10}(PO_4)_6F_2$, $Sr_2La_8(SiO_4)_6O_2$, лазерные стекла системы Nd–B–Ba–La–Th–Sr, лазерные кристаллы $SrF_2:Nd^{3+}$, $CaF_2–SrF:Nd^{3+}$, $SrTiO_3$: Mo, $Sr_{0,75}Ba_{0,25}\cdot Nb_2O_6$ – *регистрирующие* материалы в голографии. 14. Источники энергии и приборы на радиоактивных изотопах – миниатюрные атомные батареи, генераторы радиоактивных излучений в электрический ток для установок береговой охраны, автоматических метеорологических станций, навигационных и гидролокационных маяков (в частности, для обнаружения подводных лодок), борто-

вых источников энергии КЛА, подводные радиоизотопные генераторы тока, терморегуляторы, толщиномеры (в металлургии для измерения толщины стальных полос), ионизаторы, сигнализаторы напряжения, радиоактивные облучатели (лечение рака костей и др.). 15. Разное - утяжеление буровых растворов (целестин взамен барита), наполнитель материалов для граммпластинок, бумаги и асфальтов (битумов), специальные мази (с сернистым стронцием и гидроокисью стронция) для удаления волос со шкур в кожевенном производстве, предотвращение коррозии металлических деталей и частей в рефрижераторных установках от действия растворов аммиака, кондиционирование и ионизация воздуха в жилых помещениях, пропитка антикоррозионных бумажных и прокладочных материалов, устранение хлороза плодовых деревьев, одновременно обеспечивающие повышение их урожайности, искусственные бриллианты, электролиты (в том числе высокопроизводительные саморегулирующиеся) для хромирования, аккумулирование водорода, $SrJ_2(Eu)$ в стинцилляционных счетчиках, моющие средства, $La(Sr)CrO_3$ электрод в МГД-генераторах, $La(Sr)CoO_3$ - электрод в топливных элементах, Sr-мыла в производстве линолеума, фармацевтические препараты (против малярии и кожных заболеваний, для лечения нервных заболеваний и др.), болеутоляющие средства, зубные пасты.

Промышленное сырье. Стронцианит (природный карбонат стронция) - идеальное Sr-сырье, но он потерял свое значение после того, как с 1937 г. прекратилась и не возобновляется его добыча в Вестфалии (месторождение Мюнстер, в настоящее время на территории ФРГ). Попутно этот минерал с недавнего времени извлекается из комплексных карбонатитовых руд Палабара в ЮАР, но в очень небольших количествах. Единственным промышленным стронциевым минералом сейчас является целестин. Товарные целестиновые концентраты содержат 90-92, 94-97 и 95-96% $SrSO_4$. Примесями в низкосортных концентратах являются $BaSO_4$ (1,5%) и $CaCO_3$ (4-5%). На химическую переработку в США идут концентраты с 95% $SrSO_4$, 3% $CaSO_4$ и 1% $BaSO_4$, для рафинирования цинка и буровых растворов допускается содержание по 4% $BaSO_4$ и $CaSO_4$.

Сырьевые ресурсы. Как следует из табл. 12, общие запасы Sr в зарубежных эксплуатируемых и потенциально-промышленных месторождениях определяются в 10 млн. т. Основная масса их приходится на экзогенные целестиновые месторождения, в том числе 1/3 на седиментационно-диагенетические и 2/3- эпигенетические - вторичные. 88% запасов слагают месторождения пяти стран: Канады, США, Испании, Турции, Пакистана, еще 7,4% - Мексики и Великобритании. Геологическая их характеристика дана в работах [55, 531]. Здесь отметим только, что открытое в 1962 г. месторождение Энон в Канаде на о.Кейп-Бретон (Новая Шотландия) представляет собой пластообразное тело мощностью 2,5 м. Запасы целестина ранее определялись в 1 млн. т, но фактически они значительно больше, так как в результате дополнительной разведки было установлено наличие еще 1 млн. т руды, и это еще не все. В США имеются внушительные запасы целестина, но концентрация его в рудах невысокая, кратковременная эксплуатация в годы второй мировой войны потребовала применения флотационных методов обогащения и вскоре была прекращена. В обычных условиях продукция не в состоянии конкурировать с более дешевыми и высококачественными импортными концентратами из-за высоких транспортных расходов, обусловленных удаленностью от пунктов потребления, и больших затрат на переработку. Попытки усовершенствовать технологию обогащения этих руд и химических процессов переработки полученных из них концентратов не дали обнадеживающих результатов. Ресурсы Sr в США оцениваются в 1130 и 1400 тыс. т [464, 495], в табл. 12 учтена среднеарифметическая цифра в 1250 тыс. т. В последние годы месторождения целестина обнаружены в ряде стран - Алжире, Иране (Накжир, в 150 км от Тегерана и 50-60 км юго-восточнее Верамина, по другим данным Лакап на юго-западе страны), Турции (в 25 км южнее г. Сивас), и все они уже стали промышленными. Об алжирских и иранских

Таблица 12

Основные месторождения стронция и ориентировочные его запасы в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах,* по данным В.Б. Буркова[55,56]с некоторыми дополнениями

Страна	Месторождение	Генетический тип	Минерал	Среднее содержание SrO в руде, %	Запасы**	
					тыс. т	уд. вес, %
Канада	Энон-Лох-Лемонд и др. (о. Кейп-Бретон в Новой Шотландии)	Метасоматический в карбонатных и сульфатных породах	Целестин	35-40	1000	10
	Ронан (о.Ньюфаундленд)	То же	"	...	70	0,7
	Нью-Брансуик	"	"	35-40	420	4,3
США	Округ Сан-Бернардино (Калифорния) и др.	Эффузивно-осадочный	Целестин, отчасти стронцианит	25-40	1250	12,5
Мексика	Провиденсиа (штат Сан-Луис-Потоси), Сан-Августин (Сьерра-де-ла-Лаила), штат Коауила	Метасоматический в карбонатных и сульфатных породах	Целестин	35-40	340	3,4
Аргентина	Район Моссоро	...	"	...	20	0,2
Англия	Иейт, район Бристоля	Седиментационно-диагенетический	"	40-45	400	4,0
ФРГ	Район Монстера (Вестфалия)	Эпигенетический	Стронцианит	50-70	100	1,0
Испания	Монтевив (около Гранады)	Метасоматический в карбонатных и сульфатных породах	Целестин	42-45	3000	30
Италия	Сицилия	То же	"	...	...	...
Алжир	Габель-Эль-Амару, Абу-Роат и др.	"	"	...	...	...
Марокко	Район Тиррхиста	"	"	...	...	...
Малави	Канганкунде-Хилл	Карбонатиты	Стронцианит	10	30	0,3
Турция	Район г. Сивас	...	Целестин	>50(?)	1500	15
Ирак	На юге страны	...	...	...	...	...
Иран	Район Тегерана	...	...	...	...	...
Индия	Тричинополи (штат Тамилнад)	...	...	...	...	...
Пакистан	...	Метасоматический в карбонатных и сульфатных породах	Целестин	...	1400	14
	Итого**				10000	100
	За балансом				45000-50000	
Иордания и Израиль	Мертвое море	Рапа				

* Не показаны некоторые мелкие и пока малоперспективные месторождения; цифры округлены. ** С учетом стран, по которым нет цифровых сведений.

рудах сведения не встречены, по Турции же называются запасы в 2-4 млн.т богатого сырья - с 94-99% $SrSO_4$ при 0,4-1,75% $BaSO_4$ [529]. Кроме того, наметилась группа месторождений на юге Ирака, в районе нефтяных полей. Велась их разведка и считалось, что запасы здесь большие. Недавно установлены высокие концентрации стронция в рапе Мертвого моря - в пределах 300-330 мг/л [502]. При общем объеме бассейна в 150 $км^3$ запасы металла могут здесь составить 45-50 млн.т. Нами они отнесены к категории забалансовых, поскольку технологические работы еще не проведены. Стронций совместно с литием и другими РМ обнаружен в минерализованных водах ряда стран [196]. В нефтяных водах США его содержание определено в 940-4500 мг/кг и в рассолах, ассоциируемых с нефтями в континентальных штатах в количестве до 1000-1500-2000 частей на миллион [196, 461]. Запасы стронция и здесь несомненно очень крупные, кроме того, не исключено его наличие и в нефтяных водах других стран, но о конкретных мероприятиях по его извлечению в зарубежной печати не сообщалось. В упомянутых ранее (стр.18), рассолах, ассоциирующихся с угольными отложениями на северо-востоке Англии, содержание Sr в различных пробах колеблется в пределах 18-870 мг/л [196, 469]. В качестве Sr-сырья в СССР рекомендуются сбросные рассолы иодо-бромных заводов [41]. Сообщается о крупных скоплениях сарматского целестина на западе Туранской плиты [70].

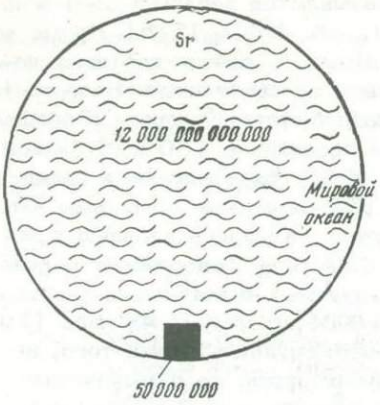
Напомним, что стронций - один из наиболее распространенных микрокомпонентов морской воды, что его концентрация в ней равна 8 мг/л, а общие запасы в Мировом океане достигают 12000 млрд. т, т.е. практически будут неисчерпаемы при любых мыслимых и воображаемых объемах промышленного извлечения (фиг. 17).

Добыча Sr-минералов началась еще в прошлом веке, но за давнишние годы статистика отрывочная. По Германии она тогда составляла (в т стронцианита): 1840 г. 34, 1875 г. 220, 1883 г. 8340, 1884 г. 8850, 1915 г 28, 1916 г. 176, 1917 г. 358, 1918 г. 304, 1919 г. 46, 1920 г. 77, 1921 г. 683, 1922 г. 330, 1924 г. 683. В Англии добыча целестина с 1884 по 1924 г. показана в табл. 13. Высокий ее уровень в отдельные периоды и в целом за перечисленные годы объясняется широким потреблением стронция в сахарной промышленности, а в начальные годы первой мировой войны военными потребностями. Полные сводные данные с 1925 по 1977 г. приведены в табл. 14, но и они также не могут считаться точными. Публикуемые сведения зачастую через несколько лет пересматриваются, иногда включают не произведенную продукцию, а ее экспорт (при том только в США). Вот несколько примеров того, как расходятся цифры добычи целестина по данным двух источников - американского Minerals Yearbook и в скобках английского Statistical Summaries: Мексика - 1964 г. 5460(4892), 1965 г. 2612(3120), 1970 г. 26500(25600), 1971 г. 32315(33230), Англия - 1970 г. 11790 (9500), Италия - 1967 г. 750(457). Minerals Yearbook издания 1968 г. приво-

Таблица 13

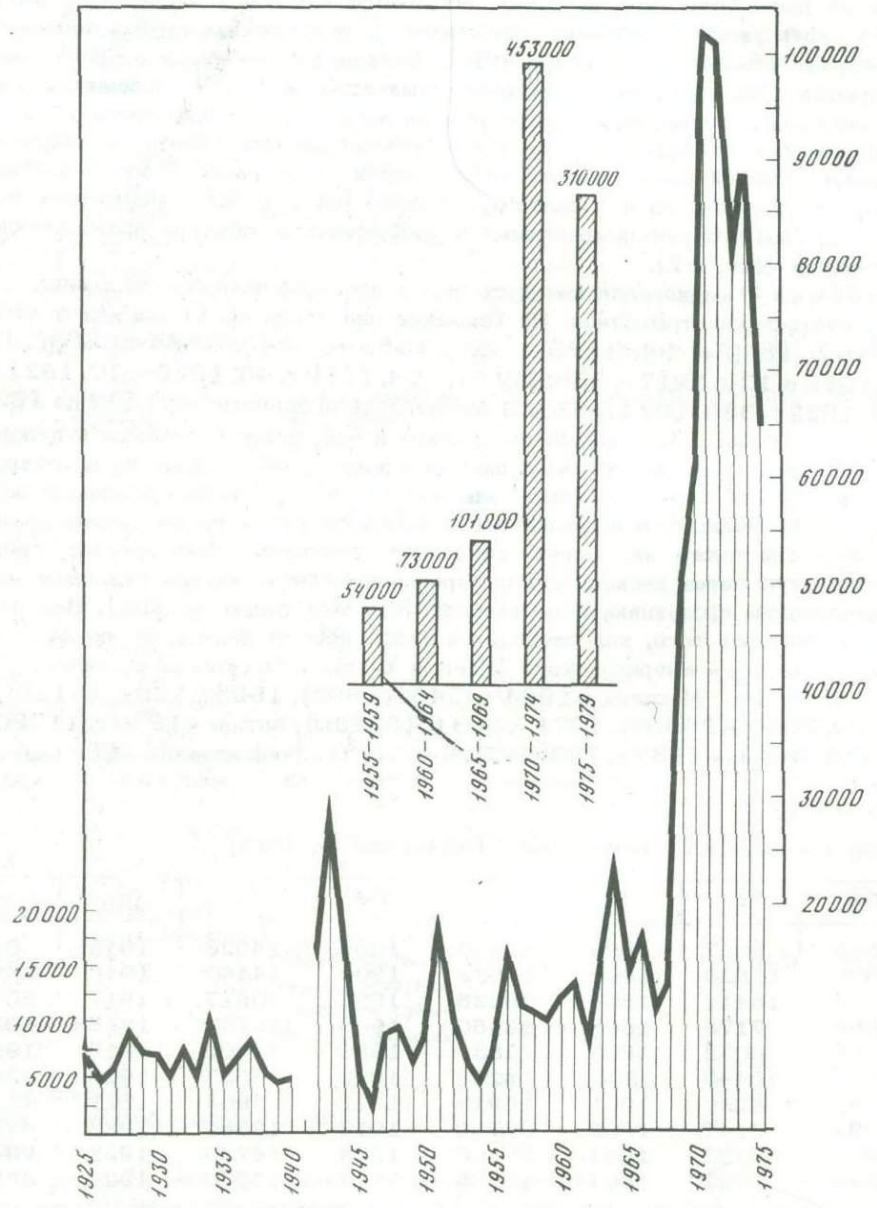
Добыча целестина в Великобритании в 1884-1924 гг. [513]

Год	т	Год	т	Год	т	Год	т
1885	9957	1895	12470	1905	14523	1915	650
1886	13820	1896	18332	1906	14340	1916	2554
1887	15412	1897	15228	1907	10917	1917	2618
1888	7178	1898	13150	1908	16733	1918	1030
1889	6072	1899	12830	1909	14268	1919	1902
1890	10440	1900	9268	1910	4837	1920	4250
1891	8190	1901	16918	1911	5963	1921	6728
1892	5147	1902	32800	1912	19680	1922	4786
1893	5905	1903	23210	1913	18720	1923	7948
1894	6933	1904	18460	1914	13370	1924	3055



Фиг. 17. Ресурсы стронция на суше (территории промышленно развитых капиталистических и развивающихся стран) и в воде Мирового океана, т

Фиг. 18. Динамика выпуска целестиновых концентратов (92–94% $SrSO_4$) в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах, т



дил итоговые цифры добычи целестина за 1967 г. в 13080 и за 1968 г. в 17980 т, в издании же 1969 г. (годом позже) приведены уточненные цифры соответственно в 10400 и 12950 т. Американский справочник Commodity Data Summaries показывает не добычу сырья, а содержание Sr в добытом сырье, но не всегда это оговаривает, вследствие чего неискушенные читатели вводятся в заблуждение. И в советских рефератах иногда не учитывается это существенное обстоятельство [320].

Первый пик на фиг. 18 приходится на годы минувшей войны, он свидетель и показатель военно-стратегического значения Sr. Пиковая цифра 1946 г. ничем видимым не объяснима, вероятно, добыча была произведена впрок или характеризует реализацию продукции, накопившейся к концу войны. Подъем в 1950-1952 гг. был обусловлен войной в Корее. Отдельные подскоки в последующие 1950-60-е годы также имели, по-видимому, случайный характер. Резкий же подъем, наступивший с 1969 г., знаменует новую эру в Sr-промышленности, порожденную использованием стронция в цветном телевидении и магнитных сплавах. Однако и в новом периоде добыча развивалась неравномерно – после пиковых высот 1971-1972 гг. она стала заметно снижаться. И это вполне объяснимо: вначале шла интенсивная замена кинескопов из Ba-стекла на кинескопы из Sr-стекла, а затем производство Sr-стекол для кинескопов вошло в нормальное русло; бум породил стремление запасать Sr-сырье. Следующие цифры показывают, как развивалась добыча Sr-концентратов по десятилетиям (в т, в скобках соответствующие среднегодовые данные): 1949-1958 гг. 99000(9900), 1959-1968 гг. 137000(13700), 1969-1978 гг. (в 1978 г. условно 64000) 744000(74000).

Важным событием явилась организация горно-обогатительного целестинового предприятия в Канаде на месторождении Энон по добыче и переработке 75000 т руды в год (и соответствующего химического завода). В 1971-1973 гг. оно достигло проектной мощности и казалось должно быть занято почти монопольное положение в зарубежной Sr-сырьевой базе. Однако после восьмилетней работы химического завода весь Sr-комплекс в Канаде прекратил свое существование (см. ниже). В 1976 г. добыча канадского целестина резко упала, а в 1977 г. ее уже вовсе не было. В США целестиновые разработки достигли заметных размеров в 1941-1945 гг., но после войны почти сразу были закрыты, затем в отдельные годы возобновлялись, но с 1959 г. полностью ликвидированы. Причины этого: сравнительно низкое качество руды, нахождение месторождений в пустынных районах, большие расходы по добыче и обогащению, и в общем неспособность конкурировать с дешевыми высокосортными импортными концентратами в обычных условиях. В Мексике Au-Ag-Pb-месторождение с целестином, Провиденсия, находится в штате Сан-Луис-Потоси, около г. Матеуала. Целестин концентрируется в висячих боках в песчаных и глинистых сланцах, но слагает и самостоятельные жилы. Попутное извлечение его началось здесь в 1941 г., позднее была организована разработка собственно целестинового месторождения Сан-Августин в Сьерра-де-ла-Паила и других месторождений в штате Коауила, вблизи границы с США. К 1943 г. добыча достигла 10000 т, развитие ее стимулировалось военными заказами США. Послевоенное падение добычи сменилось в конце 1960-х годов значительным подъемом как результат роста спроса на целестин и прекращения его добычи в Канаде. Долгое время добыча велась примитивно, вручную, и концентраты доставлялись в Ла-Пас на мулах вьючным путем. Теперь разработки механизированы и ведутся они в основном в штате Коауила, в районах г. Торреон и г. Сальтильо. Концентраты содержат 94-96,5% $SrSC_4$.

В 1960-1968 гг. удельный вес Великобритании в общей добыче целестина за рубежом составлял в среднем 63%, но далее британский целестин не смог уже противостоять конкуренции со стороны испанских и мексиканских концентратов, кроме того, сократились закупки США, поскольку они переориентировались на канадский $SrCO_3$. В течение года разработки были даже закрыты, но в небольших размерах возобновились, и сейчас выпуск продукции находится на уровне 2,1-5,5 тыс. т в год (3,7-4,5% в общей добыче). Мес-

Таблица 14

Динамика производства стронциевых концентратов в промышленно развитых капиталис

Страна	1925	1926	1927	1928	1929	1930
США	–	–	–	–	–	–
Мексика[2*]	–	–	–	–	–	–
Англия	2718	2160	4117	7240	5415	5223
Германия	813	...	721	870	729	370
Франция	2347	1524	914	1016	813	762
Испания	–	–	–	–	–	–
Тунис	–	–	–	–	–	508
Итого	6480	4500	5750	9130	6960	6860

Таблица 14 (продолжение)

Страна	1939	1940	1941	1942	1943	1944
США	–	318	4310	3665	6865	2725
Мексика[2*]	–	–	896	5626	10033	2876
Англия	3820	3756	...	2283	–	–
Германия	...	...	...	...	...	...
Франция	–	–	–	–	–	–
Испания	–	–	–	4758	10702	10077
Тунис	129	190	92	20	–	–
Итого	4200	4500	...	16500	28000	15800

Таблица 14 (продолжение)

Страна	1952	1953	1954	1955	1956	1957
Канада	54	39	–	–	–	–
США	–	45	11	161	3650	–
Мексика[2*]	1177	2214	1730	1880	2100	1720
Аргентина	–	–	–	–	444	...
Англия	8230	3013	2134	4826	9350	7010
Испания	–	–	–	–	–	–
Италия	26	–	–	70	212	1112
Марокко	–	–	–	–	–	600
Алжир	–	–	–	–	–	–
Тунис	31	–	–	–	–	–
Турция	–	–	–	–	–	–
Пакистан	437	833	355	441	305	867
Итого[4*]	10000	6150	4250	7400	16100	11000

торождение Иейт разрабатывает открытым способом Bristol Mineral Co., Ltd. В Испании, как и в Мексике, добыча целестина стала производиться в годы второй мировой войны в связи с возросшим военным спросом и закупками США. Затишье в Sr-промышленности, наступившее в послевоенные годы, привело к закрытию испанских разработок, а новая обстановка вызвала их возобновление с 1969 г. и последующее развитие. Ведутся они в Монтевиве. В 1976 г. установлено дополнительное оборудование по дроблению и размолу руды. Мощности по концентрату определялись в 10–12 тыс. т в год, но считалось возможным их расширение. Продукция экспортируется в основном в Японию [320].

Новыми поставщиками целестина стали Алжир, Турция и Иран. У Турции имеются, по-видимому, условия для заметного развития добычи целестина ввви-

тических и развивающихся странах, т*

1931	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
4117	6962	3924	9590	4582	5800	7720	4670
130	66	152	346	185	262	273	...
102	223	609	203	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
508	20	–	–	–	–	–	–
4860	7270	4700	10140	4770	6060	8000	4900

1945	1946	1947	1948	1949	1950	1951
2526	200	–	–	–	–	–
2737	1794	3577	1011	1051	1800	1845
–	–	5092	7526	4870	6760	16610
–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	280	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–
60	113	232	120	...	150	430
5330	2130	8900	9000	6000	8700	19100

1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964
–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–
2120	1000	2613	2400	4130	6276	5460
218	...	...	...	...	540	30
5690	6100	6710	8820	2640	9160	17300
–	–	–	–	–	–	–
638	320	830	1070	600	654	750
1020	395	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–
463	675	1534	420	240	385	270
10150	9700	11700	13000	7800	17000	23800

ду высокого качества руды и относительной близости к крупному импортеру–Японии. Намечается довести ее до 10000 т в год. В Иране добыча начата в 1970 г., но пока сведений о ее размерах нет. Ведется она Iran Strontium Co., входящей в Симиранскую горнопромышленную группу. Разработки – открытые, в руде 90–93% $SrSO_4$.

В 1976–1977 гг. к Мексике перешло первое место по добыче целестина (>60% в общей продукции зарубежных стран), на втором месте, но далеко от нее, находилась Испания (13,4% в общей продукции). В целом эти две страны дали ~73–74% всей зарубежной целестиновой продукции.

Химическое Sr –производство за рубежом характеризуется следующими событиями: начиная с 1969 г. оно в общем резко расширилось, развитие произошло не только в США, но и в западно–европейских странах, возникло

Таблица 14 (окончание)

Страна	1965	1966	1967	1968	1969	1970
Канада	–	–	–	–	11794	16330
США	–	–	–	–	–	–
Мексика[2*]	2612	5685	2540	3450	18090	25410
Аргентина	600	370	30	70	13	426
Англия	9700	9550	6790	8000	11910	9500
Испания	...	...	...	...	3660	7000
Италия	640	600	660	780	925	845
Марокко	–	–	–	–	–	–
Алжир	–	–	–	–	–	–
Тунис	–	–	–	–	–	–
Турция	–	–	–	–	–	–
Пакистан	450	535	380	650	660	137
Итого [4*]	14000	16750	10400	13000	47000	60000

* Концентраты в среднем с 92–93% $SrSO_4$, включая условно и стронцианиты бывшей Германии за 1925–1937 гг.; в ряде случаев цифры, особенно итоговые, округлены; за 1973–1977 гг. сведения предварительные и приведены по содержанию металла, нами

в Японии в крупных масштабах, единичные мощности отдельных предприятий увеличились многократно, в ряде случаев за счет производства солей бария. В обстановке "стронциевого бума", возникшего в 1969 г., американская Kaiser Aluminium & Chemical Corp. предприняла строительство в Канаде Sr-комбината, который вошел полностью в строй в 1972 г., обошелся в 18,3 млн. долл. и явился первым за рубежом интегрированным объектом подобного типа. В него вошли упомянутые ранее рудник, обогатительная фабрика в Эноне и химический завод в Сидни за 30000 т в год солей стронция (карбоната, нитрата, сульфата и др.). Вскоре, однако, выявились трудности в осуществлении принятой за основу технологической схемы, и производство оказалось убыточным, кроме того, и рынки сбыта продукции оказались явно недостаточными. Все это привело к закрытию комбината в Кейп-Бретоне, неясно только что с ним будет далее; по одному из вариантов имелось в виду приобретение его правительством штата. Во всяком случае совершившийся факт не опорачивает проблему стронция, он лишь дополнительный пример стихийности капиталистического хозяйства, неразборчивости в средствах, когда речь идет о конкуренции и погоне за прибылями.

В США Sr-производство все время находилось под покровом секретности (поскольку нитрат стронция предназначался для военного потребления) и по существу в печать о нем мало что проникало. Таким же остается положение и сейчас, известно только, что главная роль принадлежит компаниям FMC Corp. (завод в Модесто, Калифорния), Chemical Products Corp. (Картерсвилл, Джорджия) и, как будто, Barium & Chemicals, Inc. (Стьюбенвилл, Огайо).

Промышленные запасы Sr-продуктов в США на начало года составляли (в т по содержанию металла): 1964 г. 1208, 1965 г. 1365, 1966 г. 2290, 1967 г. 1476, 1968 г. 2890, 1969 г. 4936, 1970 г. 4445, 1971 г. 4725, 1972 г. 3630, 1973 г. 907, 1974 г. 6623.

В 1950-х годах производителями солей Sr в Западной Европе являлись: в Англии – Cornwall Mills, Ltd., The Harbor Par., Cornwall; La Porte Chemicals, Ltd., Leeton; New Metals and Chemicals, Ltd., London; в ФРГ – Lohman Chemische Fabrik, Hameln; Marquart A.G. Chemische Fabrik, Beuel Rhein; Merk, E.A.G., Darmstadt; Rickmann und Rappe, Koln-Kalk; Rickmann de Haen A.G., Seelze (Hann.); Siegle G. und K° G. m. b. H, Stuttgart; в Италии – Erba Carlo Sp. A., Milano; Fabbr. Sali di Bario Concimi ed altri Prod. Chim., S.A., Milano; Industria Chimica Subalpina, Genova; Montecatini Soc. Gen. per l'Industria, Mineraria e Chimica, Milano; Sinfar-S.r.l. Novi Ligure (Alessandria); Soc. Italiana del Bromo, Roma; Squeo

1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977
54430	59000	59000	54430	35000	12000	–
–	–	–	–	–	–	–
35060	24425	18275	29550	14700	33000	46000
2130	1100	740	526	520	1150	2200
9750	4400	4340	2400	2900	2100	5500
8500	8000	8000	8500	8500	7600	7600
835	735	735	750	730	730	730
–	–	–	–	–	–	–
360	1890	1900	1900	...	...	5200
–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	2000 3*	...	4000 3*	...
400	344	3	363	430	...	...
112000	100000	93500	100000	65000	63000	70000

они пересчитаны в указанные стандартные концентраты. 2* За ряд лет не добыча, а экспорт в США. 3* Импорт в Японию. 4* С учетом продукции Алжира (ориентировочно по 2000 т) и Ирана (в 1970–1975 гг. по 300 т в год).

dr. Marcello-Industria Chimica, Milano; Zambeletti dr. L.Soc. p. Az, Milano. Согласно более новым сведениям, в Англии $SrCO_3$ производит Bristol Mineral Co, а фирма Albright & Wilson Ltd. выпускает на заводе в Лондоне почти полный ассортимент Sr-продукции, в ФРГ фирма Preussag организовала производство титаната стронция и бария и фирма Kali-Chemie возобновила производство $SrCO_3$ в 1969 г. на своем бариевом заводе. ФРГ экспортирует соли Sr в США и Японию. Sr-заводы, несомненно, имеются во Франции, возможно, в Испании и Норвегии, но о них мало что известно. В целом в Западной Европе Sr-производство развивалось не в такой степени и не такими темпами, как в США и Японии, поскольку система цветного телевидения в ее странах зиждется на солях бария. До телевизионных событий 1969 г. в Японии Sr-производство находилось в зародышевом состоянии. Зато теперь оно вышло почти на одинаковый уровень с Sr-производством США и располагает мощностями по солям Sr в 18,6 тыс. т в год, в том числе 16,9 тыс.т по $SrCO_3$. Сосредоточено оно в руках следующих четырех компаний (производственные мощности в тыс. т в год): Sakai Chemicals 8,7, Honjo Chemicals 8,0, Japan Special Chemicals 1,45, Yokohama Chemicals 0,4. Sakai Chemicals вначале перерабатывала целестин на небольшом заводе в Сакаи, но затем перебазировала производство $SrCO_3$ в Onahama, где на ее пигментном заводе освободился большой цех TiO_2. Основными потребителями $SrCO_3$ для производства телевизионных кинескопов являются (в скобках т в год): Asahi Glass (9000), Nippon Electric Glass Co. Ltd. Shiga (7000), Sony Ltd. (~1500). Sr-ферриты производит компания TDK Electronics and Toko Denki (Electric). В стране производится также рафинированный FeSi с добавками Sr. Все сырье – импортное, ввиду нехватки продукции ввозятся извне также и соли Sr. Больших успехов в производстве Sr-ферритных материалов достигли, как будто, Тайвань и Южная Корея [320].

В целом зарубежная Sr-промышленность располагает производственными мощностями по выпуску ~50 тыс. т солей Sr в год, в том числе США 20 тыс. т, Япония 20 тыс. т, западноевропейские страны 10 тыс.т, развивающиеся страны не имеют своих Sr-заводов, но надо полагать, что они будут построены некоторое время спустя в Мексике, Испании, Алжире, Иране, Турции. Единичные мощности Sr-предприятий в Японии составляют сейчас по 8,0–8,7 тыс. т в год (см. выше). Для заводов США называются мощности в 10 тыс. т в год.

Ассортимент зарубежной Sr-продукции насчитывает десятки наименований, включая металл, но главными продуктами являются карбонат и нитрат.

Таблица 15

Динамика и структура потребления стронция в США, по содержанию Sr, т

Потребитель	1964	1965	1966	1967	1968	1969
Электроника **	–	–	–	–	–	7620
Пиротехника	1813	1905	2086	2176	3084	3175
Электротехника ***	–	–	–	–	–	1360
Керамика и стекло	340	363	386	408	454	500
Рафинирование цинка	544	544	544	544	544	544
Смазки	91	91	91	91	91	91
Краски	36	36	43	54	68	68
Разное	907	907	907	907	907	1000
Итого	3730	3846	4057	4182	5150	14358

*Цифры 1973 и 1974 г. не уточненные; по другим данным итоги за эти годы соответственно 14060 и 13610. ** – В основном для производства кинескопов цветных телевизоров. *** – В основном ферриты для постоянных магнитов.

В СССР освоено производство ряда лигатур Si–Sr для сталеплавильной промышленности и лигатуры Al–Sr [150, 439].

Комплексность. При разработке некоторых целестиновых месторождений попутно извлекается сопутствующий барит. В частности, новое турецкое месторождение около Сивас разрабатывается комплексно на оба минерала [529]. Наряду с целестином находятся иногда гипс, каменная соль, галенит и сфалерит, но совместная их эксплуатация не осуществляется [267, 495]. В Канаде на заводе в Сидни $SrCO_3$ производили по реакции $SrSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow SrCO_3 + Na_2SO_4$ при этом в качестве товарного продукта утилизировался сульфат натрия [467]. За разработку и освоение оригинального карботермического безотходного способа производства $SrCO_3$ советские исследователи были удостоены Государственной премии УССР 1977 г. [308]. В карбонатитах Малави (Канганкунде–Хилл, Чилва и др.), помимо пирохлора содержатся стронцианит, барит, сфалерит, апатит, бастнезит, монацит, рутил, ильменит, по одному из вариантов их обогащения имелось в виду извлечение и стронцианита, но промышленная его реализация пока не осуществлена. В рудах месторождения Маунтин–Пасс (США) содержатся 20–40% барита и целестина [459], однако последний несмотря на высокую концентрацию и большие запасы его почему-то здесь не извлекается. В будущем извлечение Sr из континентальных минерализованных вод и морской воды не сможет не быть комплексным. Радиоактивные изотопы стронция получаются в ЯР. В США потребность в Sr^{90} в 1980-х годах оценивается в 68000 кюри и в конце этого десятилетия в 12000 кюри/г. Считается, что они будут полностью удовлетворены за счет коммерческого производства радиоизотопов в энергетических реакторах [253].

Потребление. По данным 1974 г., на долю США в общем потреблении Sr за рубежом приходилось 40%, в 1977 – 30%. Динамика общего видимого потребления в этой стране представлена в табл. 15. Перелом в 1969 г. произошел вследствие того, что началось применение $SrCO_3$ в телевизорах. С тех пор колебания происходили в зависимости от разных обстоятельств, в том числе конъюктурных (в 1974 и 1975 г. сказался общий экономический спад), но без острых перепадов. Среднегодовой уровень потребления за 1969–1977 гг. выражается в 14,9 тыс. т в расчете на металл. Принципиальные изменения в структуре потребления в США показаны в табл. 15. Почти непрерывно растет удельный вес электроники (преимущественно в производстве кинескопов для цветных телевизоров), достигший в 1977 г. 65% против 48% в 1975 г., но сохранился он в отношении пиротехники до 15% в 1975–1977 гг. В производстве ферритов для постоянных магнитов расход стронция составлял в 1975 г. 1944 т, 1976 г. 2120 т и 1977 г. 900 т, соответственно к общему итогу потребления 16, 14 и 5%; причины

1970	1971	1972	1973*	1974*	1975	1976	1977
8618	8710	6350	8437	7620	5832	7272	11700
4172	4536	2903	3856	3493	1823	3333	2700
2268	2450	1814	2450	2223	1944	2120	900
590	590	590	726	635	486	606	
544	544	544	635	635	486	606	2700
91	91	91	363	318	1580	1212	
68	68	68	136	136			
1000	1030	1016	907	817			
17350	18020	13380	17510*	15880*	12150	15150	18000

сокращения неясны. Потребление для рафинирования цинка в последнее время держалось на уровне 600 т в год, в стекольно-керамической промышленности 500–600 т, в производстве смазок поднялось с 90 т в 1972 г. до 320 и 360 т в 1973 и 1974 г. Небольшие количества приходятся на производство красок, сварочных флюсов, пластмасс, зубных паст, фармацевтических препаратов, электронных компонентов.

Потребление солей стронция в Японии по структуре (табл. 16) и масштабам вплотную приблизилось к США. Свыше 70% падает на кинескопы. Очень характерно использование в Японии заметных количеств нитрата стронция для изготовления автомобильных свечей. Согласно другим данным, в Японии в 1976 г. на телевизионное производство ушло 18 тыс. т $SrCO_3$, на ферриты 3000 т, пиротехнику, керамику, металлургию и т.д. 2000 т; ожидалось увеличение потребления в промышленности ферритов в 1977 г. до 5–6 тыс. т [526]. Заменителями стронция могут быть окиси Zn, Mg, Ba, Ca, известняк и аммиак, но только в небольших по объему и малоответственных сферах его применения, например, для очистки каустической соды, в производстве некоторых видов керамики, как наполнитель красок, в качестве геттера. В главных же, решающего значения отраслях потребления, длительно проверенных временем, Sr удовлетворительно незаменим. Для применения в кинескопах $BaCO_3$, вместо $SrCO_3$ пришлось бы реконструировать схему цветного телевидения с понижением ее напряжения. Такая замена в ферритах привела бы к значительной потере их эффективности. Ca и Li также придают пирофорным составам красный цвет, но не такой яркости как Sr. В пиротехнике военного назначения и боеприпасах ему нет подходящей альтернативы [495]. В работе [464] заявляется, что в цветном телевидении и пирофорных составах Sr-соединения незаменимы вследствие присущих только им специфическим свойствам и что в других областях замена возможна, но с трудом и обойдется дорого.

Судя по зарубежным данным, вторичные источники Sr полностью отсутствуют.

Цены на целестиновые концентраты долгое время оставались практически неизменными, лишь в последние годы несколько повысились. В 1960–1970 гг. они продавались фоб порты стран-экспортеров в среднем по цене 24–28 долл./т, затем повысились (долл./т): до 30 в 1972 г., 32 в 1974 г., 42 в 1975 г., 46 в 1976 г. и 52 в 1978 г. Учитывая инфляцию доллара, это повышение можно считать весьма скромным. Целестиновые концентраты несмотря на очень высокое их качество остаются исключительно дешевым продуктом, таким как глина, каолин. В 1973 г. в США технический карбонат стронция продавался при поставках навалом вагонами франко завод по

Таблица 16

Потребление солей стронция в Японии, тыс. т

Продукция, потребитель	1974 г.	1975 г.	1976 г.	1977 г.
Карбонат стронция				
Производство кинескопов	8,0	6,0	11,0	11,5
Производство магнитов	1,6	1,5	2,5	3,5
Прочие	0,9	1,2	0,5	0,5
Итого	10,5	8,7	14,0	15,5
Нитрат стронция				
Пиротехника*	0,2	0,28	0,5	0,55
Прочие	0,2	0,17	0,3	0,25
Другие соединения**	0,2	0,24	0,3	0,3
Всего	11,1	9,4	15,1	16,6

* Включая, вероятно, и автомобильные запальные свечи. ** Сульфат, сульфид, хлорид.

286–462, а нитрат по 330 долл./т. В 1976 г. было объявлено о повышении цены до 410 долл./т В 1977 г. говорилось о понижении ее на 18%.

Во внешней торговле Sr-продуктами в последнее время произошли такие изменения: размеры ее резко увеличились, крупным импортером целестина стала Япония, значительно расширили ввоз целестина западноевропейские страны, важное место в экспорте и импорте наряду с рудными концентратами заняли соли стронция.

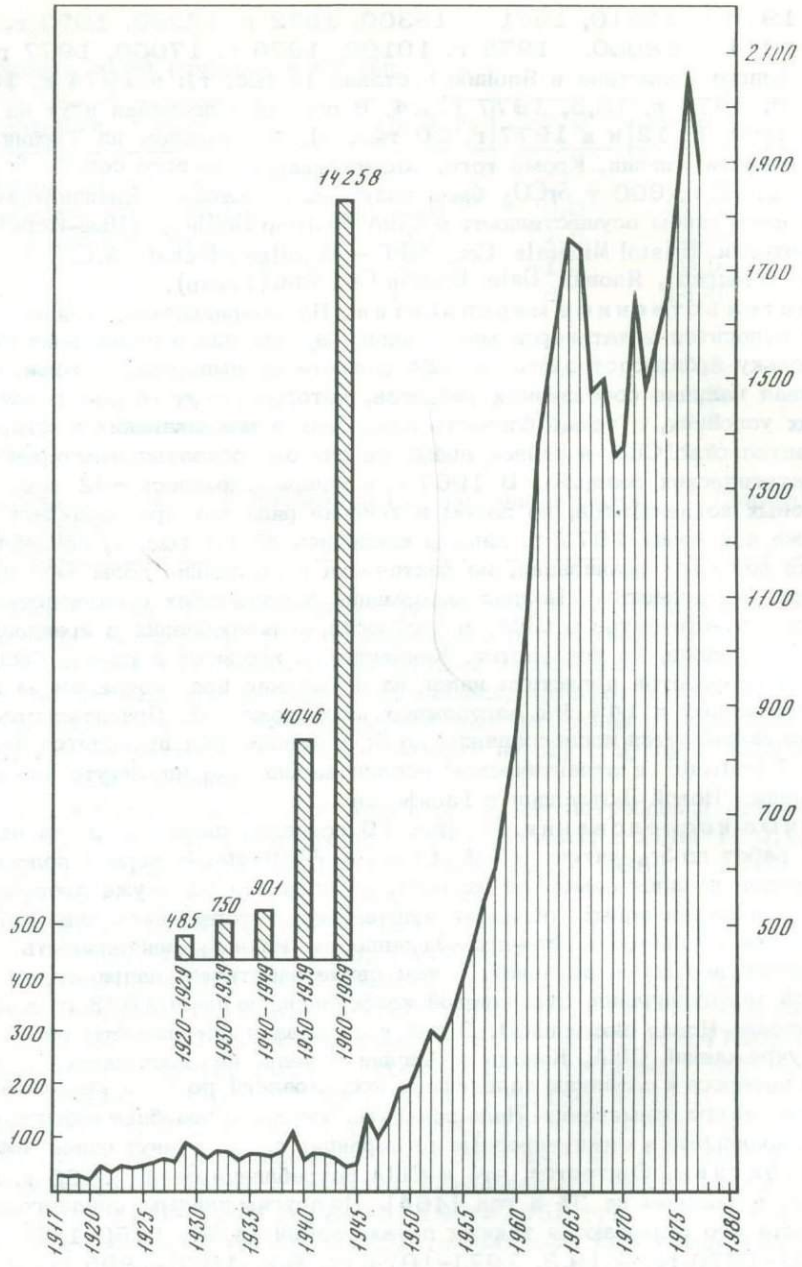
Импорт в США целестиновых концентратов для потребления развивался следующим образом (в т, в скобках по другим данным): в 1931 г. 0,1, 1932 г. 5, 1933 г. 1100, 1934 г. 1134, 1935 г. 1213, 1936 г. 1760, 1937 г. 2556, 1938 г. 250, 1939 г. 2660, 1940 г. 2500, 1941 г. 3900, 1942 г. 9123, 1943 г. 15346, 1944 г. 5265, 1945 г. 3355, 1946 г. 4100, 1947 г. 12833, 1948 г. 19800, 1949 г. 8530, 1950 г. 7845, 1951 г. 12770, 1952 г. 8650, 1953 г. 6270, 1954 г. 2990, 1955 г. 5570, 1956 г. 8580, 1957 г. 5932, 1958 г. 5525(6065), 1959 г. 8380(7380), 1960 г. 5610, 1961 г. 9010, 1962 г. 6793, 1963 г. 14726, 1964 г. 19610, 1965 г. 8840, 1966 г. 10450, 1967 г. 5090, 1968 г. 11700, 1969 г. 25220, 1970 г. 33800, 1971 г. 41280, 1972 г. 27830, 1973 г. 24530, 1974 г. 35200, 1975 г. 20000, 1976 г. 33000, 1977 г. 39000. Всего за перечисленные 47 лет ввоз составил 540 тыс. т с валовым содержанием 243 тыс.т металла. Среднегодовой импорт равнялся (округленно в т): в 1940–1949 гг. 8475, 1950–1959 гг. 7250, 1960–1969 гг. 11700 и 1970–1977 гг. ~25500. В стоимостном выражении импорт равнялся (в тыс. долл.): в 1971 г. 1115, 1972 г. 830, 1973 г. 657. В 1969 г. Мексика и Англия поставляли в США каждая по 40% всего количества целестина, в последующие годы это соотношение менялось так (в %): 1971 г. 69 и 19, 1972 г. 73 и 15, 1973 г. 81 и 12. В 1977 г. доля Мексики поднялась до 85%, что понятно, поскольку она находится поблизости от США. Остальные 15% поступали из Испании. Сокращение ввоза концентратов начиная с 1972 г. было обусловлено возраставшим импортом солей Sr из Канады. Ранее ввоз их был незначительным (в 1971 г. 98 т на 48 тыс. долл. из Англии, ФРГ, Франции), но в 1973 г. Канада поставила ~5000 т $SrCO_3$ и других солей на сумму 1534 тыс. долл. Процесс вытеснения в импорте рудных концентратов химической продукцией интенсивно продолжался бы и далее, если бы не закрытие канадского комбината. Теперь химическое Sr-производство в США вновь воспряло. В целом импорт в США концентратов и солей по содержанию Sr составил (в т): в 1964 г. 8884, 1965 г. 4000, 1966 г. 4980, 1967 г. 2300, 1968 г. 5300, 1969 г.

13880, 1970 г. 15310, 1971 г. 18300, 1972 г. 12280, 1973 г. 14000, 1974 г. 18000, 1975 г. 10100, 1976 г. 17000, 1977 г. 17500. Импорт целестина в Японию составил (в тыс. т): в 1974 г. 13, 1975 г. 9, 1976 г. 16,5, 1977 г. 24. В основном поставки идут из Испании (в 1976 г. 12 и в 1977 г. 20 тыс. т), в остальном из Турции и Ирана и отчасти Англии. Кроме того, рассчитывалось на ввоз солей Sr из ФРГ, а в 1976 г. 600 т $SrCO_3$ были получены из Канады. Внешнеторговые операции целестином осуществляют: в США Phillipp Brothers (Нью-Йорк), в Великобритании Bristol Minerals Co., ФРГ – Metallgeselschaft A.G., Испании Bruno SA (Мадрид), Японии Daiei Bussan Co., Ltd. (Токио).

Правительственные мероприятия. По американским концепциям, стронций относится к категории материалов, важных для национальной обороны, поскольку производство его зависит целиком от импортного сырья. Однако учитывая наличие собственных ресурсов, которые могут разрабатываться в военных условиях, а также близость канадских и мексиканских месторождений, правительство США в данное время не считает обязательным хранение Sr в стратегических резервах. В 1967 г. в резервах имелось ~42 тыс. т целестиновых концентратов, но затем в течение ряда лет производилась их распродажа и к концу 1977 г. запасы снизились до 13 тыс. т, официально они также подлежат реализации, но фактически в последние годы GSA прекратила продажу целестина. Полная информация о масштабах производства и потребления Sr-продуктов в США, в частности, о потреблении в производстве пирофорных сплавов, не печатается. Концентраты ввозятся в страну беспошлинно. Для разработок целестина налог на истощение недр сокращен на 22% для отечественных и 14% для зарубежных месторождений. Правительственная поддержка оказывается исследованиям по Sr в Канаде, они проводятся Industrial Research Institute в атлантическом исследовательском институте Технического колледжа Новой Шотландии в Галифаксе.

Научные исследования. На фиг. 19 показана динамика роста научных печатных работ по Sr, учтенных РЖ Chemical Abstracts. В первой половине 1960-х годов начался заметный их рост, и тогда это было уже провозвестником готовившихся новых областей применения, которые несколько лет спустя обеспечили переворот в Sr-промышленности. Научная деятельность по Sr становится все более активной, о чем свидетельствует, например, проведение первой международной стронциевой конференции в июне 1973 г. в Канаде (г. Галифакс, Новая Шотландия). В ней участвовали специалисты вузов и научных учреждений США, Канады и Англии и цель ее заключалась в привлечении интереса к развитию дальнейших исследований по Sr и выявлению новых областей его применения. Надо полагать, что скоро подобные и другие отраслевые, национальные и международные конференции по Sr станут более частыми.

Перспективы. Считается, что в США потребление Sr до 1985 г. будет возрастать в среднем на 3% в год [464]. По другим данным, среднегодовые темпы роста его выражаются такими показателями (в %): 1950–1960 гг. – 1,9, 1961–1970 гг. – 19,3, 1971–1974 гг. 0,9, 1975–1895 гг. 2,2. Согласно прогнозам Горного бюро США, разработанным на основе показателей 1968 г., потребление Sr (по содержанию его в разных продуктах) должно увеличиться к 2000 г. минимум до 11500 т, максимум до 19500 т, в среднем до 15500 т по сравнению с 5900 т в 1968 г., среднегодовой рост в 1968–2000 гг. при этом предусматривался минимум в 2,1% и максимум 3,8%. Насколько эти расчеты были с самого начала ошибочными, можно судить по тому, что фактическое потребление в США в пересчете на Sr составило в среднем за 1970–1974 гг. 16200 т, т.е. с опережением на 25–30 лет оказалось выше принятого за основу среднего уровня для 2000 г. В новом варианте Горного бюро, опубликованном в 1975 г. и базирующемся на фактических показателях 1973 г., потребности США в 2000 г. исчислены минимально в 23,1, максимально 45,0 и наиболее близки к истине 26,3 тыс. т Sr (табл. 17). С максимальной цифрой можно уже в основном согласиться, но опять-таки и в этом случае ошибка заключается в полном игнорировании возможности воз-



Фиг. 19. Динамика научных публикаций по стронцию, учтенных Chemical Abstracts

никновения принципиально новых сфер потребления Sr. О том, что они реально возможны, достаточно указать, например, на наметившееся уже использование соединений Sr в черной металлургии и в производстве запальных свечей для автомобилей, на предстоящее широкое применение магнитных материалов. Поскольку процесс промышленного продвижения Sr уже начался, он не может не двигаться вперед, проявился интерес к нему у исследователей, и они не остановятся на полпути, наконец, в поисках новых потребителей кровно нуждается Sr-промышленность, добывающая и перерабатывающая, и она будет стимулировать и подталкивать такие поиски. По нашему глубокому убеждению, фактические потребности в 2000 г. будут несомненно бо́льшими, чем предусмотрено Горным Бюро США по варианту "близкому к реальности".

Таблица 17

Прогнозная оценка Горного бюро США структуры и масштабов потребления Sr в США (в т по содержанию металла *)

Потребитель	1973 г. и 1968 г.[2*]	Прогноз на 2000 г.		
		минимум	максимум	в среднем[3*]
Электроника	8437	10433	14515	12156
	–	4536	8392	6465
Пиротехника	3856	4536	17237	4536
	4900	5443	9072	7260
Электротехника	2450	4173	6170	4536
	–	–	–	–
Керамика и стекло[4*]	726	907	1814	907
	100	272	350	310
Цветная металлургия	635	907	1360	1180
	454	435	653	544
Смазки	363	907	998	907
	100	272	350	310
Краски	136	181	363	272
	45	54	91	72
Разное	907	1089	2540	1814
	295	508	600	555
Итого	17510	23130	45000	26310
	5900	11500	19500	15500

* В числителе по прогнозу, опубликованному в 1975 г., в знаменателе – по опубликованному в 1970 г., итоговые цифры округлены. 2* В числителе для сравнения фактические данные за 1973 г., в знаменателе – за 1968 г. 3* В варианте 1975 г. (числитель) с учетом поправочных коэффициентов он считается наиболее реальным, в варианте 1970 г. (знаменатель) – среднеарифметические показатели. 4* Не считая стекла для кинескопов цветных ТВ, учтенных в электронике.

ГБ США определило суммарные потребности всего мира в Sr на 1973–2000 гг. по минимуму в 1360, по максимуму 2000 и по оптиуму в 1475 тыс. т. Если считать эти данные относящимися только к капиталистическим странам, то и тогда они оказываются обеспеченными промышленными сырьевыми ресурсами (см. табл.12) в пяти– или семикратном размере.

Заключение. Стронций получил в последнее время новые импульсы и вышел из состояния длительного застоя. Но не надо забывать, что природа щедро одарила нас этим металлом, громадные ресурсы его ждут нас в континентальных минерализованных водах, отбросных нефтяных водах, Мировом океане. Поэтому, не останавливаясь на достигнутом, следует продолжать всестороннее изучение стронция, тем более, что он, как это ни парадоксально, один из самых малоисследованных элементов периодической системы [495]. Необходимо активно искать дополнительные сферы его применения, притом массового, учитывая, что он сравнительно дешев и в перспективе будет еще дешевле. В частности, хотелось бы призвать химическую промышленность, металлургию черных и цветных металлов и радиоэлектронное производство всерьез заинтересоваться стронцием как техническим материалом.

Глава V. СКАНДИЙ

Д.И. Менделеев, как известно, гениально предсказал наличие в природе трех еще неизвестных тогда элементов – экаалюминия, экабора и экасилиция и точно предсказал их свойства. Вскоре все они были действительно открыты, данные об их свойствах подтверждены; элементы эти были названы соответственно галлием, скандием и германием. Позднее, когда Фридрих Энгельс закончил "Диалектику природы", был обнаружен только галлий, но и один этот факт он счел достаточным, чтобы назвать предвидение Д.И. Менделеева научным подвигом.

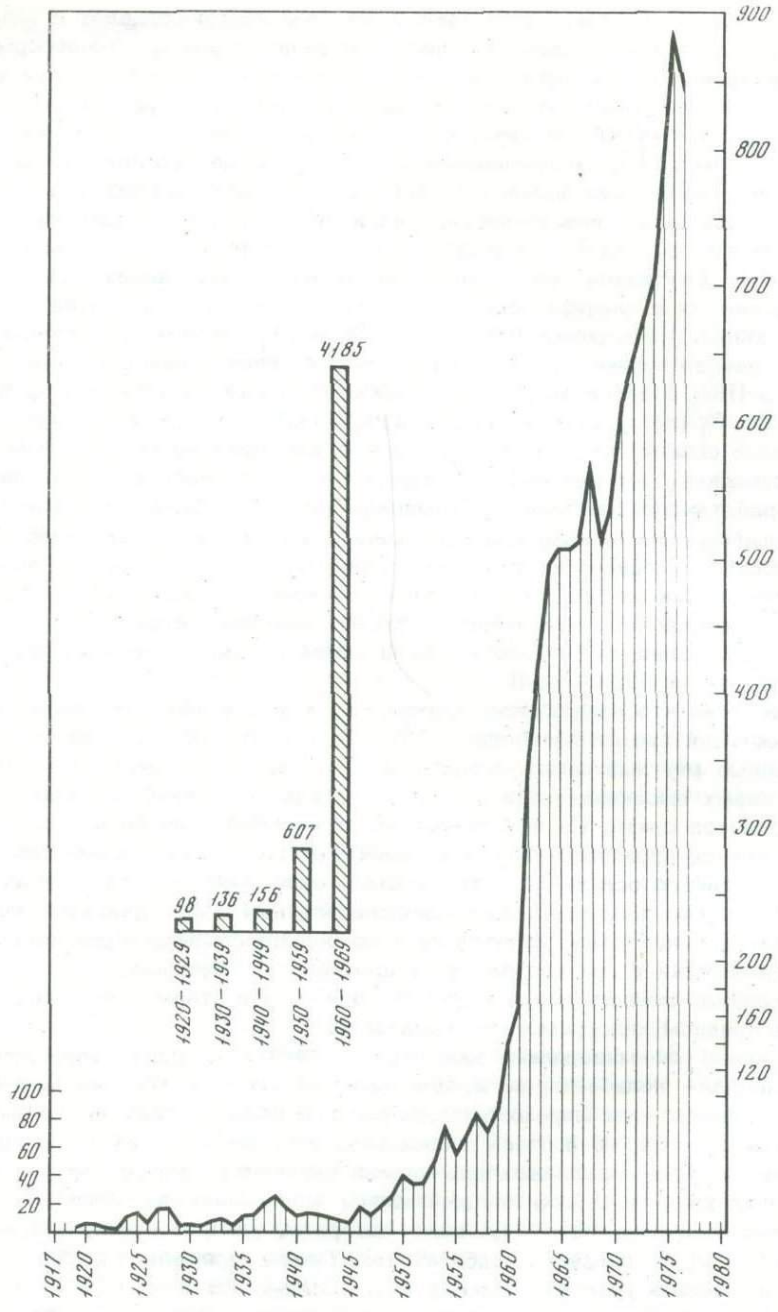
Однако, на промышленной арене указанные элементы продвинулись по-разному. Германий стал знаменитым как родоначальник полупроводниковых материалов, положивших начало величественной эре в новой технике, перевернувших новую страницу в НТР. Применение галлия рождалось в тяжелых муках, но, когда неожиданно раскрылись особые, опять-таки полупроводниковые свойства его соединений, все сдвинулось с места. Сейчас галлий – фаворит электроники, он творит в ней чудеса, и нет, кажется, пределов его замечательным применениям. И только скандий все еще остается пока не у дел, и свой юбилей в 1979 г. – 100 лет со дня открытия – встречает более чем скромными успехами.

По состоянию на начало 1960-х годов возможные области применения Sc были рассмотрены и проанализированы в работе [194]. С тех пор изыскания новых сфер его использования продолжались и проводились в основном в следующих направлениях: элетротехника и электроника (ферриты и ферромагнетики, полупроводники, термоэмиссия, катоды, легирование Si, оптические модуляторы, геттеры и т.д.); металлургия и металловедение (легирование сплавов Mg, Al, Ti, Cr, Ni, Co, Cu, Be, Ce, La, Tb, Ho, Eu, Gd, Y, Zr, Hf, Ta, Pu, Ag, сплавы на основе Sc, модифицирование чугуна, повышение твердости карбидов, покрытие металлов – металлидирование, тугоплавкие покрытия деталей из жаропрочных сплавов); светотехника (люминофоры); нефтяная промышленность (мечение Sc^{46} катализаторов крекинга нефти, при вторичном извлечении нефти, перекачке ее в нефтепроводах); химические производства (катализаторы органического и неорганического синтеза); неорганические клеи; стекольное производство (повышение показателя преломления оптических, силикатных и боросиликатных стекол, припои); керамика и огнеупоры (красители, спеченная керамика из Sc_2O_3 – конструкционный материал, керамика на основе ZrO_2–Sc_2O_3, антикоррозионные покрытия, специальные огнеупоры); атомная техника (специальные огнеупоры, соединения для твэлов, присадка к Pu-топливам, термоионные преобразователи ядерной энергии в электричество, высокотемпературные замедлители нейтронов); сверхпроводниковые соединения; лазерная техника; аккумуляторные батареи; Sc^{46} в энергетических космических установках, медицине, лесном хозяйстве, санитарной технике, аналитической химии, химической технологии; PuSc – ядерное топливо в имплантируемых стимуляторах сердца. Теоретически большой интерес скандий должен представить как конструкционный материал для АРКТ, поскольку его температура плавления в 2,5 раза выше, чем у Al, при почти равном с ним удельном весе, но пока это еще только потенциальная возможность. Согласно американским данным, сплав Mg–30% Sc обладает наилучшим сочетанием высокой прочности при комнатной температуре с пластичностью в экструдированном состоянии, отлич-

ной вязкостью в надрезе; почти такими же свойствами обладает и менее дорогой сплав Mg–Sc–Li. Советские исследователи показали, что в деформируемых сплавах Mg–Y–Sc сочетаются высокие прочностные свойства при комнатной и повышенных температурах, их удельная прочность при 20–300° намного выше, а при 350–400° не ниже, чем у сплавов с Nd и Th, поскольку исключен радиоактивный Th, их применение признано весьма перспективным [134]. Установлено также, что добавка Sc приводит к существенному упрочнению Al наряду с повышением пластичности. Сплав Al с 0,22% Sc практически не разупрочняется до 300°, при 0,3% – до 400°, при 0,6–1,0% – вплоть до 600° [134]. Считается, что Sc–Ga –связка найдет применение для получения эффективных и специфических металлических клеев и покрытий в ряде отраслей техники. Из порошка 99–99,9%-ной Sc_2O_3 горячим прессованием получена прозрачная керамика. Разработана высокоогнеупорная керамика на основе ZrO_2 и HfO_2 с добавками Sc_2O_3. Низкие скорости ползучести и рекристаллизации Sc_2O_3 (по сравнению Al_2O_3, MgO, ZrO_2) в сочетании с другими положительными свойствами, позволяют считать керамику на ее основе ценным конструкционным материалом, пригодным для длительной эксплуатации в установках, работающих при высоких температурах. И особенно достойно внимания сообщение, что добавка карбида скандия к карбиду титана резко повышает твердость последнего и что новый сплав становится вторым по твердости материалом после алмаза [495]. Напомним еще, что впервые в СССР разработаны и внедрены в производство счетнорешающих устройств Sc –содержащие ферриты, лицензии на которые были проданы многим зарубежным странам, в том числе США [194].

Однако пока что практически претворены в жизнь лишь два вида применения: в нефтяной промышленности (Sc^{46}) и в светотехнике (иодид Sc). Металлогалогенные ртутные лампы с иодидами Sc, Na, Th относятся к числу качественно новых высокоинтенсивных ламп–светильников, наиболее перспективных источников света. Из них Sc–лампы зарекомендовали себя в осветительных установках производственных и общественных зданий и доминируют в области спортивного освещения, они доказали свои преимущества и стали уже наиболее распространенными из металлогалогенных ламп. Диапазон их свечения близок к солнечному, вследствие чего они пригодны для освещения внутренних помещений и при передачах по цветному телевидению. Это первый конкретный случай ценного потребления Sc, однако масштабы его и здесь не выходят за пределы килограммовых количеств.

Собственно Sc–минералами являются тортвейтит, баццит, стерреттит и его разновидность – кольбекит, но выявленные запасы их ничтожны. Вместе с тем Sc вездесущ – он широко распространен в разных породах и многих полезных ископаемых, но в очень малых концентрациях. Из них принципиально более или менее промышленно пригодными считаются отходы переработки урановых руд, уран–ториевых, вольфрамовых, молибденовых, оловянных, фосфорных руд, бокситы, Ni–содержащие латериты, угли, монацит, эвксениты. Недавно [451] Sc найден в карбонатитах. Реально решены вопросы извлечения Sc из отходов уранового завода Солт–Лейк–Сити, Юта, США, U–Th–предприятий Канады, перерабатывающих древние метаморфизованные конгломераты с браннеритом месторождения Блайнд–Ривер (Онтарио), уранового завода в Австралии, перерабатывающего давидитовые руды. На U–заводах зарубежных стран при надобности можно было бы получать в 1974 г. 23 т и в 1980 г. 43,5 т Sc. Л.Ф. Борисенко считает, что запасы Sc исчисляются десятками и даже сотнями тысяч тонн в Fe–рудах, Cr –рудах, асбестовом сырье, бокситах, Zr –рудах, U–TR–рудах, U–V–и Cu–U–рудах, фосфоритах, каменных углях, глинах, корах выветривания на гипербазитах [45]. К наиболее перспективным промышленным типам скандиеносного сырья он относит Fe– и Ti – руды, бокситы, вольфрамиты, касситериты, фосфатные руды, циркон [45]. В США показана возможность извлечения Sc из слюдяных сланцев, как будто, по относительно дешевой схеме. Гораздо более интересны советские работы по извлечению Nb, Ta, V, Sc из Ti–шлаков, образующихся при переработке



Фиг. 20. Динамика научных публикаций по скандию, учтенных Chemical Abstracts

ильменитовых концентратов. На Усть-Каменогорском Ti-Mg -комбинате из этого сырья организован выпуск Sc_2O_3 [13, 127, 425]. В СССР разработан метод попутного извлечения Sc из берилла и обращено внимание на повышенные концентрации Sc в камафоритах [232]. В костном детрите ископаемых рыб его содержание достигает 100 г/т [45].

В Мировом океане 62 млн.т Sc, но концентрация его в морской воде = = 0,00004 мг/л, хотя она и в 10 раз выше, чем Au (0,000004 мл/л), но все же достаточно низкая. Тем не менее при разработке комплексных схем извлечения морских микроэлементов скандий необходимо обязательно иметь в виду.

Видимое потребление Sc в США в расчете на металл составляло (в кг): в 1972 г. 10, 1973 г. 11, 1974 г. 5, 1975 г. 4, 1976 г. 6, 1977 г. 10, всего за эти 6 лет 46 или в среднем за год 7,7 кг. Потребителями являются: производство люминофоров и нефтяная промышленность, частично электронная техника. На упомянутом урановом заводе в Юте одно время Sc получался из отходов, но с 1964 г. его извлечение прекратилось. Потребности удовлетворяются за счет накопленных запасов и текущего импорта, который составил (в кг по содержанию Sc): в 1969 г. 1, 1970 г. 3, 1971 г. 28, 1973 г. 7, 1974 г. 2. Исходное импортное сырье перерабатывает Nucor Corp., в целом же выпуск Sc -продуктов в США осуществляют 13 компаний (см. перечень на стр. 104). Официальной правительственной программы в США по Sc нет, но исследования по нему в ряде случаев имеют военную направленность, поддерживаются и финансируются военными организациями. В небольших размерах Sc -продукты производятся в странах Западной Европы и Японии. В Австралии на заводе в Порт-Пири из отходов переработки U -руд было получено ~250 кг 99,9%-ного Sc. Ассортимент экспериментальных Sc -продуктов насчитывает сейчас десятки наименований, но коммерческое значение имеют окись, хлориды, нитраты, оксалаты, ацетаты, металл (в слитках, порошковый, кусковой, дистилляционный, листы, фольга толщиной 0,0254-2,54 мм, пластинки). В 1973-1978 гг. Sc -продукты продавались по таким ценам (долл./г): 99%-ная Sc_2O_3 2,80, металл в слитках 8,0; дистиллированный металл 15; металл порошковый и кусковой 10,35 и соответственно за 1 кг 2800, 8000, 15000, 10350. Столь высокая стоимость - следствие мизерных объемов производства и технологических трудностей переработки бедного сырья, но вместе с тем она явно завышена по коммерческим соображениям.

Из сказанного ранее вытекает, что Sc -содержащее сырье насквозь комплексное и что только попутное извлечение может обеспечить получение Sc. Между тем до сих пор Sc -содержащие отходы уранового, глиноземного, вольфрамового и других производств в основном или целиком теряются безвозвратно и никогда уже не могут быть утилизированы.

О динамике научных исследований по Sc представление дает фиг. 20. Всего с 1917 по 1976 г. (за 60 лет) РЖ Chemical Abstracts зарегистрировано 10164 работ, из них (по десятилетиям): 1917-1926 гг. 60, 1927-1936 гг. 108, 1937-1946 гг. 164, 1947-1956 гг. 415, 1957-1966 гг. 2847, 1967-1976 гг. 6570. Перелом произошел начиная с 1962 г., с тех пор рост научных исследований постепенно, но неуклонно продолжается. В открытой печати нет сведений о специальных совещаниях и конференциях по Sc, но он постоянно присутствует во всех таких мероприятиях по РЗЭ. Обильно представлены монографические издания по этому элементу, некоторые из них вышли в свет совсем недавно.

Считается, что в США потребление Sc будет увеличиваться до 1985 г. в среднем на 0,8% в год. На 2000 г. оно оценивается в расчете на металл по минимуму в 11, максимум 22, а в среднем в 17 кг. Прогноз крайне пессимистический, исходящий из того, что ничего нового в применении скандия не произойдет, и что неприглядная экономическая ситуация его (высокие цены, ограниченная доступность и недостаточность новых технологических разработок) до конца века сохранится. Более того, Горное бюро США уверено, что и в начале XXI века спрос на Sc останется столь же скромным [495].

Итак, констатируем, что скандий до сих пор остается лабораторным металлом, "металлом в себе". Значительные научные и промышленные затраты не дали пока конкретных эффектных результатов, и к.п.д. их очень низкий. Можно, конечно, винить в этом плохую и тяжелую сырьевую базу и очень высокие цены, но нельзя не учесть, что уже сейчас доказана реальная возможность выпуска десятков тонн металла в год и что хотя при современной сырьевой базе скандий не может быть дешевым, действительная стоимость его при налаженном и ощутимом производстве безусловно снизится во много раз. Так в чем же корень зла? Решающая причина промышленной неразвито-

сти скандия в том, что не обнаружены ему одному присущие специфические и неповторимые в других металлах свойства, которые оказались бы вне конкуренции в технике, помогли бы добиться более высоких качественных показателей промышленных изделий. Как нет маленьких ролей, а есть плохое их исполнение, так нет и не может быть ненужных металлов, а есть недостаточное или плохое знание их. Европий и рений были не в лучших условиях, чем скандий, но для них нашлось эффективное тоннажное потребление. У галлия сырьевые и исходные экономические позиции более выгодные, чем у скандия, но и он многие годы не в силах был прорваться в промышленность, пока не были открыты упомянутые замечательные полупроводниковые свойства его соединений. Значит, долг исследователей и разработчиков – вскрыть таящиеся в скандии и его соединениях особые свойства и настойчиво продолжать искать для них рациональное применение[1], в первую очередь в электронике, электротехнике, прецизионной металлургии, волоконной оптике, лазерной технике, оптическом стекловарении, тонкой керамике, атомной и АРКТ технике, МГД-генераторах, термоядерных управляемых реакциях, процессах катализа и других отраслях техники, нуждающихся в деликатных материалах и не особенно считающихся с ценами. Вероятно, следует продолжить успешные исследования по Sc-содержащим цеолитам и по сплавам Sc [423]. Само собой разумеется, что от химиков-технологов надлежит ожидать разработки усовершенствованных методов извлечения скандия. Что же касается геологов, геохимиков и минералогов, то перед ними задача искать полноценные месторождения Sc – минералов или отходы с более богатым его содержанием.

В общем в Sc –промышленности создался заколдованный круг: гомеопатическое сырье – ничтожно малое производство – исключительно высокие цены – микроскопический спрос. Стоит, однако, разрубить этот гордиев узел в одном-двух местах и для скандия откроются новые перспективы.

---

[1] Недавно в США возобновилась разработка радиологического оружия, цель которого приспособить радиоактивные вещества для заражения людей, объектов, местности. Вновь возросший интерес к нему вызван увеличением объема радиоактивных отходов и появлением более совершенных и эффективных конструкций боеприпасов и средств их доставки (специальные авиабомбы, мины, снаряды, распылители, управляемые ракеты, особенно крылатые). В расчет принимаются изотопы Na^{29}, Si^{31}, Sc^{46}, Co^{60}, Sr^{89}, Sr^{90}, Y^{94}, Zr^{95}, J^{131}, Cs^{137}. В частности, по американским данным, с помощью десятка крылатых ракет можно, распылив над заданным районом 1 т Sc^{46}, создать зону заражения площадью 100 км^2, на которой население получит тяжелые радиационные поражения [Грабовой И. Радиологическое оружие. – Красная звезда, 4 апреля 1979]. Хочется, однако, верить, что у человечества найдется достаточно воли и разума, чтобы не допустить такого варварского использования скандия.

Глава VI. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ (TR, РЗЭ)

Официально к этому семейству относятся 17 РЗ-металлов (РЗМ): скандий (*Sc*), *иттрий* (Y), *лантан* (La), *церий* (Ce), *празеодим* (Pr), *неодим* (*Nd*), прометий (Pm), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd), тербий (Tb), диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), иттербий (Yb), лютеций (Lu). Поскольку скандий имеет свои собственные сырьевые источники и развивается обособленно, он рассмотрен уже ранее отдельно. Напомним, что РЗМ иногда называют лантанидами или лантаноидами (Ln), но в этом случае Sc из них исключается. Делятся РЗЭ на две подгруппы: цериевые (TR_{Ce}) - La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm и иттриевые - (TR_Y) - Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Промежуточными называют Sm, Eu, Gd, Tb, Dy. Различают еще легкие РЗМ - La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu и тяжелые - Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, а также Y, несмотря на то, что он вовсе не тяжелый. В экономическом аспекте проблема РЗЭ во всем комплексе была поднята ИМГРЭ в 1950-х годах и затем освещена в монографии [191]. В этих работах впервые было предсказано огромное научное, промышленное и оборонное значение РЗЭ, хотя в то время они были еще слабо изучены и слабо освоены. Вслед за этим в газете "Правда" призывалось поднять в СССР проблему РЗЭ на уровень государственной задачи [80]. Свершившиеся с тех пор события подтвердили исключительную актуальность РЗ-проблемы: РЗМ далеко шагнули вперед, значение их неуклонно расширяется и укрепляется буквально с каждым годом.

Применение. Освоенные и возможные области использования РЗЭ совместно и раздельно исключительно разнообразны и многочисленны, но поскольку характеристике их посвящены специальные издания, здесь ограничимся только следующим кратким их перечнем по пунктам.

1. Черная металлургия - модифицирование чугунов, раскисление, десульфурация, дегазация стали, легирование, микролегирование, модифицирование разнообразных сортов стали от массовых - обычных углеродистых до высококачественных. 2. Металлургия специальных сплавов - присадка к сплавам на основах Ni, Cr, Ni-Cr, Co, W, Mo, Ti, Ta, Nb, V, Zr, а также сплавы на основе Y, Ce, La для разных отраслей техники, включая АРКТ; сверхпроводниковые и композиционные соединения, 3. Легкие сплавы - рафинирование, модифицирование и легирование Al, Mg и их сплавов, сплавы Mg-Y, Mg-Nd, Mg-Zr-TR, Mg-Nd-Zr и др. для АРКТ, УС, ЯР, вертолетов. 4. Цветная металлургия - модифицирование и легирование Cu и ее сплавов, восстановление Ni, Co, Nb, Ta, Zr и других тугоплавких металлов. 5. Постоянные магниты - сплавы $SmCo_5$, $РЗМCo_5$ и др. для систем связи, АРКТ, приборостроения, моторов, генераторов, ЭВМ, электронных часов и т.д. и т.п. 6. Нефтехимия - катализаторы крекинга нефти. 7. Силикатная промышленность - полирующие порошки; оптические стекла, в частности для фотообъективов и волоконной оптики (РЗМ и чистые соединения индивидуальных РЗМ), окрашивание стекол и светопрозрачной керамики, обесцвечивание стекла, повышение его светопрозрачности; *стекла, поглощающие УФ-лучи, пропускающие ИК-лучи, стойкие против* радиации и солнечного света, фотохромные, декоративные, металлические, свето- и фоточувствительные; глушение глазурей и эмалей, термостойкие высокоогнеупорные материалы, керамика $BaPbCeTiO_3$, с высоким коэффициентом электросопротивления, плотная керамика Dy_2O_3, Yb_2O_3, керметы системы

$LaCrO_3$–Cr, цирконат-титанат лантана и свинца, прозрачная керамика Y_2O_3–ThO_2, огнеупорная керамика ZrO_2–TR_2O_3, ZrO_2–Y_2O_3, ZrO_2–Sc_2O_3, ZrO_2–Nd_2O_3, ZrO_2–Yb_2O_3 *ситаллы. Лазерная техника – твердотельные лазеры* на Nd-стекле, Y–Al и Y–Fe-гранатах (ИАГ и ЖИГ), ИАГ: Nd, YAG:Nd:Lu, $Nd_{0,5}La_{0,5}P_5O_{10}$. Y–Li:Ho и т.д. для разнообразных целей, в особенности для военной техники (поиск и обозначение целей, подсветка при бомбометании, наведение танкового, вертолетного и самолетного оружия, пехотного оружия, космическая и подводная связь, воздушная разведка, борьба с лазерными системами противника и т.д., управляемые ракетные снаряды). 9. Телевидение – красные *люминофоры для цветного* ТВ (YVO_4 : Eu, Y_2O_3 : Eu, Y_2S_2O : Eu, Gd_2O_3 : Eu). 10. Атомная техника – стержни регулирования и аварийной защиты в ЯР (поглощение тепловых нейтронов Gd, Eu, Dy, Sm и смесями их окислов, $TR_2Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, где TR = Sc, La, Sm, Y, Eu), топливо с выгорающим теплоносителем ($U–Eu_2O_3$, $U–Gd_2O_3$) в энергетических установках *подводных и надводных кораблей*, радиационностойкие стекла, Gd и Eu в *ЯР*-размножителях. 11. Радиотехника и электроника – геттеры в вакуумных лампах, катоды (бориды, окислы и другие соединения РЗЭ), высокочувствительные фотокатоды, нетемнеющие Ce-стекла, диэлектрики и сегнетоэлектрики, эмиттеры, генераторы и усилители, термисторы, полупроводники, выпрямители. 12. Химическая промышленность – очистка инертных газов, катализаторы в органических и неорганических процессах, добавки к пигментам, краскам, лакам, пластмассам, смазочным маслам, сиккативы. 13. Светотехника – угли накаливания пламенной дуги и дуги высокой интенсивности в прожекторах, маяках, кинопроекционных аппаратах, телевидении, терапевтических лампах, активаторы и основы фосфоров для ТВ, радиолокации, люминесцентных ламп, катодолюминесценции, газокалильные сетки. 14. ЭВМ – ЗУ на цилиндрических *магнитных доменах в портативных ЭВМ будущих поколений*. 15. Энергетика – антидетонаторы авиационных и автомобильных бензинов, электроды МГД-генераторов (хромит La), обезвреживание выхлопных газов автомобильных двигателей, аккумулирование водорода как энергетического топлива, электролиз водорода, производство синтетического топлива из угля (РЗ-катализаторы), газо- и нефтетрубопроводы из стали, легированной РЗМ, стали, легированные РЗМ для автомобилестроения. 16. АРКТ – бортовые энергетические установки на радиоактивных изотопах РЗЭ, конструкционные материалы (см. п. 1–3) и сплавы Ni–Cr–Al–Y, Co–Ni–Cr–W–Fe–Mn–Si–La, Fe–Cr–Al–Y, магнитные материалы (п. 5), лазеры (п. 8). 17. Военная техника – дымовые завесы, взрывчатые вещества, атомные батареи, пирофорные сплавы для трассирующих составов (см. также п. 1–5, 7–11, 13–14, 16). 18. Разные области применения – утяжеление шелка, водоупорные и устойчивые против гниения и моли ткани, получение сверхнизких температур, микроудобрения, очистка сбросных вод от фосфатов и фторидов, фармацевтические препараты и радиотерапия, ювелирные изделия (имитация драгоценных камней), смазки, мягкие и твердые припои, термитные смеси для резки и сварки металлов, алмазные зерна, легированные РЗМ, пирофорные сплавы для зажигалок (взамен спичек) и др.

Использование РЗМ в металлургии в виде небольших добавок (0,2–1%) основано на их большом сродстве к O_2, S, H_2, P, As и другим примесям, ухудшающим свойства сталей и сплавов. Взаимодействуя с перечисленными примесями, РЗМ связывают их в тугоплавкие соединения и резко улучшают механические свойства чугуна, стали и других сплавов. РЗМ, кроме того, *измельчают зерно металлических материалов и тем самым повышают их* механические свойства [357]. Присадки РЗМ улучшают структуру и пластичность, повышают прочность, ударную вязкость (особенно при низких температурах), жаропрочность сталей, ликвидируют их наследственную красноломкость, сокращают процент брака при прокатке. В чугуне они обеспечивают переход *углерода в глобулярную форму и получение чугуна с шаровидным графитом*, обладающем комплексом высокой ценности. РЗМ признаны почти всей ми-

ровой черной металлургией. Их появление в данной сфере промышленного производства является событием большой важности. Однако последнее слово здесь еще не сказано и можно ожидать дальнейших успехов. Так, например, в стадии экспериментов находится десульфурация чугуна в доменной печи с помощью РЗМ, но потенциальный рынок их в этой области велик [471].

По данным А.А.Толстопятовой, РЗМ и их соединения (наиболее изучены окислы) катализируют многие типы реакций: гидрирование, дегидрирование, дегидроциклизацию углеводородов; реакции крекинга, алкилирования, изомеризации и полимеризации; дегидрирование и дегидратацию спиртов; кетонизацию первичных спиртов, кислот и синтез сложных эфиров; реакции окисления, восстановления органических веществ, синтеза углеводородов и спиртов на основе CO и H_2; реакции дейтероводородного обмена; пара-орто-конверсию водорода; дейтероводородный обмен, гомомолекулярный обмен кислорода, окисление водорода и окиси углерода, разложение окиси азота; реакции каталитического органического и неорганического синтеза. Этому вопросу посвящено более 700 оригинальных работ. Наблюдалось периодическое изменение величин энергии активации реакции дегидрогенизации циклогексана, изопропилового спирта, крекинга н-бутана, дегидроциклизации н-гептана, кетонизации карбоновых кислот. Меняются периодические константы скорости пара-орто-конверсии водорода на гидридах, карбидах и окислах РЗМ. Периодически изменяется каталитическая активность реакции дейтероводородного обмена в углеводородах, кислородного обмена в окислах [370]. Разработан ряд промышленных катализаторов на основе РЗМ. Введение их в цеолиты, алюмохромовые системы привело к созданию активных и селективных катализаторов крекинга, алкилирования, дегидрирования, дегидроциклизации и скелетной изомеризации углеводородов. Введение в состав алюмоплатинового катализатора 0,1% РЗМ увеличивает его активность, селективность и стабильность при реформинге бензиновых фракций. Особенно перспективным и экономически выгодным оказалось введение РЗМ в катализаторы нефтеперерабатывающей промышленности. Широкое применение получили катализаторы на основе цеолитов и РЗМ типа "Дюрабед". Кроме того, описано применение гидридов РЗМ в качестве катализаторов реакции пара-орто-конверсии водорода, превращения углеводородов, алкилирования и диспропорционирования, удаления SO_2 из газовых потоков, алкилирования бензола. Большое значение придается РЗМ для обезвреживания выхлопных газов автомобилей, для этой цели эффективным оказались катализаторы из окислов La и Co, соединения РЗМ–Pb–Mn. Высокой оказалась активность окислов Ce, Pr, Eu в водороднокислородных топливных батареях. При добавке в дизельное топливо соединения РЗМ действуют в некоторых случаях более эффективно чем тетраэтилсвинец [496].

Лазеры на Nd-стекле (ЛНС) и алюмо-иттриевом гранате (АИГ), легированном Nd, нашли широкое распространение, используются также Fe–Y-гранаты (ЖИГ). ЛНС позволяют получать наивысшие пиковые мощности по сравнению со всеми другими четырехуровневыми системами. Они сейчас применяются в экспериментах по термоядерному синтезу. Остальные же виды практического применения указанных лазеров с Nd и Y неисчислимы, настолько они обширны. Исключительно важное значение они приобрели в военной технике в качестве локаторов, дальномеров – целеуказателей, в аппаратуре высокоскоростной сети связи, включающей синхронные и низковысотные ИСЗ и самолеты, корабельную систему управления огнем на эсминцах и канонерских подках, передатчиках космической связи, парашютных системах, автоматизированных системах управления огнем артиллерии, дальномерах на танках и пехотных машинах, системах бомбометания, радиолокационных системах. Лазерными дальномерами на базе АИГ: Nd и Nd–стекле оснащаются подразделения пехоты, механизированных и бронетанковых дивизий ряда капиталистических стран [189]. Получены гигантские частотно-контролируемые импульсы на кристаллах АИГ: Nd. Из новых разработок можно отметить лазеры на $Nd : GaWO_4$, $LiYF_4–LiErF_4$, $Ho^{2+} :$ АИГ, $CaY_2Mg_2Ge_3O_{12}$, $Ca_8La_2(PO_4)_6O_2$, $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$, $Nd^{3+}: CeCl_3$, $LaBe_2O_5: Nd$. Пентафосфат РЗЭ счи-

тается материалом для мини-лазеров. Новый лазерный материал Y–Li:Ho получил заслуженное признание в качестве источника двухмикронного лазерного излучения, способного работать в импульсном и непрерывном режимах. Исследуются три группы соединений с низкой температурой парообразования: галиды РЗЭ, комплексные соединения галидов РЗЭ и металлов IIIа группы и внутрикомплексные соединения РЗЭ. В США в 1978 г. завершилось изготовление лазерной установки "Шива" на стержнях из Nd-стекла, предназначенной для управляемых термоядерных реакций и для военных исследований. За последние 10 лет работы по РЗМ–Co-магнитам велись широким фронтом и перешли уже в промышленную стадию. Сплавы $TRCo_5$ признаны самыми перспективными магнитными материалами. Они гораздо эффективнее магнитов альнико. Разработки начались со сплавов $SmCo_5$, но в целях их удешевления Sm заменяется смесью РЗМ или $РЗМ_{Ce}$. Испытываются также сплавы $Sm(Co_{0,87}Cu_{0,13})$, $Sm(Co, Cu)_5$, B-замещенные РЗМ–Co-соединения общей формулы RCo_3B_2 (где R = Sm, Gd, Er), $Sm_2(Co, Fe, Cu)_{17}$, $Sm_2(Co_{1-x}Al_x)_{17}$, $PrCo_5$, $Sm_{0,4}Pr_{0,6}Co_5$, Co–Sm–Gd, ММ–Sm–Co, $CeCo_5$, $SmCo_{2,5}Ni_{2,5}$, Co–Cu–Fe–Ce, РЗМ–Co (РЗМ = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm), $Pr_{0,5}Sm_{0,5}Co_5$ и др. Считается, что сбыт РЗМ–Co-магнитов может составить к началу 1980-х годов 100 млн. долл., а в дальнейшем возрастет еще больше. Возможные области их применения: новые конструкции электромоторов и генераторов; новые типы подшипников; медицина (магнитные зонды для удаления металлических частиц из глаза и др.); физические эксперименты на борту ИСЗ; миниатюрные моторчики; магнитные зажимы; управляемые снаряды и ракеты, УС; авиационные моторы; слуховая аппаратура; электронные часы; электронные приборы; солнечные электростанции; сверхскоростной железнодорожный транспорт на магнитной подвеске; ЛБВ; системы связи с ПЛ; бытовые устройства, кондиционеры и т.п.; автомобильная промышленность; новые приборы и аппараты с характеристиками, которые ранее были недостижимы. Открытие гигантской магнитострикции в РЗМ при низких температурах и в интерметаллических соединениях РЗМ с Fe при комнатной температуре выявило новый класс магнитострикционных материалов, обладающих стрикцией, в 30–40 раз превышающей стрикцию классических материалов на основе Fe, Ni, Co. При этом замещение одного РЗМ (R) другим РЗМ, а Fe-кобальтом даст возможность значительно изменить магнитострикционные свойства в соединениях типа RFe_2, которые могут рассматриваться как перспективные материалы мощных магнитострикционных преобразователей [29]. Цилиндрические магнитные домены (ЦМД) – это новое направление в технике ЗУ. Обладая основными преимуществами традиционных магнитных элементов памяти (высокая надежность, сохранение информации при отключении питания), устройства на ЦМД характеризуются исключительно высокой информационной плотностью ($10^5 \div 10^6$ бит/см^2) и потенциальным быстродействием порядка нескольких мегагерц. Накопленный опыт практической реализации устройств на ЦМД позволяет считать их перспективными для построения широкого класса запоминающих и, возможно, логических устройств цифровой вычислительной техники. С 1967 по 1976 г. по вопросам техники и технологии ЦМД опубликовано свыше 1500 статей и более 600 патентов, а ежегодные ассигнования на эти работы превышают 20 млн. долл., они поддерживаются и финансируются правительствами США и Японии, в них участвовали за рубежом более 20 фирм. Объем продаж ЗУ на ЦМД в 1979 г. оценивается в 100, а в 1985 г. 400–500 млн. долл. Особенно заинтересованы в них военные организации. Возможные области применения: ЭВМ будущих поколений, КЛА, авиационные системы обнаружения и управления, ракеты, надводные и подводные корабли. Остается только добавить, что в настоящее время все устройства памяти на ЦМД делаются на эпитаксиальных гранатовых пленках [39]. Базовым является $Y_3Fe_5O_{12}$, кроме него осваиваются ферриты-гранаты $Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Ge_xO_{12}$ ($x = 0, 0 \div 3,0$); $Y_{1,6}La_{0,3}Tm_{1,1}(FeGa)_5O_{12}$; $Y_{1,9}Sm_{0,1}Ca_1Fe_4Ge_1O_{12}$; $Lu_{(3-x)}Ca_xFe_{(5-x)}Si_xO_{12}$; $Y_{1,8}Lu_{0,2}Ca_{1,0}Fe_{4,0}Si_{0,3}Ge_{0,7}O_{12}$: $(Y, Sm, Ca)_3(Ge, Fe)_5O_{12}$;

$(Eu\ La\ Ca)_3(FeGaAl)_5O_{12}$ материалами подложек служат Ga_3GdO_{12}, $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$, $Nd_3Ga_5O_{12}$. Не исключено применение аморфных пленок некоторых составов системы Gd–Co [39].

Светотехника с давних времен использует угли накаливания с фторидами РЗЭ для прожекторов, маяков, кинопроекционной аппаратуры, телевидения, терапевтических ламп. В производстве люминофоров (ЛФ) к числу наиболее выдающихся событий относятся: 1) создание "красных" ЛФ с высокой яркостью свечения на основе РЗЭ и 2) разработка металлогалогенных ртутных триодидных ламп с добавками Ga, Sc, Dy, Ho. Красные ЛФ на основе YVO_4: Eu, Y_2O_3 : Eu, Y_2S_2O:Eu, Gd_2O_3: Eu явились новой вехой в цветном телевидении, они обеспечивают более высокую энергетическую эффективность и весьма значительную светоотдачу. Яркость экранов увеличилась на 20–70%. Dy-лампы с иодидами Dy, Tl или Dy, Ho успешно зарекомендовали себя в осветительных установках промышленных, общественных зданий и доминируют в области спортивного освещения. ЛФ Gd_2O_2S:Tb и La_2O_2S:Tb предназначаются для рентгеновских электронооптических преобразователей (РЭОП). Они обладают очень большой разрешающей способностью. На Gd_2O_2S:Tb получены приборы с коэффициентом усиления 10000 при разрешающей способности 2,6 штр./мм по сравнению с ранее полученной 2,2 штр./мм [10]. Перспективным считается новый ЛФ CeP_5O_{14}. РЗЭ уделяется много внимания в связи с поисками материалов для большой энергетики. В частности, широкие исследования в этом направлении проводит в США ERDA. В энергетике будущего важное место отводится водороду, и в связи с этим большую роль должны сыграть гидриды – бескомпрессонные аккумуляторы его. Наибольший практический интерес представляет продукт гидрирования $LaNi_5$ и по величине абсорбции H_2 и вследствие того, что гидрирование не сопровождается изменением кристаллической решетки. Одновременно разрабатываются более дешевые соединения $MMNi_5(La_{0,67}Nd_{0,25}R_{0,08})Ni_5$, $LaNi_{5-x}Al_x$. Запатентовано соединение $MMNi_{5-x}Mn_x$ как накопитель H_2 в водородных двигателях. Некоторые РЗМ (особенно Y) образуют стойкие при высоких температурах гидриды; они обладают хорошей стойкостью против жидких U, K, Na, и вероятно их использование в космической и ядерной технике. Проведенные в СССР исследования показали, что для ряда сельскохозяйственных культур РЗЭ являются эффективными микроудобрениями. В КНР они, будто бы, практически уже используются в этой роли [471].

Промышленным сырьем на смешанные и (или) существенно цериевые РЗЭ за рубежом являются только монацит и бастнезит. Первый из них занимал в течение многих десятилетий монопольное положение, но со второй половины 1960-х годов главная роль перешла к бастнезиту. Суммарно за 1973–1977 гг. в зарубежную РЗ-промышленность поступило ~ 100000 т TR_2O_3, из них с бастнезитами 67000 т, монацитами 27000 т и из стратегических резервов США 6000 т, скорее всего в основном в виде бастезитов. На долю монацитов в общей добыче РЗ-сырья в 1974–1976 гг. приходились 31%, в 1973–1977 гг. – 28%, а на долю бастнезитов соответственно 69 и 72%. На стороне бастнезитов теперь многие преимущества (см. ниже), в частности отсутствие радиоактивности. Монацитовые концентраты из россыпных месторождений содержат 50–60% TR_2O_3 и 2–10% ThO_2. В будущем, с освоением тория как ядерного горючего АЭС на быстрых нейтронах интерес к монациту резко повысится. В Мавритании имеются монациты, обогащенные Y и Eu, в ряде районов СССР устанавлена разновидность монацита, содержащего около 0,5% Eu_2O_3 [360]. Одно время в ЮАР в значительных количествах добывался жильный монацит (месторождение Стеенкампскрааль), но сейчас его разработки не производятся. Практически весь используемый за рубежом монацит россыпной, преимущественно прибрежно-морской, частично из аллювиальных и элювиальных россыпей.

Из бастнезитовой руды флотацией и химическим обогащением получаются концентраты трех сортов с 55–60, 68–72 и 85–90% TR_2O_3. Дальнейшая их переработка на смешанные и индивидуальные соли РЗЭ полностью освоена

и экономически рентабельна. В конечном итоге бастнезитовые сверхконцентраты представляют собой высококачественное и исключительно ценное сырье. Добыча бастнезита в США значительно увеличилась, но одновременно в других странах стало возрастать и попутное извлечение монацита в результате широкого развития разработок прибрежно-морских россыпей и комплексного их обогащения. В сферу промышленного использования начинают вовлекаться и другие источники РЗЭ. Как видно из обзора [197], особенно много усилий было уделено в СССР и за его пределами извлечению РЗЭ из фосфатного сырья. С 1963 г. получение их из апатитов осуществлялось в Финляндии, вначале из хибинских концентратов, затем из собственных апатитов месторождения Корснас. Недавно организовано извлечение Y_2O_3 из апатитов и в Норвегии. Имеются проекты крупномасштабного производства TR_2O_3 из апатитов в Канаде и ЮАР, рассматривался вопрос использования для данной цели апатитовых отходов железорудных обогатительных фабрик США, Швеции и Норвегии. В США в таких отвалах в Порт-Генри (Нью-Йорк) около 10% апатита и в состав его РЗМ входят Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Lu, Ho, Er, Tm, Yb. В фосфоритах РЗЭ содержатся в значительно меньших (в 10–100 раз) количествах, чем в апатитах, но в некоторых разновидностях фосфоритов имеется уран. Из отходов уран-ториевых заводов Блайнд-Ривера в Канаде налажено получение Y- концентратов и в больших количествах намечено получать окислы РЗЭ из урановых руд Австралии. В США одно время сырьем на Y и TR_Y был эвксенит (см. ниже), но сейчас он не добывается. Зато промышленное значение на Y и TR_Y приобрел ксенотим. Кандидатом в промышленное РЗ-сырье является торит, его актуальность возрастет, когда торий станет топливом для АЭС, тогда же может возникнуть интерес и к ортиту. Одно время в Индии будировался вопрос об освоении фергусонитов Мадраса как комплексного сырья на U, Th, Ta, Nb, Y, Ti, но о его реализации сведений нет. Карбонатиты пока только потенциальные сырьевые источники РЗЭ. Из пирохлоров они еще нигде не извлекаются, не утилизируются и монацит из самих карбонатитов, хотя такие намерения и проявлялись. Вовсе отсутствует за рубежом промышленный лопарит.

Сырьевые ресурсы TR_2O_3 в развитых капиталистических и развивающихся странах, судя по табл. 18, можно оценить приблизительно в 20 млн. т из них на промышленно освоенные месторождения приходятся 8–9 млн. т (бастнезиты 5 млн. т и прибрежно-морские монациты 3–4 млн. т) и сосредоточены они в основном в США, Индии, Австралии и Бразилии. Уникальным является собственно РЗ-ное, независимое бастнезитовое месторождение Маунтин-Пасс, открытое в 1949 г. Оно расположено в освоенном районе округа Сан-Бернардино в Калифорнии. Рудные тела протягиваются в виде пояса длиной около 10 км и шириной 2,5 км, запасы по руде в среднем с 5% TR_2O_3 составляют ~ 100 млн. т, в эксплуатируемых участках содержание TR_2O_3 достигает 8–10%. Радиоактивность минимальная, в руде повышенное содержание Eu_2O_3. Бастнезитовое месторождение Каронге (Республика Бурунди) – небольшое, об открытых же в 1967 г. в Испании (Пособланко, близ Кордовы) бастнезитов сведений нет, отмечалось лишь, что запасы здесь крупные и что руда также содержит повышенные концентрации Eu.

Основная масса монацита сосредоточена в комплексных прибрежно-морских и аллювиальных россыпях Индии, Австралии, США, частично в дельтовых россыпях АРЕ и россыпях Индонезии, Малайзии, Таиланда. Эти месторождения более подробно рассматриваются в главе VII – по цирконию, здесь отметим только, что в последнее время обнаруживаются новые монацитсодержащие россыпи на побережьях Австралии, Африки, Южной Америки, США. В россыпях Малайзии и Австралии содержатся промышленные концентрации ксенотима. Некоторое значение имеет монацит в пегматитах Заира, разрабатываемых на касситерит и РМ-минералы.

В Канаде апатиты магнетито-анортозитового месторождения Немегос (Онтарио) содержат 2,5–4,1% TR_2O_3. Запасы руды определяются в 40–80 млн. т. Ресурсы фосфоритов во Флориде (США) огромные, но TR_2O_3 в них

Таблица 18

Месторождения и запасы РЗЭ в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах*

Страна и месторождение	Редкоземельные и сопутствующие им другие минералы	Среднее содержание TR_2O_3 в руде, %	Запасы TR_2O_3, т
1	2	3	4
Канада			
Метаморфизованные конгломераты Блайнд-Ривер	Браннерит, монацит, уранинит, ураноторит	0,1	1200000
Карбонатиты Ока, Сент-Оноре и др.	Пирохлор	0,3	100000
Магнетито-анортозитовые руды Немегос (Онтарио)	Апатит	...	$n \cdot 100000$
США			
Маунтин-Пасс (гидротермальное месторождение)	Бастнезит, монацит, паризит, торит, барит, ортит, стронцианит и др.	5,0	5000000
ПМР[2*] Флориды	Монацит, ильменит, рутил, циркон	0,03	$n \cdot 10000$
Аллювиальные россыпи Каскейд (Айдахо)	Монацит, золото, ильменит, циркон, ураноторит	0,006–0,02	140000
Аллювиальные россыпи Бэр-Валли (Айдахо)	Эвксенит, монацит, колумбит, ильменит, циркон	0,01	7000
Аллювиальные россыпи Северной и Южной Каролины	Монацит, ильменит, циркон, ксенотим, рутил, U-минералы	0,06	660000
Метаморфизованные россыпи Палмер (Мичиган)	Монацит, ильменит, рутил	0,09–0,2	$n \cdot 100000$
Метаморфизованные россыпи Литтл-Биг-Хорн (Вайоминг)	Монацит	0,2–0,6	
Магнетитовые месторождения Скраб-Оукс и Олд-Бед (Нью-Йорк)	Иттросинхизит, ксенотим, фторапатит, бастнезит, магнетит, гематит, монацит, чевкинит, циркон	1,51	$n \cdot 1000000$
Лемхи-Пасс (Айдахо-Монтана)[3*]	Торит, монацит, ксенотим (?) и др.	0,75	150000
Пегматиты Роунд-Ренч	Ортит, фергусонит, гадолинит, бастнезит и др.	...	...
Фосфориты штата Флорида	Фосфориты	0,01–0,1	Большие
Бразилия			
ПМР[2*] штатов Баия, Эспириту-Санту, Рио-де-Жанейро	Монацит, ильменит, циркон, частично рутил и гранат	0,4–0,9	300000

Таблица 18 (продолжение)

1	2	3	4
Аллювиальные россыпи Риу-Гранди-иду-Норти	Монацит, ильменит, циркон, гранат	0,15-0,9	500000
Карбонатиты Араша, Тапира, Каталао	Пирохлор, апатит, барит, силикоцирконат РЗЭ	0,3-0,6	200000
Щелочной комплекс Морру-дель-Ферру [4*]	Алланит, бастнезит	...	300000
Боливия - оловянное месторождение района Льяльягуа	Монацит, частично ксенотим, касситерит	...	...
Аргентина - россыпи долины Рио-Терсера	Монацит, циркон, титановые минералы	...	$n \cdot 10000$
Уругвай - россыпи департамента Роча	Монацит, циркон, рутил	0,25-0,30	300000
Швеция - железные руды Кирунавары	Апатит (?)	...	...
Финляндия - полиметаллы Корснас	Апатит	...	небольшие
Испания - Пособланко (близ Кордовы)	Бастнезит	...	...
АРЕ - дельтовые россыпи долины Нила	Монацит, ильменит, циркон	...	200000
Мавритания - Бу-Нага	Монацит (?) с повышенным содержанием Y и Eu	...	>10000
Нигерия - Плато Джос	Монацит, ксенотим, касситерит, колумбит, циркон	...	1000
Бурунди - Каронге	Бастнезит	...	$n \cdot 10000$
Кения, Уганда, Танзания, Малави - карбонатиты Мрима, Чилва, Панда, Сукулу, Тороро, Букусу, Канганкунде и др.	Пирохлор, монацит, апатит, стронцианит, магнетит	3,1-4,2	750000
ЮАР			
Стеенкампскрааль (жильные руды)	Монацит, медные минералы	15	9000
ПМР** Наталя	Монацит, ильменит, циркон	...	60000
Метаморфизованные россыпи Трансвааля	Монацит, ильменит, циркон, апатит, гранат и др.	...	200000
Карбонатиты Палабора	Апатит, бадделеит, Fe и Cu- минералы, U, Th	...	300000
Мозамбик - ПМР [2*] между реками Рувума и Замбези	Монацит, ильменит, циркон	0,24-2,4	20000
Мадагаскар - ПМР [2*]	Монацит, ильменит, рутил, циркон	...	100000

Таблица 18 (окончание)

1	2	3	4
Индия			
ПМР[2*] Керала, Тамилнада и других районов	То же	0,3–0,6	1500000
Метаморфизованное месторождение на юге Траванкур–Кочина	Монацит	11 (?)	120000
Аллювиальные россыпи плато Ранчи	Монацит, титановые минералы, колумбит-танталит	...	1500000
Граниты Мадраса	Фергусонит	...	...
Шри-Ланка – ПМР[2*]	Монацит, ильменит, рутил, циркон	0,2–1,2	20000
Таиланд, Малайзия, Индонезия ПМР[2*] шельфовые и другие россыпи	Монацит, ксенотим, касситерит, ильменит, циркон	...	...
Южная Корея – россыпи	Монацит, вероятно циркон и ильменит	...	75000
Австралия			
ПМР[2*] Квинсленда, Нового Южного Уэльса, Западной Австралии	Монацит, ильменит, рутил, циркон	0,1	600000
Урановые месторождения Мэри-Кетлин Радиум-Хилл	Алланит и урановые минералы, в частности браннерит	...	...
Новая Зеландия – ПМР[2*] Южного и Северного островов	. . .	...	...

* Не учтены небольшие и (или) малоизученные месторождения. ** ПМР – прибрежно-морские россыпи. [3*] Месторождение торитовое гидротермальное. [4*] Кора выветривания.

всего 0,01–0,1%. В Финляндии обогащенный РЗЭ апатит приурочен к полиметаллическому месторождению Корснас (на юго-западе страны), являющемся частью карбонатитового пояса, который продолжается в Швеции и Норвегии. Поступавшие на обогащение руды Корснас содержали 4,7% галенита, 1,02% TR_2O_3, в том числе 98 г/т Eu_2O_3. В Pb-концентрате содержалось 55,6% Pb, 3,5% TR_2O_3, включая 292 г/т Eu_2O_3. В Норвегии месторождения апатита находятся в 100 км к югу от Осло; содержание в нем иттрия считается очень высоким. Необычайно богат РЗЭ фторапатит из магнетитового месторождения Олд-Бед в Майнвилле (США, округ Эссекс в штате Нью-Йорк) – в отдельных его образцах установлены 4,3–32% TR_2O_3 при 0,01–0,38% ThO_2 и 0,009–0,11% U. Огромные ресурсы TR_2O_3, в том числе иттриевых, сосредоточены в другом магнетитовом месторождении США – Скраб-Оукс, сведения о запасах отсутствуют, но составляют они, вероятно, миллионы тонн. В Палабора (ЮАР) апатит является одним из компонентов карбонатитового комплекса. Содержание в нем TR_2O_3 принимается в среднем в

Таблица 19

Динамика добычи и производства монацитовых концентратов в промышленно развитых

Страна	1893	1894	1895	1909	1910	1911	1912
США [2*]	60	273	787	271	44	2	1
Бразилия [3*]	–	–	3307	3121	...	4064	...
АРЕ	–	–	–	–	–	–	–
Мавритания	–	–	–	–	–	–	–
Нигерия	–	–	–	–	–	–	–
Заир	–	–	–	–	–	–	–
ЮАР	–	–	–	–	–	–	–
Мадагаскар	–	–	–	–	–	–	–
Индия [5*]	–	–	–	–	–	932	1135
Шри Ланка	–	–	–	–	–	–	–
Таиланд	–	–	–	–	–	–	–
Малайзия	–	–	–	–	–	–	–
Индонезия	–	–	–	–	–	–	–
Южная Корея	–	–	–	–	–	–	–
Австралия	–	–	–	–	–	–	–
Всего [6*]	60	273	4100	3400	...	5000	...

Таблица 19 (продолжение)

Страна	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927
США [2*]	–	–	–	–	–	–	–
Бразилия [3*]	366	127	33	764	22	221	224
АРЕ	–	–	–	–	–	–	–
Мавритания	–	–	–	–	–	–	–
Нигерия	–	–	–	–	–	–	–
Заир	–	–	–	–	–	–	–
ЮАР	–	–	–	–	–	–	–
Мадагаскар	–	–	–	–	–	–	–
Индия [5*]	1280	272	250	633	319	388	563
Шри Ланка	76	102	–	25	102	–	159
Таиланд	–	–	–	–	–	–	–
Малайзия	–	–	–	–	–	–	–
Индонезия	–	–	–	–	–	–	–
Южная Корея	–	–	–	–	–	–	–
Австралия	–	–	–	–	–	–	–
Всего [6*]	1720	500	280	1425	450	610	950

0,6%, а общие их запасы оцениваются нами ориентировочно в 300 тыс. т. О запасах апатита в железных рудах Швеции сведений нет, отмечалось только наличие в нем Y, Eu. В СССР имеется неизвестный в других странах тип осадочных месторождений, фосфатизированных, обогащенных РЗЭ костных остатков рыб [108, 264].

Эвксенит в промышленных концентрациях известен только в США в аллювиальных россыпях Бэр-Валли (Айдахо). Запасы его оцениваются в 15–20 тыс. т. с валовым содержанием 4 тыс. т. Y_2O_3 и окислов TRY. В состав минерала входят также TR_{Ce}, Ta, Nb, Ti, U, Th. Разработки велись в 1956–1959 гг. и были рассчитаны на 450 т концентрата в год с валовым содержанием 90 т TR_2O_3, затем они были прекращены. Переработка эвксенитового концентрата производилась по заданию КАЭ на заводе в Сент-Луисе методом хлорирования с комплексным разделением, но РЗ-компоненты пришлось складировать, так как не состоялось предполагавшееся использование иттрия для специальных целей. Позднее, с 1967 г., когда начался "иттриевый бум",

капиталистических и развивающихся странах, т*

1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920
–	–	16	17	35	–	–	–
1415	600	440	–	1136	500	146	1152
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
1234	1185	1108	1292	1940	2117	2057	1667
–	–	–	–	–	20	40	73
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
2650	1800	1550	1300	3200	2700	2300	2900

1928	1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935	1936
–	–	–	–	–	–	–	–	–
81	511	90	90	1000	1108	407	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–
105	284	183	91	664	141	1023	3880	2670
114	156	86	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	668
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–
300	950	360	180	1670	1250	1430	3880	3350

они были проданы промышленности и пошли в дело. Одновременно вновь проявлялся интерес к Бар-Валли и предполагалось восстановление его эксплуатации, это, однако, не свершилось. TR–Th- месторождение Морру-ду-Ферру в районе Посус-ди-Калдас в Бразилии расположено в 160 км к северу от Сан-Паулу. TR и Th тесно ассоциируют с большим магнетитовым штокверком, прорезающим щелочные изверженные породы. В близкой к поверхности части центральной обогащенной зоны в 1968 г. насчитывалось около 1 млн.т. руды со средним содержанием 1% ThO_2 и 4% TR_2O_3. В целом по месторождению общие запасы TR_2O_3 оценивались в 300000 т. Надо полагать, что с решением проблемы создания АЭС на Th-топливе, а в этом направлении ведутся большие работы, ториты и другие виды Th–сырья, также станут реально комплексными источниками РЗЭ. До сих пор нет никаких указаний о серьезных попытках получения РЗЭ из уже перерабатываемых канадских и бразильских пирохлоровых концентратов. Некоторое время назад большой интерес привлекли к себе карбонатиты Мрима в Кении. Французские,

Таблица 19 (продолжение)

Страна	1937	1938	1939	1940	1941	1942	1943
США [2*]	–	–	–	–	–	–	–
Бразилия [3*]	424	323	48	180	854	1430	1550
АРЕ	–	–	–	–	–	–	–
Мавритания	–	–	–	–	–	–	–
Нигерия	–	–	–	–	–	–	–
Заир	–	–	–	–	–	–	–
ЮАР [4*]	–	–	–	–	–	–	–
Мадагаскар	–	–	–	–	–	–	–
Индия [5*]	3130	5305	4390	4212	3530	1321	1940
Шри Ланка	–	–	–	–	...	...	...
Таиланд	–	–	–	–	–	–	–
Малайзия	–	–	–	–	–	55	55
Индонезия	370	393	154	–	–	800	...
Южная Корея	–	–	–	–	–	–	–
Австралия	–	–	–	–	–	...	...
Всего [6*]	4000	6000	4600	4400	4400	3600	3600

Таблица 19 (продолжение)

Страна	1952	1953	1954	1955	1956	1957
США [2*]	2022	1117	1788	1106	1100	1800
Бразилия [3*]	...	...	2670	...	...	...
АРЕ	6	6	8	1	6	...
Мавритания	–	–	–	–	–	–
Нигерия	5	–	–	–	78	95
Заир	14	11	4	5	1	–
ЮАР [4*]	272	4535	8163	8163	8163	8448
Мадагаскар	–	–	–	652	160	300
Индия [5*]	...	...	...	...	...	...
Шри Ланка	15	51	46	61	53	136
Таиланд	–	–	–	–	16	58
Малайзия	57	187	355	253	641	498
Индонезия	–	285	10	111	...	...
Южная Корея	820	766	1005	508	184	356
Австралия	117	257	180	196	243	450
Всего [6*]	3400	7500	14300	13000	10000	12500

американские, канадские и шведские фирмы намеревались участвовать в разработке месторождения. Считалось, что наряду с Eu будут получаться Nb и РЗЭ, а из породы – разные полезные минералы. Был предложен также вариант комплексной переработки пирохлоров с получением чугуна, и затем из отходных шлаков Nb, РЗЭ и других компонентов. По-видимому, все эти намерения остаются пока нереализованными. В карбонатитовом комплексе Канганкунде (Малави) отмечена разновидность монацита, богатого Ce и бедного Th, характерного относительно повышенным, как в Маунтин-Пасс, содержанием Eu. В табл. 18 не учтены недавно открытые месторождения, по которым отсутствуют еще необходимые сведения. На юго-западе штата Колорадо (США) обнаружено крупное перовскитовое месторождение с общими запасами 380 млн. т руды с 9–12% TiO_2. Кроме того здесь обнаружены руды, содержащие Nb, TR, Th, апатит, барит и другие минералы [458]. Недалеко от побережья Аляски найдены РЗЭ, Au, Sn, Cr, W. Считается, что это подводное месторождение может выгодно разрабатываться. В рудах Be-месторождения

1944	1945	1946	1947	1948	1949	1950	1951
...	...	...	...	36	75	696	1358
3	1030	...	...	2785	2165	...	...
–	–	–	–	–	–	73	1
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	...
–	–	–	–	–	–	–	37
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
2048	1592	...	...	...	...	...	481
...	...	...	...	...	...	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
55	55	–	–	–	–	–	76
...	...	...	...	...	...	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
...	...	...	...	854	1370	1213	1690
2150	2700	1600	2500	3700	3500	2000	3600

1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964
645	900	500	1800	2500	...	...
1054	1108	1046	1145	3880	2220	665
...	150	...	...	...	...	...
–	–	–	–	–	–	–
58	14	12	7	9	11	10
–	–	–	–	–	–	–
7358	2180	–	–	4830	2430	–
–	–	427	456	637	615	964
3740	...	...	...	2932	2203	2092
112	85	336	217	–	–	23
1	...	...	...	...	–	–
434	239	43	707	637	900	308
...	...	...	101	139	153	140
322	59	10	775	685	...	...
461	364	367	1668	990	2095	2013
14500	5500	2800	7000	17500	13000	8000

Спёр-Маунтин установлены РЗ-минералы. В 1971 г. разведочным бурением на юго-востоке Небраски (США) обнаружены карбонатиты Элк-Грин с РЗ-минералами. В руде 1,1% Ce, 0,34% La. В ЮАР РЗ-месторождение Пилансберг находится в щелочном комплексе в 56 км к северу от Растенберга. Его изучением занималась специально созданная фирма Rare Earths Investments (Pty) Ltd. Запасы руды на глубину 100 м определялись в 27 млн. т, анализы образцов показали наличие от 7,5 до 39% TR_2O_3. В морской воде содержатся Ce, Y, La, Sc, но о попытках их извлечения сведений нет. Неоднократно отмечалось наличие РЗМ в океанических Fe-Mn-конкрециях и в США интерес к ним не только академический. Считается, что конкреции содержат достаточно высокие концентрации РЗМ, чтобы рассматривать их с практической точки зрения [507].

Добыча монацита за рубежом началась в 1880-х годах, но только из-за тория. В 1885 г. минерал извлекался из прибрежно-морских песков Бразилии, в 1887 г. в США, а с 1911 г. в Индии. Сводные данные о динамике

Таблица 19 (окончание)

Страна	1965	1966	1967	1968	1969	1970
США [2*]	...	...	...	...	...	...
Бразилия [3*]	597	746	1078	1090	2000	2308
АРЕ	...	...	...	...	...	...
Мавритания	–	–	–	–	105	100
Нигерия	8	7	113	6	13	15
Заир	20	...	...	...	178	143
ЮАР [4*]	–	–	–	–	–	–
Мадагаскар	1085	850	24	2	2	–
Индия [5*]	2540	2630	2630	2630	2456	3633
Шри Ланка	36	36	20	42	56	16
Таиланд	–	–	...	40	65	108
Малайзия	705	880	962	2138	1606	1657
Индонезия	25	...	...	...	...	20
Южная Корея	–	12	13	...	...	6
Австралия	2342	2015	2350	2075	3885	4437
Всего [6*]	9000	9000	9000	10000	12500	14300

Условно в расчете на концентрат с 60% TR_2O_3, фактически содержание его колеблется в пределах 45–65%. [2] По США в большинстве случаев отгрузки, в работе [456] приводятся такие данные (в т): 1950 г. 150, 1951 г. 300, 1952 г. 320, 1953 г. 605, 1954 г. 757. [3*] По Бразилии за 1910, 1923, 1924, 1941–1943 гг. экспорт. [4*] По ЮАР за 1954–1956 гг. оценочные данные. [5*] По

добычи монацита с 1893 по 1977 г. представлены в табл. 19 и фиг. 21. За 20 лет – с 1958 по 1977 г. выпуск монацитового концентрата составил в среднем за год 12500 т. Приблизительно такова его добыча и в настоящее время. С 1964 г. прекратились полностью разработки в Стеенкампскраале (ЮАР), но они компенсировались увеличением добычи в Индии, Австралии и Малайзии. Монацит дают сейчас 15 стран, но некоторые из них только единичные тонны или сотни тонн в год. Основная масса монацита поступает из пяти стран – Австралии, Индии, Малайзии, США, Бразилии, дающих вместе около 12 000 т в год, или в среднем 94% всей зарубежной добычи минерала. Удельный вес каждого из них равен соответственно 28, 26, 15, 13 и 12%. В Бразилии основная добыча монацита, контролируемая КАЭ, производится из прибрежно-морских песков в Барра-де-Итавапуана (Рио-де-Жанейро) и Кумурушатиба (Баия). Частная компания Monazita e Ilmenita do Brazil по договору с КАЭ ведет разработки в Гуарапори (Эспириту-Санту). В Индии монацит поступает из Манавалакуричи, в последнее время его содержание в разрабатываемых песках несколько упало. В 1975 г. были ассигнованы средства на организацию разработок в Гопалпуре (Орисса), и, следовательно, можно ожидать роста добычи монацита. По США сведения не сообщаются, но по косвенным показателям добыча определена нами примерно в 1,5–2,0 тыс. т в год. После закрытия рудника в Стеенкампскраале (ЮАР) полностью прекратилось поступление жильного монацита, не считая (примерно 100 т в год) Мавритании. Так что теперь за рубежом используется в основном прибрежно-морской монацит и в небольших количествах он извлекается из аллювиальных россыпей Бразилии, шельфовых, аллювиальных, элювиальных и делювиальных месторождений Малайзии и Таиланда, пегматитов Заира.

К 1960 г. бастнезитовое предприятие в Маунтин-Пасс (США) имело производственную мощность по концентрату с 70–90% TR_2O_3 около 4,0–4,5 тыс. т в год, что было эквивалентно примерно 6 тыс. т условного концентрата с 60% TR_2O_3. В 1965–1966 гг. рудник и обогатительная фабрика несколько раз реконструировались и расширялись, и вскоре производственная мощность была доведена до 22,7 тыс. т по содержанию TR_2O_3. Это был огромный скачок в развитии сырьевой базы РЗЭ. Вначале бастнезит добыва-

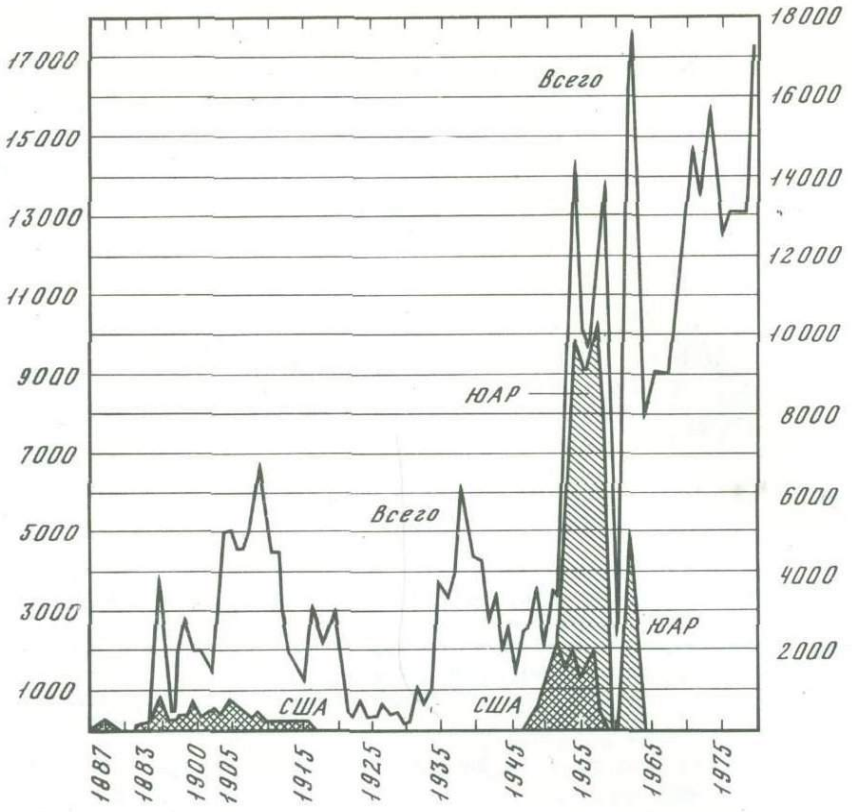
1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977
...	...	...	...	...	...	1450
1363	2225	1440	1500	1500	1420	1500
...	...	–	–	–	–	–
100	100	–	–	...	...	...
93	10	5	11	12	10	...
180	228	227	237	298	305	...
–	–	–	...	...	...	...
–	–	–	–	–	–	–
4230	4086	3500	3000	3000	2850	3670
6	9	10	6	10	...	...
116	170	318	441	367	378	...
1470	1748	2000	1790	1700	1670	2000
...	...	20	23	18	21	...
...	...	9	12	8	10	250
4380	5024	4290	3820	4270	4100	4600
13500	15500	14000	12500	13000	13000	14000

Индии в 1970–1972 гг. за годы, начиная с 1 апреля. [6*] Цифры округлены, в ряде случаев в нашей оценке, в 1962–1972 гг. с учетом добычи США, по нашим приблизительным оценочным данным, за 1946–1962 гг. итоги условные, они исчислены по диаграмме, приведенной в работе [531], в которой отсутствие сведений по добыче в Бразилии и Индии принимается за отсутствие добычи.

ли, дробили и обогащали методом флотации в зданиях, построенных в 1939 г. для переработки золотоносных руд. Новая обогатительная фабрика, пущенная в эксплуатацию в 1966 г., перерабатывала 1200 т руды в сутки, и приблизительно 120 т/сутки концентрата производилось на флотационной фабрике. С 1965 г. начала работать установка химического обогащения и в начале 1968 г. она производила 2 т/час сухого флотационного концентрата с 60% TR_2O_3. Концентрат, получаемый кислотным выщелачиванием, содержит 68–72% TR_2O_3, а в обожженном (или кальцинированном) концентрате их содержание доводится до 90%. Сейчас мощность предприятия составляет 27–28 тыс. т по содержанию TR_2O_3 в концентратах, что равнозначно 45–47 тыс. т концентрата с условным содержанием 60% TR_2O_3. Динамика выпуска продукции показана в табл. 20. Дополнительно отметим, что добыча руды составляла (в тыс. т): 1965 г. 34, 1969 г. 235, 1970 г. 185 г. 1971 г. 164, 1972 г. 207.

В Блайнд-Ривере из отходов U–Th- производства Канада могла извлекать ~180 т Y_2O_3, в последнее время здесь произведена реконструкция, и теперь эти возможности, вероятно, увеличены. Австралия в 1974 г. располагала мощностями по извлечению TR_2O_3 из U-сырья в 450 т в год, в связи же с возобновлением и расширением U-заводов в Мэри-Кетлин и Радиум-Хилл намечается довести их производство до 3,6 тыс. т в год.

В целом в зарубежной РЗ-добывающей промышленности произошли следующие сдвиги: общее производство РЗ-концентратов резко увеличилось в последнее десятилетие (табл. 20) и достигло рекордной величины в 1974г. – 45,5 тыс. т (рост по сравнению с 1965 г. в 3,4 раза и по сравнению с 1970 г. на 51,5%). Падение в 1975 г. было вызвано общим экономическим кризисом, но с 1976 г. вновь начался подъем. За пятилетие 1972–1976 гг. выпуск условных концентратов с 60% TR_2O_3 составил 200 тыс. т по сравнению с 144 тыс. т в 1967–1971 гг. Если до 1955 г. монацит практически занимал 100% в общей добыче, то теперь ведущее место перешло к бастнезиту (см. табл. 20). Извлечение монацита находится в зависимости от разработок россыпей на титановые минералы, добыча же бастнезита в Маунтин-Пасс свободная. В противоположность монациту, добыча и обогащение бастнезита

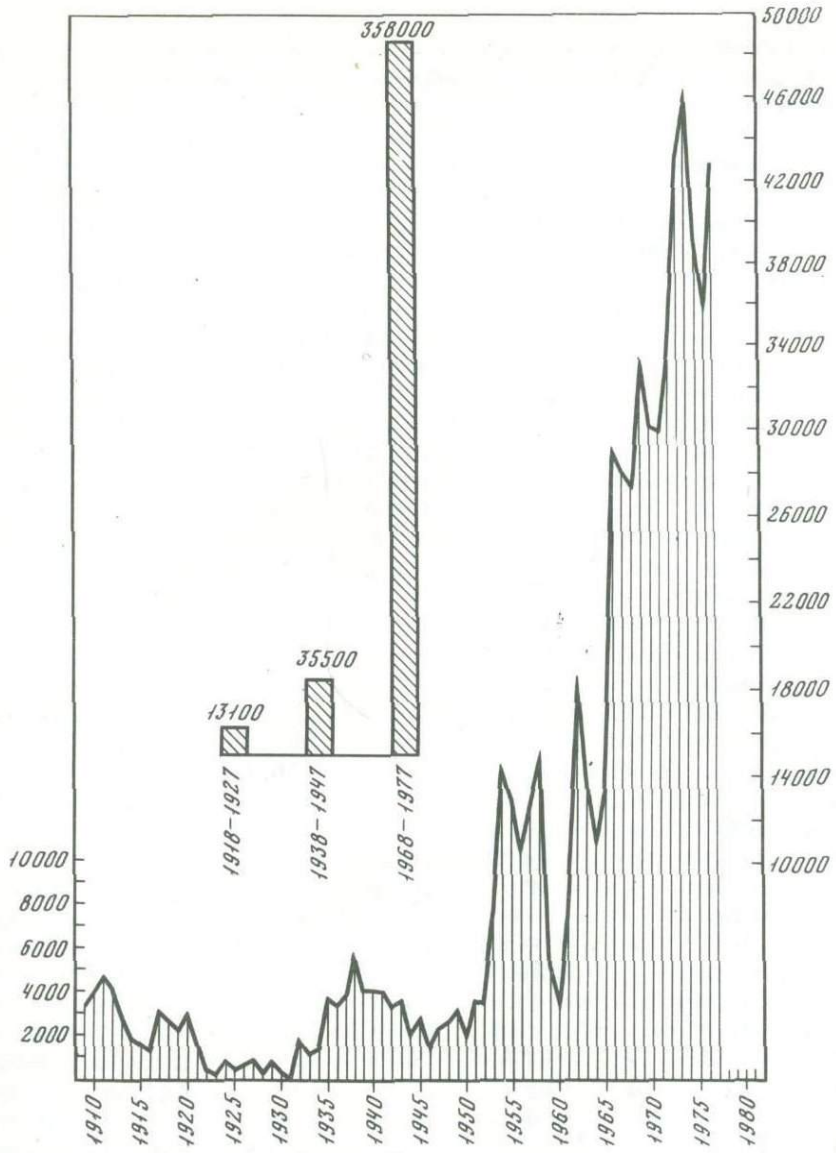


Фиг. 21. Динамика добычи монацита в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах, т

сосредоточены в одной стране – США и на одном технически современном предприятии – Маунтин-Пасс, дающем ~78% всей продукции по содержанию TR_2O_3. Концентрация добычи достигла высокой степени. Обогащение монацитсодержащего сырья в США, Австралии, Бразилии, Индии давно уже механизировано, а в Австралии в последнее время эти процессы особенно модернизированы, лишь в других странах в отдельных случаях извлечение монацита осуществляется кустарными способами. К 1960 г. производственные мощности зарубежных горно-обогатительных РЗ-предприятий определялись ориентировочно в 35 тыс. т в расчете на концентрат с 60% TR_2O_3. По нашей оценке, обоснованной в 1975 г., они должны были возрасти примерно до 75-80 тыс.т. Теперь она подтверждается и американскими данными, согласно которым зарубежные страны обладают возможностями производить в сырье 41,4 тыс. т TR_2O_3 или около 70 тыс. т условных 60%-ных концентратов. По отдельным странам они распределяются так (в тыс. т): США 47,6, Бразилия 3,8, страны Африки 2,4, Индия 5,3, Малайзия 2,3, Австралия >6.

Производство РЗ-продуктов в последние годы значительно укрепилось, расширилось количественно и качественно, приобрело новые формы и стимулы и продолжает интенсивно двигаться вперед. Ведущее положение в этой области до второй мировой войны занимала бывшая Германия, но после войны оно перешло к США, которые удерживают его до сих пор, продолжая задавать общий тон. США используют в РЗ-производстве свои собственные бастнезиты и монациты и частично импортные монациты, в небольших количествах импортные ксенотимы и Y – концентраты. Применение монацита обусловлено необходимостью получения Th.

Следующие фирмы производят в США РЗ-продукцию: 1. Allied Chemical Corp. 2. American Metallurgical Products Co., Inc. (Amet), New Castle, Pa. (мишметалл,



Фиг. 22. Динамика общей добычи редкоземельного сырья в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах в расчете на условный концентрат с 60% TR_2O_3, т

силициды РЗМ). 3. American Rare Earth & Foil, Inc. 4. Apache Chemicals Inc. (хлориды La, Ce, Nd; фториды La, Nd; карбонаты La, Ce, Nd; нитраты La, Ce, Nd; окислы Sc, Y, La, Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; бромид Ce; сульфат Ce; соли Y, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu, Sm–Gd; металлические Sc, Y, La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb). 5. Atlantic Equip. Engns (окислы Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu; хлориды La, Nd; нитраты La, Nd; фторид Nd; соли Y, Pr, Sm, Sm–Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu; металлические Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb). 6. Atomergic Chemetals Co., Div. of Gallard-Schlesinger Chemical Manufacturing Corp., Carl Place, N.Y. (окислы Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; хлориды La, Nd; нитраты La, Ce, Nd; фториды La, Nd; оксалаты Ce, Nd, Tm; бромид, карбонат, гидроокись, иодат, перхлорат, станнат, сульфат, титанат, цирконат Ce; нитрат церия–аммония и сульфат церия–аммония карбонат Nd; соли Y, Pr, Sm, Sm–Gd, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu; металлические Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd,

Таблица 20

Сводные данные о добыче РЗ-сырья в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах в пересчете на условный концентрат с 60% TR_2O_3, т*

Год	Концентраты		Всего	Год	Концентраты		Всего
	монацитовые	бастнезитовые			монацитовые	бастнезитовые	
1893	60	–	60	1943	3600	–	3600
1894	273	–	273	1944	2150	–	2150
1895	4100	–	4100	1945	2700	–	2700
1909	3400	–	3400	1946	1600	–	1600
1910	5400	–	5400	1947	2500	–	2500
1911	4500	–	4500	1948	2700	25	2725
1912	4500	–	4500	1949	3500	43	3550
1913	2650	–	2650	1950	2000	53	2050
1914	1800	–	1800	1951	3600	160	3800
1915	1550	–	1550	1952	3400	228	3600
1916	1300	–	1300	1953	7500	378	8000
1917	3200	–	3200	1954	14300	380	14700
1918	2700	–	2700	1955	13000	415	13400
1919	2300	–	2300	1956	10000	525	10500
1920	2900	–	2900	1957	12500	700	13000
1921	1750	–	1750	1958	14500	500	15000
1922	500	–	500	1959	5500	–	5500
1923	250	–	250	1960	2800	550	3350
1924	650	–	650	1961	7000	500	7500
1925	450	–	450	1962	17500	500	18500
1926	610	–	610	1963	13000	1000	14000
1927	950	–	950	1964	8000	2700	11000
1928	300	–	300	1965	9000	4500	13500
1929	950	–	950	1966	9000	19700	29000
1930	360	–	360	1967	9000	19300	28000
1931	180	–	180	1968	10000	17200	27000
1932	1770	–	1770	1969	12500	20600	33000
1933	1250	–	1250	1970	14500	15200	30000
1934	1430	–	1430	1971	13500	16400	30000
1935	3880	–	3880	1972	15500	17800	33000
1936	3350	–	3350	1973	14000	29000	43000
1937	4000	–	4000	1974	12500	33000	45500
1938	6000	–	6000	1975	13000	25500	38500
1939	4500	–	4500	1976	13000	27700	40700
1940	4400	–	4400	1977	14000	. . .	. . .
1941	4400	–	4400				
1942	3600	–	3600				

* Сведения сугубо ориентировочные (см. примечания к табл. 19); в 1948–1957 гг. 2200 т бастнезитов было получено в Руанда-Урунди, в 1971 г. в Республике Бурунди – 236 т.

Tb, Dy, Er, Tm, Yb). 7. Bose Corporation. 8. Bram Metallurgical-Chem. Co. (окислы Sc, Ce, Nd, Dy, Er, Lu; перхлорат Ce; соли Y, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu; металлические Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb). 9. Brookside Metals Inc. 10. Brown Boveri–Recoma, Inc., Div. of Brown Boveri and Co., Ltd. (Швейцария) и Ceramic Magnetics (США), г. Файрфилд, штат Нью-Йорк (РЗМ–Со-магниты). 11. Cerac, Inc. (окислы Sc, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,

Tm, Lu; хлориды La, Ce, Nd; карбонаты Ce, Nd; фторид Nd; нитраты La, Nd; оксалат Nd; бромид, иодид, станнат, титанат и цирконат Ce; соли Y, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu; металлические Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb). 12. Crucible Magnetics Div. of Colt Industries, Inc., Elizabethtown, Ky. (РЗМ–Со-магниты) 13. Cometals, Inc. 14. Cotronics Corp. (окислы Y, La, Ce, Pr, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Yb; хлориды La, Ce; нитрат La; соли Pr, Eu, Tb; металлические Y, Yb). 15. Detevoice = Anderson Co., Inc., Davison Chemical Div (см. W.R. Grace & Co). 16. Eastman Kodak Co. 17. Electronic Space Products, Inc. (окислы Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; хлориды и нитраты La, Nd; карбонаты Ce, Nd; фторид Nd; бромид, оксалат, станнат, титанат, цирконат Ce; нитрат церия-аммония и сульфат церия-аммония; соли Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu; металлические Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb). 18. Electroalloy Corp., Oil City, Pa. (РЗМ-сплав для раскисления стали). 19. Electron-Energy Corp., Landsville, Pa. (РЗМ-Со-магниты). 20. Fairmount Chemical Co., Inc. (окислы Sc, Y, Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu; хлориды La, Nd; нитраты La, Ce, Nd; нитрат церия-аммония; соли Y, Pr, Sm, Lu; металлические Sc, La, Pr, Nd, Sm). 21. Ferroxcube (РЗМ–Со-магниты). 22. Fielding Chemical Co. (хлорид, бромид, нитрат; сульфат Ce). 23. Foote Mineral Co., Exton, Pa (силициды РЗМ). 24. W.R.Grace & Co., Davison Chemical Div., Chattanooga, Tenn. (различные тоннажные продукты, а также окислы Y, La, Ce; гидроокись Ce). 25. Great Western Inorganic, Inc. (бромид, хлорид, иодат, титанат, цирконат Ce; соли Y, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu). 26. GTE Laboratories, Inc. 27. GTE Sylvania. 28. Hitachi Magnetics Corp., Div. of General Electric Co. (США) и Hitachi Metals Ltd. of Japan, Edmore, Mich. (РЗМ–Со-магниты). 29. ICN & K Labs, Inc. (окись и хлорид La). 30. Inland Motor Div., Kollmorgen Corp. 31. Intsel Corp. 32. Leico Industries, Inc. 33. Leytess Metal & Chemical Corp. 34. Lunex Co. 35. Molybdenum Coperation of America = Molycorp (окислы Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; хлорид и нитрат La; карбонаты Ce, Nd; хлорид, нитрат, оксалат Nd; соли Y, Pr, Sm, Sm–Gd, Eu, Gd; металлические Y, Ce, Pr, Sm. 36. Mooney Chemicals, Inc. (нафтенат Ce). 37. NL Industries, Inc., Industrial Chemical Div. (станнат, титанат, цирконат Ce). Nuclear Corporarion of America – Nucor (см. Research Chemicals). 38. Ohio–Ferro–Alloys Co., Canton, Ohio (силициды РЗМ). 39. Ozark–Mahoning Co. (фторид Nd). 40. Pesses Co., The (металлический Ce). 41. RSA Corp. (окись и соли Gd). 42. Rare Earth Metal Co. of America–Remcoa, Washington, Pa. (мишметалл). 43. Rare Earth Industries, Inc., Pittsburgh, Pa. (мишметалл). 44. Raytheon Co., Waltham, Mass. (РЗМ–Со-магниты). 45. Reaction Metals, Inc., Div. of Rare Earth Industries, Inc. (мишметалл). 46. Reactive Metals & Alloys Corp., West Pittsburgh, Pa., (мишметалл и индивидуальные РЗ-продукты высокой чистоты). 47. Reactor Experiments, Inc. 48. Research Chemicals Corp., Div. of Nucor Corp. (раннее Nuclear Corporation of America), Phoenix, Arizona (окислы Sc, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; хлориды и нитраты La, Nd; карбонаты Ce, Nd; фторид Nd; оксалаты Nd, Tm, Yb; соли Y, Pr, Sm, Sm–Gd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu; металлические Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb). 49. Research Organic/Inorganic Chemical Corp. (окислы Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; хлориды La, Ce, Nd; нитрид La; нитраты Ce, Nd; фторид Nd; бромид, иодат, нафтенат, нитрат, оксалат, перхлорат, сульфат Ce; нитрат церия–аммония и сульфат церия–аммония; соли Y, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu; металлические Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm). 50. Ronson Metals Corp., Newark, N.J. (мишметалл и металлические Y, La, Ce, Sm). 51. Shepherd Chemical Co. (соли Ce – карбонат, нитрат, оксалат, нафтенат). 52. Smith, G. Frederick Chem. Co. (соли Ce – хлорид, гидроокись, иодат, нитрат, окись, перхлорат, нитрат, сульфат; нитрат церия–аммония; и сульфат церия–аммония); 53. Spectra–Flux Corp., Watsonville, Calif. (РЗМ–Со-магниты). 54. Sylvania Electric Products, Inc. 55. Tennеco Chemicals, Inc., Organic & Polymers Div. (нафтенат Ce). 56. Texas Fine Magnetics (РЗМ–Со-магниты). 57. Thomas and Skinner (РЗМ–Со-магниты). 58. Transelco, Inc., Penn Yan, N.Y. (промышленные РЗМ-продукты и индивидуальные продукты высокой чистоты). 59. Union Carbide Corp., Alloys, W. Va. (силициды РЗМ), Fostoria, Ohio (индивидуальные РЗ-продукты высокой чистоты). 60. United Minerals & Chemical Corp.

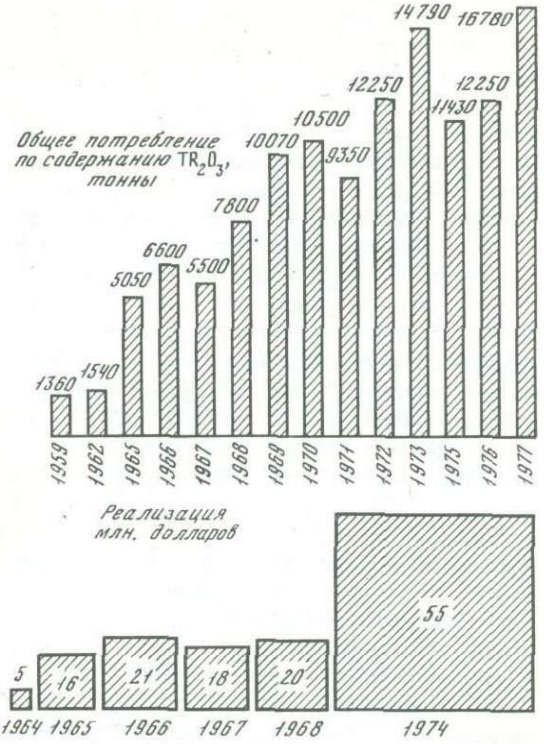
(окислы Sc, Y, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb; хлориды La, Ce; гидроокись, нитрат, сульфат Ce; нитрат церия–аммония и сульфат церия–аммония; соли Y, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb; металлические Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb; лазерные гранаты, ферриты; все продукты чистотой до 99,9999%). 61. United States Radium Corp. 62. Var-Lac-Oid Chemical Co. (окислы Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu; хлориды La, Ce, Nd; карбонаты Ce, Nd; фторид Nd; оксалаты Ce, Nd; нитраты Ce, Nd; оксалат Tm; оксалат и сульфат Ce; соли Y, Pr, Sm, Sm–Gd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu; металлические Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Er, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb). 63. Ventron Corp. (соли Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sm–Gd, Gd, Eu, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu; металлический Sm). 64. Westinghouse Electric Corp.

Торговые операции по РЗЭ проводят: EM Laboratories, Inc., Affi Merck (окись и фторид Nd); Freeman Industries, Inc. (бромид Ce); Goldschmidt, D.F. Chemical & Metal Co.; ICE Solvent Chemical Sales Corp. (CeO_2); Kolon Trading Co., Inc. (индивидуальные РЗМ); Metal Trades, Inc.; Phillipp Brothers, Div. of Engelhard Minerals & Chemicals Corp.; Pigment & Chemical Co. Ltd (CeO_2).

Главную роль играет Molybdenum Corporation of America (Molycorp), которая ранее входила в состав American Metal Climax, а с 1977 г. стала филиалом Union Oil of California. О ее деятельности в добыче и обогащении бастнезитов в Маунтин–Пасс говорилось ранее. К этому добавим, что в 1965 г. она построила здесь установку стоимостью в 1,7 млн. долл. на 2,7 т Eu_2O_3, что явилось тогда из ряда вон выходящим событием в РЗ–промышленности, и вскоре довела ее мощность до 5,5 и 9,1 т продукции в год. На территории комбината затем было организовано производство концентратов CeO_2, La_2O_3, Nd–Pr, Gd–Sm. За его пределами Molycorp владеет тремя заводами индивидуальных РЗ–продуктов – в Йорке (Пенсильвания), Лувье (Колорадо) и Вашингтоне (Пенсильвания). Они производят Y_2O_3 из канадских концентратов и малазийских ксенотимов, La_2O_3, Nd_2O_3, Pr_6O_{11}, Gd_2O_3, Sm_2O_3 из указанных выше концентратов, получаемых в Маунтин–Пасс. Совместно с Republic Steel она подготавливала освоение РЗ–содержащих отходов железорудного предприятия штата Нью–Йорк, совместно с Aluminium Corporation of America (Alcoa) создала специальную фирму Rare Earths Metals Company of America – Remcoa для производства мишметалла (ММ) по новой технологии и других РЗ–продуктов. Стоимость реализованной РЗ–продукции комбината в Маунтин–Пасс возрастала следующим образом (млн.долл.): 1970 г. 8,0, 1971 г. 8,6, 1972 г. 8,9, 1973 г. 14,4, 1974 г. 23, в целом же стоимость всей РЗ–продукции Molycorp составила в 1972 г. 16,8 и в 1974 г. ~34 млн. долл.

На протяжении 1950–60–х годов в США ликвидировались, создавались и сливались разные РЗ–компании. Полностью прекратили свою деятельность по РЗЭ пионеры в этой области Lindsay Rare Earths, Div. of Kerr McGee Corp. и Michigan Chemical Co. Теперь, кроме Molycorp исходное сырье перерабатывают только W.R. Grace & Co., Davison Chemicals Div. и частично Research Chemicals Div. of Nuclear Corp., Transelco Inc. Важную роль играют American Metallurgical Products Co., Reactive Metals, Inc., Ronson Metals Corp., Union Carbide Corp., Foote Mineral Co., Atomergic Chemicals Co.

В Канаде M.W. Kellog & Co. должна была еще в 1973 г. организовать извлечение РЗЭ из апатитов Немегос в Онтарио, но по каким–то причинам это мероприятие, видимо, еще не осуществлено. Позднее в 1975 г. сообщалось о таких же намерениях Multi-Minerals, но и они еще не реализованы. В Бразилии РЗ–производством занимаются Companhia Brasileira de Technologia Nuclear Usina Santo Amaro; Companhia Industrial Fluminense; Metalurgica Corona Ltda; Nuclears–Empresas Nucleares Brasileira S.A., бывшая Companhia Brasileira de Technologia Nuclear, а еще ранее Apromon–Administração da Producao da Monazita). На базе собственных монацитов они получают хлориды РЗЭ (для внутренних нужд и на экспорт) и из них мишметалл и изделия из него. В 1970 г. было произведено 2000 т хлоридов, в 1972 г. после длительного перерыва возобновилось производство мишметалла. В Швеции крупным поставщиком ИАГ: Nd–лазерных дальномеров из импортных РЗЭ являет–



Фиг. 23. Редкоземельная промышленность в США, т

ся электронная фирма "Эрриксон". В Норвегии в 1975 г. в Кьеллер (Kjeller, около Осло), вошла в строй установка на 45 т Y_2O_3 высокой чистоты из местных апатитов, она принадлежит The Metal Extraction Group (Megon A.S.), тесно связанной с атомным институтом Норвегии. В Финляндии фирма Typpi Oy в 1960-х годах производила индивидуальные окислы РЗЭ из апатитового сырья, но с 1971 г. выпуск их прекращен, скорее всего из-за мелкомасштабности предприятия и неконкурентоспособности по отношению к более дешевой продукции США, ФРГ и других стран. Финская компания Kemira Oy вела технологические исследования по извлечению РЗЭ из фосфатного сырья и намеревалась организовать их производство из импортных хибинских апатитовых концентратов [536].

В Англии в 1975 г. приостановила производство РЗ-продукции одна из старейших РЗ-фирм – Thorium Ltd., но построена в 1979 г. новая РЗ-установка в Уиндес, активно расширили производство мишметалла в Англии British Flint and Cerium Manufacturers (по другим данным, British Flint Co.), ФРГ – Th. Goldschmidt AG, Австрии – Treibacher Chemische Werke AG, которая издавна специализировалась на производстве РЗ-продукции. В Англии фирмы Magnetic Polymers и D.G. Mooring разрабатывали РЗ-магнитные материалы, в Нидерландах РЗ-производитель – фирма Royal Sulphuric Acid Works Ketjen Ltd. Больших успехов в разработке и производстве РЗМ-Со-магнитных материалов добилась швейцарская фирма Brown Bovery & Co. (BBC), Ltd. В Швейцарии же фирма Alusuisse организовала в 1976 г. производство монокристаллов Ga-Gd-граната. Но особенно развернулись работы по РЗЭ во Франции и ФРГ. Французская Rhône-Poulenc Chemie Fine (ранее Rhône-Progil, а до этого Péchiney Saint Gobain) в 1976 г. имела на заводе в Ля-Рошели мощность по РЗ-продукции в 10000 т в год, она выпускает ежегодно ~1000 т РЗ-полиритов, удовлетворяет 40-50% спроса зарубежных стран на Eu_2O_3 и Y_2O_3 и занимает важное место в поставках La, Pr, Sm, Gd, Tb. Фирма намеревалась затратить 7,5 млн. франц. фр. на расширение мощностей по выпуску РЗ-полиритов (до 2000 т в год). Th. Goldschmidt занимается РЗ-производством свыше 30 лет. Ее завод под Эссеном выпускает в основном хлориды РЗЭ, мишметалл, но также и индивидуальные продукты – окись, хлорид, нитрат La, окислы Y, Sc, Pr, Eu, Sm, Gd, Eu, Dy, Tb, Ho, Yb, соли Y, Pr, Sm, Sm-Gd, Gd, Dy, Eu, Tb, Ho, Yb, металлические Sc, Y, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Eu, Tb, Ho, Yb. Особенно успешные работы проведены по РЗМ-Со-магнитным материалам, ее новый технологический процесс позволяет получать универсальные порошки таких многокомпонентных материалов. Мощность по производству РЗ-магнитных сплавов увеличена на 50 т в год. Компания располагает самыми крупными среди зарубежных стран мощностями по производству Се-мишметалла. В ФРГ фторид и окись Nd производит еще EM Laboratories Inc., Affi E. Merck в Дармштадте. Производство мишметалла в Западной Европе имелось в виду довес-

ти в 1973 г. до 1360 т, теперь мощности по этому продукту несомненно больше. В Италии РЗЭ занималась Electrochimica Italiana Terre Rare. В ЮАР имеется в виду извлекать из апатитов при их переработке на P_2O_5 до 4000 т TR_2O_3 в год [536]. В Индии РЗ-промышленность сосредоточена в руках государственной компании Indian Rare Earths Ltd. В 1973 г. ее завод в Алвае (штат Керала) переработал 4000 т монацита и произвел 4400 т хлоридов РЗЭ, 88 т фторидов и 22 т окислов РЗЭ. В 1974 г. компания собиралась осуществить строительство завода стоимостью 350 млн.рупий (~45 млн.долл.) близ Гопалпура в Ориссе по производству окислов и фторидов РЗЭ и CeO_2. Компания продала на экспорт РЗ-продукции в 1973 г. на сумму 30 млн.рупий, а в 1974 г. предполагалось ее увеличение до 45 млн. рупий. В системе ядерного топливного комплекса в Хайдерабаде в 1977 г. построена установка по производству смешанных таблеток Gd_2O_3 и UO_2 [164]. Мишметалл производит в стране, по-видимому, Mishmetal and Flints Private, Ltd. В Малайзии в Ипох (штат Перак) с 1976 г. работает на полную мощность (122 т в год) установка по производству концентратов с 60% Y_2O_3. Она принадлежит Lim Fong Seng Sdn. Bhd. (Malaysian Rare Earth Corp.), основанной на паритетных началах японской Mitsubishi Chemical Industries Ltd. и малайзийской Reh Minerals SDN. Вся продукция предназначается на экспорт. Япония использует в РЗ-производстве импортные бастнезиты, монациты и хлориды РЗЭ. Основными производителями являются: Mitsui Mining Metallurgical Co.; Tohoku Metal Industries, Ltd. К 1979 г. числились еще следующие компании: "Сантоку Киндзоку когё" (мишметалл, TR_2O_3, Y_2O_3, Y и его сплавы, CeO_2, полирующие порошки), "Тохоку Киндзоку Кагаку Кенкюдзе" (La_2O_3, CeO_2, полирующие порошки), "Синнитай Киндзоку Кагаку" (CeO_2, полирующие порошки), "Сангин Рея Аяку" (CeO_2, полирующие порошки), "Ниппон Иттриум" (Y_2O_3), "Синэцу Кагаку Когё" (Y_2O_3). В 1975 фин. г. в стране было получено (в т): мишметалла 310, окислов РЗЭ 690, фторидов РЗЭ 130, La_2O_3 130, Yb_2O_3 16, Eu_2O_3 1, пирофорных сплавов (на экспорт) 80. По ряду из этих продуктов имело место падение по сравнению с 1974 г. из-за экономического кризиса. Сейчас производство несомненно больше. Кроме того, организован и развивается выпуск РЗ-магнитных материалов, производят их Hitachi Metal (совместно с американской General Electric Co.), TDK Electronics, Sumitomo Special Metals, Mitsubishi Steel, Tohoku Metal. Упомянутые выше "Ниппон Иттриум" и "Синэцу Кагаку Когё" могли производить до 24 т Y_2O_3 в год [422]. В 1977 г. для оптики было произведено 160 т La_2O_3 и 300 т CeO_2. Несколько компаний, принадлежащих Hitachi, начали в 1977 г. выпуск крупных монокристаллов (ϕ 50 мм) Ga–Gd –граната. В Австралии в 1975 г. начались работы по восстановлению и расширению уранового рудника Мэри Кетлин (Северная Территория), при этом BHP (Mallina Mining) Biala Corp. намеревалась попутно извлекать с 1976 г. окислы РЗЭ в количестве 3,6–4,1, по другим данным, 4,5–9,0 тыс.т в год. Имелась компания Rare Earth Corporation of Australia, Ltd., но о ее деятельности по РЗЭ нет сведений.

В 1975 г. на состоянии РЗ-промышленности капиталистических стран отрицательно отразился общий экономический кризис. Однако с 1976 г. положение стало выправляться, и в 1977 г. конъюнктура приблизилась к уровню РЗ-производства 1974 г. Одновременно наметились и новые успехи по РЗМ. Об этом говорят следующие разрозненные факты, помимо приведенных ранее. В 1976 г. в США заводы мишметалла работали с полной нагрузкой и в 1977 г. дали рекордные количества продукции. В 1974 г. Ronson Metals Corp. строила в Ньюарке (Нью-Йорк) новый завод ММ с установкой новейшего оборудования, а в 1977 г. удвоила его мощность по сравнению с 1976 г. В свою очередь Reactive Metals and Alloys Corp. ассигновала в 1977 г. 2 млн.долл. на увеличение в 3,5 раза (с 535 до 1816 т в год) производства ММ; к 1979 г. сбыт ее продукции намечено довести до 20–25 млн.долл. В I квартале 1978 г. продажа ММ в США возросла на 20% по сравнению с I кварталом 1977 г. Во Франции фирма Rhône–Poulenc реализовала РЗ-продукцию на 35 млн.франц.фр., а в 1976 г. на 106 млн.франц.фр. и расширяла

производство полирующих порошков. В конце 1976 г. в США сильно возросло использование Gd и La в люминофорах. В 1976 г. только в США стоимость Sm–Co- -продукции(для магнитов) превысила 500 тыс.долл., а в 1977 г. она должна была достигнуть 1 млн.долл. Спрос на ММ и сплавы РЗМ в 1976 г. превзошел потребление 1975 г. на 8–10%.

В 1977 г. РЗ-перерабатывающие предприятия США, Западной Европы и Японии работали почти на полную мощность, и к концу года выявилась даже необходимость введения дополнительных мощностей для удовлетворения растущего спроса. В 1977 г. были расширены заводы в Йорке и Чаттануге, а в Англии сооружался завод по переработке монацита, который намечалось ввести в строй в 1979 г.

О тесном международном сотрудничестве РЗ-компаний свидетельствуют следующие примеры. Бразильская РЗ-компания имеет свои представительства во Франции (Париж), Англии (Лондон), США (Питтсбург, Пенсильвания). В США швейцарская Brown Boveri and Co., Ltd. и американская Ceramic Magnetics основали совместную компанию Brown Boveri – Recome Inc. в г. Филадельфии (Нью-Йорк) для производства РЗМ-Co-магнитов. Технологические успехи французской Rhône–Poulenc используются в США, Японии и других странах. Процесс производства мишметалла Th. Goldschmidt (ФРГ) осуществляется в США (Ronson Metals Corp.), а разработанный ею способ полировки оптического стекла РЗ-полиритами внедрен в Австрии, Великобритании, США. Упомянутая иттриевая фирма Lim Fong Seng Sdn. Bhd. основана в Малайзии совместно японской и малайзийской компаниями. Американская General Electric Co. (GE) и Японская Hitachi Metals Inc. основали в США совместную компанию Hitachi Magnetics Corp. по производству РЗМ–Co-магнитов в Эдморе, Мичиган, на предприятии, ранее принадлежавшем GE (Magnetic Materials Product Section). Производящая в США РЗМ–Co-магниты для разных отраслей промышленности и бытовых нужд компания Terroxcube является филиалом нидерландской Philips, изготовляющей эти материалы для Западной Европы. Во Франции французской и американской фирмами создана совместная компания, которая уже в 1971 г. начала производство РЗ-сплавов и других сплавов для черной металлургии. К разработке технологии извлечения РЗЭ и урана из фоскоритов ЮАР привлечены компании США и Финляндии. Находящийся на территории США международный информационный центр по РЗЭ Rare-Earth Information Center обслуживает 58 фирм и организаций Австралии, Бразилии, Великобритании, Израиля, Индии, Канады, Малайзии, Мексики, Нидерландов, Норвегии, США, Финляндии, Франции, ФРГ, Швейцарии, Японии.

Об ассортименте зарубежной РЗ-продукции можно судить по приведенному ранее перечню их в списке американских форм. Дополнительно укажем, что к числу основных товарных смешанных или полусмешанных продуктов относятся: окислы, хлориды, фториды, карбонаты РЗЭ, FeCe, мишметалл, ММ–FeSi (30–35% РЗМ), MMAl–Ca–Si (45–50% РЗМ), ММ–Fe или FeCe (минимум 96% РЗМ), ММ–Mg (96–98% РЗМ), бесцериевый ММ, $MMCo_5$ (34–37% РЗМ), Y-й ММ с 60–90% Y. Мишметаллы, FeCe, силициды, лигатуры РЗМ доступны в виде кусков, губки, слитков. Главными индивидуальными РЗ-продуктами являются: Ce-концентраты (65–70–90% CeO_2), La-концентраты (65–75–95% La_2O_3), Y-концентраты (60% Y_2O_3), окислы каждого (здесь и далее, кроме Pm) из РЗЭ чистотой 99,9–99,999% и соответствующие им металлы такой же чистоты, $SmCo_5$ (34–37% Sm). CeO_2 выпускается стекольного и металлургического сортов. Индивидуальные металлы высокой чистоты продаются в виде губки, слитков, порошков, листов, фольги, прутков, проволоки. Особенно расширился ассортимент монокристаллов РЗМ, ферритов и гранатов с РЗ-компонентами. Об их разнообразии можно судить хотя бы по огромному количеству разработанных РЗ-лазерных кристаллов [189]. В целом насчитываются тысячи промышленных и экспериментальных РЗ- или РЗ-содержащих продуктов и число их непрерывно растет.

Вопросы токсикологии, гигиены и лечебной профилактики не представляют в РЗ-промышленности особой остроты. Тем не менее в СССР они тщательно

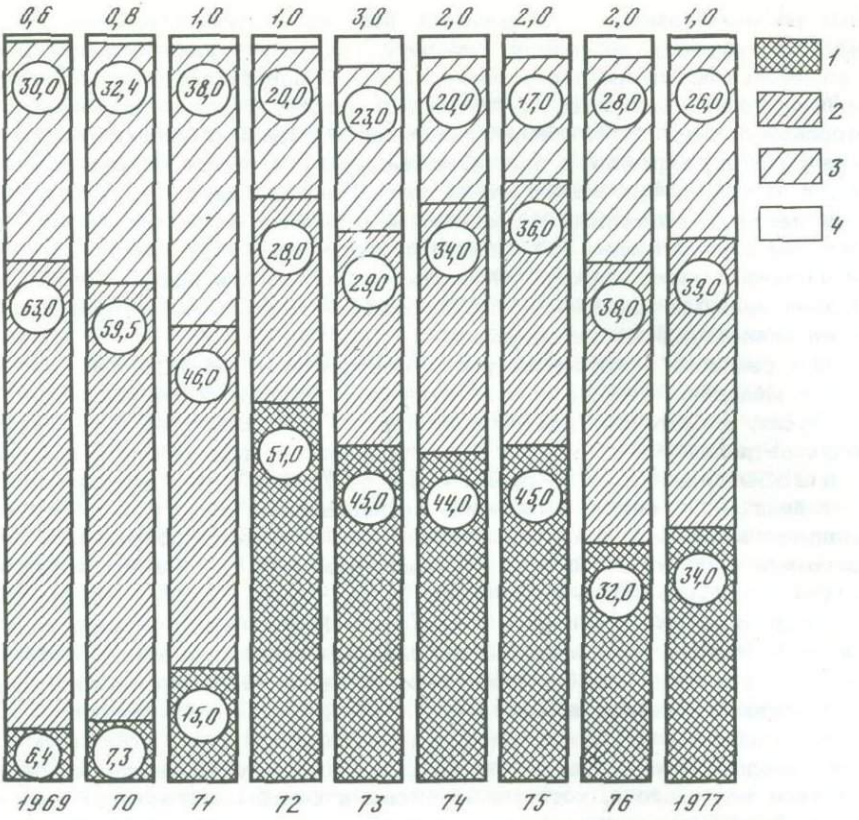
изучаются в течение ряда лет на кафедре гигиены и труда 1-го Московского медицинского института им. И.М. Сеченова [370]. Они освещены и в новом справочнике по РЗЭ Gmelins Handbuch.

Комплексность широко осуществляется в РЗ-промышленности. Монацит - попутный продукт разработок почти всех россыпей. Возможно некоторое извлечение его и при гидромеханизированной разработке строительных песков [189, 190]. В первой половине века монацит перерабатывался на Th, а РЗМ являлись побочными продуктами, теперь, наоборот, основное значение имеют РЗМ, а Th - побочное (роль его возрастет, когда начнут работать АЭС на быстрых нейтронах), в Индии из монацита получают также и U. В Маунтин-Пасс бастнезит ассоциирует с баритом, стронцианитом, целестином, монацитом, галенитом, апатитом и др., но пока в процессе производства утилизируется только кальцит. Как монацит, так и бастнезит содержат широкий спектр РЗЭ и являются основными источниками их индивидуального производства. РЗМ в обоих этих минералах существенно цериевые, но в монаците до 1,5% Y_2O_3, а в бастнезите больше, чем в обычном монаците Eu_2O_3. Пока еще сравнительно небольшие количества РЗЭ извлекаются из фосфатного сырья, но перспективы в этом отношении большие, имея в виду только за рубежом Канаду, ЮАР и особенно отходы железорудных предприятий США, возможно, также Швеции и Норвегии. Очень ценный фактор - наличие в ряде случаев в отходных апатитах TR_Y и самого Y. О хибинских апатитах и говорить не приходится - они колоссальная кладовая РЗЭ. Ископаемый костный детрит содержит не только Sc, но и повышенные концентрации Y, La и лантаноидов [45, 264]. Отходы урановых заводов решили на первом этапе проблему иттрия, они несомненно и источник элементов его подгруппы. Австралийские U - руды скоро могут стать существенным источником РЗЭ массового назначения. Эвксенит в свое время осваивался в США прежде всего ради иттрия, но попутно были использованы и другие его компоненты. Долгое время отходы переработки эвксенита, хранившиеся в стратегических резервах, служили в США источником Y_2O_3. Ксенотим, ставший сейчас основным Y-сырьем, всецело побочный продукт комплексных разработок россыпей в Малайзии и Австралии. В США на крупной молибденовой обогатительной фабрике Climax Molybdenum Corp. был построен цех по попутному извлечению 500 т монацита в год. Сейчас о нем ничего не слышно, по-видимому, он потерял актуальность, но факт показателен. Делались попытки извлекать РЗ-минералы из литиевых пегматитов Северной Каролины, но они не реализованы. Небольшие количества монацита извлекаются попутно из пегматитов Заира. Нет еще практических результатов в деле комплексной разработки карбонатитов с извлечением РЗ-минералов и попутного извлечения РЗЭ из пирохлора, но реализация этих возможностей через какой-то период времени вполне вероятна, хотя существенных изменений в РЗ-промышленность это не внесет. В СССР усовершенствование схемы обогащения РЗ-руд, содержащих магнетит, позволило отделить магнитную фракцию [124], разработаны два варианта обогащения лежалых хвостов свинцовой обогатительной фабрики с извлечением РЗ-концентратов, состоящих в основном из иттросинхизита [352], установлена схема очистки сточных вод РМ-производств с утилизацией ряда отходов, включая РЗМ [214]. В США разработана схема извлечения урана из фосфорной кислоты, позволяющая получать UF_4, содержащий 30% U_3O_8 и 20% TR_2O_3, в основном Y_2O_3 [368]. Запатенспособ извлечения Y наряду с V, Cd, Bi из промышленных сточных вод [348]. Развитие атомной энергетики на быстрых нейтронах повлечет за собой освоение, помимо монацита, других Th-минералов типа торитов, может быть, ортитов; в перспективе комплексная их переработка и на РЗЭ несомненна. Лопарит - идеальное комплексное сырье на TR, Nb, Ta, Ti. По Д.А. Минееву, "комплексные редкометальные месторождения могут быть дополнительными источниками тех же собственно РЗ-сырьевых минералов - монацита, ксенотима, фторкарбонатов и гидрофосфатов РЗЭ, а также группы не освоенных еще РЗ-промышленностью фторидов и силикофосфатов РЗЭ: флюоцерита, гагаринита, иттрофлюорита и бритолита. Вместе с тем многие главные рудные минералы ком-

плексных редкометальных месторождений, подобно фергусониту, самарскиту, перопирхлору, эшиниту, эвксениту, лопариту, гадолиниту являются одновременно редкоземельными и при переработке окажутся попутными источниками легких, промежуточных, тяжелых лантаноидов и иттрия. Наконец, изоморфная и неизоморфная примесь РЗЭ, обнаруженная как в сырьевых пирохлорах и танталитах–колумбитах, цирконах и вольфрамитах, так и в железных фосфатах и карбонатах, в случае нужды, может также быть утилизирована. Все это выдвигает комплексные эндогенные и экзогенные редкометальные месторождения в ряд наиболее перспективных потенциальных источников РЗЭ любого состава. В силу известной геохимической близости урана, тория и редких земель и благодаря значительным масштабам переработки, не меньшую роль призвано сыграть комплексное радиоактивное сырье" [264].

Ядерные реакторы – источники радиоактивных изотопов РЗЭ для промышленности и медицины. В США в энергетических ЯР можно утилизировать Tm^{170} в количествах, достаточных для удовлетворения промышленных потребностей. Из продуктов деления в 1980–1985 гг. производительность по Pm^{147} оценивается в 255000 ккюри, в то время как в 1970–1974 гг. потребности в нем составили 5800 ккюри. Экономика производства Pm^{147} в энергетических ЯР находится во вполне приемлемых границах. Из отходов регенерации отработавшего ядерного горючего также можно извлекать Pm, Ce и всю группу РЗЭ [346], возможно также извлечение Y, Ce, Sm, Pr, Nd, Pm из твэлов быстрых реакторов–размножителей. Разделение РЗЭ – пока основной путь получения их в индивидуальном виде, но оптимальная сбалансированная схема промышленного их деления еще не достигнута. В США, например, далеко не реализованы производственные возможности по Ce, La, получение Y сопровождается излишками тяжелых лантаноидов, а производство Eu избытками Gd. Массовое производство смешанной РЗ–продукции приводит естественно к невозвратимой потере тех свойств, которые заложены в каждом отдельном РЗ–элементе и которые, будучи выделены и использованы индивидуально, могли бы принести гораздо больше пользы.

Потребление. О динамике потребления РЗЭ в США имеются следующие сведения (по содержанию TR_2O_3 во всех продуктах, включая Y_2O_3; в т, округленно, в скобках, по другим данным): 1910 г. 25, 1923 г. 68, 1929 г. 308, 1937 г. 181, 1945 г. 300, 1946 г. 1452, 1947 г. 1360, 1955 г. 1633, 1956 г. 1814, 1957 г. 1814, 1958 г. 1452, 1959 г. 1360, 1960 г. 1633, 1961 г. 1950, 1962 г. 1540, 1963 г. 2120, 1964 г. 2767 (2105), 1965 г. 5053 (3990), 1966 г. 6623 (5170), 1967 г. 5534, 1968 г. 7800, 1969 г. 10070, 1970 г. 10525, 1971 г. 9345, 1972 г. 12250, 1973 г. 14790, 1974 г. 14060, 1975 г. 11430, 1976 г. 12250, 1977 г. 16780, 1978 г. 18140. В 1973 г. потребление увеличилось по сравнению с 1959 г. (за 13 лет) в 10,9 раза и по сравнению с 1969 г. (за 5 лет) в 1,5 раза. Сокращение в годы кризиса было временным, и объемы потребления начали возрастать в 1976 – 1978 гг. Изменение структуры потребления за период с 1964 по 1977 г. показано на фиг. 24. В традиционных его отраслях – керамической и стекольной промышленности, производстве пирофорных справов, прожекторных углей и т.д. количественный рост был незначительным (в 1974 г. 3086 т TR_2O_3 по сравнению с 1815 т TR_2O_3 в 1964 г.; увеличение на 70%), коренные же изменения произошли по группам II и III, с 1965 г. главным потребителем РЗЭ стал крекинг нефти – его доля в общем потреблении TR_2O_3 в стране подскочила с 18% в 1964 г. до 49,2% в 1966–1967 гг. и до 61,2% в 1968–1969 гг.; но позднее она начала падать (в 1972 г. 39,6%, в 1973 г. 32,8%), и первое место перешло к черной металлургии. Однако в 1973 и 1974 г. первенство вновь вернулось к катализаторам, теперь уже на более широкой основе, не только в крекинге нефти. Черная металлургия долгое время оставалась по существу потенциальным потребителем РЗМ. Практически перелом произошел в 1971 г., и с тех пор она превратилась в крупного реального их потребителя (в т по TR_2O_3: 1964 г. 454, 1970 г. 1560, 1971 г. 2495, 1972 г. 5352,

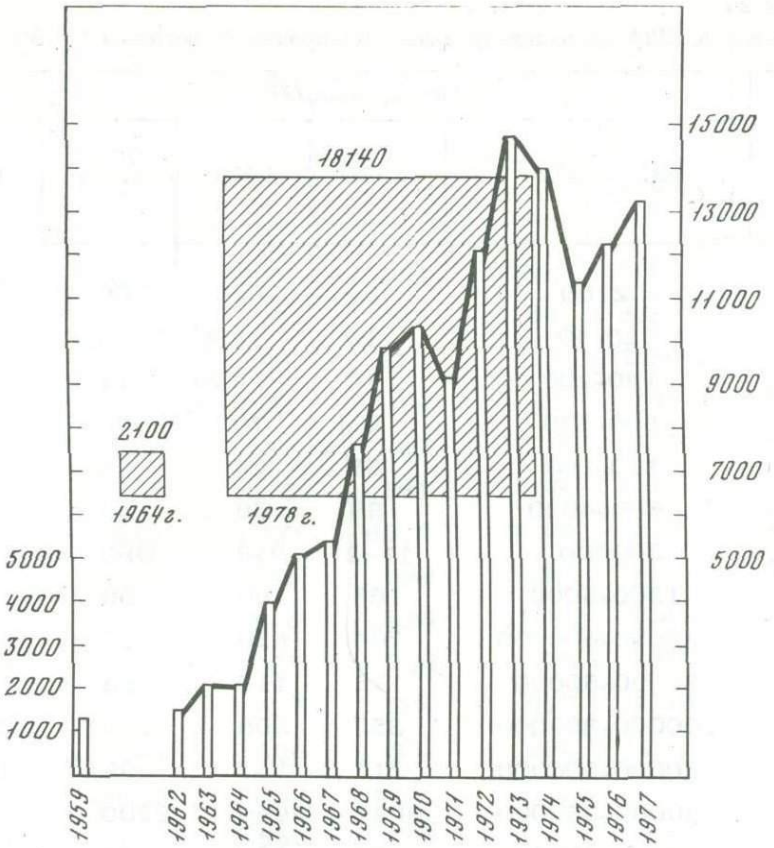


Фиг. 24. Изменение структуры промышленного потребления РЗМ в капиталистических странах, %

1 – черная металлургия; 2 – катализаторы крекинга нефти; 3 – керамическая и стекольная промышленность, пиротехника; 4 – разное

1973 г. 5170, 1974 г. 4810). Долевое участие металлургии чугуна и стали в общем потреблении РЗЭ в США возросло с 14,8% в 1970 г. до 43,7% в 1972 г., но затем снизилось из-за роста потребления РЗЭ в процессах катализа в 1973 и 1974 гг. до 34–35% (в 1978 г. 38%).

Спрос металлургии США на РЗМ в 1975 г. несколько упал в связи с задержкой внедрения новых проектов и уменьшения активности в производстве чугуна с шаровидным графитом, высокопрочных сплавов, специальных сталей и т.п. Вместе с тем в 1975 г. вдвое увеличилось количество сталеплавильных заводов, использующих РЗМ для легирования своей продукции. Обозреватели сходятся на том, что крупное потребление РЗМ в черной металлургии сохранится и что тенденция роста применения их в производстве различных сортов сталей и чугуна продолжится в будущем. Нет четких данных о том, как распределялось потребление по отдельным РЗ-продуктам. Можно лишь констатировать резкое увеличение спроса на мишметалл, а затем на силициды в связи с возросшими нуждами черной металлургии. В 1970 г. сбыт силицидов РЗЭ увеличился по сравнению с 1969 г. в 14 раз. Удельный вес электроники и телевидения в общем потреблении РЗЭ по весу выражается всего лишь в 1–2%, но по стоимости в 30%, поскольку потребляют они исключительно дорогие индивидуальные окислы и металлы. Структура потребления Y в США в 1977 г. (~41 т в пересчете на металл) была такова (в %): люминофоры для цветного ТВ 90, электроника 5, сплавы, огнеупоры, керамика, кристаллы, лазеры, атомная техника, ювелирные изделия 5. В целом видимое потребление Y, считая его содержание в смешанных РЗ-продуктах, в США составило по содержанию металла в среднем за 1972–1977 гг. 76 т/г, в 1978 г. 100 т.



Фиг. 25. Динамика потребления РЗ-продукции в США по содержанию TR_2O_3, т

Во франции 33% РЗ-продукции Rhône-Poulenc используется в электронной промышленности (люминофоры, постоянные магниты и др.), 33% в стекольной промышленности и 34% в металлургии и керамике. В Японии суммарное потребление ряда РЗ-продуктов (CeO_2, La_2O_3, ММ, фторидов) составило (в т): 1975 г. 1250, 1976 г. 1705 и 1977 г. 1620. По отдельным отраслям и продуктам оно распределялось в 1976 г. таким образом (в скобках количества, в т): CeO_2 для полировки оптического стекла (290), полировки кинескопов (260), полировки листового стекла (120), обесцвечивания стекла (200), La_2O_3 для производства оптического стекла (180), и керамических конденсаторов (90), мишметалла в черной металлургии (290), производстве пирофорных сплавов (135); фториды РЗЭ для угольных электродов (80), в черной металлургии (60). Кроме того было израсходовано (в т): Y_2O_3 в 1975 г. 15, 1976 г. 32, 1977 г. 35, Eu_2O_3 в 1975 г. 0,9, 1976 г. 2, 1977 г. 2 [320].

По данным 1973 г., потребление Y_2O_3 в капиталистических странах оценивалось в 68 т, в том числе в США 36-45 т и в остальных странах 32-33 т.

В США нет вторичного использования РЗ-продукции. В СССР поставлен вопрос об утилизации отбросных полиритов после неоднократной обработки ими стекла. В Индии на ядерном комбинате в Хайдерабаде устанавливалось оборудование для извлечения Gd_2O_3 из отработанного ядерного топлива в виде таблеток $Gd_2O_3 - UO_2$ [164]. В принципе РЗЭ могут быть заменены в ряде случаев: для осветления стекла - соединениями As и Se; в полирующих порошках - Al_2O_3, ZrO_2; прожекторных углях - фторидами Ca; оптических стеклах - соединениями Pb и Zr; для модифицирования чугуна - Mg-Ni и Mg-FeSi; ЯР (для поглощения тепловых нейтронов) - B, Hf; крекинге нефти - Pd; огне-

Таблица 21

Динамика цен в США на индивидуальные РЗ-продукты чистотой 99,9%

Элемент	Окиси, долл./кг				
	1952-1956 *	1970	1971	1973	1976
Y	2100	84	66	66	76
La	20-40	10	8,3	10,5	13,2
Ce	140-200	16	4,2	11	13,2
Pr	500-750	84	70	70	38
Nd	110-160	55	29	26	34
Sm	690-4000	88	66	66	66
Eu	300000	1142	913	990	1430
Gd	1300-6000	165	99	99	114
Tb	60000-500000	704	616	605	680
Dy	30000-50000	176	117	88	158
Ho	100000-350000	352	308	264	396
Er	20000-500000	211	132	99	162
Tm	120000-350000	3027	2640	2200	...
Yb	8000-25000	422	220	187	...
Lu	100000-230000	6600	3950	4400	5060
I[3*]	742870-2318000	13136	9240	9182	10900
II[4*]	49530-154533	876	616	612	727

* Не исключено, что сильные колебания в цифрах за 1952-1956 гг. объясняются разной степенью чистоты окислов, а также возможно и понижением цен в отдельные годы этого периода. 2* Отношения по данным 1973 г.

упорных изделиях – ThO_2 (взамен Y_2O_3) и т.д. Справедливо отмечается, что, как правило, эти и другие заменители РЗ-продуктов значительно менее эффективны и что в основных отраслях потребления нет для них удовлетворительных и полноценных выгодных заменителей. Иттрий в основном практически незаменим, особенно в люминофорах для цветного ТВ, но в маловажных областях, где важен стоимостной фактор, замена его возможна.

Цены на монацитовые концентраты за последние 20 лет – изменились в сторону понижения. Если в 1955 г. они продавались по 286-485 долл./т, то в 1977 г. по 185-190 долл./т. 1 кг $TR_2O_3+ThO_2$ в монацитах обходится сейчас в 0,32 долл. По сравнению с 1968 г. усредненные цены на бастнезитовые концентраты повысились в 1970 г. примерно на 80%, и в 1977 г. эти концентраты котировались из расчета 1,3 долл./кг содержания TR_2O_3. В конце 1978 г. 70%-ный концентрат продавался из расчета 1,68 долл./кг TR_2O_3 и, следовательно, обходился в 1178 долл./т. Значительно более высокая стоимость TR_2O_3 в бастнезитовых концентратах, чем в монацитовых (соответственно, 1,54 и 0,32 долл./кг), *объясняется преимуществами бастнезита:* отсутствием радиоактивности, более высокой концентрацией TR_2O_3, возможностью

Металлы, долл./кг					Отношение металл / окись за 1976 г.	Кларки
1959	1970	1971	1973	1976		
540	352	308	330	242	3,18	$5 \cdot 10^{-3}$
...	110	77	110	44	3,33	$6,5 \cdot 10^{-4}$
330	110	46	110	33	2,50	$2,9 \cdot 10^{-3}$
420	374	220	374	90	2,37	$4,5 \cdot 10^{-4}$
420	242	220	242	210	6,18	$1,7 \cdot 10^{-3}$
440	319	275	341	99	1,5	$7 \cdot 10^{-4}$
9250	7040	6600	6600	7040	4,92	$2 \cdot 10^{-5}$
730	484	374	484	430	3,77	$7,5 \cdot 10^{-4}$
3750	1540	1540	1595	1540	2,26	$1 \cdot 10^{-4}$
730	308	308	286	308	1,94	$7,5 \cdot 10^{-4}$
730	627	627	660	627	1,58	$1 \cdot 10^{-4}$
730	682	396	352	682	4,20	$6,5 \cdot 10^{-4}$
4620	6050	6050	5720	...	2,60 [2*]	$1 \cdot 10^{-4}$
1260	627	550	528	...	2,82 [2*]	$3 \cdot 10^{-4}$
8580	14300	14300	13200	...	3,0 [2*]	$1,7 \cdot 10^{-4}$
32860	33165	31890	30932	30794		
21907	22110	21260	20620	20530		

[3*] Суммарная стоимость набора индивидуальных продуктов в 15 кг. [4*] Средняя арифметическая цена набора продукции в 1 кг.

в ряде случаев прямого применения без специальной переработки. Малайзийский ксенотимовый концентрат с 25% Y_2O_3 продавался в 1977 г. из расчета 6,6 долл./кг Y_2O_3 (в 1976 г. цена колебалась в пределах 6,6–11 долл.). В начале 1978 г. были такие цены на индивидуальные концентраты (в долл., в скобках данные за 1977 г.): цериевый, 65% CeO_2, 2,31 (1,98) за 1 кг CeO_2 и лантановый, 75% La_2O_3, 1,87 (1,65) за 1 кг La_2O_3. На хлориды смешанных РЗЭ (46% TR_2O_3) они составляли 1,32 (1,21) за 1 кг TR_2O_3, на фториды, минимум 99,9%, 2,75 за 1 кг TR_2O_3. В 1974 г. полирующие порошки из CeO_2 продавались по 3,96–4,95 долл./кг. Цена на мишметалл (96% РЗМ) составляла (в долл./кг): в 1965 г. 6,4, 1974 г. 6,2, 1975 г. 7,15, 1977 г. 8,36, за 13 лет она повысилась на 30%. На силициды РЗМ (ММ – FeSi с 30–35% РЗМ) цена за 1 кг содержания РЗМ составляла в 1974 г. 3,31, а в начале 1978 г. 6,16 долл., повышение на 86% объясняется ростом спроса на данный продукт и его нехваткой в отдельные периоды, а также появлением расходов на охрану окружающей среды. Другие смешанные сплавы в начале 1978 г. продавались по таким ценам (в долл./кг): ММ – Al–Ca–Si (45–50% РЗМ) 6,70; ММ – Fe (минимум 96% РЗМ) 8,14; ММ – Mg (96–

98% РЗМ) 8,8. В целом повышение цен на основные РЗ-продукты было весьма умеренным по сравнению с тем, как подорожали в США и другие продукты в результате инфляции.

В табл. 21 показана динамика цен в США на индивидуальные РЗ-окислы и металлы за последние 25 лет. По сравнению с 1952 г. и 1959 г. (на заре зарождения) произошло исключительно резкое их понижение, но в 1970-х годах они менялись уже гораздо слабее, причем в отдельных случаях имело место небольшое повышение. Вообще же публикуются и совсем другие сведения, например, в конце 1978 г. металлы в слитках партиями в 23-45 кг продавались по таким ценам (в долл./кг): La (технический) 27,6, La 99%-ный 55, Ce 99 %-ный 44, а Sm (партиями в 0,45 кг) 198 (в конце 1977 г. по 99). Цены на металлы порошковые составляли (в долл./кг): Y 441, La 265, Ce 265, Pr 496, Nd 353, Sm 430, Gd 617, Tm 6173, окислы (партиями по 0,45 кг): Y_2O_3 (99,99%) 83,8, La_2O_3 (99,99%) 14,6, CeO_2 (95%) 9,4, CeO_2 (99,9%) 16,5, Pr_6O_{11} (95%) 36,4, Pr_6O_{11} (99%) 66, Nd_2O_3 (95%) 13,2, Nd_2O_3 (99,9%) 66, Sm_2O_3 (99,9%) 77, Eu_2O_3 (99,99%) 1576, Gd_2O_3 (99,9%) 121. В начале 1977 г. цены на 99%-ные продукты для магнитов при поставке партиями в 4,5-45 кг составляли: La 60,5, Ce 39,6, Pr 138, Sm 165. В 1978 г. 99%-ные металлы для магнитов продавались (в долл./кг): La 25, Ce 22, Pr 55, Sm 45. Со второй половины 1975 г. цена на сплав Sm-Co упала с 46 до 32 долл./кг. В ФРГ в 1976 г. порошковые Co-РЗМ-сплавы предлагались по 100 западногерманских марок/кг или намного дешевле, чем в начале их разработки. В целом за рубежом цены на индивидуальные РЗ-продукты сильно различаются в зависимости от качества (дальнейшее повышение чистоты сверх 99,9% вызывает резкое повышение цены) и от размеров торговых сделок. По ценам, ниже публикуемым, совершаются сделки по особым соглашениям. Как правило, дистиллированные металлы ценятся дороже слиточных, а в порошковом виде они на 44-110 долл./кг дороже, чем в слитках. 1 кг Lu порошкового на 2600 долл. дороже слиточного. Индивидуальные продукты технических сортов продаются несомненно значительно дешевле. Так, например, цена 99%-ного иттрия составляла в 1973 г. 166 долл./кг, 1 кг сплава Mg - 9% Y - 1% Zn стоил в 1975 г. 350 долл., но считалось, что в ближайшее время цена его снизится до 50 долл. Если относительно массовые РЗ-продукты, такие, как полирующие порошки, мишметаллы и силициды, реализуются по приемлемым и сравнительно доступным промышленности ценам, то не так обстоит дело с индивидуальными РЗ-продуктами. В общем они еще очень дороги, а Lu, Eu или Tm - исключительно дороги (цена на Lu соответствовала рекордной рыночной цене золота в августе 1978 г.) и устраивают только избранных потребителей, для которых стоимостной фактор не существен (например, люминофоры для цветного ТВ). Принципы и механика ценообразования на рассматриваемые продукты не публикуются, скорее всего, произвольно учитываются конъюнктурные интересы и соображения фирм-продуцентов. Можно, однако, не сомневаться в том, что с расширением объемов производства и дальнейшим усовершенствованием процессов разделения и выделения РЗЭ цены на индивидуальные РЗ-продукты будут снижаться, при том существенно. В табл. 21 последние графы показывают соотношения между ценами на металл и соответствующие им окислы, а также размеры кларков для каждого из элементов. Никакие строгие и определенные закономерности здесь не усматриваются.

Внешняя торговля. Экспорт и импорт РЗ-продуктов в последнее время значительно расширились и активизировались. Главными объектами этих операций являются минеральные концентраты - монацитовые и бастнезитовые. Первые из них экспортируются Австралией, Индией, Малайзией и другими добывающими странами, частично Индией и Бразилией. Импортерами являются США, Япония, западноевропейские страны. В США ввоз монацитовых концентратов (преимущественно из Малайзии) для потребления в период с 1964 по 1977 г. составил в сумме ~20000 т, или в среднем 1430 т по содержанию TR_2O_3. В свою очередь США экспортируют в Японию, ФРГ, Францию, Авст-

рию, Канаду, Англию бастнезитовые концентраты, в 1972–1977 гг. вывоз их составил ~20000 т по содержанию TR_2O_3 или в среднем 3320 т в год. Индия и Бразилия являются главными экспортерами хлоридов и других соединений РЗЭ. Масштабы экспорта их определялись в 1972 г. в 4,5 тыс.т. при содержании около 2,1 тыс.т TR_2O_3. В 1973 г. экспорт по содержанию TR_2O_3 оценивался (приблизительно) в 2450 т из Индии и 760 т из Бразилии. В течение 1965–1977 гг. США импортировали по содержанию TR_2O_3 (в основном из Бразилии и Индии) РЗ-соединения (главным образом хлориды РЗЭ), металлы и сплавы в количестве 6575 т или в среднем около 506 т в год. Вывозят США в 22–23 страны небольшие количества FeCe и пирофорных сплавов в среднем (за 1972–1977 гг.) 60 т в год на 350 тыс. долл. Экспорт из США смешанных РЗМ и их соединений, включая Y и Sc, составил в 1971 г. 347, 1972 г. 687 и 1973 г. 1836 т, соответственно, на 1,5–3,1–4,6 млн.долл. Из них в Австрию в 1973 г. было направлено 1117 т на 655 тыс. долл. Более дорогие продукты закупали Италия, Канада, Япония. Экспортируют РЗ-продукцию Франция, Англия, Нидерланды, ФРГ, Австрия, Норвегия, Япония, Тайвань. Французская Rhône–Poulenc экспортирует >86% своей РЗ-продукции в страны "Общего рынка", США и Японию. В 1977 г. она экспортировала в Японию 26,5 т Y_2O_3. Малайзийский ксенотимовый концентрат целиком экспортируется, 60% в США, 30% в Западную Европу и 10% в Японию. Япония ввезла в 1976 г. 1700 т бастнезита и гидроокислов РЗЭ. Кроме того, она солидный импортер других РЗ-продуктов. За 1976 и 1977 г. она ввезла (в т): хлоридов 1458 и 1296, нитрата La 169 и 396, La_2O_3 96 и 160, CeO_2 59 и 46, Y_2O_3 24,5 и 44, Eu_2O_3 1–1,5, мишметалла 14 и 10, РЗМ, включая Y и Sc, – 2,8 и 48,5. Поставщиками были Индия, США, Франция, ФРГ, Бразилия, Великобритания, Австрия. В 1977 г. КНР была готова экспортировать 20 РЗ-продуктов, включая чистые окислы РЗЭ [471]. Техснабэкспорт предлагает широкий ассортимент индивидуальных РЗ-продуктов (чистота, %): 99,999–99,99–99,95–99,87–99,43–99,0; Y_2O_3 для поликристаллических гранатов не менее 99,9; Y_2O_3 для люминофоров не менее 99,95; Y 99,76–98,74–98,01–96,16–93,8; La_2O_3 99,9–99,5–99,0, для стекол 99,98; для специального стекла 99,996; концентраты La_2O_3 94,0–70,0; La 99,79–99,56–98,96–97,25; CeO_2 99,98–99,8–98,0– 96,0–80,0 и для специального стекла 99,996; Ce 99,71–98,84–97,56; Ce для сплавов; Pr_6O_{11} ($Pr_2O_3 \cdot 4PrO_2$) 99,9–99,5–99,0–95,0; концентрат не менее 50; Pr 98,84–97,56–96,25; Nd_2O_3 99,5–99,0, особой чистоты – 99,97, для специального стекла не менее 99,996, концентраты 98–96–92–98; Nd 99,34–98,86–97,25; Sm_2O_3 99,9–99,5–99,0; Sm 99,44–98,66–94,35; Eu_2O_3 99,83–99,47–99,0; Eu 99,4–98,66–94,35; Gd_2O_3 99,95–99,9–99,43–98,93; Gd 99,76–98,74–98,01–97,16; Tb_4O_7($Tb_2O_5 \cdot 2TbO_2$) 99,9–99,5–99,0–98; Tb 99,71–98,59–97,91–96,51; Dy_2O_3 99,9–99,5–98,5; Dy 99,76–98,74–98,01; Ho_2O_3 99,9–99,5–99,0; Ho 99,71–98,59–97,91–96,51; Er_2O_3 99,9–99,5–99,0; Er 99,71–98,59–97,91; Tm_2O_3 99,95–99,9–99,5–99,0–98,5; Tm 99,71–98,59; Yb_2O_3 99,95–99,9–99,5–99,0; Yb 98,59–97,91; Lu_2O_3 99,95–99,9–99,0–98,5; Lu 99,71–98,59–97,91–96,51 [396].

Правительственные мероприятия по РЗЭ очень активно практиковались в США в 1940–50-х годах [191], поскольку единственным РЗ-сырьем тогда являлись монациты, а их в стране почти не было, Индия и затем Бразилия ограничили его экспорт. Правительством США РЗЭ были отнесены к категории стратегических материалов и в соответствии с законом "О производстве на сборону" были организованы правительственные федеральные запасы их. Были также специально резко повышены цены на монацит, чтобы стимулировать поиски и освоение новых месторождений, развитие добычи как в США, так и за их пределами. В результате создания бастнезитового комбината в Маунтин-Пасс положение с РЗ-сырьем коренным образом изменилось. Внутренняя обеспеченность стала превосходной, и отпала необходимость в хранении больших запасов. С разрешения конгресса GSA стала распродавать РЗЭ из стратегических резервов. В 1972 г. в них хранилось еще около

10 тыс.т продуктов по содержанию TR_2O_3, к 1978 г. оставалось всего 4170 т., к 1979 г. 1600 т и они также подлежали реализации.

Монацит ввозится в США беспошлинно, импортные же хлорид и окись церия облагаются пошлиной в размере 15% от объявленной цены, сплавы РЗМ и мишметалл – 1,1 долл./кг, FeCe и другие пирофорные сплавы – 1,1 долл./кг + 6% с объявленной цены.

Организациям, ведущим изучение РЗ-месторождений в США, предоставляются правительственные субсидии в размере 50% от стоимости этих работ. Скидка с налога на истощение недр составляет 22% для отечественных и 14% для зарубежных месторождений монацита, для других РЗ-минералов 14%.

Широко вели работы по РЗЭ в течение последних 25 лет правительственные исследовательские организации США, особенно принадлежавшие КАЭ лаборатории в Эймсе, Лос-Аламосе, Ок-Ридже и Ливерморе. В 1970 г. правительственные ассигнования на РЗЭ превысили 1 млн.долл. Созданию некоторых новых важных областей применения РЗЭ предшествовали исследования в правительственных учреждениях, в частности, в Горном бюро. Недавно вновь отмечалось расширение исследований по применению РЗЭ правительственными учреждениями и университетами. Methonics, Inc. (Div. of Reaction Metals Corp.) занимается вопросами использования РЗМ в военных целях [471].

В системе НАТО создан специальный институт по анализу и применению РЗЭ, который расположен в Норвегии, в Кьеллер (около Осло). Намечалось создание в системе НАТО исследовательского института по органометаллическим соединениям лантанидов и актинидов [507].

В 1946 г. Индия объявила запрет на экспорт монацита из-за содержащегося в нем тория, и впоследствии на вывоз его требовалось особое разрешение. С 1951 г. Бразилия затруднила свободный экспорт монацита, этого же принципа одно время придерживалась и Австралия. В Индии добыча монацита и его переработка находится в руках государственной компании Indian Rare Earth, Ltd. В Японии Министерство внешней торговли и промышленности предусматривало создание запасов РЗЭ с целью контролировать и регулировать спрос и поставки и стабилизировать цены.

Научные исследования. В развернутом виде сведения о научных исследованиях по РЗЭ приведены недавно в работе [189]. Повторяя их только частично, укажем, что динамика учтенных РЖ Chemical Abstracts (CA) печатных научных работ суммарно по всем РЗЭ, включая Sc и Y, с 1917 по 1944 г. колебалась в пределах от 40 до 328, а в последующем возрастала таким образом: 1948 г. 525, 1949 г. 636, 1950 г. 721, 1951 г. 699, 1952 г. 981, 1953 г. 1126, 1954 г. 1049, 1955 г. 1182, 1956 г. 1567, 1957 г. 1736, 1958 г. 2135, 1959 г. 2600, 1960 г. 3537, 1961 г. 4723, 1962 г. 7234, 1963 г. 8322, 1964 г. 10430, 1965 г. 11370, 1966 г. 12690, 1967 г. 10558, 1968 г. 12059, 1969 г. 11493, 1970 г. 10844, 1971 г. 14550, 1972 г. 14783, 1973 г. 14718, 1974 г. 16100, 1975 г. 19895. За десятилетие (1940-1949 гг.) количество работ увеличилось по сравнению с предыдущим десятилетием (1930-1939 гг.) примерно на 18%, и в этом ничего особенного не было. Зато уже в четвертом учтенном десятилетии (1950-1959 гг.) рост по сравнению с предшествовавшими ему 1940-1949 гг. достиг 355%, что уже явилось колоссальным сдвигом, отразившем новые события в изучении и освоении РЗЭ. Далее темпы роста оказались еще более разительными – в 1960-1969 гг. они увеличились по сравнению с 1950-1959 гг. на 565% и в 1975 г. только CA было прореферировано рекордное число – около 20 000 научных печатных трудов по РЗЭ. Рост феноменальный, свидетельствующий об огромных заделах и предстоящих новых достижениях в раскрытии свойств РЗЭ (их соединений и материалов с их участием) и освоении их для прикладных нужд современной техники.

Исследования по РЗЭ проводят сейчас сотни организаций – вузов, отраслевых институтов, заводских лабораторий, принадлежащих частным фирмам и министерствам (в том числе военным). На РЗЭ давно уже специализировались за рубежом Эймская лаборатория университета штата Айова США и Labo-

ratorie des Terres Rares во Франции. В последнее время новые специализированные РЗ-лаборатории и группы возникли в США (Rare Earth Research at Penn State at Pennsylvania State University's Materials Research Laboratory; Rare Earth Spectrocopy Group at Purdue University; Rare Earth Research Group at Michigan State University), Норвегии (г. Осло), Финляндии (технологический университет в Хельсинки), ПНР (аналитическая группа по РЗЭ Института атомных исследований в Варшаве), Италии (Институт физической химии университета в Генуе), Израиле (Университет в Иерусалиме), Индии (Исследовательская РЗ-группа в Индийском технологическом институте), Японии (РЗ-группа Университета в Тохоку), Австралии (РЗ-группа в Университете Нового Южного Уэльса). О специальном РЗ-институте НАТО сказано выше.

О неуклонном росте значения РЗЭ и интереса к ним свидетельствуют многочисленные региональные, национальные и международные совещания, конференции, симпозиумы, семинары (только в США в 1979 г. состоялась XIV научная РЗ-конференция) с участием представителей многих стран по обширным программам. Состоялись еще и следующие специальные конференции по РЗЭ (перечень явно неполный): Международный коллоквиум по физике РЗМ в Гренобле (Франция) в 1978 г.; Конференция по химии РЗЭ в Хельсинки (Финляндия) в 1978 г.; Международная конференция по ферритам, гранатам и халькогенидам в Балтиморе (США) в 1971 г.; Конференция "Анализ и применение РЗЭ" в Kjeller (Норвегия) в 1972 г. (созвана Институтом по РЗЭ НАТО); Конференции европейских физиков по физике РЗМ в Elsinore (Дания) в 1973 г.; Конференция по TR и актиноидам в университете Durham (Англия) в 1971-1977 гг.; Конференция по теории сплавов РЗМ в 1969 г.; Международное совещание по РЗМ-Со-магнитам первое и второе в Дайтоне (США) и третье в Сан-Диего (США), соответственно, в 1975 г., 1976 г. и 1978 г. Широко представлены РЗЭ на международных и национальных конференциях, симпозиумах и совещаниях по кристаллам, ферритам и особенно по магнитным материалам. В 1974 г. конференции и симпозиумы по вопросам применения РЗЭ в металлургии, химической промышленности, силикатной технике и электронике проходили чаще раза в месяц. В Москве в 1972 г. состоялась VII конференция по РЗМ, а в 1977 г. в Новосибирске - III Всесоюзный семинар по свойствам и применению тугоплавких соединений РЗМ. Большое число рабочих совещаний по РЗ-проблеме в целом и отдельным ее вопросам проведено Гиредметом, ИМЕТ АН СССР, ИМГРЭ, Институтом проблем материаловедения АН УССР, Научным советом про проблеме "Применение редких металлов в народном хозяйстве". В 1975 г. в Москве был организован Всесоюзный семинар по изучению опыта производства и применения лигатур с РЗМ при выплавке стали и чугуна [89].

ПО РЗЭ в последние годы издано исключительно много монографий и монографических обзоров. Издаются Rare Earth Information Center News и Rare-Earth Bulletin.

В 1977 г. советским ученым - П.П. Феофилову и В.В. Овсянкину выдан диплом на открытие нового явления - преобразования ИК-излучения в видимое свечение в кристаллах с примесями РЗМ (новый эффект "кооперативной сенсибилизации люминесценции") [325]. Многие советские исследователи удостоены высших наград за заслуги в области РЗЭ.

В США за научные достижения, в том числе по РЗЭ, членами Национальной Академии наук избраны L. Margrave (Rice University) и J.B. Goodenough (Massachusets University), ранее избранный членом Национальной инженерной академии, и H. Suhl (University of California), различные награды присуждены: P.W. Anderson (Bell Telephone Labs), Ch. V. Banks (Iowa State University), G.E. Boyd (University of Georfia), P.W. Bridgman (University of Illinois), Ch. D. Coryell (Massachusets University), H.T. Hall (Bridgman Yonng University), F.H. Spedding (Iowa State University), L.G. Van Uitert (Bell Laboratories), J.H. Van Vleck (Harward University). Нобелевскую премию 1977 г. по физике получили за основанные на РЗЭ исследования P.W. Anderson (США), J.H. Van Vleck (США), N.F. Mott (Кембридж, Англия).

В нашей стране еще в начале 1941 г. академику С.И. Вольфковичу была присуждена Государственная премия СССР второй степени за разработку технологического процесса комплексного использования фосфатного сырья с получением фосфорных и азотных удобрений, кремнефторида натрия и редких земель [85]. Эта работа заложила основы попутного извлечения всех компонентов хибинских апатитов, по-современному – основы безотходной технологии. В 1977 г. академик С.И. Вольфкович был удостоен Академией наук СССР Золотой медали имени М.В. Ломоносова за серию работ по химии фосфатов, включая комплексную переработку апатита с использованием РЗЭ [233, 254].

На XIV конференции по РЗЭ, состоявшейся в 1979 г. в США, учрежден приз за выдающийся вклад в развитие науки и (или) технологии РЗЭ, он состоит из диплома, медальона и денежной премии. В дальнейшем присуждение таких призов должно стать традицией [507].

Индивидуализация. В памяти свежо еще то время, когда полное промышленное разделение РЗЭ считалось непостижимо трудной, фантастической задачей и возможность ее разрешения была голубой мечтой. В арсенале химиков для этого имелись тогда лишь методы дробной кристаллизации или дробного осаждения, и для выделения, например, Pr чистотой 99% требовалось до 5000 перекристаллизаций, а Tm такой же чистоты – 10 лет работы. На выделение 10 г чистой Ho_2O_3 понадобилось 10000 фракционных перекристаллизаций. У некоторых исследователей вся жизнь ушла на опыты по выделению одного или нескольких отдельных РЗМ. К 1960 г. положение было уже совсем иным. На смену дробной кристаллизации и дробному осаждению пришел метод ионного обмена, осваивалась жидкостная экстракция, появились значительные успехи в методах получения отдельных РЗ-металлов. Это дало основание в работе [191] подчеркнуть явление индивидуализации как новую и характерную черту в нарождающейся РЗ-промышленности. "Наметившаяся тенденция использовать РЗЭ не в их общей смеси (в "стадном" виде), а индивидуально (или в разных – двойных, тройных и т.д. комбинациях) на основе присущих каждому из них личных специфических свойств – одно из самых достопримечательных и актуальных событий последних лет в мировой минеральной промышленности. Сейчас только начало данного процесса, но нет никаких сомнений, что он будет быстрыми темпами расширяться и углубляться. Тем самым откроются новые перспективы для всей проблемы редких земель в целом. Изумительными являются достижения в области технологии РЗЭ, совсем недавно казавшиеся еще совершенно непостижимыми и далеко оставившие позади весь опыт многих предыдущих лет. Это главным образом относится к процессам производства индивидуальных РЗМ и их соединений". [191, стр. 320].

За последние 20 лет процесс индивидуализации РЗМ был очень активным и плодотворным. Прежде всего об этом свидетельствует необычайно быстрый рост научных исследований по каждому из элементов [189]. Эта развивающаяся и расширяющаяся научная база – показатель конкретных достижений сегодняшних дней и залог на будущее. Только комбинат в Маунтин-Пасс (США) готов давать ежегодно тысячи тонн индивидуальных концентратов Ce и La. Действующие за рубежом заводы и установки способны реально производить (в т в год): Sm_2O_3 400, Y_2O_3 300–350, La_2O_3 500, Pr_6O_{11} 60, Nd_2O_3 250, Eu_2O_3 12. Эти цифры надо считать неполными, поскольку по ряду стран сведения об индивидуальной РЗ-продукции отсутствуют. В связи с ростом спроса на РЗМ-Со-магниты в США было отгружено Sm_2O_3 в 1975 г. 6 т, 1976 г. 15 и 1977 г. 54 т, во Франции в 1977 г. 109 т, кроме того, выпуск этой окиси расширяется в Японии и ФРГ. Реально доступными стали почти все РЗ-металлы в отдельности, и возможность их производства за рубежом определяется в 100 т и более в год. Ассортимент индивидуальных РЗ-продуктов насчитывает сотни наименований чистотой от 98 до 99,999%, их производят десятки фирм и не только в США, но и в Англии, Франции, ФРГ, Австрии, Норвегии, Японии. Одно время производила их Финляндия и собиралась поставить производство Индия. Широко представлена индивидуальная РЗ-продукция в СССР.

Реальными стали самостоятельные сырьевые источники Y_2O_3, выявлены монациты, обогащенные Eu_2O_3, и перспективное промышленное оруденение, в котором основные полезные компоненты будут представлены Sm, Gd, Eu [200].

Работы по применению РЗМ в индивидуальном виде измеряются уже тысячами, причем ведутся они не только в тонких прецизионных отраслях техники (лазерной, люминофорной, электронной), но и при выплавке чугуна и обычных сортов стали, в катализе. Отдельные примеры таких исследований и внедрения даны ранее (в разделе по применению) и в главе XIII, но и по ним можно судить, насколько далеко пошел этот процесс. Он стал обычным и само собой разумеющимся для исследователей и для практиков (жалуются, они, правда, на дороговизну индивидуальных РЗ-продуктов, но как уже говорилось, это состояние временное, преходящее). Положено начало созданию сплавов на основе индивидуальных РЗМ – каждого в отдельности и в разных сочетаниях, в частности, заявлено уже о Sm-сплавах как новом классе металлических материалов [370]. В 1973 г. в США отгрузки индивидуальных РЗ-продуктов составили 1% от веса всех РЗ-продуктов, а по стоимости на их долю приходилось 30%. Впечатление такое, что значительная часть расходов по переработке бастнезитов списывалась на индивидуальные продукты. Американская печать сообщала, что это самая доходная статья РЗ-производства и что каждый новый выход индивидуальных РЗ-продуктов в промышленность знаменует получение дополнительных количеств других РЗМ, которые могут быть реализованы по более низкой цене.

Хотя РЗЭ – близнецы, но иногда есть значительное различие в их физических свойствах, которое сказывается на их применении [355]. Теперь уже совершенно очевидно, что любой из семейства РЗМ – индивидуум, личность, наделенная природой самобытными качествами и что у каждого из них должны быть свои собственные пути, специфические виды применения в технике. Пока мы только у истоков этой новой проблемы индивидуализации 15 РЗМ (не считая Sc и Pm) и видим только первые ее побеги, но можно не сомневаться в том, что перспективы и значение ее для будущего РЗ-промышленности и новой техники – колоссальные.

Перспективы. Среднегодовые темпы роста потребления РЗМ в США составляли (в %): в 1950-1960 гг. 10,9, 1961-1970 гг. 17,8, 1971-1974 гг. 7,5. Считается, что в ближайшие годы спрос будет расти на 3-6% в год и что в 1985 г. он достигнет в США 21 тыс.т по TR_2O_3. Первый вариант долгосрочного прогноза потребления РЗЭ был обоснован Горным бюро США в 1970 г. Он предусматривал увеличение его в 2000 г в расчете на TR_2O_3 минимум до 10000 т, максимум 22000 т, а в среднем 16000 т (против 6,2 тыс.т в 1968 г.). Помимо этого, намечался значительный экспорт РЗ-продукции, в связи с чем масштабы добычи в 2000 г. должны возрасти в США в целом до 17 тыс.т по минимуму и 37 тыс.т по максимуму, или в среднем до 24,5 тыс.т по TR_2O_3. Эти расчеты базировались на материалах 1968 г., но и тогда они были ошибочными (заниженными), поскольку не учитывали новые возможности использования РЗМ. На самом деле в США предусмотренный минимальный уровень потребления РЗМ по содержанию TR_2O_3 в 10000 т был фактически превзойден уже в 1970 г., а в 1973 г. потребление РЗ-продукции по содержанию TR_2O_3 достигло приблизительно 14,8 тыс. т, т.е. приблизилось к средним запрогнозированным данным для 2000 г.

По второму прогнозному варианту, относящемуся к 1975 г., за основу расчетов взяты исходные фактические сведения 1973 г. На этот раз потребление в США по TR_2O_3 оценивается минимум в 21,8 и максимум 45,4 тыс.т, а наиболее вероятно в 31 тыс.т (среднегодовый темп роста 2,8%). При этом суммарное потребление до конца столетия составит, соответственно, 488 000, 748 000 и 600 000 тыс.т по TR_2O_3. Считается, что спрос черной металлургии увеличится на 163%, стекольно-керамической на 114% и нефтеперегонной промышленности на 30%. По группе разных потребителей (люминофоры, сплавы на основах Cr, Ni, Co, магнитные материалы) предусмотрен рост на

3-4% в соответствии с темпами развития энергетики, связи, автоматизации, компьютеризации. Первичное производство должно возрасти по TR_2O_3 с 20 тыс.т в 1974 г. до 24-36 тыс.т в 1985 г. и 37-54 тыс.т в 2000 г. Наши критические замечания таковы: недооценено применение РЗЭ в автомобилях для обезвреживания выхлопных газов двигателей; не учтено потребление в системах аккумуляции и конверсии водорода как энергетического топлива; явно занижены размеры потребления РЗ-катализаторов в разных других, помимо нефтекрекинга, процессах органического и неорганического синтеза; не принято во внимание использование РЗ-магнитных материалов в наземном транспорте и возникновение новых потребителей, например, десульфурация чугуна в доменных печах. По нашему убеждению, спрос на РЗМ в США в 2000 г. наверняка достигнет 50000 т по TR_2O_3.

Заключение. РЗЭ твердо и незыблемо вошли в народное хозяйство, доказали свою жизнеспособность и технополезность, современная сырьевая обеспеченность более чем благоприятная, весь технологический круг замкнут и вполне освоен, произошел коренной перелом в потреблении, оно резко увеличилось благодаря внедрению в такие емкие отрасли производства, как крекинг нефти и легирование сталей массовых сортов. Препятствия, которые по непонятным причинам долго задерживали активное использование РЗ-легирующих добавок в черной металлургии, отпали, и для дальнейшего их продвижения в этой отрасли открылись большие горизонты. По-видимому, скоро ни одна тонна стали не будет выплавляться без РЗМ-добавок. Научный потенциал и научные заделы по РЗМ широкие, энтузиастов-редкоземельщиков много, и в целом РЗ-промышленность находится на высоком подъеме. И все же раздаются недовольные голоса сырьевиков, жалующихся на недостаточность масштабов производства и спроса на РЗ-сырье. Согласимся с ними и будем считать главнейшей задачей скорейшее и массовое внедрение РЗМ во все возможные отрасли хозяйства, где это рационально. Но объективности ради отметим, что некоторые, старшие по промышленному возрасту металлы недалеко опередили РЗМ, за рубежом, например, добыча Co в 1977 г. составила 18,8 тыс.т и в 1978 г. 22,4 тыс.т, а W - 21,5 тыс.т. Но есть и сетования другого порядка. Один из американских специалистов, наоборот, опасается, что феноменальный рост потребления приведет к сырьевой катастрофе - "бедствию 2008 г.", когда нигде не останется РЗЭ, за исключением пробирок в лабораториях ученых, и что только вторичное использование, открытие новых источников и нахождение заменителей отодвинет час расплаты за наше расточительство. Сказано, конечно, преувеличенно пессимистически, но и настораживающе. И в самом деле, нельзя не задуматься над тем, что пора ускорить мероприятия по разумному извлечению РЗЭ из отходов и промежуточных продуктов, с которыми они сейчас теряются безвозвратно. В первую очередь это относится к отвальному или перерабатываемому на удобрения апатиту. Перспективы будущего с позиций рационального, подлинно социалистического использования полезных ископаемых заставляют еще раз заострить проблему индивидуализации РЗЭ, поскольку при коллективном применении теряются их специфические свойства. Необходимо сфокусировать внимание на изучении и раскрытии индивидуальных свойств каждого из РЗЭ и его соединений, совершенствовании и удешевлении технологии раздельного извлечения, поисках специфических видов применения. Это не значит, что надо полностью исключить целесообразность совокупного или группового использования РЗЭ в том виде, в каком они извлекаются из природного сырья, или в разных комбинациях, но устанавливать это надо будет только после соответствующего всестороннего технико-экономического анализа.

Индивидуализация и специализация каждого РЗЭ - генеральная линия дальнейшего прогрессивного развития РЗ-промышленности, и здесь очень важны продуманная и обоснованная гармоничность в нахождении равнодействующей между силами индивидуализации, комбинирования и смешанного использования в каждом конкретном случае. При всем этом как ни хороша и заманчива комплексность, не следует забывать о промышленных селективных минералах, су-

щественно обогащенных тем или иным РЗ-металлом, или их группами, подобно эвксиниту, ксенотиму. Геологи и минералоги должны это учесть.

С удобрениями, полученными на базе апатитов и фосфоритов, в почвенные покровы внесены миллионы тонн РЗЭ, и практика эта продолжается, хотя до сих пор остается совершенно неизученным и невыясненным влияние их на растения, через них на животных и человека. В нашу эпоху НТР – это парадокс. Надо считать актуальной задачей изучение биологической роли РЗЭ в цикле почвы – вода – растения – животные – человек и тогда можно будет научно обоснованно решать, в какой мере желательно и целесообразно или необходимо извлекать РЗЭ из фосфатного сырья.

Преимущества социалистической экономики надо использовать и в политике цен на индивидуальные РЗМ. Если в США РЗ-промышленность благоденствует за счет индивидуальных продуктов, то у нас следовало бы переложить, хотя бы временно, главную часть расходов по переделу и разделению РЗМ на наиболее распространенные компоненты – Ce, La, Nd и их смеси, а для слабоконцентрированных металлов установить льготные цены – создать условия наибольшего благоприятствования, которые способствовали бы их промышленному продвижению. Настало время издать, с учетом мировых данных, обобщающие монографии по индивидуальным РЗМ (каждому в отдельности или групповые); это хотя и локальная, но актуальная задача. И, наконец, пора подумать о создании в нашей стране самостоятельного НИИ по РЗЭ, поскольку работы по ним исключительно многогранны, специфичны, нуждаются в целенаправленности и форсированном выполнении.

Глава VII. ЦИРКОНИЙ

Еще в начале нашего века пляжные пески, содержавшие ильменит, рутил, циркон и монацит, загружались как балласт в трюмы пароходов, возвращавшихся из Индии в Германию. Заговорили о Zr в прикладном смысле впервые в годы войны 1914–1918 гг. в связи с тем, что из стали с Zr был отлит ствол немецкой дальнобойной пушки "Большая Берта", которая, будто бы, стреляла по Парижу (теперь это опровергается, она, оказывается, находилась в 80 км от столицы Франции и "просто" стреляла по французским войскам). Статистика свидетельствует о том, что в годы второй мировой войны усилился интерес к Zr-сырью, но ничего знаменательного не произошло. Достаточно учесть, что даже в 1948 г. металлический Zr оставался лабораторной редкостью. И лишь в 1950-х годах ярко загорелась его звезда и с тех пор Zr стал достойным материалом атомной техники. А дальше события стали развиваться быстрыми темпами. Открылись широкие области применения для соединений Zr и его природных минералов, имеющихся в изобилии и легко доступных.

Применение. Для атомной техники Zr, очищенный от Hf, представляет особый интерес вследствие малого эффективного сечения поглощения тепловых нейтронов (всего 0,18 барн), механической прочности при температурах до 550°, высокой температуры плавления и коррозионной стойкости при повышенных температурах в водных, щелочных и ряде кислотных сред, совместимости с U и Th, хорошей механической обрабатываемости. В ЯР он способствует повышению коэффициента восстановления ядерного топлива и возможности применения слабообогащенного ядерного топлива. Zr стал признанным материалом в ЯР разного назначения, включая АЭС, энергетические установки надводных и подводных кораблей, КЛА. Используются главным образом сплавы – циркаллой-2 (Zr–1, 2–1,7Sn 0, 07–0,2Fe 0,05–0,15Cr 0,03–0, 0,8Ni и циркаллой-4 (Zr–1,2–1,7Sn 0,18–0,24Fe 0,07–0,13Cr). Оба они в наибольшей степени отвечают требованиям энергетических ЯР BWR, PWR, HWR и в качестве оболочек твэлов обеспечивают безопасную их работу [276]. Интенсивно изучаются новые сплавы Zr3Sn1Mo, Zr3Sn2Mo, Zr4, 5Sn1Mo, Zr4,5Sn2Mo, Zr6Sn1Mo, Zr3SnIMo/Nb; перспективными считаются сплавы Zr3NbISn, Zr–Cr–Fe, Zr–V–Fe, Zr–Nb–Ta, соединение Zr_3Al, Snakun 1–6 состава Zr–0,49–1,12Nb 0,026–0,045FeO–0,73Sn < 0,01–0,49Cr < 0,005–0,280Mo < 0,0005–0,005Ni 0,096–0,125O_2. В промышленности, в том числе АРКТ, широко используются стали и сплавы, легированные, микролегированные и модифицированные Zr, а также, помимо указанных выше, сплавы на основе самого Zr. В 1960-х годах за рубежом были стандартизованы шесть марок сталей с Zr [518], а теперь число их во много крат больше. В США для военных целей разработана мартенситно-стареющая сталь васкомакс 350 с 0,02% Zr, характеризующаяся высокой усталостной стойкостью, изделия из нее при термической обработке не коробятся. Горечекатаная высокопрочная легированная Nb, V, Ti, Zr, Si, N сталь отличается улучшенной формуемостью и принята за рубежом для автомобилестроения. Присадки Ce, Zr, Te обеспечивают малодеформируемость сульфидов при выплавке улучшаемой стали 41CrY, которая также применяется в автомобилестроении. Сталь с добавкой Zr рекомендована для изготовления ротора центрифуги, стали с добавками Zr устойчивы против атмосферной коррозии. Любопытно легирование сталей ASTM A242, A374, A375, A588, низколегированных CrMoWV-сталей и жаропрочных сплавов отходным металлическим Zr [50].

В СССР создан самый прочный в мире промышленный Al-сплав В96ц, легированный Zr [419]. Характерная особенность новых американских Al-сплавов 7050 и DTD5120 – присутствие Zr, вместо ранее применявшихся Mn и Cr, что обусловило меньшую их чувствительность к скорости охлаждения при закалке и меньшую степень рекристаллизации. Из сплава 7050 получают широкую гамму профилей для самолетов ВВС, ВМС и гражданских самолетов. Известны десятки марок Mg-сплавов с присадками 0,05–2% Zr, в ряде случаев они предназначаются для АРКТ. Советский жаропрочный сплав Mg242NdO,3ZnO,7Zr для длительной эксплуатации до 300° и кратковременной до 400° используется для отливки сложных крупногабаритных деталей с многочисленными переходами сечений, лопаток и др. [402]. Промышленные деформируемые сплавы Mg–Zn–Zr–TR, Mg–Th–Zr (они производятся в СССР, США, Англии, Франции, Италии, Японии) характеризуются высокой прочностью, пластичностью и хорошей ковкостью, в основном применяются в АРКТ [191, стр. 87]. Следующий перечень дает представление о промышленных и экспериментальных Ti-сплавах с Zr: Ti-2,5Al14,5V5Sn7Zr; Ti-2,1Al11,5V2Sn11Zr; Ti-2Al15,5V5Sn10Zr; Ti-2,1Al11,9V2Sn6Zr; Ti-6Al2Sn4Zr6Mo; Ti-6Al2Sn4Zr2Mo; Ti-6Al2Sn2Zr1Mo; Ti-6Al2Sn4Zr2MoSi; Ti-6Al2Sn2Zr2Mo4Cr; Ti-4–7Al1–3Mo3,5–5,5V0,6–2Cr0,3–1,2Fe0,005–0,4Cu1–3Sn1–3Zr0,02–0,3C0,05–0,25O_2; Ti-6Al6V4Zr4Mo; Ti-11,5Mo6Zr4,5Sn; Ti-4–6Al4–5V1,5–2,5Mo0,8–1,4Cr0,4–0,8Fe0,01–0,08Zr0,01–0,25C0,03–0,25O_2; Ti-2,5–3,5Al5–6Mo3–4V5–6Cr0,5–1,5Zr≤0,15Si≤0,10C≤0,15O_2≤≤0,05$N_2$0,015H_2; Ti-2,5–3,5Al8–10Zr1,8–2,5V; Ti-6Al2Zr, Ti-6Al4Zr; Ti5Al4Mo4Cr2Zr2Sn; Ti10Zr; Ti30Zr; Ti50Zr; Ti-8Mo4Cr4Zr2,5Al; Ti-4–37Mg5–20Al2–40ZrC0,01–1,2Zn0,01–1,0Mn, Ti-6Al2Sn4Zr6Mo–C, Ti-3Al6Mo1Zr6Cr, Ti-5Al2Sn2Zr4Mo4Cr0,1O_2; Ti-2,5Al14,5V5Sn7Zr, Ti-3Al15,5V5Sn10Zr, Ti-2Al11,5V2Sn11Zr, – Ti-11,5Mo6Zr4,5Sn; Ti-AlZrW, Ti-AlZr.

Особенно перспективным считается новый сплав Ti–17, поскольку по всем свойствам он превосходит другие промышленные Ti –сплавы. Намечалось изготовление из него деталей двигателя F–101GE для самолета B–1 и двигателя GE F–404 для истребителя F–18. Опытный глубоководный аппарат был изготовлен в США из листов сплава Ti-6Al2Sn2Zr1Mo. Модифицированные сплавы Ti-6Al2Sn1,5Zr1Mo0,3Bi0,1Si, Ti-5Al5Sn2Zr2Mo0,25Si отличаются повышенным пределом ползучести.

Сплав Ni–15Cr1,1$Y_2O_3$4,5Al2,5Ti2Ta2Mo4W0,1Zr0,01B характеризуется высокой коррозионной стойкостью в окислительной и сульфидсодержащей средах, предназначается для деталей РД. В Англии построен завод стоимостью 2 млн. ф. ст. для производства сплава Ni–0,03C15Cr3,5Ti4Al17Co5Mo0,04Zr0,025B, предназначенного для деталей ГТД. В теплотехнике нашли важное применение два новых коррозионностойких сплава N-657(50Ni48,5Cr1,5Nb) и N-589 (50Ni47,5Cr1,5Zr) с повышенными пределами прочности и ползучести при высоких температурах, высокими технологическими свойствами, хорошей ковкостью. Из года в год расширяется применение Zr и его сплавов в химическом машиностроении, и будущие возможности в этом направлении весьма перспективны. Zr и его соединения рассматриваются также как материалы для хранения H_2 [388]. Наилучшие сверхпроводящие и технологические характеристики присущи сплавам Nb–Zr, Nb–Zr–Ti [357]. Американская печать отмечала возрастающее применение Zr и Zr–материалов в военной технике – производстве пиротехнических средств, в частности, трассирующих стрел, многопульных патронов для залповой стрельбы, военного снаряжения, возможно, артиллерии (ordvance devices components) [471, 496]. Бурно развивалось использование цирконовых концентратов в качестве формовочных и противопригарных материалов в литейном производстве. Эта область их использования росла бурными темпами, освоена и осваивается во многих странах, дает большой технический и экономический эффект. Особо важное значение формовочные и противопригарные цирконовые материалы имеют для обеспечения высокого качества отливок ответственного, в том числе военного назначения. Цирконовые и бадделеитовые концентраты и ZrO_2 давно уже признаны весьма

эффективными керамическими и огнеупорными материалами, применение их в этих направлениях неуклонно расширялось, но теперь оно получило новые импульсы. Интенсификация металлургического производства, усовершенствование технологии выплавки и разливки стали, повышение качества металла, переход с кирпичной кладки стен сталеразливочных ковшей на монолитную футеровку, стремление к увеличению стойкости огнеупорных изделий и снижению потерь от простоев из-за перефутеровок и ремонтов предопределяют необходимость применения высококачественных износостойких огнеупорных материалов из чистых окислов. Огнеупоры на основе ZrO_2, в том числе стабилизированные Y_2O_3 и CaO, обладают высшей огнеупорностью, термостойкостью, коррозионной и эрозионной стойкостью к жидкой стали, они выпускаются в широком ассортименте изделий и используются в наиболее ответственных местах службы. Достаточно, например, указать, что только в Японии производство огнеупорных изделий из ZrO_2 и цирконов возросло в 1974 г. по сравнению с 1963 г. с 3,3 до 102 тыс. т. Нет сомнений в дальнейшей перспективности Zr-огнеупоров в металлургии стали, но помимо этого возможно применение их в других растущих производствах, например, для футеровки аппаратов газификации и снижения угля [181, 303]. Стремительно развивается использование в различных отраслях техники нового класса керамических материалов – цирконата титаната свинца и цирконата титаната лантана.

В СССР ассортимент Zr-огнеупорных изделий включает: порошки для набивных масс, бетонов, мертелей; мертель цирконовый; порошок бадделеитовый, стабилизированный CaO, теплоизоляционный; порошки из моноклинной ZrO_2; порошки бадделеитовые плавленые; цирконографитовые, цирконовые на глинистой связке и безобжиговые; муллитоцирконовые и муллитокорундовые плавленолитые для нагревательных печей; корундовые высокоплотные для термопар; ступки бедделеитовые; плиты цирконовые; бадделеитовые и бадделеитокорундовые, цирконовые высокоогнеупорные для кладки печей плавки Al; бадделеитовые для электропечей по производству кварцевого стекла, цирконовые и бадделеитовые высшей огнеупорности, стабилизированные Y_2O_3; бадделеитовые повышенной термической стойкости для высокотемпературных футеровок; датчики бадделеитовые вакуумплотные для высокотемпературных газоанализаторов; высокоогнеупорные цирконовые высокоплотные; бадделеитокорундовые повышенной чистоты для стекловаренных печей, высокоогнеупорные окисные ($ZrO_2 + HfO_2$) [298].

В сводном виде освоенные и возможные сферы применения Zr-продуктов выглядят следующим образом: 1. Атомная техника и энергетика – оболочки твэлов водо-водяных ЯР и узлы их активной зоны из циркаллоев и других сплавов и соединений (Zr_3Nb_1Sn, $Zr_2,5Nb$, Zr_3Al, ZrCrFe, ZrVFe), покрытие ZrC топливных частиц, топливо 8,5–12U, тонкодиспергированное в матрице из ZrH. 2. Черная металлургия – формовочные составы для обеспечения плотности литья, противопригарные пасты, краски, присыпки (получение отливок из серого, высокопрочного и ковкого чугунов, углеродистых, легированных, высоколегированных, жеропрочных, нержавеющих сталей, сплавов Al, Cu и др.); легирование и модифицирование чугунов (для деталей машин, в особенности уплотняющих кромок роторно-поршневых двигателей), нержавеющих, высокопрочных низколегированных, коррозионностойких жаростойких, низкоуглеродистых, холоднокатаных, магнитостареющих, сернистых, кислотостойких высокохромистых, аустенитных нержавеющих и жаропрочных, окалиностойких ферритных, мартенситных, низколегированных с повышенной вязкостью, хромистых нержавеющих сталей типа марейджинг, сталей, обладающих сверхпластичностью; стали для военной техники, судостроения, труб большого диаметра для нефте- и газопроводов, диффузионное насыщение поверхности сталей. 3. Легкие сплавы – Al–6Zn2,5MgI,5Cu0,2Zr, Al–6Zn2Mg2,5Cu0,1Zr(X7075), Al–6Zn2Mo1Cu0,06Cr0,1Zr0,3Ag (AZ75), Al–6,2Zn2,3Cu2,25Mg0,12Zr(7050), сплавы AlMnSiFeCuMgTi+Zr, AlZnMgMnTiCrZrFeSi, AlCrZnMgCuZrCo, AlZnMgMnTiCrZrCeBe, ВАД1(0,1% Zr), В 91ц (0,1% Zr), АцМУ (0,14% Zr), В96 (0,13% Zr), сверхпластичный Al-сплав "Супраль" для узлов конструк-

ций, работающих при переменных нагрузках, автомобильных бамперов, сильно нагруженных обшивок конструкций летательных аппаратов, деталей, работающих при температурах от −70 до +100°, деталей узлов трения в оптических приборах, двигателей внутреннего сгорания, поршней, цилиндров, головок, блоков, цилиндров, газодувок для газотурбинных установок, реактивных двигателей, выхлопных труб ДВС, деталей теплообменников и установок для опреснения морской воды; сплавы системы Mg–Zn–Zr и Mg–Th–Zr для АРКТ, артиллерии, автомобилестроения, машиностроения, радиоэлектроники, оборудования для бурения скважин, тары и упаковки, спортинвентаря; титановые сплавы различных систем (см. ниже) с добавками Zr для АРКТ (детали реактивных двигателей, диски компрессоров и др.), глубоководных аппаратов. 4. Специальные жаропрочные, износостойкие и коррозиестойкие сплавы на основах Ni, Co, Cr для АРКТ, лопасти ГТ, деталей ГТД, химического оборудования, электровакуумной техники, ответственных деталей, работающих до 1162°, сверхжаропрочные сплавы TZM и TZC (Mo–0,5Ti0,08Zr, Mo–1,25Ti0,39Zr0,15C), Mo-сплавы, дисперсноупрочненные нитридом Zr систем Nb–Zr, Nb–Ti–Zr, Nb–ZrC для лопаток газовых турбин, клапанов и узлов высокотемпературных газовых систем, электронных устройств, литейных форм, сверхпроводников, ЯР; сплавы Zr–1Nb, Zr–2,5Nb, Zr–1,5Cr0,1Fe, Zr–Y, Zr–Nb–Fe др. для конструкций АРКТ, АТ, химического машиностроения, энергетических установок; *магнитные сплавы; сверхпроводниковые сплавы* Nb–Zr, Nb–Zr–Ti; сплавы 97Ag3Zr для разрывных контактов, коммутирующих электрический ток в широком интервале токовых нагрузок. 5. Химическое машиностроение – детали центрифуг, насосов, вентилей, клапанов, диафрагм, конденсаторов, теплообменников, контейнеры и другая аппаратура для кислородных заводов, пищевой и фармацевтической промышленности, фильеры для производства искусственного шелка, лабораторное оборудование, облицовка баков и других аппаратов, трубки для подогрева 20%-ной H_2SO_4, содержащей органо-щелочные соединения, оборудование гальванических цехов и ванн травления. 6. Силикатная промышленность – цирконовые, циркониевые, циркономуллитовые, хромоалюмоциркониевые, корундоциркониевые, бадделеитокорундовые, высокоциркониевые, на основе ZrO_2 (в том числе стабилизированные Y_2O_3 и CaO) огнеупоры в стекловаренных печах (кладка загрузочных карманов, леток горелок, подвесных стен, экранов, футеровка дна) и металлургии (разливочные стаканы-дозаторы, фильтры для горячего деформирования металлов и прессования труб, футеровки установок вакуумирования стали, шиберные задвижки скользящих затворов, набивные массы, обмазки, торкетирование сводов мартеновских и других печей и т.д.); для облицовки литейных форм и стержней, обмазки на футеровках котельных топок с нефтяным отоплением и коксохимических печей, печей для переплавки Al-скрапа, плавки Zn, Pb, Fe, Cr, тугоплавких металлов и сплавов, синтеза газа, цементных вращающихся печей; тигли, термопарные чехлы, наконечники ступок, пестики, электролит для контроля содержания O_2 в жидкой стали и атмосфере печей; технический и высоковольтный фарфор; керамобетоны, пористые корундовые тонкостенные изделия (корунд +10% ZrO_2), неметаллургическая плавленая Al_2O_3 (в основном для получения корунда) с присадкой ZrO_2; жаростойкий бетон с Zr- заполнителем, цирконовый цемент с высокой плотностью и малым коэффициентом расширения; пьезокерамика – цирконат-титанат свинца и цирконат-титанат лантана для глубоководных гидроакустических станций, иллюминаторов, защищающих экипаж самолета от ослепления и воздействия высоких температур, ультразвуковых датчиков, пироэлектрических матриц, цифровых индикаторов, подложек высокочастотных ИС, ультразвуковых медицинских приборов, пироэлектрических детекторов ИК-излучения, устройств воспроизведения оптической информации; жаропрочная металлокерамика для покрытия деталей турбинных лопаток АРКТ; высокопрочная керамика и огнеупоры на основе ZrO_2, в частности стабилизированная Y_2O_3 для размольных шаров и деталей, штампов; прессовые матрицы, тигли, детали сложных конфигураций для систем, работающих в высоком вакууме, печная фурнитура для обжига Ba–Ti-конденсаторов, теплоизоляционные ма-

териалы, затворы кинокамер, металлопроводы для машин непрерывного литья Cu, улучшение режущих свойств твердосплавных пластинок, шлифовальные ленты и круги, полирование стекла, оптические, термо- и химически устойчивые стекла, стекла $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$, силикоцирконатные, натриевоциркониево-силикатные, для электронных умножителей, внутреннего покрытия стальных труб, остекловывания металлических жил, ситаллы, стеклянное волокно, глушение стекла, химически стойкие эмали и глазури, легкоплавкие B–Zr-глазури, ситалло-ликвационная глухая Zr-глазурь, глазурь для облицовки строительных плиток скоростного обжига, керамические красители. 7. Сварка и пайка – флюсы с K_2ZrF_6, ZrF_4 для рафинирования и модифицирования Al-сплавов, плавки и рафинирования Mg-сплавов, пайко-сварки чугуна; проволоки и электроды для электрической, контактной, дуговой сварки и сварки сопротивлением металлических материалов; припои с добавками Zr для пайки Cu и ее сплавов, быстрорежущих сталей, наплавки на металлическую подложку, экзотермической пайки; проволоки из Zr и Zr–1Nb для катодов. 8. Электротехника и радиоэлектроника – геттеры, генерирование Hg в газоразрядных приборах, сетки, держатели нитей накала, различные другие детали и узлы вакуумных и СВЧ-приборов, защитные покрытия топливных элементов, нагревателей в электрических печах, катоды плазмотронов, изолирующие подложки, керамические диэлектрики, токопроводящие жилы ленточных проводов (посеребренная Zr-бронза), тонкопленочные сопротивления, электроды ламп с холодным катодом. 9. Кожевенная и текстильная промышленность – дубление кожи и придание ей светостойкого белого цвета, повышенной плотности, прочности и износостойкости, пропитка кожевенных и текстильных материалов (придание им водоотталкивающих, противогнилостных и других свойств). 10. Военная и АРКТ – добавки в ракетные топлива, пиротехнические средства, металл и сплавы в артиллерии и других видах оружия, новые патроны для стрелкового оружия, детонирующие для взрывания зарядов, отражатель ($ZrBe_{13}$), ядерное горючее (U–10Zr), оболочки твэлов (ZrC) и детали (сплав Mo–Zr) в ЯРД, см. также п. 1–4, 6, 9. 11. Разное – фотолампы-вспышки; тугоплавкие материалы – стали с Zr и карбидные сплавы для режущих инструментов, карбиды, нитриды, бориды Zr для наплавки, износостойких покрытий, в частности, передних кромок КА; материалы, стойкие в расплавах $SmCo_5$; ZrO_2 в Mo-основе для прессовых матриц; волокна для волочения проволоки; электроды и изоляционные огнеупоры из ZrO_2; электролиты топливных элементов; раскисление, легирование и модифицирование Cu-сплавов; бронзы с повышенным содержанием Zr; Cu-сплав типа *α-латуни*; катализаторы органического синтеза; волокна ZrO_2 для изготовления термостойкой (до 2500°) бумаги, а также картона и фильтров; зуботехнические составы; антибиотики; пропитка пористых графитов; самоочищающиеся составы для кухонной посуды; стабилизирующий наполнитель силиконовых каучуков; технический камень для подшипников точных приборов; хирургические инструменты; фармацевтические препараты, краски; фианиты.

Промышленное Zr-сырье представлено за рубежом двумя минералами – цирконом и бадделеитом, причем первый из них доминирует, на его долю в общем потреблении приходится 97–98%. Основная масса цирконовых концентратов применяется в литейном производстве без химической или металлургической переработки. Для нужд огнеупорной промышленности используются обезжелезненные цирконовые концентраты и ZrO_2, производимая из обычных концентратов, небольшая часть их служит для получения металлического Zr. Наиболее массовые австралийские цирконовые концентраты содержат (в %, стандартный; в скобках повышенного качества): ZrO_2 65,7 (66,7), SiO_2 33,1 (33,0), TiO_2 0,25 (0,07), Fe_2O_3 0,05 (0,03), Al_2O_3 0,13 (0,07), хлоридов 0,002 (0,002), прочих 0,1 (0,08). В 1965 г. продукция фирмы Cudgen имела такие кондиции (в %, ZrO_2 минимум, TiO_2 и Fe_2O_3 – максимум, концентраты высокой чистоты; в скобках, соответственно, стандартные и для литейного производства): ZrO_2 66 (66, 65,2), TiO_2 0,10 (0,15, 0,30), Fe_2O_3 0,05 (0,05, 0,05). Австралийские концентраты,

применяемые в США для производства циркония, содержат (в %): ZrO_2 63–65, HfO_2 1,1–1,4, SiO_2 32–33, Al_2O_3 0,1–0,6, Fe_2O_3 0,05–0,2, TiO_2 0,05–0,7, прочих примесей 0,1–0,3, п.п.п. 1,0. Концентрат с содержанием <0,1% Fe_2O_3 продается на ~10% дороже, чем концентрат с содержанием 0,1% и более Fe_2O_3. На английском рынке котируются австралийские цирконы с 66–67% ZrO_2 и высокосортные с 0,1% TiO_2. Получаемые в США цирконовые концентраты содержат 66% $(Zr, Hf)O_2$.

Бадделеит представляет собой почти чистую ZrO_2, поэтому он наиболее желателен для промышленности. В Бразилии в свое время производились бадделеитовые (циркитовые) концентраты двух сортов с 80–85 и 90% ZrO_2, а также смесь бадделеита и циркона (калдазит) с 68–75% ZrO_2. Теперь вывоз бадделеита за пределы Бразилии запрещен (вследствие наличия в нем урана), но возникло извлечение его в ЮАР при флотационном обогащении апатит-медных руд карбонатитового комплекса Палабора. Здесь технический бадделеитовый концентрат содержит 90% ZrO_2 и отличается радиоактивностью, в очищенном же концентрате 97% и в ультрачистом 99 +% ZrO_2. В США он используется для обычных целей (в керамике, огнеупорах, полирующих порошках, производстве Zr), но преимущественно в производстве абразивов $Al_2O_3.ZrO_2$. В Дании предпринимаются попытки освоить гренландский эвдиалит в качестве комплексного сырья на U, Th, TR, Zr, но дальше начальных технологических опытов они пока не ушли. Циркон из коренных пород, в частности из карбонатитов, пока совсем не извлекается.

Сырьевые ресурсы циркония за рубежом еще более капитально улучшились в последнее время. Выявленные запасы их более чем удвоились, причем преимущественно за счет идеальных источников – прибрежно-морских россыпей (ПМР). Новые и дополнительные месторождения этого типа обнаружены и продолжают обнаруживаться не только в традиционных регионах (Бразилия, Австралия, Индия, США), но и на побережьях ряда других стран Африки, Южной Америки, Азии, даже Европы; реально перспективны в этом отношении области шельфа. Появился новый источник бадделеита в карбонатитах ЮАР. По-видимому, промышленное значение как источник циркона приобретают битуминозные песчаники в Канаде.

Как следует из табл. 22, общие ресурсы циркона и бадделеита в промышленных и потенциально-промышленных зарубежных месторождениях определяются в 41 млн. т с валовым содержанием 27 млн. т ZrO_2 или 20 млн. т Zr. Однако в эти подсчеты не вошли цирконы большинства карбонатитовых и других коренных месторождений (поскольку неизвестно, начнется ли и когда их освоение), цирконы плато Джос в Нигерии, цирконы ПМР, по которым нет сведений о запасах, эвдиалиты Гренландии. С учетом этих и других потенциальных возможностей (в частности, шельфа) Горное бюро США считает, что ресурсы можно еще увеличить по гипотетическим категориям на 47 млн. т циркона, из них (в тыс. т): по США 26420, Бразилии 472, ЮАР 4717, Сьерра-Леоне 283, Индии 2830. Таким образом, в целом общие ресурсы Zr-сырья за рубежом в расчете на условный минерал с 65% ZrO_2 оцениваются в 90 млн. т, что равнозначно 58,5 млн. т ZrO_2 или 43 млн. т Zr.

В структуре ресурсов, учтенных в табл. 22, доминирующее положение занимают ПМР – 92% в общем их объеме, считая современные дельтовые россыпи, > 93%. Из минералов-носителей Zr на циркон приходятся 97–98% и на бадделеит 2–3%. В географическом отношении лидируют Австралия (30%) и США (26%), совместно они владеют 56% всех запасов; на страны Африки падают 22,8%, Азии 11,4, Южной Америки 6,4, Канаду 2,4 и Новую Зеландию 0,9%.

В Канаде циркон находится в битуминозных песчаниках. Приводимая в [495] оценка общих запасов циркона по Канаде в 1,9 млн т, вероятно, относится к этому месторождению, но ради осторожности в табл. 22 учтен только 1 млн. т. В США промышленные ПМР Трейл-Ридж протягиваются в виде широкого вала высотой 45–75 м на 200 км вдоль побережья юга Джорджии и севера Флориды. Наиболее обширные скопления тяжелых минералов

Таблица 22

Выявленные сырьевые ресурсы циркония в развитых капиталистических и развивающихся странах

Страна, месторождение	Генетический тип месторождения	Промышленные циркониевые минералы	Запасы, тыс. т*			Удельный вес в запасах, %
			Zr-минералов	ZrO_2	Zr	
Канада			1000	650	480	2,4
США						
Флорида и Джорджия	ПМР[2*]	Циркон	6500			
Южная Каролина			1160			
Калифорния			1360			
Нью-Джерси			1380			
Другие			600			
Итого			11000	7150	5300	26
Бразилия						
Баия, Эспириту-Санту, Рио-де-Жанейро, Риу-Гранди-ду-Норти	ПМР	Циркон	1300	845	610	3,0
Посус-ди-Калдас	Жилы и коры выветривания[3*]	Бадделеит	1000	800	590	3,0
Итого			2300	1650	1200	6,0
Уругвай-Роча, Аргентина-Рио-Терсера, Перу – Северное побережье, Чили – побережье	ПМР	Циркон	150	100	75	0,4
Испания – районы Валенсии и Таррагона	"	"	...	...	...	...
Италия – побережье Лигурии	"	"	...	...	...	...
Мавритания, Сенегал, Гамбия, Сьерра-Леоне	"	"	2000	1300	960	5
ЮАР						
Умгабаба (Наталь), Ист-Лондон, Морган-Бей (Капская провинция), Трансвааль	Внутриконтинентальные пески	"	2500	1600	1200	6
Палабора (Трансвааль)	Карбонатиты	Бадделеит	200	160	120	0,6
Мозамбик – устье Замбези	ПМР	Циркон	4000	2600	1900	9,5
Мадагаскар – восточное побережье	"	"	200	130	96	0,5
АРЕ – долина Нила	Современные дельтовые россыпи	Циркон	500	325	240	1,2
Индия – западное и восточное побережья	ПМР	"	3500	2300	1700	8,5

Таблица 22 (окончание)

Страна, месторождение	Генетический тип месторождения	Промышленные цирконниевые минералы	Запасы, тыс. т*			Удельный вес в запасах, %
			Zr-минералов	ZrO_2	Zr	
Шри-Ланка – северо-восточное и северо-западное побережья	ПМР	Циркон	900	650	480	2;4
Малайзия и Таиланд	Элювиальные, делювиальные и шельфовые россыпи	"	200	130	96	0,5
Филиппины	Подводные россыпи	"	...	...	...	...
Восточное и западное побережья Австралии; побережье Нового Южного Уэлса	ПМР	"	12000	8000	5900	30
Новая Зеландия	ПМР	"	360	230	170	0,9
Всего			41000	27000	20000	100

Цифры ориентировочные и округленные, в расчетах принято содержание ZrO_2 в цирконе 65%. 2 ПМР – *прибрежно-морские россыпи.* 3* *Связанные с массивом* изверженных нефелиновых сиенитов.

сконцентрированы на участке в 27 км восточнее Старка и севернее Кистоун-Хейтс при ширине 2–3 км и мощности 10,5 м (максимум 19,5 м), они формировались вдоль древней береговой линии. В рудном теле здесь 4% тяжелых минералов и из них приходятся на ильменит, рутил и лейкоксен 55, циркон 10 и РЗ-минералы 1%, основная же масса песков состоит из кианита, силлиманита, турмалина, шпинели, топаза, корунда. Более молодые валы расположены параллельно Трейл-Ридж на широте рудного тела. Высказываются и другие точки зрения на генезис месторождения [504]. Циркон обнаружен в россыпях других районов США – в штатах Северная и Южная Каролина, Нью-Джерси, Калифорния, Айдахо, Монтана, Вайоминг, Нью-Мексико, Орегон, Юта, Вашингтон, но заметные ресурсы предполагаются только в южной Каролине, Нью-Джерси, Калифорнии, хотя и здесь они пока промышленного значения не имеют. В Южной Америке атлантические ПМР протягиваются с перерывами от Бразилии до Уругвая и Аргентины. Бразильская полоса россыпей длиной в 1600 км начинается на берегу Мараньяна, отдельные участки проходят вдоль штатов Риу-Гранди-ду-Норти, Параиба, Баия и частично Рио-де-Жанейро, затем после большого перерыва они вновь появляются у Монтевидео и к югу от Буэнос-Айреса. Источником питания являются метаморфические и изверженные породы Бразильского щита, протягивающиеся из Бразилии вдоль побережья до Уругвая, в Аргентине – это вулканические породы и их туфы. Значительная часть акцессорных минералов поступает, видимо, и при выветривании пострифейских щелочных гранитов, залегающих среди гнейсов и сланцев, а также из более древних кислых гнейсов и мигматитов, пегматитовых жил, залегающих в гнейсах [206]. В Бразилии ПМР содержат ильменит, рутил, циркон и монацит. Месторождения приурочены к древним террасам, современным пляжам, песчаным барам в небольших бухтах (богатые россыпи) невдалеке от берега, к дельтам рек и дюнам. Наиболее крупные, многочисленные и богатые россыпи имеют длину 25–3200 м, ширину 3–15 м и мощность до 2–4 м. Содержание тяжелых минералов в песках колеблется от нескольких процентов до 75% и более, в среднем оно составляет 20–30%, в тяжелой фракции 25–65 ильменита, 20–30 циркона, 2–5 (иногда до 20) % монацита,

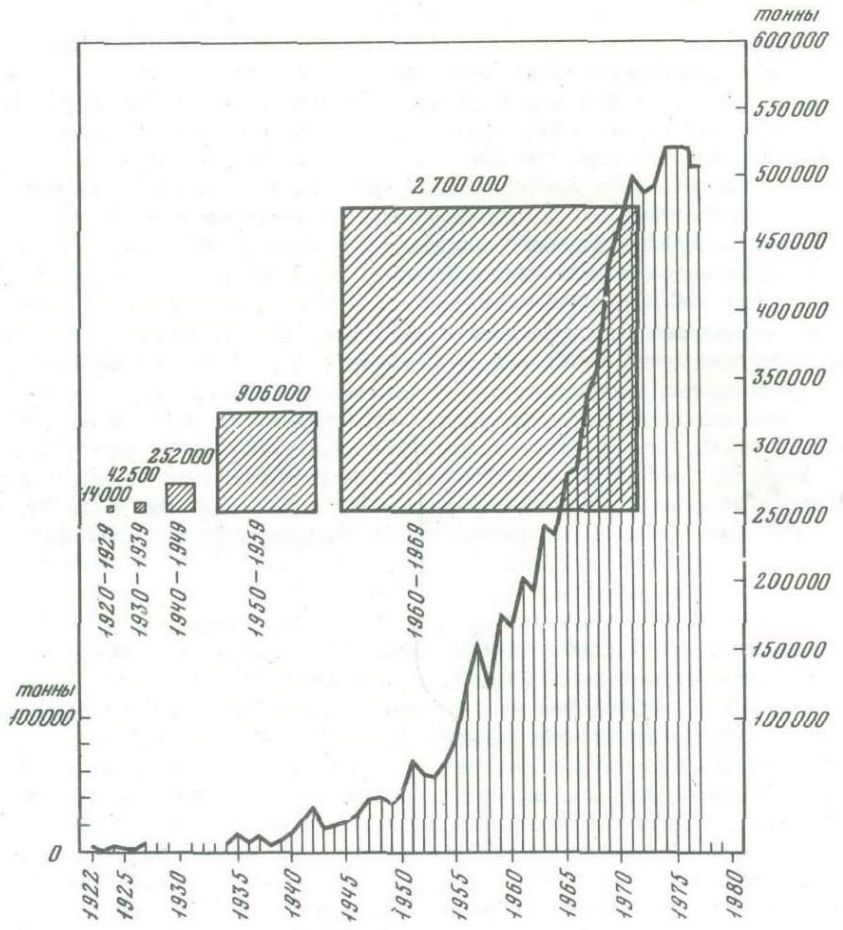
остальное гранат, магнетит, рутил. Тяжелые минералы найдены недавно на западе Южной Америки – в Перу и Чили (в этой стране они перспективны на монацит). Считается, что со временем и на тихоокеанском побережье материка будут выявлены значительные скопления разнообразных пляжевых концентратов [401]. В 1970-х годах велись усиленные поиски новых месторождений ПМР на территории Бразилии. Щелочной массив Посус-Ди-Калдас, с которым связано уникальное месторождение бадделеита, формировался в несколько интрузивных фаз. Наиболее ранняя фаза представлена анкаратритами (возраст 87 млн. лет), вторая – фонолитами и тингуаитами, образующими мощную кольцевую интрузию, и третья – нефелиновыми сиенитами (луяврита-ми, фойяитами, ювитами). Промышленная Zr-минерализация, представленная калдаситом, концентрируется в линзах и жилах, секущих тингуаиты и нефелиновые сиениты. В центральной части массива обособлено небольшое скопление минералов Th, TR и U, вероятно, связанных с гидротермальными процессами. Большее экономическое значение имеют россыпи ближнего сноса – элювиальные, делювиальные и связанные с русловыми отложениями современных рек и террасами [206]. В калдасите ~ 0,255% U [368].

Институт геологических исследований в Варшаве подготовил карту распределения циркона, железных конкреций и песков (для стекловарения) в районе континентального шельфа ПНР [505]. В 1972 г. ФРГ начала разведку тяжелых минералов в шельфе Северного моря у берегов Нидерландов – на восточно-фрисладском берегу и у островов – в пределах 5-километровой прибрежной зоны, здесь известны такие месторождения с невысокой концентрацией полезных минералов, но предварительное опробование показало, что оно выше промышленно минимальной нормы для рутила 0,4% и ильменита 0,7% [142]. По другим данным, работами нижнесаксонского управления на побережье Восточной Фрисландии обнаружен циркон, но не найден промышленный рутил, поэтому фирмы ФРГ и Нидерландов воздержались от организации добычи. В ФРГ для разведки морских россыпей Sn, Zr, Ti разработан зонд с рентгенофлюоресцентным устройством для анализа. Поиски тяжелых минералов проводились по пляжам и в дюнах Британских островов, но положительных результатов они не дали. Зато ПМР промышленного характера открыты в Испании – в районах Валенсии и Таррагона на средиземноморском побережье. Запасы, вероятно, значительные, так как намечалась довольно крупная добыча (см. ниже). Большие запасы Ti-руд высокого качества обнаружены в Италии в Лигурии, не исключено, что речь идет о ПМР Лигурийского моря.

На западном побережье Африки крупное рассыпное месторождение, состоящее из смеси песка, глины и латерита, найдено в Сьерра-Леоне, в 55 км юго-восточнее Фритауна. В песках Гбангбама преобладают рутил (запасы ~187 млн. т), но считается, что в них должны присутствовать ильменит и циркон. ПМР обнаружены также в Сенегале, Гамбии и Либерии. В Сенегале они находятся в районе Дакара и представлены в основном кварцем, рудные минералы состоят из ильменорутила, рутила, циркона, гематита, магнетита, отчасти турмалина, дистена, ставролита. Различают богатые и бедные пески, из богатых проб получены близкие к стандартным Ti- и Zr-концентраты. В Гамбии запасы ильменит-рутил-цирконовых песков определены в 5 млн. т. В песках Либерии повышенные концентрации монацита, в целом же эти пески по содержанию тяжелых минералов вполне рентабельны для промышленной разработки, но о запасах сведений нет. Ориентировочно в табл. 22 для стран западного побережья Африки ресурсы циркона приняты в 2 млн. т. На 1975-1980 гг. намечено обследование на тяжелые минералы песков юга Мавритании, пляжей и дюн. На юге ЮАР, в Капской провинции крупные промышленные ПМР известны в районе Ист-Лондона, здесь среднее содержание тяжелых минералов 9,2%, а в некоторых участках доходит до 30%. Намечалась его разработка, но еще более крупным и выгодным оказалось месторождение Ричардс-Бей на побережье Наталя с 700 млн. т песков и с 6% тяжелых минералов. Пески расположены на 20-30 м выше уровня моря.

вдоль берега полосой шириной 2 км и длиной 17 км. Севернее Ричардс-Бей, также на Индийском побережье, в 1975 г. обнаружены новые крупные и богатые ПМР. Средства на их разведку были ассигнованы Международным горным консорциумом и ЮАР. В ЮАР интрузивный комплекс Палабора (Восточный Трансвааль), к которому приурочено уникальное месторождение меди, представляет собой многофазную ультраосновную-щелочную кольцевую интрузию. Ранней фазе отвечает трубообразное тело пироксенитов, прорванное сиенитами щелочной фазы. К последующей фазе отнесены апатиты и полосчатые карбонатиты, предшествующие внедрению трубчатых тел поздних карбонатитов. Карбонатит-апатитовая зона (Лулекоп) представляет собой трубообразное тело 1,4 × 0,8 км, расположенное в центре массива и содержащее медную минерализацию, апатит, титано-магнетит, ураноторианит и бадделеит. Медное оруденение прослеживается до глубины > 1000 м и локализовано в поздних полосчатых карбонатитах. Вмещающие полосчатые карбонатиты содержат убогую вкрапленность сульфидов, образующих совместно с апатитом и магнетитом тонкие полосы. Главные рудные минералы - халькопирит, борнит, кубанит, пирротин, халькозин и валлериит. Присутствуют пентландит, миллерит, бравоит, линнеит, виоларит, ковеллин и др. Руды содержат до 27% магнетита и титаномагнетита, минералы урана и циркония, апатит, золото, серебро и платиноиды [104]. В Мозамбике россыпи известны в разных районах, но главные среди них в устье р. Замбези (на площади 800 км^2, в песках > 3% тяжелых минералов) и в Пебане-Мвембазе (береговые дюны с 5-15% тяжелых минералов, в которых 13% циркона и 5% монацита). Общие запасы циркона оцениваются в 4 млн. т (рутила и ильменита 1,5 и 50 млн. т). Пески обнаружены и в дельтах рек на глубине 30 м. На восточном побережье Мадагаскара запасы циркона определяются в 200 тыс. т. В АРЕ россыпи мощностью 5 м протягиваются примерно на 1 км вдоль морского побережья от г. Эль-Ариш до г. Мерса-Матрух. Они образуются наносами Нила и содержат 5-7% циркона. Россыпи с цирконом обнаружены в НДРЙ к юго-западу и востоку от Тикава. Сводная характеристика РМ-россыпей Индии и Шри Ланка дается в работе [207]. На сотни километров протягиваются ПМР с ильменитом, рутилом, цирконом, монацитом, гранатом, силлиманитом вдоль западных и восточных берегов полуострова Индостан. Наиболее важное промышленное значение имеют россыпи между мысом Коморин и Квилоном, приуроченные к современным пляжам, дельтам рек и дюнам, частично к барам. В целом россыпи богатые - в отдельных участках концентрация тяжелых минералов достигает 75%. На восточном побережье - в штате Андхра-Прадеш запасы меньше и концентрации ниже, но иногда отмечается наличие до 3% монацита и значительных количеств ильменита и циркона. В последнее время промышленное значение приобрели ПМР Ориссы. Тяжелые минералы обнаружены на затопленных и открытых участках шельфа на глубине 7,2 м. Трудно судить о действительных запасах циркона в Индии, по-разному они оцениваются в 2-10 млн. т, в нашей табл. 22 они учтены в 3,5 млн. т. В Шри Ланка ПМР к северу и югу от Пулмоддай россыпи протягиваются на 10 км при мощности продуктивных песков - 1,5-3,0 м. В них уникально высокое содержание ильменита - 75% и циркона 8%, но монацита 0,3-0,4%.

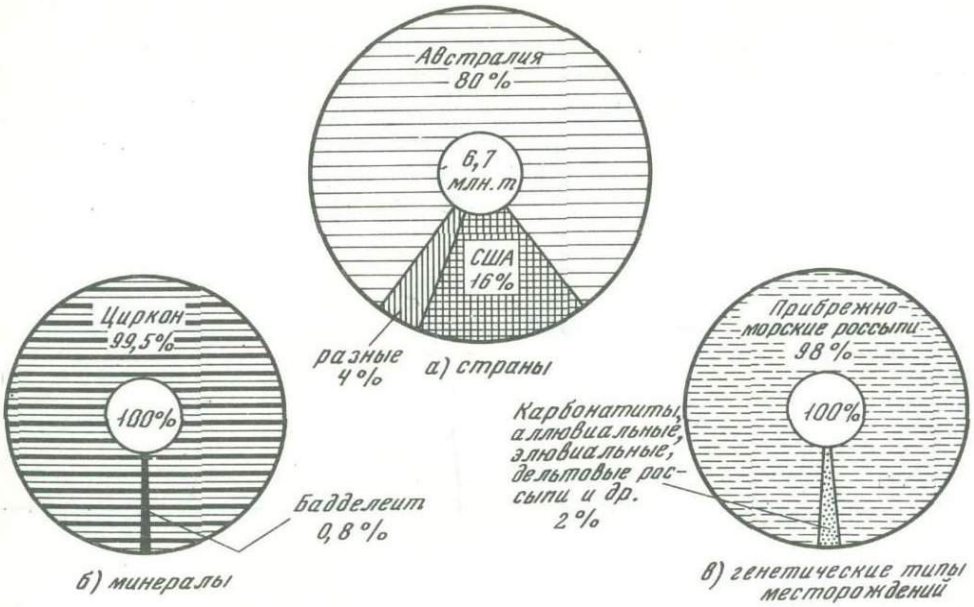
В Таиланде месторождения касситерита в море находятся юго-восточнее о-ва Пукет в заливе, а также на западном побережье севернее о-ва Пукет, между ним и районным центром Такуапа. Касситерит часто связан с ильменитом, магнетитом, в некоторых месторождениях с цирконом, монацитом, вольфрамитом, колумбит-танталитом, гранатом и турмалином. На отдельных участках глубина залегания промышленных песков очень небольшая, мощность промышленных пластов песков 0,15-2,5 м. В Малайзии такие же россыпи распространены вдоль юго-восточного побережья во внутренних водоемах [142]. Большие подводные россыпи циркона обнаружены в континентальном шельфе Филиппин. В ассоциации с другими тяжелыми минералами, в том числе монацитом, циркон известен в Южной Корее, на юге НРВ (на п-ве Камау в россыпях 78% ильменита, 4 циркона и 3 монацита), на Тайване



Фиг. 26. Динамика производства циркониевых концентратов в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах, т

[401]. В Индонезии циркон содержится в россыпях Суматры и Калимантана. В 1975 г. обнаружены новые промышленные касситеритовые месторождения в прибрежных водах между о–вами Тужух и Банка и в районе Суматры. Вероятно, и здесь имеются циркон, монацит, ксенотим.

Австралия располагает самыми крупными, наиболее богатыми и выгодными месторождениями ПМР с Ti-минералами и цирконом, отчасти монацитом и ксенотимом. До 1960–х годов из них решающее значение имели россыпи на востоке – между заливом Тин–Кэн на севере и о–вом Кинг в Бассовом проливе на юге – охватывавшие прибрежную часть Нового Южного Уэльса от Вионга до Мурвилбаха, прилегающие к побережью Квинсленда о–ва Страдброк, Морстон и Фрайзер, южную часть побережья Квинсленда между Нуза Хедс и Дабл–Айленд–Пуант. В большинстве из них 1,5% тяжелых минералов, в том числе 0,5% рутила. Восточные россыпи в значительной мере уже выработаны, не изменило положение и открытие новых ресурсов в дюнных отложениях ряда островов в морской акватории близ Квинсленда и в морском шельфе. На первое место сейчас вышли россыпи Западной Австралии. Здесь к северу от Перта в 1970 г. обнаружены месторождения Энебба (серия дюн в местах древней береговой линии в 29 км вглубь от побережья Индийского океана) с запасами в 35 млн. т тяжелых минералов (17 млн. т ильменита, 3 млн. т рутила, 4–7 млн. т циркона, кроме того ксенотим и монацит) при средней концентрации 9%, Джуриен–Бей и Джинджин (по 3 млн. т тяжелых минералов при средней концентрации в песках 9%), Кулджарлу, Катаби, не считая ранее известные россыпи в районах Джеограф–Бей, Бэй–Албэни – Чейни–Бей



Фиг. 27. Структура добычи циркониевого сырья в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах суммарно за 1960–1974 гг.

и др. Небольшие по запасам россыпи известны также на побережьях в Тасмании, Виктории, Южной Австралии и Северной Территории, но эксплуатация их в современных условиях нерентабельна.

Потенциальные возможности дальнейшего расширения сырьевой базы Zr зарубежные исследователи усматривают в древних ископаемых россыпях, попутном цирконе из фосфатов (типа фосфоритов Флориды) и россыпей гравия и песка. Извлечение циркона из коренных пород считается нереальным на ближайшее время, но предлагается вести исследования по извлечению Zr и Hf из океанических Fe–Mn-конкреций. Можно ожидать дальнейших существенных открытий в континентальном шельфе в ряде районов мира.

В СССР выделена самостоятельная петрографическая и рудная формация редкометальных камафоритов – комплексных апатит–магнетитовых руд в щелочно–ультраосновных массивах. Для камафоритов характерны повышенные концентрации Zr, Hf, Nb, Ta, Sc, TR и других РЭ, и они являются уже важным промышленным типом бадделеитовых руд [232].

Добыча. Как свидетельствует табл. 23 и фиг. 26, 27, рост добычи Zr-сырья в разных капиталистических и развивающихся странах в последнее время был исключительно интенсивным. По десятилетиям добыча развивалась следующим образом (в тыс. т, округленно): 1920–1929 гг. 14, 1930–1939 гг. 42, 1940–1949 гг. 252, 1950–1959 гг. 906, 1960–1969 гг. 2700, 1970–1979 гг. (ориентировочно, 1978–1979 гг. экстраполяционно) 5000. Еще более показательна ее динамика по пятилетиям (тыс. т): 1935–1939 гг. 36, 1940–1944 гг. 98, 1945–1949 гг. 154, 1950–1954 гг. 278, 1955–1959 гг. 628, 1960–1964 гг. 1020, 1965–1969 гг. 1680, 1970–1974 гг. 2455.

В Канаде предусматривается извлечение циркона из хвостов переработки нефтеносных песков и из золы, остающейся от сжигания битумного кокса; по-видимому, будет применена технология, разработанная в Австралии для россыпей [368]. Считается, что в год будет получаться 20 тыс. т циркона [496].

В США разработки ПМР ведутся во Флориде (в районе Старка) с 1918 г., в разное время они прекращались и возобновлялись, но особенно расширились

Таблица 23

Добыча (производство) циркониевых концентратов в промышленно развитых капиталисти

Страна	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928
США[2*]	9	139	255	566	1172	3307	...
Бразилия[3*]	322	33	763	124	11	259	328
АРЕ	–	–	–	–	–	–	–
Сенегал	–	–	–	–	–	–	–
Нигерия	–	–	–	–	–	–	–
ЮАР[4*]	–	–	–	–	–	–	–
Мадагаскар	1	23	59	4	–	–	–
Индия[5*]	–	147	370	585	541	1487	868
Шри Ланка	–	–	–	–	–	–	–
Таиланд	–	–	–	–	–	–	–
Малайзия[6*]	–	–	–	–	–	–	–
Австралия	–	–	–	–	–	–	–
Всего[8*]	400	350	1600	1300	1726	5100	...

Таблица 23 (продолжение)

Страна	1937	1938	1939	1940	1941	1942	1943
США[2*]	–	–	–	–	–	–	–
Бразилия[3*]	2355	1492	1462	1520	4735	17112	4920
АРЕ	–	–	–	...	50	38	–
Сенегал	–	–	–	25	–	210	67
Нигерия	–	–	–	–	–	–	–
ЮАР[4*]	–	–	–	–	–	–	–
Мадагаскар	–	–	–	–	–	–	–
Индия[5*]	1350	1470	730	3190	2540	275	–
Шри Ланка	–	–	–	–	–	–	–
Таиланд	–	–	–	–	–	–	–
Малайзия[6*]	–	–	–	...	...	245	245
Австралия	5335	195	1687	5536	12295	11397	10500
Всего[8*]	9500	3600	4100	10500	21000	32000	16000

Таблица 23 (продолжение)

Страна	1952	1953	1954	1955	1956	1957
США[2*]	20000	21680	16290	25500	40066	51520
Бразилия[3*]	3970	1275	3785	3004	2566	1630
АРЕ	120	240	100	114	365	41
Сенегал	–	950	912	...	1150	2900
Нигерия	–	–	–	–	–	–
ЮАР[4*]	–	–	–	–	–	–
Мадагаскар	–	–	–	–	–	1
Индия[5*]	...	...	...	...	...	...
Шри Ланка	–	–	–	–	–	–
Таиланд	–	–	–	–	–	–
Малайзия[6*]	–	–	–	83	46	43
Австралия	29833	28711	42110	49444	73606	89964
Всего[8*]	56000	54000	65000	80000	120000	148000

ческих и развивающихся странах, т *

1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935	1936
...	...	...	...	...	...	–	–
1077	237	137	815	670	872	1780	2275
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
24	–	–	3	4	18	13	18
563	640	845	491	603	380	6705	2240
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	51	2155	2940
...	...	...	...	...	1500	11000	8000

1944	1945	1946	1947	1948	1949	1950	1951
181	2432	7207	9000	10000	12000	12000	15000
2150	758	4450	3980	3640	2700	3015	3496
12	10	4	–	94	128	95	4
–	–	–	39	191	245	220	29
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
767	1036	473	...	...	...	...	...
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
245	–	–	–	–	–	–	–
14250	15420	12600	21920	22690	21300	21877	42634
18000	20000	25500	36000	37000	36000	39000	63000

1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964
27616	30000	35000	35000	35000	35000	35000
9500	9840	9768	6718	2396	356	2270
41	...	...	95	170	40	41
5494	8668	10347	5532	2336	3068	554
45	787	1678	755	493	804	565
1024	5373	6683	6900	6876	2402	–
53	45	340	320	354	388	512
...	...		...	...	...	...
–	–	–	–	–	–	50
–	–	–	–	–	–	–
25	91	57	57	61	262	147
62208	114130	103480	138620	135930	188000	187000
110000	171000	166000	198000	187000	235000	230000

Таблица 23 (окончание)

Страна	1965	1966	1967	1968	1969	1970
США[2*]	35000	35000	40000	40000	45000	60000
Бразилия[3*]	1650	2450	2660	2800	3514	4067
АРЕ	–	390	50	–	–	...
Сенегал	–	–	–	–	–	...
Нигерия	–	...	...	...	...	...
ЮАР[4*]	–	–	–	–	410	392
Мадагаскар	643	704	210	–	–	3
Индия[5*]	...	...	...	...	4960	6780
Шри Ланка	36	151	120	25	68	112
Таиланд	–	–	1530	3220	250	865
Малайзия[6*]	571	785	472	1126	1417	860
Австралия[7*]	230500	239400	288000	302000	373000	385000
Всего[8*]	275000	282000	338000	355000	430000	460000

[1*] В превалирующей массе концентраты с 65–67% ZrO_2, в ряде случаев цифры, особенно итоговые, округлены. [2*] По США данные за 1947–1952 и 1959–1974 гг. ориентировочные в нашей оценке (в частности, за 1970–1974 гг. они определены, исходя из объемов потребления за вычетом превышения импорта над экспортом). [3*] По Бразилии в течение ряда лет главным образом бадделеит или его разновидности (за 1945–1948 и 1953 гг. экспорт). [4*] По ЮАР в последнее время также в основном бадделеит, за 1970–1975 гг. импорт в США и Японию, по другим данным в 1974 г. 9,4

в 1970-х годах. Принадлежат они E.I. du Pont de Nemours & Co. Inc. и по ее поручению ведутся Humphreys Mining Co. Новая добыча была начата в Джорджии в районе Фолкстона, но из-за истощения запасов прекратилась в 1974 г. и перенесена чуть южнее во Флориду (район Boulougne), обогащение же продолжает производиться в Фолкстоне. С 1970 г. на севере Флориды в районе Грин-Ков-Спрингс обосновалась Titanium Enterprises, организованная American Cyanamid Co. и Union Camp Co. Добыча началась в 1972 г. и в 1973г. наряду с Ti-минералами было получено 23 тыс. т циркона и некоторое количество монацита. В 1974 г. National Lead Industries, Inc. вела в северной части района Трейл-Ридж разведочные работы и рассчитывала приступить к эксплуатации в 1976 г. Работы ведутся крупными драгами, обогащение – на современных фабриках с извлечением ильменита, рутила, циркона, монацита и других минералов. Размеры добычи не сообщаются, известно только, что производственные мощности предприятий равны 125 тыс. т в год по цирконовому концентрату. Флоридские пески считаются самыми бедными (концентрация тяжелых минералов в 4% находится на нижнем промышленном пределе), но благодаря крупным масштабам механизированной добычи и широкой комплексности эксплуатация их вполне рентабельна. В 1975 г. Ethyl Corp. собиралась разрабатывать пески, содержащие циркон, монацит, ильменит и рутил, в округе Генри, на западе штата Теннесси (близ Paris Landing), но временно отложила это мероприятие до улучшения конъюнктуры сбыта. Вероятно, речь идет об аллювиальных россыпях.

В Бразилии циркон также извлекается из ПМР. В течение ряда лет Посуси-Калдас был единственным источником бадделеита (эксплуатировались кора выветривания и коренные жилы), но в связи с наличием в руде урановых минералов добыча была приостановлена, а экспорт запрещен. Теперь Бразилия организовала собственную урановую промышленность, и вполне вероятно, что бадделеитовые разработки возобновлены, но прямых указаний об этом не встречено.

В Перу новая компания Amantas Inc. совместно с правительственной Minero Peru вела работы по извлечению тяжелых минералов из ПМР на севере страны, имелось в виду в 1976 г. организовать их извлечение как для внутренних нужд, так и на экспорт.

В Испании в 1976 г. должны были войти в строй два цирконовых предприятия – в Валенсии и Таррагоне, примерно по 15 тыс.т каждое (сведений о их мощностях нет).

1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977
70000	105000	113000	120000	110000	77000	85000
4496	4580	3094	3175	2925	3000	3200
...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...
990	676	4956	14815	11600	...	12700
3	14	23	40	40		...
9000	10890	10260	10340	10340	10300	...
140	30	28	21	18	...	...
1526	366	400	2000	383	...	...
2540	2010	3140	2750	10360	3100	...
413000	360000	356800	368000	382000	418000	398000
500000	485000	490000	520000	525000	520000	510000

и 1975 г. 10,5 тыс. т. [5*] Сведения за 1969–1971 гг. явно неполные. [6*] В 1942–1944 гг. среднегодовые данные в период японской оккупации, в последующем – экспорт. [7*] По Австралии в 1935–1953 гг. вычисленное содержание циркона в смешанных ильменит-циркон-монацитовых концентратах. [8*] За 1959–1968 гг., включая ориентировочно продукцию Индии; сумма увеличена также за счет пересчета бадделеита в условный концентрат, итоговые цифры приблизительные в ряде случаев – в нашей оценке.

В Сенегале добыча циркона прекратилась в 1964 г. В 1970-х годах велись исследования на комплексную обогатимость прибрежных песков, расположенных южнее Дакара, их разработки еще не организованы. Рассматривается вариант комплексной разработки ПМР Гамбии. Для освоения россыпей Гбангбан в Сьерра-Леоне в 1972 г. была сформирована Sierra Rutile, Ltd., принадлежащая компаниям США Bethlehem Steel и Nord Resources (85 и 15% акций); предприятие стоимостью в 40 млн. долл. рассчитано на 100 тыс. т рутила и небольшие количества ильменита и циркона. Фирма ФРГ Bayer-Preussag построила около Retifunk опытное предприятие на 20 тыс. т рутила, а затем намеревалась довести добычу его до 70–90 тыс. т в год. Следовательно, несомненно дополнительное получение циркона.

По данным 1975 г., танзанийско-румынский концерн Beach Sande Mining Co. собирался строить опытную фабрику для опробования ПМР, затем сообщалось о том, что в Сиверсанде, близ Дар-эс-Салама, будто бы, работала фабрика по обогащению песков, содержащих ильменит, рутил и циркон. Более точных сведений о ней нет. В ЮАР с 1958 по 1963 г. разрабатывались ПМР в Умгабаба, здесь предприятие было рассчитано на 160 тыс. т ильменита и 20 тыс. т рутила и циркона в год, в 1964 г. оно было закрыто. Затем предпринимались другие попытки эксплуатировать ПМР, но самую важную реализацию они нашли в районе Ричардс-Бей (180 км севернее г. Дурбан). Здесь в 1978 г. введен в строй крупный горнорудный комплекс, принадлежащий канадской Quebeck Iron & Titanium и южноафриканским Union Corp., Industrial Development Corp. и South African Mutual Life Assurance Society Ltd. (40-30-20-10% акций). Общая сумма инвестиций составила 250 млн. рэндов. Первые отгрузки рутила и циркона произошли в начале 1978 г. В 1980 г. предприятие будет выпускать (тыс. т): титановых шлаков с 85% TiO_2 400, цирконовых концентратов 115 и рутила 56, чугуна с низким содержанием Mn 217. На участке шириной 2 км и длиной 17 км работают две драги, аналогичные австралийским, производительностью до 2000 т/ч. Характеристика их, а также схемы обогащения и технологии плавки в печах приведены в работе [452]. В Палаборе бадделеит подобно Cu-Fe-U-минералам является побочным продуктом флотации апатитовых руд. Работы ведут две фирмы – Phosphate Development Corp. (Foskor) и Mining Co. Ltd (PMC). Кроме технического концентрата с 90% ZrO_2, получают (после перечистки с отделением радио-

активных минералов) продукцию с 97–99% ZrO_2. О производственных мощностях не сообщается, но равняются они, по-видимому, 10–15 тыс. т концентрата в год.

В 1977 г. разрабатывался проект освоения ПМР Мадагаскара с получением нескольких сотен тонн в год циркона.

Обобщающие сведения о разработке россыпных месторождений Индии и Шри Ланка приведены в работе [207]. В Индии статистические сведения по циркону публиковались неполностью, а с 1947 по 1968 г. вообще не сообщались. Известно, что в начале 1950-х годов в стране ежегодно получали от 100 до 1500 т циркона из россыпей Траванкурского побережья и что затем выпуск его колебался в пределах от нескольких сот до нескольких тысяч тонн в год в зависимости от размеров внутреннего потребления и экспортных квот, которые в конце 1950-х годов менялись в пределах 200–5000 т в год. В последнее время добыча циркона возросла и превышает 10 тыс. т в год. Циркон и монацит извлекаются попутно с ильменитом на двух принадлежащих государственной компании Indian Rare Earths обогатительных фабриках, в Манавалакуричи (Тамилнад), мощностью в год (в т): 40000 ильменита, 3600 циркона, 3000 монацита и 1500 граната и в Чевара (штат Керала, район Квилона) – эта фабрика после реконструкции должна была иметь в 1972 г. производительность (в т/г.): по ильмениту 200000, циркону 11700, рутилу 9400 и монациту 1170. Производительность фабрики в Манавалакуричи намечалось удвоить. Помимо этого, в штате Керала имелось в виду построить в 1979–1980 гг. предприятие на 200 тыс. т ильменита в год. Инициатива исходит от Kerala Mineral and Metals Co., которая проводила исследования совместно с Australian Mineral Development Laboratory и намерена на месте производить из ильменита титановые пигменты. Наряду с ильменитом будут несомненно извлекаться циркон и монацит. Крупный горнорудный и химический комплекс намечается и в штате Орисса – на основе россыпей района Гопалпура. Упор делается на монацит и его переработку в РЗЭ, но нет также сомнений и в попутном извлечении из песков циркона. В Шри Ланка разработка прибрежных песков началась в 1968 г., но производилась в небольших объемах и некомплексно. В результате предпринятых государственной компанией Ceylon Mineral Sand Corp. мероприятий предприятие в Чайна-Бей (около порта Тринкомали) и расположенной поблизости обогатительной фабрики (в Пулмоддаи) модернизированы, расширены и реконструированы, на что израсходовано около 12 млн. долл. Теперь годовые мощности этого комплекса составляют по концентратам (в тыс. т): ильменитовому 120, рутиловому 12, цирконовому 8, монацитовому 0,5. К 1984 г. имеется в виду расширить это производство.

В Таиланде и Малайзии циркон, монацит и ксенотим являются попутными продуктами обширных оловянных разработок эллювиальных, делювиальных и шельфовых россыпей. В Малайзии в 1975 г. добычу ильменита в северо-восточном секторе должна была начать фирма Klöckner Sakai (KS), являющаяся объединенным филиалом японской компании Sakai Chemical Industry и западногерманской Klöckner-Werke. На разработки было ассигновано 100 млн. иен в расчете на производство 50 тыс. т ильменитовых концентратов в год. Здесь также вероятно попутное извлечение циркона, ксенотима и монацита. В 1976 г. должны были начаться испытания новой обогатительной фабрики для песков ПМР близ Ипох (Перак). В Малайзии и Таиланде работают драги самых новейших конструкций [142].

В Австралии ПМР разрабатываются комплексно, но главное значение, как правило, имеет рутил, в других местах ильменит. Циркон является самым важным их попутчиком, но в некоторых районах он приобрел уже самостоятельную роль и нередко именно он решает вопрос о рентабельности разработок (по данным А.В. Рожанец). Недавно восточные ПМР давали 64% всей добычи циркона на материке, теперь центр добычи переходит на запад, где крупные предприятия в Энебба в 1976 г. имели мощность (тыс. т/год): 560 ильменита, 210 циркона, 130 рутила и 10–15 кианита, монацита, лейкоксена, а

предприятие в Джуриен-Бей 30 тыс. т рутила и 30 тыс. т циркона в год. Среди многочисленных компаний главенствует на востоке Associated Minerals Consolidated Ltd., а на западе Western Titanium NL, располагающие мощностями по цирконовому концентрату, соответственно, в 85 и 22 тыс. т в год. Обе они входят в систему Consolidated Gold Fields of Australia.

В последние годы производство Zr-концентратов за рубежом держится на уровне ~500 тыс. т в год. Из них ~ 80% приходятся на Австралию, 16% на США и только 4% на другие 7-10 стран. В ближайшее время в результате развития добычи в Канаде, США, Испании, возможно, Италии, странах Южной Америки, Азии и Африки, особенно в ЮАР, общая добыча может подняться до 700-750 тыс. т в год. Положение циркона как основного Zr-минерала еще более укрепится, и в еще большей степени в добыче возрастет роль ПМР. Можно ожидать освоения шельфовых россыпей. Комплексность извлечения полезных компонентов еще более усилится. Добыча и обогащение как циркона, так и бадделеита механизированы и осуществляются новейшими методами. Россыпи разрабатываются ковшовыми и канатно-скребковыми драгами, которые затем перекачивают на плавучие обогатительные фабрики пульпу средней плотности ~20% твердого). Пульпу обрабатывают на грохотах с размером отверстий 6 мм, после чего переводят в буферные бункера и затем сгущают до ~60% твердого перед непосредственным процессом обогащения гравитационными методами [321, 368, 531].

В СССР широкая механизация осуществлена на Верхнеднепровском горно-металлургическом комбинате [68].

Для рекультивации отработанных участков ПМР на их поверхность насыпают хвосты и ранее вынутый при вскрытии почвенный слой, затем засевают семенами злаковых и некоторых пригодных для этой цели трав. Возник вопрос о предотвращении загрязнения воды и уничтожения пляжей. В Австралии введены жесткие правила по очистке сточных вод, запрещены разработки россыпей на территориях, отведенных под национальные парки.

Химико-металлургическая Zr-промышленность включает производство ZrO_2 и других соединений и солей, металла и сплавов на его основе и из них разных изделий, особенно трубных. Очень сильно развито производство керамических и огнеупорных изделий из циркона и ZrO_2, которые также рассматриваются в этом разделе.

В Канаде в 1976 г. организована фирма по производству ZrO_2 плазменным способом Ionarc. На опытном заводе в г. Порт-Хоуп (Онтарио) осваивался новый процесс непосредственного получения металла (272 т в год) через ZrF_4 и Ca, но он не оправдался, и производство было прекращено в 1972 г. Проведены опыты по извлечению Zr и Ti из жидких отходов заводов, перерабатывающих битуминозные пески, с применением торфа и низкосортного угля. Торф сорбирует Zr в четыре раза больше, чем Ti, что может обеспечить простой и дешевый способ разделения этих металлов [368]. Canadian Westinghouse производила трубы для каландров из импортных Zr-полос, а фирма Noranda Metal Industry построила в 1976 г. завод циркаллоевых труб в провинции Онтарио (г. Армпрайор). Исходные сплавы поставляются в основном из США. В стране производятся тяжеловодные ЯР с топливом из UO_2 в оболочке из циркаллоя и такое топливо экспортируется, в частности, в Пакистан.

Zr-силикатные изделия производят в США фирмы – Baker Foundry Supply Co. (молотый циркон), The Carborundum Co. (огнеупоры, дробленый циркон), Combustion, Inc., C.E. Refractories Div. (огнеупоры, молотый циркон), Continental Mineral Processing Corp. (молотый циркон), Corhart Refractories Co. (огнеупоры на трех предприятиях), Du-Co Ceramics Co. (циркон), E.I. du Point de Nemours & Co. (циркон, доменные смеси), A.P. Green Refractories Co., Remmey Div. (огнеупоры), Harbison-Walker Refractories Co. (огнеупоры), Harshaw Chemical Co., Inc. (керамика), Hercules, Inc. Drakenfeld Div. (молотый циркон, керамические красители), M & T Chemicals, Inc. (молотый циркон), N.L. Industries, Inc., TAM (молотый циркон), NLI, Charles Taylor Div. (огнеупоры, на двух предприятиях), Shervood Refractories Co.

(циркоповые стержни), Transelco, Inc. (керамика), Zedmark, Inc. (огнеупоры), Zirconium Corporation of America (окись, огнеупоры, керамика). В 1975 г. "Дюпон" наладила производство нового смешанного циркон-алюмосиликатного продукта в качестве эффективного и дешевого формовочного материала.

Товарную ZrO_2 (не считая расход ее на выплавку металла) производят шесть компаний в следующих количествах (в т): 1967 г. 3506, 1968 г. 3505, 1969 г. 5173, 1970 г. 4497, 1971 г. 9770, 1972 г. 10905, 1973 г. 12973, 1974 г. 10550, 1975 г. 10670; выпуск огнеупоров в среднем с 50% ZrO_2 (в тыс. т): 1968 г. 22,7, 1969 г. 28, с содержанием 33-95% ZrO_2 в 1971 г. 28,6 и 1972 г. 39, по другим данным, выпуск и цирконовых и Zr-огнеупоров (в тыс. т): в 1974 г. 16,5, в 1976 г. 11,2 (на 13,2 млн. долл.). Три фирмы произвели в 1972 г. ~41 тыс. т и в 1975 г. ~27 тыс. т измельченного циркона.

Выплавка Zr-губки составила (в т; в скобках годовые производственные мощности): 1951 г. 90, 1954 г. 160-222, 1955 г. 170, 1956 г. 216-250 (300), 1958 г. 1150-1300, 1959 г. 1273, 1960 г. 1200-1290 (2700), 1961 г. 1540-1600, 1962 г. 1154-1600, 1963 г. 930-1000 (1800), 1964 г. 800, 1965 г. 600 (900), 1966 г. 770, 1967 г. 1090 (1200), 1968 г. 1360 (2170), 1969 г. 1588, 1970 г. 1000, 1971 г. 1590 (3600), 1972 г. 1800. За последующие годы сведения не сообщаются. На начальной стадии Zr-производства многие фирмы устремились в эту отрасль, что привело к избыточным мощностям. Из 10 построенных заводов первичного металла семь были закрыты (в основном из-за недостаточности сбыта, два завода из-за низкой производительности и устарелости оборудования), из выживших фирм теперь главное положение занимает единственно Teledyne Wah Chang Albany (TWCA) Corp., осуществляющая полный производственный цикл от переработки сырья до выпуска слитков, прутков и трубных заготовок (она была, в частности, единственным поставщиком изделий из циркаллоев для ВМС США). Фирма намеревалась построить в 1979 г. новый завод с целью увеличить производство, заменить устаревшее оборудование, находящееся 10 лет в эксплуатации, повысить эффективность процесса разделения Zr и Hf. Значительную роль в США играла Amax Speciality, но в 1976 г. она вынуждена была законсервировать производство Zr-губки на заводе в Паркерсберге (Западная Виргиния). Разные циркониевые продукты в стране выпускали 47 фирм [503]. Настойчивые усилия по развитию Zr-производства проявляет Western Zirconium Inc. - филиал Westinghouse Electric International. В 1978 г. она приступила к строительству завода на 1,4-1,8 тыс. т металла в округе Уибер г. Огден (Юта) стоимостью в 50 млн. долл. и была намерена ввести его в строй в конце 1979 г., после чего она станет вторым крупнейшим в стране поставщиком Zr. На заводе будут заняты 430 чел. Процесс начнется с переработки концентратов и закончится изготовлением полуфабрикатов, т.е. рассчитан на законченный производственный цикл. Следует еще упомянуть, что Amax продолжает производить изделия в Акроне (Нью-Йорк) и недавно построила завод по изготовлению нового вида заготовок экструзией. Всего в химико-металлургической Zr-промышленности США было занято в 1973 г. 1000, а в 1977 г. 800 чел.

В Бразилии производятся FeSiMnZr и в опытном порядке твэлы с оболочкой из циркаллоя-4. В связи с планами развития атомной энергетики КАЭ Аргентины строит (при помощи Канады) на своей территории завод циркаллоевых труб стоимостью 10 млн. долл. со сроком ввода в строй в 1981 г.

В странах Западной Европы трубы из Zr-сплавов производят Норвегия, Швеция, ФРГ, Франция на девяти заводах производственной мощностью >9000 км/год (из них выделяется крупный шведский завод фирмы "Сандвик" на 4760 км). Все они, кроме Франции, работают на импортных сплавах. В ФРГ твэлы в оболочке из Zr-сплавов производят заводы фирмы RBU в Ханау и Гросвельцгейме суммарной мощностью 130000 $м^2$, сплавы Zr из импортной губки выпускают фирмы MRW, SUT, VDM, из них последняя - Vereinigte Deutsche Metallwerke Zirkonium Geselschaft - поставляет трубчатые оболочки, листы для ко-

жухов твэлов и другие конструкционные изделия из циркаллоя как для внутренних нужд, так и на экспорт. Dynamit Nobel (Тройсдорф-Оберлаг) производит органические соединения Zr.

В Англии продукцией New Metals & Chemical Industries являются металл реакторного и технического сортов, сплавы и различные соединения его, Titanium International – Zr–сплавы и изделия из них. Новое отделение фирмы IMI Titanium выпускает трубы из нового сплава IMI 829, легированного Zr и Nb.

Во Франции завод в Жарри (близ Гренобля) фирмы ZESUS – филиала PUK (Péchiney-Ugine-Kuhlman) и Sandvick Steel (65 и 35% акций) – единственный в Западной Европе производитель Zr–губки из импортного сырья. Он построен в 1955 г. и производит сейчас ~400 т продукции в год (при мощности в 1000 т), из них ~50% экспортируется, а остальная половина перерабатывается в стране в слитки, прокат, порошки. К 1979 г. мощность завода в Жарри доведена до 1600 т/г. Трубы из Zr–сплавов производят в стране четыре фирмы (табл. 24), а в 1976 г. "Южин Асье" (филиал Péchiney-Ugine-Kuhlman) на-

Таблица 24

Основные предприятия по производству труб из Zr–сплавов за рубежом *

Страна, фирма, местоположение предприятия	Ввод в эксплуатацию, год	Производственная мощность, км/г.	Капиталовложения, млн. долл.	Краткая характеристика производства
Канада				
Noranda Metal Industry, Армпрайор, Онтарио	1976	1000 (для оболочек), 2000 (для парогенераторов, химической и других отраслей)*	18,5	Холодное волочение труб для оболочек твэлов, трубы давления (длиной до 31 м) для ЯР CANDU[3]*
США				
Amax Specialty Metals, Акрон (Нью-Йорк)	...	1000	...	Губка, электродуговая плавка слитков[4]*, трубы для ЯР
Carpenter Technology, Сан-Диего (Калифорния)	1956	...	...	Слитки, прутки, трубные заготовки, холодная прокатка, трубы длиной до 9 м для ЯР BWR
General Electric Co., Уилмингтон (Северная Каролина)	1969	670	...	Трубы (на заводе ядерного топлива) для ЯР BWR
Sandvik Specialty Metals Corp., Кенневик (Вашингтон)	1969	500	2,0 (начальные)	Электродуговая плавка слитков, прутки, прессование и горячая прокатка трубных заготовок, холодная прокатка, сварка, трубы длиной до 37 м для ЯР BWR, PWR, CANDU, SGHWR[5]*
Teledyne Wah Chang Albany Corp. (TWCA), Олбани (Орегон)	...	2700 т/г.	...	Губка, прутки и заготовки для канальных и оболочечных труб для ЯР BWR, PWR, CANDU

Таблица 24 (продолжение)

Страна, фирма, местоположение предприятия	Ввод в эксплуатацию, год	Производственная мощность, км/г.	Капиталовложения, млн. долл.	Краткая характеристика производства
Union Tubes, Колли-джвилл (Пенсильвания)	...	...	...	Сварные трубы
Western Zirconium, Огден (Юта)	1978	~1500 т/г.	50	Металл из циркона, полуфабрикаты (проект)[6*]
Westinghouse Electric, Corp., Блэрсвилл, близ Питтсбурга (Пенсильвания)	1974	1500	11,1	Холодная прокатка полых заготовок, трубы для ЯР BWR, PWR
Wolverine Tube Div., Дейтройт, Декейтер (Алабама и Лондон (Онтарио, Канада)[2*]	1973	870	...	Прессование и горячая прокатка трубных заготовок, холодная прокатка труб длиной до 11 м для ЯР BWR, PWR, CANDU
Zirconium Technology Corp., Олбани (Орегон) и Уотербери (Коннектикут)	1970	...	1,7 (начальные)	Холодная прокатка, трубы длиной до 8,5 м
Норвегия – A/C Рауфосс аммунишунс фабрикер", Осло	...	...	...	Трубы из различных материалов, в том числе из Zr-сплавов для ЯР BWR, PWR[7*]
Швеция – Sandvik AB, Сандвикен (?)	...	4760 (общая), 1000 из Zr	...	Плавка слитков из сырья, прутковые заготовки, прессование и горячая прокатка заготовок, трубы,[8*] сварка
ФРГ				
VDM Zirconium Geselshaft[9*], Дуйсбург, Альтена	...	1000	...	Трубы длиной до 18 м для ЯР BWR, PWR, CANDU
Mannesmannröhren Werke, Хелленталь	1972	360	17,4	Бесшовные и сварные трубы из слитков, прессование и прокатка[10*]
Sandvik Universal Tube (SUT), GmbH, Шпрендлинген, близ Франкфурта	1970	400	8,5	Трубы длиной до 16 м для ЯР BWR, PWR[11*]
Франция				
Société Celifac	...	1000	5,0 (начальная)	Прессование и горячая прокатка трубных заготовок, горячая прокатка, холод-

Таблица 24 (окончание)

Страна, фирма, местоположение предприятия	Ввод в эксплуатацию, год	Производственная мощность, км/г.	Капиталовложения, млн. долл.	Краткая характеристика производства
				ная прокатка, сварка, трубы длиной до 36 м
"Мето-спесью"	...	...	...	Подготовка сырья, электродуговая плавка, прутковые заготовки, прессование трубных заготовок, холодная прокатка, сварка, трубы для ЯР BWR, PWR
Péchiney-Ugine Kuhlman[9*]	1974	750	...	Губка, трубные заготовки для различных ЯР
"Тьюбатом"	1979	500 т/г.	20	Трубы (проект)[12*]
Япония				
"Кобе стил" Чофу (Ямагути)	1972	300	...	Плавка слитков, прессование и горячая прокатка заготовок, холодная прокатка, чехловые трубы длиной до 30 м 10*, 12*, 13*
"Мицубиси метал индастриз"	1966	300	...	Слитки, прутки, прессование и горячая прокатка трубных заготовок, холодная прокатка, трубы длиной до 25 м 10,* 12,* 13*
"Сумитомо метал индастриз"	1968	300	...	Слитки, прутковые заготовки, прессование и горячая прокатка трубных заготовок, холодная прокатка, трубы длиной до 30 м[12*], 13*.

* В скобках штаты, провинции, префектуры. 2* В Канаде находится, по-видимому, и завод Wolverine Tube Div. 3* Заготовки поступают из США. 4* В основном производятся Zr-слитки. 5* Совместно с United Nuclear. 6* Труды для АЭС и химической промышленности; персонал - 430 человек. 7* Персонал - 2200 человек. 8* Трубы из стали и других металлов, Zr-трубы из импортной губки. 9* На нескольких заводах. 10* Часть Zr-труб экспортируется. 11* Персонал - 200 человек. 12* По лицензии Westinghouse Electric. 13* Полые заготовки поставляет TWCA (США).

меревалась затратить 20 млн. фр. фр. на постройку в Монтрей-Жюинье (департамент Луара) завода на 500 т Zr-труб в год. Société Zircotube (51% акций у PUK и 49% у Creusot – Loire, филиала Framatome) намечает построить в 1980 г. завод на 2500 км труб из Zr-сплавов в Пембёфе (Нижняя Луара). Péchiney-Ugine-Kuhlmann и связанные с ней компании намерены были создать фирму "Евротюб" (с капиталом в 126 млн.фр.фр.) по изготовлению оболочек для твэлов, надо полагать, что ее продукция будет включать и твэлы в Zr-оболочках. В Италии на заводе Montedison в San Michelle All' Adide производятся плавленые огнеупоры Al_2O_3–ZrO_2–SiO_2 для стекольной промышленности. В Норвегии выплавляются сплавы с Ti и Zr. Главные Fe-сплавные заводы "Элкем" и "Электрик фарнес продактс" производят Fe–Si–Zr.

КАЭ Индии в 1960-х годах был построен опытный завод на 60 т реакторной губки. *В ядерном топливном комплексе в Хайдарабаде (Андхра-Прадеш)* имеется производство ZrO_2-, Zr-губки (800 т в год), циркаллоя и труб из них (*ранее они импортировались*). Предполагалось еще строительство в Квилоне завода Zr-соединений, возможно, речь идет о заводе на 600 т ZrO_2 в год. Япония производила следующие количества цирконовых и циркониевых (на базе ZrO_2) огнеупорных материалов (в тыс. т): в 1973 г. 104, 1974 г. 110, 1975 г. 78 (в том числе цирконистых 73,4 и плавленолитых циркониевых 4,8), 1976 г. 64. Производство Zr-губки реакторного сорта и других исходных продуктов осуществляют Japan Zirconium Industries (JZI) для экспорта в США и Nippon Mining – для внутреннего рынка. В 1976 г. они выпустили 240 т губки и изготовляли листы (тонкие, крупногабаритные), фольгу, прутки, бруски, проволоку, трубы, FeZr (40 т в 1976 г., в основном для магнитов типа Алнико). Трубы из Zr-сплавов для оболочек твэлов водо-водяных ЯР производят три фирмы и одна из них, кроме того, с 1976 г. организовала массовый выпуск чехловых труб [276], однако трубные заготовки они получают из США от фирм TWCA и Westinghouse Electric. Сейчас поставлена задача на 80–100% удовлетворить возрастающий внутренний спрос собственным производством труб из циркаллоя, для чего потребуется ~ 1000 т Zr-губки в год. Nippon Mining намечена к 1979 г. довести мощности по Zr-*губке до 300 т, а затем до 1000 т/г.* [276, 368, 411]. *В 1975 г.* в Австралии построено предприятие Zr-огнеупоров, намечалось также строительство *завода* ZrO_2.

К 1978 г. в действии находились предприятия мощностью в 5100 т Zr-губки (США 3000, Франции 1000, Японии 300, Индии 800), но полностью они не были загружены (особенно во Франции). На консервации находился завод в США на 500 т губки и в Канаде на 270 т. Вместе с тем намечалось новое строительство в США и Японии и, следовательно, вероятен рост производственных мощностей к 1980 г. по губке до 7–8 тыс. т в год. Технологические работы по Zr не только не застыли, но интенсивно продолжаются. Нацелены они на упрощение процессов производства с целью получения конечной продукции по более низкой стоимости и более высокой чистоты [155, 189, 285, 293, 368].

Производство Zr-труб для оболочек твэлов энергетических ЯР налажено на 25, в основном специализированных заводах, принадлежащих в большинстве случаев крупным фирмам. Мощность этих заводов превышает 16000 км/год и намного перекрывает современные потребности, следовательно, могут быть использованы для изготовления реакторных труб другого назначения, например, для парогенераторов. Если понадобится, Англия может наладить выпуск Zr-труб на действующих трубных заводах в Шеффилде, Честерфилде, Бирмингаме и др. [276]. Показательны мероприятия Индии и Аргентины по организации *собственного производства* Zr-труб. Ярко выражена *новая тенденция*, заключающаяся в комплексировании трубного производства с включением изготовления *оболоченных труб, ядерного топлива* и готовых твэлов, *что обеспечивает* высокое качество труб и возможность установления гарантированных цен. Наблюдается и стремление к интеграции производства труб из разных материалов – Zr, Ti, стали и др. В Западной Европе это привело к созданию объединенной компании "Евротюб" [276].

Токсичность Zr и его соединений, их воспламеняемость и взрывоопасность рассматриваются в работах [20, 218, 324]. В США в 1975 г. поднимался вопрос о токсичности аэрозолей, содержащих Zr, но тогда он еще не был решен [496]. Есть указание, что условия работы Zr-завода фирмы TWCA в штате Орегон осложняются ограничениями по охране окружающей среды, но в чем конкретно они заключаются, не сообщается.

Экспансия, международные связи и сотрудничество нашли яркое выражение в зарубежной Zr-промышленности, в силу чего выделяем эти вопросы в самостоятельный раздел. В 1960-х годах 16 Zr-компаний организовали Zr-ассоциацию для осуществления связи с правительственными органами и объединения усилий по расширению масштабов потребления Zr. Экспансионистские устремления особенно проявляются в отношении Zr-сырья. На территории Бразилии усилены поиски ПМР и имелось в виду создание компании по добыче Ti-минералов, монацита и циркона, 40% акций которой должны принадлежать филиалу американской NL Industries, Inc.-Mineral Deposits. Исследования по обогащению сенегальских песков велись в Льежском университете (Бельгия), возможности эксплуатации россыпей Гамбии изучались в Англии, в Сьерра-Леоне 80% акций фирмы по разработке месторождения Гбангбам принадлежали Bethlehem Steel (США), а подготовка к эксплуатации второго месторождения находилась в руках фирмы ФРГ Bayer-Preussag. В ЮАР 40% акций предприятия Ричардсей-Бей принадлежат канадской Quebeek Iron & Titanium, а для финансирования строительства этого объекта был получен кредит от лондонских банков. Изучение мозамбикских ПМР вело судно ФРГ "Вальвидия" с санкции Федерального ведомства геологических наук и сырья, а Preussag A.G. добивалась концессии на их разработку. На восточном побережье Мадагаскара исследования ПМР вели итальянская Montedison S.p.A и американская United States Steel Corp. Французские компании вели разведку подводных россыпей в шельфе Филиппин, и французский капитал проявлял большой интерес к освоению этих цирконсодержащих месторождений. В разработке ПМР Австралии важные позиции занимают английский и американский капитал, представленный фирмами National Lead, Dillingham Signal, New Mt. Costigan Mines Ltd. и монополиями Rio Tinto и Consolidated Gold Fields. Строительство горно-обогатительного предприятия в Энебба производилось при участии американской "Дюпон" (40% акций). В прямых и косвенных связях австралийские фирмы находятся с канадскими и японскими фирмами, имеющими долгосрочные соглашения о поставках Ti-минералов, циркона, монацита и ксенотима.

В обзоре [411] отмечается, что в системе связей "по вертикали" между европейскими фирмами осуществляется сотрудничество в выплавке и обработке Zr. Такая тесная кооперация существует между шведской "Сандвик" и французской "Пешинэ-Южин-Кульман", а также их филиалом в ФРГ - "SUT". По соглашению о техническом обмене шведская фирма получает доступ к французской технологии производства губчатого Zr в обмен на технологию производства Zr-труб. Две из трех японских фирм, производящих Zr-оболочки твэлов, - "Кобе стил" и "Мицубиси метал индастри" - используют заготовки труб, ввозимые из США, хотя в принципе имеют возможность наладить их производство непосредственно из губки, используя имеющееся оборудование. Фирмы "Мицуи" и "Ишидзука", специализирующиеся на выплавке Zr, создали объединение "Цирконium индастри", которое будет производить циркониевые трубы. Освоение передовой зарубежной технологии играет особенно важную роль в Zr-промышленности Японии. В частности, американская технология производства губки и Zr-труб используется фирмой "Цирконium индастри". В 1972 г. "Кобе стил" приобрела лицензию у General Electric на производство циркаллоевых труб, она закупила эту лицензию для обеспечения массового изготовления продукции. Вместе с тем японские фирмы успешно сами реализовали лицензии на новые разработки по технологии Zr. Разработанный "Мицуи" и "Ишидзука" процесс прямого хлорирования руды уже внедрен в США на заводе фирмы Wah Chang. Между этими фирмами заключено соглашение о продаже

в США лицензии на новый метод разделения Zr и Hf. ФРГ осуществляет производство Zr-изделий на основе лицензий США, Франции и Швеции. Многие фирмы условием продажи лицензий ставят участие в капитале фирмы-покупателя. Это приводит к проникновению иностранного капитала в Zr-промышленность стран-покупателей [411]. Можно еще напомнить и добавить, что американская Teledyne Wah Chang Albany (TWCA) должна стать основным поставщиком Zr-сплавов для строящегося в Канаде трубного завода. Экономические условия строительства завода металлического Zr в Канаде изучались канадской Ontario Hydro совместно с американской Amax, трубопрокатный Zr-завод в Кенневик (США) принадлежит совместно и шведской "Сандвик" и работает по ее технологии, Япония перерабатывает реакторную ZrO_2, поставляемую из США TWCA, в губку, которую обратно отправляет TWCA для переплавки в металлический Zr, в Аргентине завод циркаллоевых труб строится при участии Канады, разработку нового сплава Zr3Nb1Sn для АТ вели совместно TWCA и фирмы ФРГ, между западноевропейскими странами установлена тесная кооперация в отношении самообеспечения взаимных поставок циркаллоев и труб из них, в ФРГ SUT (Sandvik Universal Tube) принадлежит на 40% шведской Sandvik, 40% американской Universal Oil Products Co. и 20% французской Péchiney-Ugine-Kuhlmann (PUK), совладельцем другой фирмы ФРГ - Vereingte Deutche Metallwerke (VDM) - является американская TWCA, во Франции упомянутая PUK, образованная в 1970 г., тесно связана со шведской "Сандвик". Англия, Дания, Норвегия и Финляндия проводят совместную программу разработок Zr -сплавов для оболочек твэлов. В 1976 г. Péchiney-Ugine-Kuhlmann и связанные с ней фирмы создали "Евротюб" для производства оболочек твэлов. В созданной в Италии в 1972 г. компании по производству плавленых огнеупоров, включая цирконневые, участвует французский капитал, в состав новой фирмы по производству ZrO_2 в Австралии входит Canadian Ionarc Smelters Ltd.

Комплексность. Основная масса циркона поступает за рубежом из комплексных ПМР, разрабатываемых в основном на ильменит и рутил. Помимо циркона, являющегося главным их попутчиком (иногда он получается паритетно с рутилом), извлекается и монацит. Другие спутники - ксенотим, кианит, лейкоксен, силлиманит, гранат, касситерит, песок, гравий, магнетит, хромит, ставролит, Au, Pt - утилизируются в разных странах и участках по-разному. Из аллювиальных, делювиальных и элювиальных россыпей в странах юго-восточной Азии наряду с главным промышленным минералом - касситеритом - извлекаются ильменит, рутил, циркон, монацит, ксенотим, частично колумбит-танталиты, шеелит, вольфрамит, эвксенит, ураноторит и др. Как уже отмечалось, комплексность - один из факторов, обеспечивающих рентабельную эксплуатацию бедных ПМР Флориды (утилизируются даже строительный песок и гравий). Интерес представляет извлечение циркона наряду с ильменитом, рутилом, монацитом и другими полезными компонентами из строительных материалов, добываемых в огромных масштабах гидромеханизированными методами на песчано-гравийных карьерах, при строительстве водохранилищ, гидроэлектростанций и т.п. Работы в этом направлении велись в СССР и США [189, стр. 216]. В Канаде намечено попутное получение циркона из битуминозных сланцев, а в США ставится вопрос об извлечении его из флоридских фосфоритов.

В СССР рекомендована схема комплексной переработки золотосодержащих морских песков на золотые, ильменитовые, магнетитовые и цирконовые концентраты и предложена схема получения из ПМР магнетитовых, ильменитовых, цирконовых и сфеновых концентратов [446]. На Верхнеднепровском горно-металлургическом комбинате, помимо высококачественных Ti-Zr -концентратов, извлекаются из отвалов дистен и кварц. Освоен выпуск ставролитового концентрата, используемого в качестве раскислителя шлаков взамен бокситов. Из хвостов обогащения получаются высококачественные формовочные кварцевые пески, эффективно применяемые на машиностроительных заводах, разработана и освоена также промышленная схема выделения высококачественного кварцевого песка для стекольной промышленности. В десятом пятилетии осуществля-

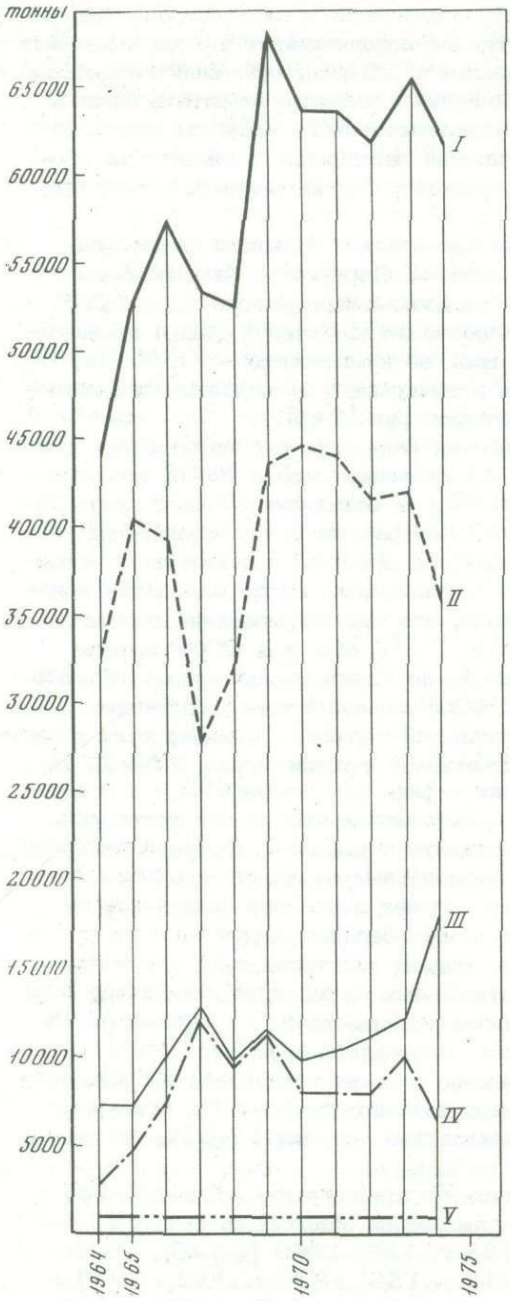
ются мероприятия по еще более широкому вовлечению в народнохозяйственный оборот хвостов обогащения. Только частичное использование песков комбината в литейном производстве позволяет сэкономить 20 млн. руб. капитальных вложений, снизить на 3 млн. руб. эксплуатационные расходы, сократить площади земельных угодий, изымаемые из сельскохозяйственного оборота. Намечено создание безотходной технологии, включающей расширение производства обогащенных, формовочных и строительных песков и других видов попутной продукции [68].

В Палабора (ЮАР) бадделеит – побочный продукт большого комплекса, включающего фосфаты, Cu, Fe, U, Th –продукты. Перечистка бадделеитового концентрата сопровождается отделением радиоактивных минералов. В СССР обращено внимание на высокую комплексность камафоритовой руды и принципиальную возможность полной утилизации всех ее компонентов – Zr, Nb, Ta, TR, Sc и др. [179, 232]. Разработана и внедрена в промышленность технология извлечения бадделеита из магнетитовых руд [248].

В Бразилии предложен способ переработки калдасита с содержанием >70% ZrO_2 и ~ 0,255% U на Zr и U путем: 1) спекания руды с NaOH, последующего выщелачивания горячей водой и H_2SO_4 и отделения большей части Zr в виде осадка основных его сульфатов, 2) переработки этого осадка для удаления нерастворимых веществ и сопутствующих примесей с получением товарной ZrO_2, 3) извлечения U экстракцией из маточника после осаждения основных сульфатов Zr [368]. В США показано, что при хлорировании рутила могут быть побочно выделены из осадков Nb, Ta, Ti, Zr, а в СССР велись исследования по селективному осаждению Zr из солянокислых пульп от разложения Sc-содержащего сырья [427]. В СССР освоен процесс получения FeSiZr и Zr-корунда за один металлургический передел с комплексным использованием исходного сырья без шлаковых отходов и извлечением 95–98% Zr [382]. Цирконы – единственный источник гафния (см. главу VIII).

Потребление Zr-продуктов четко разграничивается на три категории: неметаллическое, металлическое (или металлургическое) и производство солей и соединений. Первая из них включает формовочные пески, противопригарные материалы, огнеупоры, керамику и стекло, преимущественно базируется на исходных минеральных концентратах и в общем балансе потребления за рубежом по содержанию Zr занимает ~ 94%. Вторая категория подразумевает металл и его сплавы, в общем балансе потребления на их долю приходятся пока ~ 1,5%, но это наиболее квалифицированное использование Zr. Примерно 5% уходит на производство ZrO_2 и солей Zr. Приводимая в работе [464] структура общего потребления Zr (по содержанию во всех продуктах) в США, согласно которой приходятся на литейную промышленность 38–47%, огнеупоры 23–33, керамику и стекло 9–10 и производстве металла 17–22%, является, видимо, недоразумением.

В США в 1965–1977 гг. потребление Zr-концентратов равнялось 137 тыс. т в среднем в год. Менялось оно следующим образом (в тыс. т): 1965 г 118, 1966 г. 120, 1967 г. 122, 1968 г. 130, 1969 г. 145, 1970 г. 132, 1971 г. 150, 1972 г. 152, 1973 г. 159, 1974 г. 152, 1975 г. 111 (экономический кризис), 1976 г. 141, 1977 г. 147, 1978 г. 145. Изменение структуры неметаллического потребления характеризуется фиг. 28. Заметное сокращение использования в литейном производстве циркона в 1974–1975 гг. определялось не только экономическим кризисом, но и резким (см. ниже) ростом его стоимости, вызвавшим интерес к таким заменителям, как хромиты, оливины, пески. Теперь положение восстанавливается. Наиболее растущими потребителями стали керамическое, стекольное и огнеупорное производства. Потребление металлического Zr в США составило (в т): в 1973 г. 2225–2722, 1975 г. 2040. Данные о его структуре запутаны. Есть указание, что > 90% расходуется на твэлы (50% на первоначальную загрузку и 50% на ежегодную замену в действующих ЯР) и конструкции АЭС. По другим данным, в 1975 г. из 2040 т использованного металла 1816 т распределялись поровну между АЭС и военной промышленностью (артиллерия и ВМС).



Фиг. 28. Структура неметаллического потребления циркона в США, округленно по содержанию металла

I – формовочные пески; II – противопригарные материалы; III – огнеупоры; IV – керамика и стекло; V – разное (долевое участие в общем потреблении)

На изготовление фольги для лампфотовспышек потребление металла росло заметно (в т): 1968 г. 4,5, 1969 г. 9, 1970 г. 18, 1971 г. 27, 1972 г. 45, 1973 г. 48, 1974 г. 45, на изготовление полуфабрикатов и, вероятно, химической аппаратуры израсходовано (в т): в 1964 г. 145, 1965 г. 163, 1966 г. 181, 1967 г. 200, 1968 г. 218, 1969 г. 236, 1970 г. 254, 1971 г. 272, 1972 г. 294, 1973 г. 272, 1974 г. 254. В целом по капиталистическим странам объем потребления металлического Zr составил по 2950 т/г в 1975 и в 1976 г. Предполагавшийся значительный рост потребления металла не состоялся вследствие заторможения темпов строительства АЭС. В Японии потребление циркона в черной металлургии возросло с 30 тыс. т в 1965 г. до 120–130 тыс. т в 1974 г., затем держалось на уровне 110–112 тыс. т в 1975 и в 1976 г. О потреблении в других странах сведений нет.

Вторичное использование Zr в США в общем балансе потребления его составило в 1970 г. < 1% [454]. Утилизируют Zr-скрап несколько фирм, отходы и скрап экспортируются в разные страны. Считается, что в 1985 г. использование вторичного Zr в США составит 450 т и в 2000 г. 907, или 9 и 7% в общем потреблении. Новостью является утилизация металлических отходов процесса выплавки реакторного Zr и использование их в качестве добавок (0,10–0,15%) для легирования сталей ASTM A242, A374, A375, A588, низколегированных CrMoWV-сталей и жаропрочных сплавов [323]. Использование отходов и скрапа – один из методов повышения рентабельности производства Zr-труб [276]. Возврат циркона из литейных цехов мог бы существенно повлиять на баланс его добычи и потребления. В США намечалось уже организовать это мероприятие. Считается, что в случаях, когда циркон является основным футеровочным материалом, можно утилизировать даже 75% его. В связи с увеличением объема Zr-отходов на АЭС (ожидается, что в США к 1990–2000 гг. от регенерации топлива водо-водяных энергетических реакторов на хранение будет поступать ~ 4500 $м^3$ отходов в виде кусков оболо-

чек твэлов из Zr-сплавов), являющихся высокоактивными γ- и α-излучателями, ведутся интенсивные исследования по их переработке с целью освобождения от трансурановых элементов и перевода в категорию материалов без γ-активности. Доказана также возможность переплавки Zr-отходов в отдельности и с добавками нержавеющей стали и инконеля, также являющихся компонентами отходов. На заводе "Еврокемик" разработан процесс химического снятия оболочки твэлов из Zr и циркаллоя [128].

*В СССР для улавливания пылинок фианитов на заводе "Эмитрон" установ*лена водяная завеса, препятствующая выносу их на воздух [6].

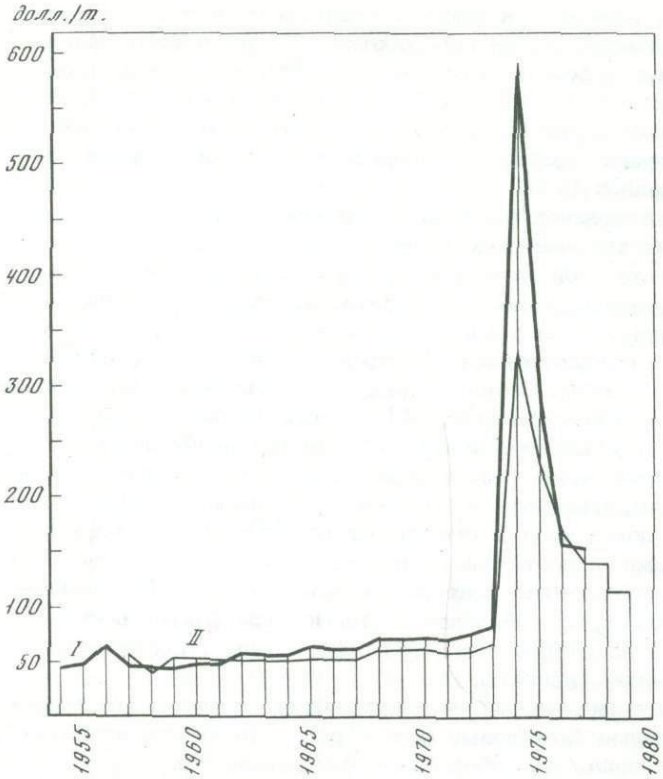
В АТ Zr-сплавы настолько себя зарекомендовали и оправдали, что об их замене нет и речи, хотя в принципе она и возможна, но только в чрезвычайных обстоятельствах с привнесением неудобств и жертвами в качестве. Как материал для химического машиностроения Zr дороже сплавов Ni, но обладает большей устойчивостью при высоких температурах, более высокой коррозионной стойкостью и длительным сроком службы [524]. В легировании сталей Zr заменим Ti, V, Cr, Ta, но в обычных условиях в этом нет необходимости. Это же относится и к высокоогнеупорным и керамическим материалам на основе ZrO_2, стеклам, эмалям, глазурям, в которых Zr в принципе заменим. Напомним, что разработка новых сортов огнеупоров на ZrO_2 и внедрение их в металлургию является важным достижением последнего времени. Цирконовые формовочные пески и противопригарные материалы отлично себя зарекомендовали в массовых масштабах, но в этой области стоимостной фактор весьма чувствителен. *И когда цена на циркон резко возросла, с ним успешно стали* конкурировать хромиты и алюмосиликаты.

Цены на Zr-сырье в течение многих лет сохранялись стабильно на низком уровне. По 1973 г. импортные цирконовые концентраты стоили сиф атлантические порты США 69–74 долл./т, а собственные флоридские концентраты 60–66 долл./т. Это было очень дешевое сырье. С 1974 г. начался ажиотаж вокруг циркона (в частности, из-за резко возросшего спроса со стороны Японии), и австралийские продавцы с согласия своего правительства решили добиться для него таких же условий, как арабские страны в отношении нефти. Цены на цирконовые концентраты подскочили до 330 и даже до 560–600 долл./т. На это литейные заводы ответили угрозой замены циркона дешевыми, хотя и технически менее эффективными формовочными и противопригарными материалами, и Австралии пришлось отступить. В начале 1976 г. австралийские цирконы оплачивались в США по 160–170, а к концу этого же года по 132–142, в середине 1979 г. по 140 долл./т. Среднегодовые цены на флоридские концентраты менялись так (в долл./т): 1973 г. 66, 1974 г. 330, 1975 г. 230, 1976 г. 165, 1977–1978 гг. 165 (фиг. 29).

В 1950 г. Zr-губка реакторная стоила в США 242 долл./кг, но после того, как было начато ее промышленное производство, цена резко снижалась и *в 1960-х годах стабилизировалась на уровне 11–12 долл./кг.* С 1974 г. проявилась повышательная тенденция (инфляция, рост стоимости сырья и реагентов, затраты на охрану окружающей среды, забастовки рабочих и др.), и к началу 1978 г. губка котировалась уже по 19,8 долл./кг. В 1976–1977 гг. цена (долл./кг) на Zr-порошок поднялась до 37,2 (в 1975 г. 22), на стандартный прокат (листы, полосы, прутки) до 33–55 и полученные экструзией трубы из циркаллоя Ø 63 мм 24–32 (колебания в зависимости от качества, длины и других характеристик). Фольга для фотовспышек в 1975 г. стоила 40–46 долл./кг. Реакторный Zr продается дороже обычного металла, не освобожденного от Hf.

Цены на другие Zr-продукты в США равнялись (в долл./кг франко заводы): оксихлорид кристаллический, прессованный, партиями по 5 т 1,13, раствор ацетата с 13 и 22% ZrO_2 0,48 и 0,84, гидрид электронного сорта порошковый 32–35, ZrO_2 реакторного сорта, порошковая 14,3–17,6 (в 1973 г.), химически чистая, белая 4,84, плавленная 85–90%-ная 0,92 (в 1973 г.), 85–90%-ная для полировки стекла 1,56 (в 1973 г.).

*Внешняя торговля Zr-продуктами по сравнению с другими РМ-продук*тами может считаться весьма значительной и активной. Весь производимый в



Фиг. 29. Динамика среднегодовых цен на цирконовые концентраты в США

I – импортные; II – собственные

Австралии цирконовый концентрат (350–420 тыс. т в год) предназначается пока только на экспорт в Японию, США, Западную Европу. Циркон и бадделеит из других добывающих стран также целиком или в значительной мере экспортируется, и даже США часть своей продукции (16,6 тыс. т в год в среднем за 1973–1977 гг.) вывозили в Англию, Аргентину, Бразилию, Венесуэлу, Гватемалу, Израиль, Ирландию, Испанию, Италию, Канаду, Колумбию, Мексику, Нидерланды, Перу, Францию, Чили, Ямайку, Японию и др. Почему США экспортируют циркон, одновременно импортируя его, непонятно, объяснения этому в печати не встречено. Можно считать, что внешнеторговый годовой оборот Zr-сырья в целом исчисляется за рубежом в 400–450 тыс. т и по современным ценам измеряется 60–70 млн. долл. За последнее десятилетие значительными импортерами цирконовых концентратов стали Япония и западноевропейские страны. В 1975 г. Австралия поставляла цирконовые концентраты (тыс. т): Японии 100, Франции 41, Италии 31, Англии 24, Нидерландам 16, Бельгии–Люксембургу 5. Более полных сведений нет. США за 1947–1979 гг. ввезли 1332 тыс. т циркона (на сумму ~ 70 млн. долл.), из них (в тыс. т): 1973 г. 89, 1974 г. 59, 1975 г. 36, 1976 г. 59, 1977 г. 60. ФРГ ввезла в 1976 г. 20 тыс. т и в 1977 г. 29 тыс. т циркона. Франция вывозит Zr-губку в ФРГ, Швецию, Англию, США. США экспортировали металл, сплавы и скрап (в т): 1973 г. 461, 1974 г. 748, 1975 г. 1202, 1976 г. 1045, 1977 г. 890, 1978 г. 1090 (за 1973–1975 гг. на сумму 88,6 млн. долл.) в следующие страны: Австралию, Австрию, Англию, Аргентину, Бельгию–Люксембург, Боливию, Бразилию, Венесуэлу, Гаити, Гватемалу, Гонконг, Грецию, Данию, Доминиканскую Республику, Израиль, Индию, Индонезию, Иран, Испанию, Италию, Канаду, Колумбию, Кувейт, Мексику, Нидерланды, Норвегию, Панаму, Перу, Португалию, Саудовскую Аравию, Суринам, Таиланд, Тайвань, Уругвай, Францию, ФРГ, Чили, Швецию, Швейцарию, ЮАР, Ямайку, Японию. США импортировали обработанный и необработанный металл, отходы, скрап, необработанные сплавы, ZrC_2 и разные другие соединения из Англии, Бельгии–Люксембурга, Израиля, Канады, Нидерландов, Норвегии, Франции, ФРГ, Швейцарии и Японии (в т): 1971 г. 986, 1972 г. 1336, 1973 г. 1938, 1975 г. 1825 на общую сумму 13,3 млн. долл. Импорт FeZr составил в 1973 г. 1133 т на 627 тыс. долл. и в 1974 г. 738 т на 553 тыс. долл. Трубы из циркаллоев поставляют на экспорт ФРГ, Швеция, Норвегия (в основном в другие западноевропейские страны), Япония вывозит их в Западную Европу, Канаду и другие страны. Объем торговли этими изделиями не сообща-

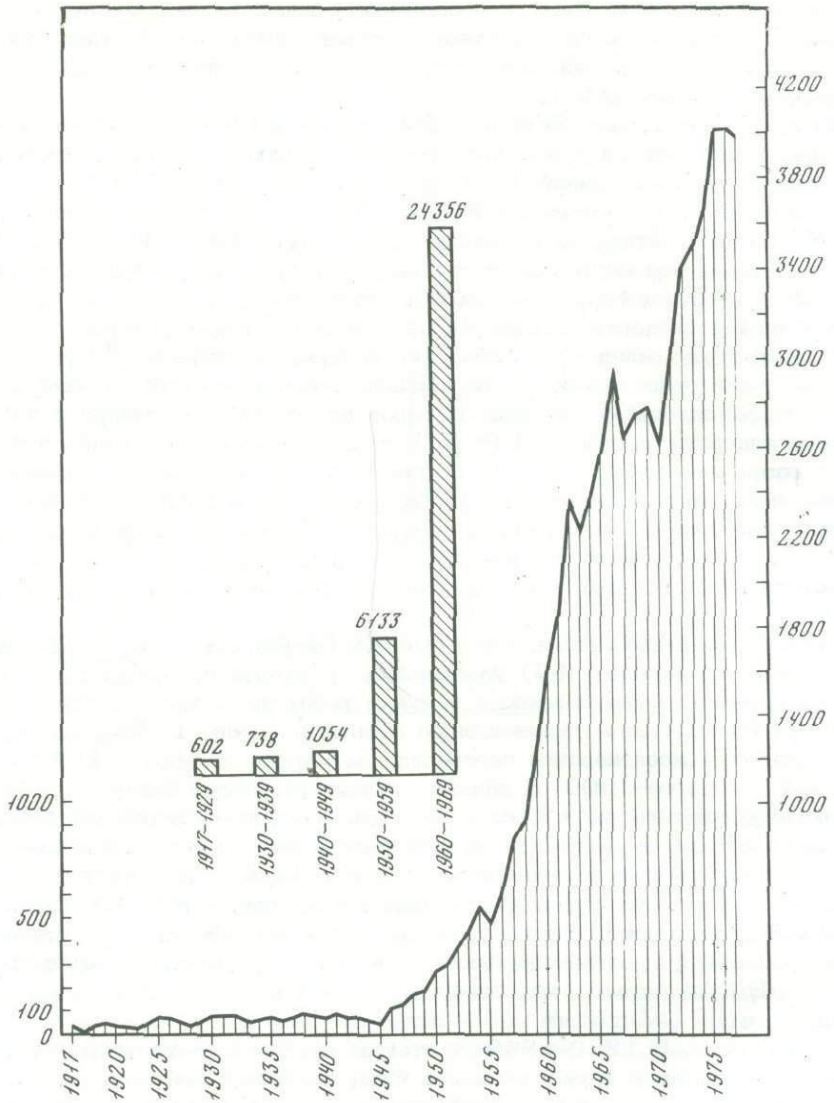
ется, но в денежном выражении он несомненно значительный. Экспорт и реэкспорт их производится и при поставках готового атомного оборудования. Канада, например, продавала тяжеловодные ЯР с топливом из UO_2 в циркаллоевой оболочке Пакистану [116].

Правительственные мероприятия по Zr в США официально не предусмотрены, но фактически прямо или косвенно он находится под наблюдением атомных и военных организаций. В 1971 г. правительством США было выделено 100 млн. долл. на программу ЯР для КЛА с использованием гидрида Zr. До сих пор в мероприятиях по Zr видную роль играют ВМС США [471]. Бразильское правительство запретило вывоз бадделеитовых концентратов, поскольку в них содержится U. Правительство Австралии контролирует и регулирует экспорт циркона и экспортные цены на него. В федеральных резервах США в течение ряда лет хранились стратегические резервы бадделеита, ZrO_2 и Zr, но в 1975 г. они были полностью распроданы промышленности. Однако в распоряжении DOE запасы Zr-продукции, вероятно, имеются и сейчас; в 1975 г. она располагала 850 т губки и 148 т слитков циркаллоя и изделий из него. Zr- сырье разрешено ввозить в США беспошлинно, но облагаются пошлиной следующие импортные продукты (% от объявленной цены): ZrO_2 и другие соединения 5, необработанный металл, скрап и отходы 6, необработанные сплавы 7,5, обработанный металл 9. Скидки с налога на истощение недр составляют 22% для отечественных и 14% для зарубежных месторождений.

Научные исследования. Учтенные РЖ Chemical Abstracts (CA) научные публикации по Zr (фиг. 30) увеличились со второй половины 1940-х годов, что несомненно было связано с началом работ по металлу и его применению в АТ. Новые скачки произошли со второй половины 1950-х годов, когда число учтенных исследований перевалило за первую тысячу, в 1972 г. за 3000 и в 1975 г. за 4000. В данных случаях решающее значение имели опять-таки исследования по АТ, но к ним присоединились работы по АРКТ, в том числе по ЯР для КЛА. По объему научных исследований, учтенных CA, Zr среди РМ занимает четвертое место после V, Li, Nb. В США в 1971 г. проблемы Zr и Hf обсуждались на совещании в Неваде, а в 1973 г. в Портленде (Орегон) состоялся симпозиум по вопросам применения Zr в атомной энергетике. В 1971 г. в Канаде был проведен международный симпозиум по сплавам Zr. В США фирма Amax Specialty Metals Corp. издает специальную газету по Zr и Hf – Zirconium and Hafnium News Letter.

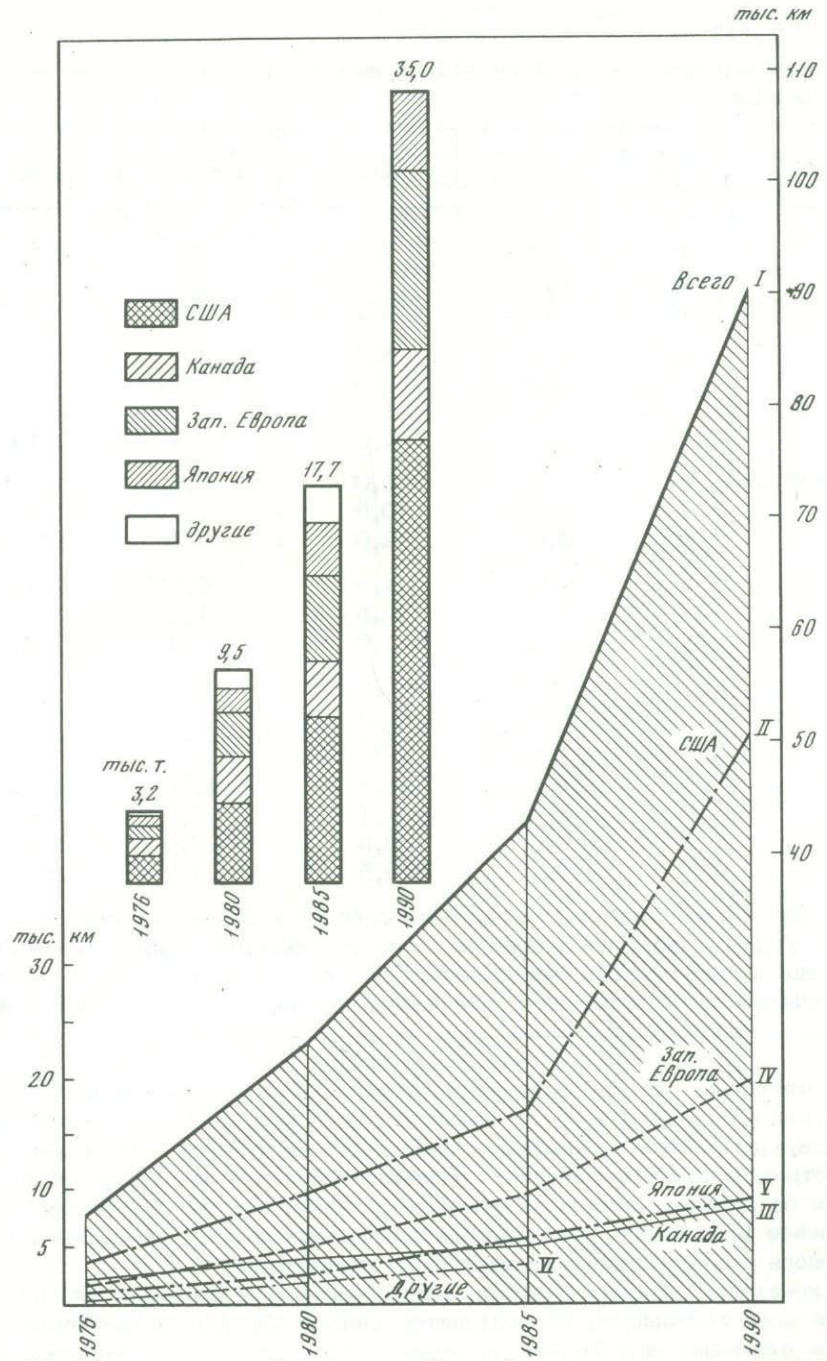
Перспективы. В 1950-1960 гг. темпы среднегодового прироста потребления Zr по содержанию в сырье были в США исключительно высокими – 17,5%. Очень высокими (13,6%) они были в период 1971-1974 гг., но считается, что в 1975-1985 гг. они снизятся до 4,8 или 3-5%, хотя и останутся достаточно солидными, особенно по сравнению с Co (1,4%), Mn (1,1%), Cu (3%), As (0,1%), Mo (2,7%), Ni (1,6%), Sn (2,1%), Hg (~0,1%), Pb (2,3%), S (2,6%), Cr (2,1%), Zn (3,4%). Имевшее место в 1975-1978 гг. торможение роста спроса на реакторный Zr из-за замедления строительства АЭС и переноса сроков на более позднее время, вследствие экономических причин и организационных неполадок (чрезвычайная сложность получения разрешения на строительство, длительные его сроки, разнообразие проектов и др.), является временным. Предполагается, что в 1985 г. годовой спрос на реакторный Zr возрастет в капиталистических странах до 6350 т или более чем удвоится против 1976 г. (2950 т). В денежном выражении стоимость его производства достигнет 250 млн. долл. в 1985 г. против 100 млн. долл. в 1976 г.

Долгосрочные прогнозы по Zr оценивались ГБ США дважды – в 1970 и 1975 г. В 2000 г. потребности США по содержанию Zr во всех продуктах определены (в тыс. т): по минимуму 119, максимуму 284 и в среднем 202. В пересчете на концентрат с 65% ZrO_2 это составляет соответственно (в тыс. т): 250, 596 и 425. Суммарные потребности на 1973-2000 гг. в расчете на Zr выражаются (в тыс. т): по минимуму 2477, максимуму 4137,



Фиг. 30. Динамика научных публикаций по цирконию, учтенных Chemical Abstracts

в среднем 3438, а в пересчете на концентрат соответственно 5,2, 8,7 и 7,2 млн. т. По сравнению с 1973 г. потребление металла в АТ увеличится в 4,7 раза (с 1905 до 8980 т). Спрос на изделия из металла в других отраслях промышленности (главным образом химического машиностроения) увеличится в 10 раз. И все же главенствующая роль останется за неметаллическим потреблением – 96,2%. Среднегодовые темпы роста спроса до 2000 г. определены по первичному металлу в 6% и неметаллическим продуктам в 4%, а в целом в 4,1%. Мы не касаемся здесь прогнозов Горного бюро США по другим странам, поскольку они не расшифрованы. Можно лишь отметить признание им неизбежности преимущественного роста потребления металлического Zr в других странах, в среднем до 2000 г., в 8% в год. Это вполне согласуется со стремлением ряда стран развивать свою атомную энергетику и стать независимыми от поставок реакторного Zr из США. Как следует из работы [276], потребности в слитковом Zr в Канаде, западноевропейских странах, Японии и др. возрастут (в тыс. т): с 1,9 в 1976 г. до 10,2 в 1985 г. и 15,3 в 1990 г. Между прочим, по данным этой работы, потребности АТ



Фиг. 31. Предполагаемый рост потребностей в металлическом цирконии для атомной энергетики капиталистических стран

кривые – трубы для оболочек твэлов, тыс. км/г.; столбики слева – металл (слитки для оболочек твэлов и труб давления), тыс. т/г.

США в металлическом Zr (19,7 тыс. т в 1990 г.) в 2,2 раза больше, чем это предусмотрено Горным бюро на 2000 г. (8980 т). В перспективе предстоит резкий рост (в 11 раз) производства Zr-труб, в целом по капиталистическим странам в 1990 г. до 90 тыс. км против 8,2 тыс. км в 1976 г. (табл. 25). В Канаде, например, спрос на циркаллоевые трубы составит (в млн. долл.): 1980 г. 9, 1990 г. 40 и 2000 г. 130 [177].

Таблица 25

Потребности ядерной энергетики зарубежных стран в циркониевых трубах и слитках [276]

Страны	Вид изделия*	1976 г.	1980 г.	1985 г.	1990 г.
США	а	3,6	9,8	17,4	51,2**
	б	0,6	1,6	2,9	8,5
	в	1,3	3,6	7,5	19,7
Канада	а	2,0	4,3	5,5	9,1
	б	0,2	0,5	0,7	1,2
	в	0,6	1,2	1,7	3,0
	г	0,8	2,1	2,4	>4,0
Западноевропейские	а	1,5	5,0	9,9	20,4
	б	0,3	0,9	1,7	3,4
	в	0,6	2,0	3,8	7,9
Япония	а	1,0	2,5	6,1**	9,6**
	б	0,2	0,5	1,1	1,6
	в	0,4	1,0	2,4	3,7
Другие	а	0,1**	1,9**	4,0**	...
	б	0,1	0,4	0,7	...
	в	0,1	0,8	1,6	...
Всего	а	8,2	23,5	42,9	90,3
	б	1,4	4,1	7,1	14,7
	в	3,0	8,5	17,0	34,2
	г	3,2	9,5	17,7	35,0

*а – трубы для оболочек твэлов, тыс. км/г.; б – трубы для оболочек твэлов, тыс. т/г.; в – цирконий в виде слитков для оболочек твэлов, тыс. т/г.; г – цирконий в виде слитков для оболочек твэлов и труб давления, тыс. т/г.

** Рассчитано в соответствии с программами развития ядерной энергетики.

Выше отмечено, что суммарные потребности США в концентрате с 65% ZrO_2 на период 1975–2000 гг. определены в 5 млн. т. Если к этому присовокупить нужды Японии и западноевропейских стран и учесть спрос развивающихся стран, который несомненно возникнет и будет развиваться, общие потребности за рубежом в этом концентрате до конца текущего столетия составят не менее 15–18 млн. т/г. Следовательно, положение с Zr-сырьем, кажущееся теперь столь радужным, может стать тревожным.

Заключение. Сырьевая база Zr сейчас сложилась идеально, она превосходна во всех отношениях. Не приходится жаловаться и на потребление – оно в валовом отношении значительно выросло и достигло больших масштабов, далеко опередивших масштабы потребления не только остальных РМ, но также Mo, W, Sn. Однако при всей этой радужности нельзя не констатировать такой факт, как ничтожно малый удельный вес квалифицированного использования Zr в виде металла и солей, несмотря на то, что и в этих направлениях (особенно в производстве металла и сплавов) за 25 лет достигнуты выдающиеся успехи.

Главными задачами следует считать: направление максимума усилий на поиск новых видов применения металлического Zr, его сплавов, соединений и солей[1], причем борьба за такое внедрение должна стать организованной и

1 Очень интересна, например, разработка сплавов для аккумулирования водорода как топлива.

постоянной; дальнейшее усовершенствование и удешевление технологических процессов производства этих продуктов, особенно металла, на всех стадиях – начальных и конечных, включая изделия металлообработки; возможность кооперирования производства Zr и Ti. Очень важно найти рентабельные пути выделения гафния из обычных, а не только реакторных Zr-продуктов (см. главу VIII). И особого внимания заслуживает вопрос максимальной утилизации вторичных ресурсов Zr, включая металл, соли и минеральные концентраты. Принципы социалистической экономики подсказывают необходимость строгого анализа и регулирования структуры потребления Zr-сырья, чтобы не допустить истребления его ресурсов в угоду второстепенным текущим нуждам, хотя бы и дающим ощутимый эффект, но в ущерб будущим ответственным потребностям.

Глава VIII. ГАФНИЙ

Гафний открыт в 1923 г., а в заметных количествах стал доступен в 1953 г. – лишь 25 лет назад. Следовательно, он один из самых "молодых" редких металлов, и промышленный путь его еще очень короткий. В противоположность цирконию, обладающему очень малым сечением захвата тепловых нейтронов, гафний отличается сравнительно высоким сечением их захвата и даже малейшая его примесь ухудшает качество реакторного Zr. Это определило вынужденное отделение (освобождение) циркония от гафния с тем, чтобы он стал пригодным для реакторного применения. Тем самым был дан толчок производству гафния и поискам для него возможностей полезного использования.

Применение. К числу положительных качеств Hf применительно к специфике ядерной техники относятся его высокие коррозиеустойчивость (в том числе в горячей воде) и температура плавления, хорошая механическая обрабатываемость. Он – долгоживущий поглотитель нейтронов, образует ряд производных изотопов, которые сами могут реагировать по (n, γ)-реакции. Недостатком является сравнительно высокая стоимость. Проведенные испытания, с учетом всех этих факторов, подтвердили все же предпочтительность Hf-стержней в качестве поглотителей тепловых нейтронов перед другими материалами в военно-морских судовых ядерных энергетических установках для подводного флота. Такими стержнями оснащены все подводные лодки США, они устанавливаются и на вновь строящихся ПЛ. В Англии на ПЛ, оснащенных ракетами "Поларис", в ЯР также устанавливались Hf-стержни. Кроме того, намечалось использование Hf-стержней в ЯР АЭС, например в Шиппингпорте (США) и близ Киля (ФРГ), и ЯР атомных торгово-пассажирских судов. Велись опыты по изготовлению топлива с Hf-поглотителем для ЯР TREAT. Hf испытывался в качестве материала топливных чехлов одного из опытных ЯР и в защитных устройствах от нейтронного облучения. HfO_2, стабилизированная Y_2O_3, предназначается для стержней и экранов ЯР, добавка 7-53% Y_2O_3 способствует увеличению сечения захвата тепловых нейтронов и повышению химической инертности материала. Проявлялся интерес к HfC. При проектировании ЯРД для КК возможным материалом активной зоны реакторов на быстрых нейтронах считались UC или его сплавы с ZrC и HfC. Считается вероятным применение Hf-материалов в ЯР на быстрых нейтронах. Недавно начатое применение Hf-фольги в фотолампах-вспышках прижилось и развивается успешно. Эти лампы дают вспышку высокой интенсивности и не нуждаются в синих светофильтрах при фотосъемках; Hf удачно заменяет в них Zr. В последние годы за рубежом значительно возрос интерес к Hf как компоненту жаропрочных сплавов, предназначенных в первую очередь для АРКТ (в частности, для изготовления лопаток авиационных турбинных двигателей). Добавка его устраняет ползучесть сплавов при температуре ~ 760° и повышает их механические характеристики, что увеличивает срок службы лопаток, особенно на горячей ступени. Из тугоплавких сплавов наиболее известен T-111 на основе Ta с 2% Hf и 8% W, обладающий важными технологическими достоинствами, он был разработан по заданию ВМС США и уже промышленно освоен. Другие сплавы Ta–Hf включают: Ta–4Hf8W, Ta–5Hf10W, Ta–10Hf30Nb, Ta–5Hf, Ta–10Hf5W, Ta–10Hf, Ta–20Hf, Ta–8W1Hf1Re0,027C, Ta–10W2,5Hf0,01C и др. Известны многие сплавы Nb с Hf, среди них: Nb–10Hf10W, Nb–5Hf, Nb–5Hf1Ti1Zr, Nb–10Hf, Nb–10Hf10V, Nb–10Hf1Ti, Nb–20Hf, Nb–49Hf, Nb–5Hf1TiCr, Nb–2Hf3Ti2Zr, Nb–2Hf8W, Nb–1Hf1Zr, Nb–10Hf5W,

Nb–5Hf2Mo, Nb–28Hf2Zr15W4Ta0,1C, Nb–9,8W0,3Hf0,7Zr0,5Ta, Nb–28W2Hf0,06C, Nb–10Hf10W0,1Y. В основном эти сплавы предназначаются для АРКТ и считаются перспективными для высокотемпературных ЯР. В 1978 г. освоен указанный выше сплав Nb–10Hf1Ti (марки КВ1–3, С103), отличающийся высокой жаропрочностью в сочетании с хорошей обрабатываемостью и свариваемостью, из него изготовляются детали двигателя F-100, цилиндры ракет, трубопроводы РД, по которым проходят горячие газы, клапаны ракет [463]. Hf введен в составы разных Mo-сплавов: Mo–0,05–0,97Hf, Mo–2,5–30,5Hf, Mo–0,02–12Hf5TiZr, Mo–0,053Hf5TiZr, Mo–0,216Hf5TiZr, Mo–0,97Hf5TiZr, Mo–0,14Hf0,48Ti 0,08Zr. Сплав Mo–1,2Hf0,1C обладает высокими прочностными характеристиками и может применяться при повышенной температуре. Сплавы системы Mo–Hf–B (Hf0, 16–0,45%) перспективны в листовых свариваемых конструкциях. Сплав W–ReHfC разрабатывался для космической техники, но может применяться для изготовления деталей электроприборов, нагревателей высокотемпературных печей, постоянных литейных форм и т.д. Вакуумной дуговой плавкой получен сплав W–0,35Hf0,025C. HfC является эффективным высокотемпературным упрочнителем сплавов Mo и W для турбин и ракет, в том числе турбинных колес в ядерноэнергетических установках. Сплав W–15–30Re0,5–2Hf0,01–0,05C0,05 –0,2 Y предложен для упругих высокочувствительных элементов приборов, работающих при высоких температурах. Из сплава Ni–10Co6Mo 6Al4,3Ta1Ti0,015B0,88Zr1–1,5Hf изготовляются турбинные лопатки соплового аппарата. НАСА разработан сплав 11B–11E состава Ni–9Co8,5Cr7,1W6,6Ta4,5Al2Mo0,75Ti0,7Hf0,5V. Некоторые американские сплавы на основах Ni и Co легируются дополнительно Hf, это сплавы MAR с добавками Hf для рабочих и стартовых лопаток газовых турбин; MAR – M200 с 2% Hf предназначался для гелиевых турбин (добавка Hf повышает пластичность этого сплава в поперечном направлении, особенно при 760°). Позднее сообщалось, что введение Hf в качестве компонента жаропрочных Ni-сплавов B1900 и U700 повысило их пластичность и стойкость против ползучести. Считалось, что эти сплавы найдут применение в изготовлении деталей газовых турбин для самолетов. Введение Hf повысило обрабатываемость сплава Ni30–Cr70 в горячем состоянии. Методом горячего изостатического прессования изготовляются турбинные диски из порошков жаропрочных сплавов на Ni-основе, улучшение их механических свойств достигается раздельным или совместным легированием 0,75% Hf и 1,7% Nb. Hf – сильный раскислитель Ni. В Ni-сплавы вводятся дисперсноупрочняющие добавки 2,0–2,5–3,0 % HfO_2. Начата разработка жаропрочных сплавов на основе самого Hf–49Hf51Nb 65Hf35Nb, считавшихся перспективными материалами для РД и других отраслей техники, где требуются высокие прочность и коррозиеустойчивость. Недавно сообщалось о сплаве Hf–50Ta. Сплавы с высоким содержанием Hf исследовались в США как материалы для ракет, возвращаемых на Землю, термоионных преобразователей, химического оборудования и ружейных втулок или гильз (gun barrels) [495]. Сплавы Hf–Ta стойки против окисления до 1650°. Запатентованы высокопрочные стали, легированные Hf, для нагруженных крепежных деталей и высоконагруженных деталей АРКТ (РЖМет., 1976, 7 И544 П, 11 И636 П), ранее указывалось, что добавка 0,05–10% Hf повышает жаропрочность специальных сталей и что присадка его повышает антикоррозионные свойства Cr-Ni-сталей. Имеется указание о металлизации гафнием нержавеющей стали и некоторых сплавов. Сплав Al–Mg с 0,03% Hf обладает улучшенными сварочными свойствами и высокой коррозионной стойкостью. Ti-25% Hf более коррозионностоек в 20%-ных растворах HCl и H_2SO_4 при 28°, чем чистый Ti. Повышенные механические свойства отмечены у Ti-сплава с Zr и Hf. Сплав Ti–15,5Al18Nb1,5Hf0,5Si предназначен для работы до 750°, он существенно отличается от обычных Ti-сплавов длительной прочностью, значительной окалиностойкостью, из него изготовлены лопатки турбины. Все цирконовые и циркониевые огнеупоры и керамические изделия содержат 1,5–2%

HfO_2, но ее роль в них не выяснена и не учитывается. Для сопел и камер сгорания РД и высотных ракет-мишеней применены жаропрочные материалы на основе HfO_2. Изучались композиционные материалы на ее основе, содержащие графит или W. Изучены свойства материалов на основе HfO_2, стабилизированной 10-50-70 мол.% Y_2O_3. Образцы изделий $50HfO_2-50Y_2O_3$ имели наиболее удовлетворительную стойкость к воздействию расплавов и паров щелочных металлов. Получена керамика из $SrHfO_3$ плотностью около 95% от теоретической, устойчивая при высоких температурах на воздухе и в инертной среде [245]. Hf -порошок - компонент металлокерамических жаропрочных сплавов. HfO_2 с добавками 8-50 мол.% Y_2O_3 устойчива при высоких температурах. В СССР стандартизованы высокоогнеупорные изделия марки ГВПК из HfO_2 (не менее 93%) с добавками 2,5-3,0% CaO и марки ГВПИ из HfO_2 (не менее 92,5%) с добавками 6,5-7,0% Y_2O_3 (в обоих марках не более 0,1% Fe_2O_3); они имеют пористость не более 5% [298]. Ценные свойства присущи при повышенных температурах конденсаторам и резисторам состава Hf/HfO_2. Из Hf и его соединений могут изготовляться катоды повышенной стойкости для радиоламп, рентгеновских и неоновых трубок, нити накаливания, электроды газоразрядных трубок высокого давления, фотоэлементы, электрические контакты, геттеры, электронагреватели (сплав Cr-Ni с добавками Hf), покрытия антикатодов и сеток радиоламп, защитные пленки W-нитей накала и др. Сплавы Hf-30%Er и Hf10%Ce рассматривались как материалы для катодной электроники. Диэлектрические тонкие пленки HfO_2 нанесены на пластины монокристаллического Si. Ni-Cr-сплав Х20Н80 с упрочняющей добавкой 2% Hf после соответствующей термомеханической обработки показал значительно более высокую жаропрочность по сравнению с обычным нихромом и рекомендован в качестве жаропрочного и жаростойкого материала для высокотемпературных и нагревательных кабелей [203].

Тугоплавкие соединения гафния становятся весьма перспективными материалами. HfC обладает среди двойных соединений самой высокой температурой плавления, на 500° превышающей точку плавления W. HfC и HfC совместно с NbC могут заменить добавки TaC в производстве некоторых спеченных карбидов. Смесь 50HfC-50TaC обеспечивает бо́льшую пластичность, чем добавки одного только TaC. Добавки HfC повышают свойства твердых сплавов (ТС) на основе MoC и WC. Твердость сложного карбида Ta-Hf-C выше, чем у аналогичного сплава на основе TaC. Наиболее высокую температуру рекристаллизации имеют сплавы W, содержащие дисперсные частицы окислов или карбидов, в том числе HfC; такие сплавы используют в качестве армирующих волокон в жаропрочных композициях, которые должны сохранять упрочненное состояние в течение длительного времени при 1100-1300°. Добавки HfC повышают свойства ТС на основе MoC и WC. ZrC и HfC эффективные добавки к антифрикционным композициям на основе спеченного Ti для узлов трения. В США в соплах для высотных ракет-мишений использованы соосажденные ZrC и HfC, для камер сгорания РД - вкладыши сопел из пиролитических карбидов Zr и Hf; присадки HfC повышают жаропрочность твердосплавных режущих пластин; изучены сложные карбиды Ta и Hf, их взаимодействие со связующими металлами и условия получения твердых сплавов $HfC_{x\leqslant 1}$ - WC; улучшение свойств традиционных ТС возможно путем введения в их составы TaC, NbC, HfC, VC; предложен сплав на основе Co, армированный HfC. Режущие пластины с покрытием HfC после точения даже большего количества деталей из чугуна были в лучшем состоянии, чем сплав 94%W-6%Co, а при обработке стали имели лучшие показатели, чем твердосплавные режущие пластины с покрытием TiC. Интерес представляют карбонитридные фазы TaC-TaN-HfC (HfN, Mo_2C, VC). Наиболее медленное снижение твердости и максимальное значение ее наблюдалось для карбонитрида $60TaC/20HfN/20TaN_x$. Предложен спеченный сплав на основе боридов, в том числе HfB. В США для авиационной промышленности выпускаются керамические материалы горячей прессовки, включающие дибориды Hf и

Zr, обладающие высокой устойчивостью к тепловому удару, износу, окислению и коррозии. Для радиоизотопных нагревателей композиция из графитизированной ткани с HfB_2–SiC служит материалом защиты от абляции. Фирмы Австрии и США сообщали о покрытиях из HfN на твердосплавных режущих инструментах, в Англии долговечность карбидного режущего инструмента была увеличена в пять раз за счет покрытия HfN толщиной около 2 мкм; в Австралии распространение получили пластины из ТС на основе WC с разными покрытиями, в том числе HfN. Высокое сопротивление износу имеют карбонитридные ТС, содержащие HfC и HfN, полагают, что присутствие Hf в составе карбонитрида понижает склонность к локальному "схватыванию" инструмента и обрабатываемого материала [485]. Сложные силицидные покрытия, содержащие Hf, предложены для покрытия Nb и его сплавов. Возможна добавка Hf в жаропрочный и износостойкий металлокерамический спеченный инструментальный сплав с 10–90% дисперсных частиц. Покрытия из карбидов Ti, Zr, Hf на углеграфитовых формовочных смесях проктически не взаимодействуют с жидким Ti в неизометрических условиях до 1450° и такие защитные покрытия рекомендованы для предупреждения пригара и загрязнения Ti материалом форм. Предложены спеченные инструментальные сплавы, в которых карбонитриды сцементированы металлической связкой, в составы карбонитридной части входят соединения Ti, Hf, Nb, Ta; запатентован способ получения порошков керметов-композиций, содержащих карбиды, нитриды, бориды, окислы и силициды Hf; износостойкость по точению стали ТС на основе (Ta,Hf) (C,N)–Ni, подвергнутого горячему изостатическому прессованию, особенно повышается благодаря добавкам Hf [465]. Дополнительные сведения о Hf в сталях и сплавах приведены в РЖМет.: 1975, 6 И591 П; 1976, 2 И744 П, 4 Г441 П, 4 Г488 П, 4И676 П, 5 В300 П, 7 Г546 П, 7 Г589 П, 8 И723 П, 8 И808 П; 1977, 1 И783 П, 3 И308, 8 Г413 П, 8 И703 П; 1978, 1 А92, 3 И788 П, а также в работе [286, реф. 164, 177, 182, 183, 186, 229, 261, 264, 268, 270, 308, 311, 315].

Разные виды освоенного и возможного использования Hf включают: производство оптического стекла и эмалей, капсули-детонаторы и боеприпасы, катализаторы в производстве спиртов, стирола, ароматических соединений, фианиты для лазеров и имитации драгоценных камней [6, 189], добавка в ракетные топлива (для этой цели он превосходит Zr), катоды при раздельной плазменной резке и при длительном режиме работы. Сверхпроводниковые соединения $(Hf, Zr)V_2$ обладают высоким критическим полем. Перспективными считаются сульфид и селенид Hf в качестве сверхпроводящего покрытия. Изучались сверхпроводниковые соединения $(Hf, Ta)V_2$, HfV_2.

Промышленное сырье. Hf – постоянный спутник Zr во всех его минералах. В цирконах соотношение Zr:Hf колеблется в широком диапазоне, но обычно в пределах 30–50:1, практически содержание Hf в них считается равным 1%. В Нигерии была известна разновидность промышленного циркона с 5–7 % HfO_2, и одно время он интенсивно вывозился в количествах до 1,7тыс.т в год в США, где ему отдавалось предпочтение при комплексной переработке на Zr и Hf. В последние годы о нигерийском цирконе в печати нет никаких сообщений.

При массовом потреблении исходных цирконовых концентратов в доменном и обезжелезенных цирконовых концентратов в огнеупорном производстве не происходит вскрытия циркона и, следовательно, не может быть речи об извлечении гафния, в этих процессах он теряется, индивидуальная роль его здесь не выявляется, хотя, может быть, она и вполне положительная. То же самое происходит и при производстве металлического Zr и ZrO_2 обычных нереакторных сортов, в эти продукты переходит из сырья и весь Hf, но и здесь роль его полностью обезличена. И только в тех случаях, когда производится Zr для атомной техники, его очистка от Hf, отделение и "изгнание" последнего становится совершенно обязательным и возможным.

Сырьевые ресурсы Hf определяются ресурсами циркона. Промышленные запасы его в США определяются в 110 тыс. т, а прогнозные еще в

236–250 тыс. т. В целом по зарубежным странам они оцениваются в 390–545 тыс. т. На первый взгляд эти цифры кажутся внушительными, но это запасы только номинальные и обманчивые. Они ограниченно годные и могут быть материализованы, поскольку Hf извлекается при производстве реакторного Zr, т.е. в очень небольших размерах.

Производство Hf в настоящее время пропорционально производству реакторного Zr. Точная и полная статистика по Hf-продукции отсутствует. По отрывочным сведениям в США выпуск ее по содержанию HfO_2 составлял (в т): 1953 г. 2,7, 1954 г. 4,6, 1955г. 3,2, 1956 г. 4,5, 1958 г. 28, 1959 г. 34, 1960 г. 48, 1961 г. 43, 1962 г. 24, 1963 г. 50. По Hf-губке они таковы (в т): 1953 г. 1,4, 1954 г. 3,2, 1955 г. 35, 1959 г. 16, 1960 г. 32. Металлических Hf-прутков было произведено (округленно, т): 1968 г. 23, 1969 г. 25, 1970 г. 32, 1971 г. 29, 1972 г. 36, 1973 г. 37, 1974 г. 36, 1975 г. 32, 1976 г. 27, 1978 г. 36. Главными производителями Hf-продукции в США в течение последних десятилетий являются: Amax Specialty Metals Corp. (на заводе в Акроне, Нью-Йорк – губка, кристаллы, слитки, бруски, полосы и на заводе в Паркерсберге, Западная Виргиния – окись), Babkock & Wilcox, Nuclear Materials Div. (на заводе в Личберге, Пенсильвания – металлические прутки), Teledyne Wah Chang Albany (на заводе в Олбани, Ороген – губка, фольга, окись, порошок, прутки). Кроме того, Hf-продукцию выпускают: Apache Chemical Inc. (металл, окись), Atlantic Equip. Engrs (металл, окись), Atomergic Chemicals Co. (металл, окись), Bram Metallurgical–Chem. Co. (металл, окись), Cerac Inc. (металл, окись), Climax Molybdenum Co. (металл), Cotronics Corp. (металл, окись), Elrctronic Space Products Inc. (металл, окись), Fairmount Chemical Co., Inc. (металл, окись), Intsel Corp. (металл, порошки, фольга, окись), Metalsmart (металл, окись), Pesses Co. (металл), United Mineral & Chem., Corp. (металл, порошок, фольга, окись), Var–Lac–Oid, Chem. Co. (металл, окись), Ventron Corp. – Alfa Products (окись), Max Zuckerman & Sons, Inc. (металл). Торговые операции производят D.F. Goldsmith Chemical & Metal Corp. (металл, окись), Kolon Trading Co., Inc. (металл, губка, порошки, окись), Phillipp Bros, Div. Engelhard Mineral & Chemical Corp. (металл), Powell, Inc. (металл) В 1973–1977 гг. запасы ковкого Hf (металлических прутков) и губки у производителей находились в пределах 34–45 т.

В небольших размерах Hf-продукты производятся в Англии, Франции, ФРГ и Японии, возможно, в Канаде и Швеции. В Англии реакторный и технический Hf, его сплавы и разные соединения (обработанные и необработанные) поставляет New Metals and Chemicals Ltd. [187].

В СССР производятся гафний иодидный компактный марок (в скобках чистота, %): ГФИ-1 (99,5), ГФИ-2 (99,0), ГФИ-3 (99,0); гафний порошковый (в скобках содержание в сумме с Zr %): ГФМ-1 (99,4), ГФМ-2 (99,5), ГФМ-3 (99,2); двуокись порошковая (в скобках содержание $HfO_2 + ZrO_2$, % не менее): ГФО-1 (99,9), ГФО-2 (99,3), ГФО-3 (99,3), ГФО-4 (98,5) [12,409].

Требования к Hf в отношении охраны окружающей среды такие же, как к Zr.

Потребление первичного Hf в США развивалось следующим образом (в т): 1954 г. 3,6, 1955 г. 1,8, 1956 г. 2,7, 1957 г. 5,4, 1958 г. 8, 1959 г. 8, 1960 г. 18, 1961 г. 23, 1962 г. 20, 1963 г. 20, 1964 г. 21, 1965 г. 14,5, 1966 г. 14,5, 1967 г. 13, 1968 г. 17, 1969 г. 25, 1970 г. 26, 1971 г. 30, 1972 г. 32, 1973 г. 32, 1974 г. 30, 1975 г. 30, а видимое потребление металлических прутков: 1970 г. 26, 1971 г. 30, 1972 г. 32, 1973 г. 29, 1974 г. 27, 1975 г. 27, 1976 г. 25, 1978 г. 36. Основная масса приходится на военные нужды – ЯР подводных лодок, на неатомное потребление расходуется 5–9 т в год, из них на фотовспышки и карамику примерно по 2–3 т. Невоенное потребление началось в 1971 г. и с тех пор возрастает, особенно в производстве фотовспышек и

специальных сплавов. Несомненно используется вторичный Hf. Им занимаются Jacob & Selingmann, Inc.; Lorch Metal Corp.; Powell Inc.; Max Zuckerman & Sons, Inc.

В качестве поглотителя тепловых нейтронов в ЯР атомных ПЛ гафний может быть заменен другими поглощающими материалами. Ему противопоставлялись стали с B, Ag–In–Cd и РЗМ, но они были отвергнуты. Теперь к этим заменителям не возвращаются за рубежом и Hf для указанной цели вне конкуренции. В фотовспышках Hf-фольга эффективнее Zr-фольги несмотря на то, что она в 10 раз дороже.

Цены. Hf-губка продавалась в США в первой половине 1970-х годов по 165 долл./кг, цена на металлические прутки в 1950-х годах снижалась с 117 до 88 и затем до 66 долл./кг, но в 1965 г. она поднялась до 187 долл./кг, продержалась на этом уровне до 1973 г., а в 1978 г. возросла до 265 долл./кг (= 265000 долл./т). Листы котировались по 253 долл./кг, металл для легирования в 1977 г. в пределах 110–275 долл./кг, в зависимости от чистоты. Отделение Hf от Zr – дорогостоящий процесс, и в США расходы по экстракции и разделению Zr и Hf делятся поровну на оба металла, что, видимо, является одной из причин высокой стоимости Hf. Для атомных ПЛ высокая цена Hf не имеет существенного значения, как и для мелких прецизионных потребителей, например, в фотовспышках. Вместе с тем отмечается, высокая цена отпугивает потенциальных потребителей Hf и что она отрицательно сказывается на дальнейшем развитии поисковых исследований по новым видам применения и на внедрении ряда уже выявленных возможностей использования в промышленности и энергетике. С увеличением масштабов производства обезгафненного Zr для АЭС вполне возможно снижение цен на Hf).

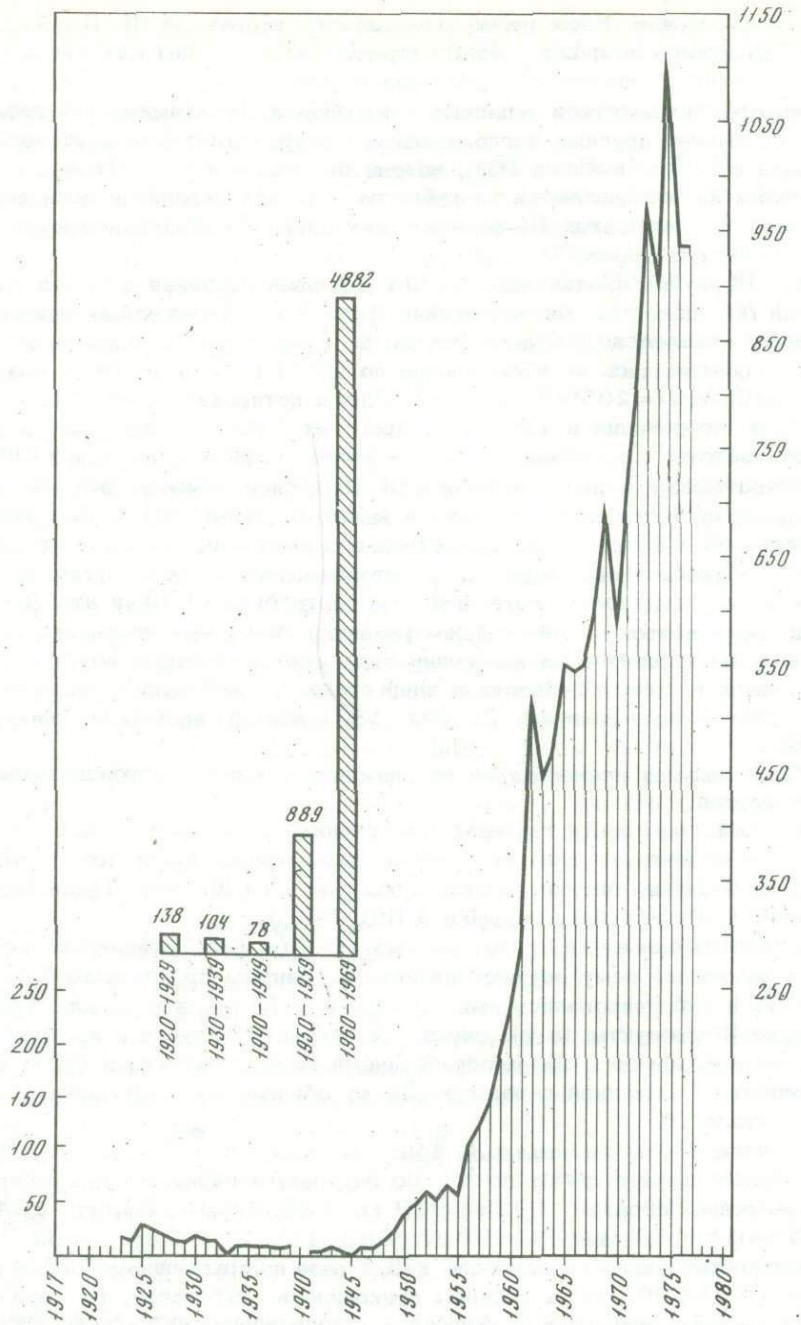
В США ведутся исследования по снижению стоимости производства Zr и Hf ядерных сортов.

Внешняя торговля гафнием ограниченная и мизерная. США импортируют < 1 т (в основном в виде необработанных дешевых продуктов, отходов и скрапа) из Франции, Англии, Японии. Экспорта из США нет. Техснабэкспорт поставляет металл, губку, порошки и HfO_2 [396].

Правительственной программы по Hf в США официально нет, но главные работы по нему осуществлялись по военным программам КАЭ, НАСА, ВМС, ВВС и субсидировались ими. В 1971–1973 гг. в резервах КАЭ хранились такие Hf-продукты (в т): скрап 1,8, окись 43, губка и изделия 0,5, металлические прутки 35. Необработанный металл, отходы и скрап облагаются импортной пошлиной в размере 5% от объявленной стоимости, а обработанный металл 9%.

Научные исследования. С 1923 по 1976 г. в РЖ Chemical Abstracts учтены 9228 научных работ по Hf. По отдельным периодам они распределяются следующим образом: 1923–1929 гг. 138, 1930–1939 гг. 104, 1940–1949 гг. 78, 1950–1959 гг. 889, 1960–1969 гг. 4882. В последнем десятилетии число их возросло в 5,5 раза по сравнению с 1950–1959 гг. Если на 1960–1969 гг. в среднем приходилось 488 работ, то в 1970–1976 гг. – 876, или на 80% больше. Следовательно, интерес исследователей к Hf не только не прекращается, но и усиливается (фиг. 32).

Перспективы. Среднегодовые темпы роста потребления гафния в США составляли (в %): в 1961–1970 гг. 3,8, 1971–1974 гг. 3,3, а на 1975–1985 гг. оцениваются в 2,1. Прогнозным планом Горного бюро США, разработанным в 1970 г. на базе исходных данных 1968 г., предполагался объем потребления в 2000 г. в расчете на металл минимум 27, максимум 63, в среднем 45 т (среднегодовые темпы роста минимум 1,6 % и максимум 4,3 %). При этом приходилось на ЯР 18–50 т, на исследовательские и экспериментальные работы 9–14 т. Во втором варианте Горного бюро, составленном в 1975 г. на основе фактических показателей 1973 г., потребление в 2000 г. в США в расчете на металл определено минимум в 36, максимум 90 и наиболее вероятно в 73 т (среднегодовой темп роста 3,1%)



Фиг. 32. Динамика научных публикаций по гафнию, учтенных Chemical Abstracts

со следующим распределением по отраслям применения (в т, в скобках последовательно фактические данные 1973 г., за ними минимальный и максимальный варианты): атомная техника 46 (27; 18; 59), керамика и стекло 11 (2; 7; 14), фотография 9(2; 6; 9), разное 7(1, 5, 9), последняя категория включает легирование жаропрочных сплавов.

Заключение. Для своего малого промышленного возраста Hf многого достиг и преуспел. Изучены разные его свойства, разработана и освоена технология извлечения и получения в виде разных соединений, ковкого металла и изделий, организовано производство, возникли реальные и актуальные во-

енные и "гражданские" потребители, заложены также основы нового потенциального применения. Однако в пассиве, хотя и одно, но очень важное обстоятельство – отсутствие нелимитируемой, независимой сырьевой базы. Тесная зависимость Hf-производства от производства только реакторночистого Zr делает далеко нереальными большие запасы Hf в цирконах. Эти иллюзорные ресурсы практически доступны лишь в очень малой доле. Назревшую промышленную дефицитность Hf-сырья можно ликвидировать поисками существенно гафниевых или обогащенных Hf минералов, нахождением выгодных, экономически оправданных технологических способов извлечения его в производстве неядерных Zr и ZrO_2. Эти мероприятия должны проводиться параллельно, но надо иметь в виду, что второе из них ограничено в своих возможностях и даже при успешном решении все равно будет полумерой (останется в силе "сателлитность" Hf). Поэтому наш призыв к геологам, геохимикам и минералогам проникнуться и преисполниться важностью задачи поисков новых сырьевых источников Hf и уделить этому делу должные усилия.

С исключительно высокими ценами на Hf-продукцию мириться нельзя. С увеличением масштабов производства и появлением более рентабельного сырья они сами по себе понизятся, но усовершенствование и удешевление технологических процессов совершенно обязательно. В условиях нашей страны возможно еще более разумное и рациональное с общенародноxозяйственных позиций перераспределение расходов при комплексном разделении Zr и Hf.

В предвидении будущего развития Hf-промышленности не следует упускать из виду необходимость дальнейшего изучения свойств Hf и его соединений применительно к интересам современной и нарождающейся техники. Надо, по-видимому, иметь в виду исследования по гафнизации (поверхностная диффузия) сталей, металлов и сплавов, легирование и модифицирование гафнием сталей и сплавов, изучение новых конструкционных материалов на его собственной основе и, что очень актуально, сверхтвердых составов для режущих инструментов. Само собой разумеется желательность вовлечения Hf-продуктов в радиотехнику и электронику, но особенно должны заинтересоваться ими как высокоогнеупорными материалами новая энергетика, включая бридерные АЭС, термоядерные управляемые процессы и техника сверхвысоких температур. По всей вероятности, в ряде случаев вполне оправданным окажется использование Hf с заметной примесью Zr , сплавов, одновременно содержащих оба металла, и соединений Hf в "содружестве" с соединениями Zr. Такое сосуществование явно сократит расходы по очистке Hf, в частности, при получении комплексных Hf-Zr-лигатур и модификаторов.

В 1979 г. за рубежом явно повысился интерес к гафнию. В США Teledyne Wah Chang Albany Corp. сообщила о наличии у нее больших запасов Hf-содержащих отходов и намерении довести его производство до 80–100 т в год. Новая компания Western Zirconium также намеревается организовать выпуск гафния. В Японии Japan Zirconium Industries рассчитывала весной 1979 г. ввести в строй опытную установку по отделению гафния от циркония. Nippon Mining разработала эффективный способ отделения гафния с помощью органического растворителя и считала, что это даст ей возможность снизить расходы по производству циркония. Было объявлено о разработке сплава 60–65% HfC – 35–40% NbC, который является превосходным сверхтвердым материалом, способным во многих сферах применения заменить дорогой и дефицитный TaC [New Hf–Nb compound. – Design News, 1978, 34, N 12, p. 16; Zirconium. – Roskill's Letter from Japan, 1979, N 35, p. 2–7].

Глава IX. ВАНАДИЙ

История открытия ванадия любопытна и поучительна [180]. Химик дель-Рио в Горном институте в Мексико-Сити (Мексика) анализировал образец коричневой свинцовой руды из Цимапана и в 1801 г. нашел в нем новый металл, подобный хрому и урану, названный им эритронием; то был ванадий. Не имея большой уверенности в сделанном им исследовании, он сам несколько лет спустя счел его ошибочным, отказался от своей первой работы и счел минерал состоящим из окиси свинца и хромового ангидрида.

В 1831 г. Сефстрём, изучая железную руду из Таберга (Швеция), нашел в остатке элемент, который нельзя было отождествить ни со свинцом, ни с хромом, ни с ураном. Эту работу он выполнил по предложению директора рудника с целью обнаружить неизвестную примесь, сообщающую техническому железу, полученному из данного сорта руды, хрупкость. Берцелиус подтвердил элементарную природу обнаруженного простого тела.

Тем временем один из самых опытных химиков той эпохи, Ф. Велер, тремя годами ранее (1828 г.) исследовал ту же мексиканскую руду, что и дель-Рио, и нашел в ней новое неизученное вещество, но оставил работу, не доведя ее до конца. Только прочтя сообщение Сефстрёма, он был поражен сходством ванадия с выделенным им ранее, но должным образом не изученным веществом, и тут же послал пробу последнего на авторитетную экспертизу Берцелиусу. Приведем здесь ответ Берцелиуса:

"Стокгольм, 22 января 1831 г.:

... Относительно присланного Вами образчика, обозначенного Вами (?) знаком вопроса, я хотел бы рассказать Вам следующий анекдот. На далеком севере когда-то жила богиня Ванадис, красивая, любезная. Однажды постучался кто-то в ее дверь. Богиня была свободна и подумала: пусть постучат еще раз. Однако стук не повторился, послышались шаги уходящего. Богиня захотела узнать, кто отнесся к ней столь равнодушно, подбежала к окну и посмотрела на уходящего. Ах, сказала она, это шалун Велер! Ну, это ему по заслугам, если он придает столь мало значения посещению меня.

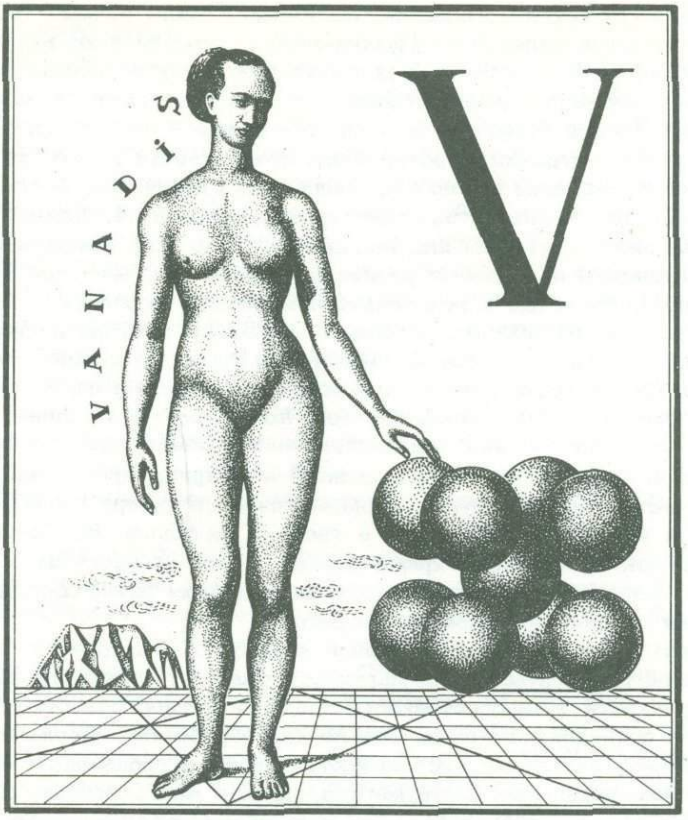
Несколько дней спустя опять кто-то постучал в дверь, но настойчиво и сильно. Богиня сама открыла дверь, то был Сефстрём, и плодом этой встречи было рождение ванадия...

Вы, господин профессор, правы, минерал из Цимапана содержит не хром, а ванадий".

Таким образом, дель-Рио и Велер, оба работавшие с рудой, содержавшей большое количество нового элемента, хотя и были на пороге открытия, однако не смогли его осуществить, и только проницательность и настойчивость Сефстрёма позволила провести работу до конца [180].

Применение. V относится к числу исключительно важных стратегических материалов и в основном это обусловлено его применением в производстве сплавов и сталей.

Из чугунов, легированных V, изготовляют: гильзы и вставки гильз цилиндров, кулачки и кулачковые валы ДВС, угольные центрифуги, мелющие цилиндры цементных заводов, детали, работающие в условиях абразивно-струйного износа, изложницы, детали горнорудного оборудования, моторов и тормозов, тормозные колодки вагонов и колес для вагонеток, центробежные прокатные валки, насосы, измельчающие шары. Различают V-содержащие чугуны высокопрочные, повышенной вязкости, высокой пластичности, жаропрочности, из-



Фиг. 33. Скандинавская богиня красоты Ванадис, в ее честь назван металл ванадий

носостойкости(для прокатных валков редукционных станов). CrMoWV- чугун является наплавочным материалом.

К стали, легированной V, прибегли уже в годы первой мировой войны для изготовления брони самолетных пушек, касок, орудийных щитов, коленчатых валов корабельных двигателей, деталей торпед, авиамоторов, бронебойных снарядов [170].. С тех пор многое изменилось и V- стали вышли на более широкие просторы.

В монографии [103] приведены химические составы инструментальных сталей (нетеплостойких высокой твердости, нетеплостойких повышенной вязкости, полутеплостойких высокой твердости, теплостойких повышенной твердости – быстрорежущих, теплостойких повышенной вязкости – штамповых, полутеплостойких повышенной вязкости), которые производились в СССР и за рубежом в начале 1970-х годов. Тогда насчитывалось 97 марок таких сталей, из них 71 марка (73%) содержала от 0,05 до 8,5% V (в 1966 г. 107 сталей, из них 74 с 0,05-5,1% V). Сферы их применения: 1. Для металлорежущих инструментов – резцы и резцовые головки (фасонные на автоматах, долбежные, строгальные, отрезные, долбежные для труднообрабатываемых материалов); сверла (катаные и фрезерованные для обработки материалов разной твердости, сверления труднообрабатываемых сплавов, вышлифованные, литые $\phi < 60$ мм; фрезы резьбовые, червячные, концевые, прорезные для мягких материалов и резания труднообрабатываемых материалов); долбяки, шеверы; протяжки; метчики (машинные, машинно-ручные и ручные); плашки круглые (для нарезания твердых металлов); развертки (машинные, ручные); пилы (сегменты к круглым пилам, ножовочные полотна, в том числе ручные для резки мягких металлов), напильники (для обработки твердых металлов); зенкеры. 2. Для деревообрабатывающих инструментов и других целей; пилы

машинные (рамные, круглые, плоские, ленточные); пилы ручные (поперечные, продольные); пильные цепи; ножи (фрезерования, строгальные, рубильные, длинные двухслойные); ножовочные полотна; фрезы для обработки мягких и твердых пород; стамески, долота, топоры. 3. Для инструментов разных назначений – ножи (резки бумаги с умеренной и большой скоростью, размола целлюлозной массы, стрижки шерсти, резки кожи, табака); ножовки для пищевой промышленности; пилы резания органических материалов; бритвы опасные и безопасные, в том числе устойчивые против коррозии; 4. Для штампов объемной штамповки – штампы для высадки; штампы для прессования – выдавливания (пуансоны при разных давлениях и условиях, матрицы, бандажи крупных матриц); накатные и резьбонакатные ролики; рифельные ножи; чеканочные штампы; штампы гибочные, рихтовочные. 5. Для штампов листовой штамповки и накатки – вытяжные штампы; вырубные и отрезные штампы, пуансоны (иглы) для пробивки отверстий; доски для волочения и калибровки; ножницы и ножи для рубки и резки тонких листов до 2 мм без окалины и листов толщиной >2–3 мм или тонких с окалиной; ножи холодновысадочных автоматов. 6. Для штампов прессования (выдавливания) – матрицы прессования порошков. 7. Для инструментов и зубил – пневматические инструменты (ударники); зубила, долота для обработки мягких и твердых металлов. 8. Слесарно-монтажных инструментов (гаечные крючи разных типов, плоскогубцы и острогубцы, отвертки, молотки), молотовые штампы; для форм литья Zn, Mg, Al, Cu-сплавов, литья стекла, прессования полимеров.

Ассортимент инструментальных сталей неуклонно расширяется, при этом почти все вновь разрабатываемые марки содержат V. Благодаря высокой твердости, прочности и износостойкости (часто и теплостойкости) инструментальные стали предназначаются не только для обработки материалов резанием или давлением, они широко используются также в производстве подшипников качения, измерительных инструментов, пружин многих типов, деталей топливной аппаратуры, деталей станков и машин, например, некоторых шестерен, ходовых винтов, червяков и т.п. [103]. Значительно усилилась разработка ряда новых марок штамповых сталей с V. Из 18 марок сталей, выпускаемых фирмой Ajax Forging & Casting Co. (США), 12 содержат от 0,15 до 2% V (из них стали HII с 0,4–1% V могут применяться также в авиа- и ракетостроении [255]. В СССР к новым штамповым материалам относятся стали 9Х3МФ, 7ХГ2ВМ, Х6ВФ, Х12Ф1, ХГ2Ф3, Х6Ф4М, 9Х5М2ФС, Х4В2ФМ, 6Х3ФС, 55Х6В3МФС, Х4В2ФМ, Х6В3ФМ, 75Х4В4ФМ, 7Х4В7ФМ, 11Х6Ф2С, 4Х3ВМФ, 4Х5В2ФС, 5Х4СВ4МФ, 45Х2СВ2МФ, 3Х2В8Ф, 4Х5МФС, 4Х2М1ФН и др. [406]. Методом порошковой металлургии инструментальные стали с V производят фирмы ФРГ, Швеции, США, Японии.

В тепловой энергетике широко используются стали и сплавы, легированные V, иногда одновременно с Nb, Ce, Zr, Y, Ta, Hf. Их назначение: основные детали паротурбинных установок, трубопроводы энергоустановок высоких параметров, литые и крепежные детали паровых турбин, основные детали газовых турбин (лопатки, диски, камеры сгорания [149]), роторы турбин и генераторов тепловых электростанций, корпусные элементы паровых турбин, оси турбин и роторов генераторов, бойлеров или аналогичной аппаратуры высокого давления, роторов паровых турбин низкого давления и др. Крупные роторные поковки из стали с V производятся в США, Италии, Японии и Франции. В ЧССР сталь с 0,15–0,25% V применяется в некоторых ответственных деталях паровых турбин [215]. В СССР в энергомашиностроении широко используются CrMoV стали марок 12Х1МФ, 15Х1М1Ф, 12Х2МФСР (заменившие менее жаропрочные стали 15ХМ и 12МХ), CrNiMoV марок 20ХН2МФА, 24ХН2МФА, 25ХН3МФА и CrMoV с Nb и Ti марок 25Х2М1ФШ, 20Х1М1ФТР, 2Х12ВМБФР, 20ХНФБР и др. Сталь 24Х2НМФА с 0,08% V служит для изготовления сварных роторов турбин большой единичной мощности. В атомных энергетических установках корпусными материалами являются CrNiMo-стали с V, Nb, Zr, Ce, CrMoV-стали, CrNiMoV-стали, в частности, много внимания уделяется стали 15Х2НМФА. В США из стали NiCrMoV, NiMoV,

CrMoV с 0,03–0,3% V изготовляются крупные поковки для роторов турбин [105, 231, 286, 406].

Исключительную важность приобрели низколегированные высокопрочные (НЛВП) стали с добавками V (часто совместно с Nb) для строительства зданий, мостов, башен, мачт, автомобилей, магистральных нефте- и газопроводов большого диаметра и высоких давлений, прокладываемых в сложных и тяжелых условиях (низкие температуры, значительные глубины бурения скважин, агрессивность сред). Эти стали должны обладать физико-химическими свойствами, способными гарантировать надежность эксплуатации указанных трубопроводов, а также оборудования предприятий по разработке северных (арктических) нефтегазовых месторождений. Они должны обладать высокими прочностными свойствами в сочетании с высокой пластичностью и ударной вязкостью, низкой критической температурой хрупкости и хорошей свариваемостью, в частности в полевых условиях. Комплекс этих характеристик достигается микролегированием в основном ниобием, ванадием, азотом – порознь или совместно. Такие стали производятся в разных странах в массовых масштабах и вполне зерекомендовали себя в эксплуатации [210]. В западноевропейских странах расширенный их выпуск послужил причиной "ванадиевого бума".

Уже в 1905 г. во Франции V-сталь была успешно использована в автомобилях. Этим заинтересовался Г. Форд, и им были выделены большие средства на исследования, которые завершились созданием машин более легкого веса и более прочных, с улучшенными ходовыми качествами, а экономия металла позволила снизить цены на них. "Если бы не было ванадия, – заявил тогда Форд, – не было бы и моего автомобиля" [170]. Сейчас происходит внедрение V в автомобилестроение на новой основе – за счет НЛВП-сталей. За рубежом дополнительно используются V-стали ASTM A606, ASTM A607 [50]. Сталь 55С2ГФ получила хорошие оценки при опробовании в промышленных условиях как материал для рессор грузовых автомобилей типа МАЗ и ГАЗ, трактора Д175 и для пружин подвески автомобиля "Волга" [189].

Железнодорожный транспорт – новый потребитель V-сталей, причем в качестве одной из новых тенденций в вагоностроении считается расширенное их использование. Из них изготовляются колеса, рельсы повышенной износостойкости, надрессорные балки, боковые рамы, корпуса автосцепки грузовых вагонов, передачи тягово-ударных нагрузок [65, 66, 210]. В Гентском университете (Бельгия) продолжалась разработка сталей для железнодорожных магистралей, опыты велись со сталью с 0,15% V. В горной промышленности для сварных цепей применяют CrNiMoV-стали, в Англии для тяжелонагруженных конструкций, деталей землеройного и шахтного оборудования, деталей, работающих в условиях ударно-абразивного изнашивания – CrMnMoV-стали с 0,08–0,3%V [405]. Добавки V содержат пружинные стали.

Большие перспективы имеет применение V-содержащих сталей 16Г2АФ, 08Г2ФБ (МП-1), 14Г2АФ(Д), 16Г2АФ, 12Г2СФМ, 12ГН2МФАЮ (ВС-1), 12ХГН2МФБАЮ (ВС-2) повышенной и высокой прочности в строительных металлоконструкциях. Они уже практически используются в строительстве каркасов промышленных зданий кислородно-конвертерных цехов с конвертерами 250–400 т, крупных машиностроительных цехов с пролетом до 120 м, газгольдеров и резервуаров большого объема (50–100 тыс. $м^3$), судостроительных кранов грузоподъемностью до 400 т и более, автодорожных мостов пролетом до 200 м и более, кожухов домен и других комплексов доменных печей большого объема (до 5000 $м^3$), разных других инженерных сооружений. Ожидается большой рост потребления в металлоконструкциях высокопрочных болтов из V-стали. Углеродистая термоупрочняемая сталь 18Ф (марки Ст. 3 с V) применяется практически везде, где применяется сталь Ст. 3, в строительных металлоконструкциях в 1990 г. намечается применение 9 млн. т стали, в том числе Ст. 3 – 6 млн. т. Прокат из сталей 15ГФ, 15ГФД, 12ХГФ, 12ХГФД, 15Г2СФ, 15ХГ2СФМР и др. применялся для изготовления

различных металлоконструкций ряда заводов. V–стали могут применяться и в гражданских сооружениях [65, 210].

Способность V давать с азотом термически устойчивые нитриды обеспечила ему успешное применение в производстве нитридноупрочненных сталей, в том числе малоуглеродистых и низколегированных. Нитридноупрочненные стали 14Г2АФД и 15Г2АФД пригодны для мостостроения, в том числе и в северных районах.

Следующий, далеко неполный перечень дает представление о новых разработках и дополнительных сферах применения V–содержащей стали: устойчивая к воздействию цинкового расплава; высокопрочная, стойкая к воздействию H_2 при высоких температурах и давлении; для клапанов вентиляторов, некородирующая под действием расплава PbO при высоких температурах; высокопрочная, имеющая удовлетворительную свариваемость и вязкость при низкой температуре; поверхностноупрочненная с большим сопротивлением размягчению при отпуске для изделий, работающих при высоких скоростях; пружинная для мощных вентилей, износостойкая легированная для валков, не дающая трещин при закалке; высокопрочная, обладающая хорошей свариваемостью; аустенитная нержавеющая для ЯР; низколегированная заэвтектоидная для валков повышенной стойкости; для тяжелонагруженных подшипников скольжения при вращательно–возвратном движении; высокопрочная для корпусов ЯР; Mn–Al–V- аустенитная; для изготовления деталей, работающих в условиях окислительного износа; легированная для пил; мартенситная нержавеющая для бритв; для штанг глубинных насосов; коррозионностойкая низколегированная; модифицированная высокопрочная, устойчивая против термических трещин; низколегированная теплоустойчивая; высокопрочная низколегированная конструкционная; для буровых перфоратных штанг; высокопрочная для цепей; для машиностроения и строительных свариваемых конструкций в условиях низких температур; конструкционная для тяжелого машиностроения; жаропрочная нержавеющая для деталей АРКТ; свариваемая стареющая аустенитная нержавеющая; для армирования железобетонных конструкций; CrMoV- водоустойчивая и теплостойкая для химической промышленности; высокопрочная мартенситностареющая; CrMo(W)V–низколегированная жаропрочная с повышенным содержанием V; конструкционная свариваемая для низких температур; CrMoNiV- жаропрочная; свариваемая для крупных поковок; для высокопрочных болтов с высоким сопротивлением задержанным разрушениям; с гарантированной прокаливаемостью; 15Х1М1Ф для неповоротных стыков труб; MnCr- аустенитная и аустенитно–ферритная; стареющая немагнитная нержавеющая; жаропрочная с 12% Cr, V, Nb; пластичная литейная; для вращающихся (в эксплуатации) деталей; Cr–Ni- конструкционная; низко– и среднелегированная; перлитная жаропрочная; термически улучшенная низколегированная типа 12ГН2МФАЮ; для патрубков и арматуры первичного контура АЭС; износостойкая для бронефутеровочных плит трубных мельниц в цементной, горнорудной, угольной и других отраслях промышленности; для высоконагруженных деталей, подвергающихся воздействию динамических, циклических и высоких статических нагрузок и работающих в широком интервале температур (шасси самолетов, баллоны хранения жидкого и газообразного горючего); устойчивая против ползучести; CrMoV- среднеуглеродистая для холодной обработки давлением; стойкая против H_2S; высоколегированная и высокотвердая, поддающаяся закалке; для свариваемых крупных деталей машин, редукционных трубных станов; NiCr- низкоуглеродистая с высоким сопротивлением коррозионному растрескиванию (для теплообменников в химической промышленности и АЭС); сверхвысокопрочная; ферритная жаропрочная; толстолистовая, стойкая к размягчению в процессе эмалирования; конструкционная, не подверженная сжатию после сварки; низколегированная, стойкая в соленой воде (морские конструкции и рассолопроводы); нержавеющая 16Cr–14Ni с V износостойкая – для деталей машин; мартенситностареющая с прочностью 110–130 кгс/мм^2, сочетающая высокие механические свойства с хорошей технологичностью; для плавниковых труб длиной до 12 м; жаропрочная с повышенным пределом упругости

(болты и пружины для автомобилей, авиации и оборудования, работающего при температуре жидкого водорода); малоуглеродистая строительная; аустенитно- и ферритная теплостойкие; стойкая к ванадиевой коррозии; для буровых штанг, кранов, опор электропередач, сосудов высокого давления, угольных комбайнов; низколегированная марок 14Г2АФ и 16Г2АФ для сварных конструкций (строительство, машиностроение и др.); низколегированная свариваемая 12Г2АФ (лонжероны рам автомобиля); высокопрочная низколегированная 14ХМНДФР (для сварных металлических конструкций); экономнолегированная свариваемая высокопрочная 12Г2СМФ (сварные строительные конструкции); высокопрочная цементируемая марок 18ХНМФА и 18ХН1МФА (машиностроительные детали ответственного назначения – шестерни, валы и др., в том числе работающие в условиях Севера и Сибири). Расширяется применение в судостроении, в том числе арктических судов, строительстве морских и прибрежных конструкций, подводных сооружений. Сошлемся еще на заявление о том, что на основании теоретических разработок создано большое количество новых марок сталей с V, которые нашли и могут найти применение в самых различных областях промышленности, что ванадий – незаменимый легирующий элемент, повышающий эксплуатационные характеристики стали, и что применение его для легирования практически не ограничено [65, 210].

Пермендюр ванадиевый Fe49Ni49V2 – типичный мягкий магнитный материал (ММ). В категорию высокоэффективных или жестких ММ входят викалои – сплавы на основе Co, содержащие 52–54% Co, 8–14%V, остальное Fe. Co-сплавы с 23–70% Co – традиционные ММ, наиболее эффективно легирование их V, в связи с чем наибольшее распространение получили магнитомягкие сплавы Co–Fe–V, в особенности указанный пермендюр. В СССР его аналоги – сплавы 50КФ и 50КФА с 1,5–2% V каждый. К деформируемым магнитотвердым сплавам относятся (в скобках содержание V, в %): 52КФ5 (3,8–5), 52КФ7 (5,8–7,2), 52КФ9 (7,8–9), 52КФ11 (10–11,5), 52КФБ (11,5–13), 52КФА (12,6–13,5), 12ГН (1,2–1,7). Новые разработки включают, в частности, сплавы 49Co49Fe2V, Fe–Mn5–15Co$\leqslant$35TiCrCuV$\leqslant$3Ni3Ti4V–Fe, 81Ni3TiV2Mo–Fe, 81Ni3TiV8Nb–Fe, Fe–40–55Ni4,5–14Cr0,35–3Si0,2–2Al0,2–2V, Fe–10–45Co3–17Ni3–9Cr + V + Mo $\leqslant$0,1C и др. ММ с V находят применение в двигателях и магнитоприводах, мембранах телефонных аппаратов, сердечниках малогабаритных трансформаторов и разных других изделиях. Для корпусов электрических микромашин постоянного тока исследовались сплавы ЭП428 (ЭИ802) с 0,15–0,30% V; изучены магнитомягкие сплавы на основе Ni с добавками 3,5–5,2 и 0–7% V.

V входит в состав жаропрочных сплавов для АРКТ и АТ, химического машиностроения. Промышленными сплавами на основе Ni с V являются: Ni(~61)–26–30Mo2,5Co1Cr4–7Fe1Si1Mn0,2–0,4V0,05–0,12C0,025P0,03S; хастеллой с Ni(~54)–15–18Mo2,5Co14,5–17,5Cr3–5,25W4–7Fe1Si1Mn0,08–0,12C0,2–0,4V 0,04P0,03S; хастеллой С-276 Ni(~56)–15–17Mo2,5Co14,5–16,5Cr3–4,5W4–7Fe 0,05Si1Mn0,02C0,35V0,03P0,03S. Коррозионностойкие Ni-сплавы Н70М27Ф и ООНН70М27Ф служат для сварного крупногабаритного химического оборудования, стойкого против коррозии в HCl, H_2SO_4 и других кислотах, при особо жестких условиях, для изготовления насосов, теплообменников, чехлов термопар и др., оборудования нефтеперерабатывающей и фармацевтической (нагреватели, кюветы, реакторы) промышленности [286]. Насчитывается > 70 сплавов Nb с V. Разработаны Ta и Mo-сплавы с V: Ta–30Nb7,5V, Ta–3Nb5V, Ta–20Ti10V, Ta–15V, Mo–0,54V, Mo–0,66V, Mo–0,87V, Mo–1V, Mo–20V, Mo–38,4V, Mo–0,75V0,22Ti, Mo–0,47V0,06Co, Mo–0,51V0,42Al и др. Добавка V в спеченный материал на основе Fe повышает его пластичность; подобные порошковые материалы используются для изготовления конструкционных деталей машиностроительного назначения, работающих в условиях динамических нагрузок и требующих высокой прочности и пластичности. V способствует также повышению эластичности дисперсионнотвердеющего элинвара.

Твердые сплавы (ТС) с участием VC имеют промышленное значение. К некоторым новым разработкам относятся: карбиды системы (Ti,V)C, высо-

копрочные композитные материалы $40Al_2O_3$–50(TiC–VC)–10Ni, нанесенные на поверхности сверхтвердых VC, VC–TiC–Co, присадка карбидов Ti, Ta, Nb, V, Hf к твердым сплавам "третьего поколения" с многослойными покрытиями. Присадка VC очень эффективна для торможения роста зерен ТС. Изучаются системы VC–VN, ТС с покрытиями из окислов V. В США создан новый карбидный сплав с 55–60% V, обладающий необычно высокими свойствами при повышенных температурах, в ГДР – сплав типа ZiS770 с VC, отличающийся повышенной ударной вязкостью [486].

Ti–V –сплавы заняли сейчас первое место среди всех Ti-сплавов как по масштабом производства, так и по значимости, при этом ассортимент их непрерывно расширяется и сферы применения, особенно военные, становятся все более разнообразными и актуальными. Согласно обзору [176], к 1970 г. за рубежом (США, Англия, Франция, ФРГ, Бельгия, Япония) насчитывалось 78 составов трех- и многокомпонентных Ti–V-сплавов с содержанием от 1 до 35% V. Их производством и обработкой занимались многие фирмы (только в США – 54), в том числе ведущие авиационно-ракетные, применение они находили в военном и гражданском самолето- и вертолетостроении, ракетах, КК, кораблестроении (включая ПЛ), наземной боевой технике, химическом оборудовании. С тех пор продолжалось дальнейшее изучение этих сплавов, освоение дополнительных сфер их использования, разработка новых сплавов с V, хотя по-прежнему лидером среди них остается Ti–6Al4V, за ним следуют Ti–6Al6V2Sn, Ti–8Al1Mo1V, Ti–13V11Cr3Al, Ti–6Al2Sn4V2Mo. К числу новых Ti–V- сплавов относятся: Ti–6Al6V2Sn0,75Fe0,75Cu, Ti–10V2Fe3Al, Ti–3Al8V 6Cr4Mo4Zr, Ti–3,4Al7,8V5,8Cr4,1 Mo3,7Zr0,16Fe0,012$N_2$0,02O_2, Ti–15V3Cr3Al3Sn, Ti–8Mo8V2Fe3Al, Ti–10V8Cr3Al; Ti–8Mo8V2Fe3Al, Ti–10Mo8V2,5Al; Ti–8V6 Cr 3Al4Mo4Zr, Ti–6Al2Sn4V6Mo, Ti–2,5Al14,5V5Sn7Zr, Ti–3Al15,5V5Sn10Zr, Ti–2Al 11,5V2Sn11Zr, Ti–2,1Al11,9V2Sn6Zr. Новые сообщения о применении Ti–V–сплавов включают: конструкции обшивки и поворотных частей крыла, воздухозаборника, обшивки хвостовой части фюзеляжа, гидромагистрали отсека двигателей самолетов; 50% конструкции корпуса транспортного самолета Boeing SST и 20% военного самолета F-15; англо-французский сверхзвуковой самолет "Конкорд"; более 500 деталей сверхзвукового истребителя F-5E; корпус РДТТ для запуска КЛА на орбиту вокруг Юпитера; лопасти, силовые элементы (узлы крепления, трансмиссионный вал и др.), оси ротора вертолетов; монолитный каркас передней полусферы бомбардировщика B-1; гидравлическая система и нервюра самолета F-15; центроплан и хвостовая часть планера самолета CL-1200-2; корпуса опытных ПЛ, в том числе с глубиной погружения до 6 км; трубы глубоководных аппаратов; рабочие лопатки компрессора низкого давления в больших кораблях на воздушной подушке; танковую броню и артиллерийские снаряды; высоконагруженные лопатки мощных паровых турбин; трубы для энергетических установок; железнодорожный транспорт. В США конструкция многоцелевого палубного истребителя F-14 состоит на 24% и истребителя F-15 на 15–27% из Ti–сплавов, в основном Ti–6Al4V. В конструкции легкого истребителя YF-17 также применены Ti-сплавы, в тяжелом бомбардировщике B-1 намечалось использование Ti–8V7Cr3Al4Sn1Zr, Ti–1V5Cr3Al3Sn, Ti–6Al4V, Ti–8V4Cr2Mo2Fe3Al. В 1970-х годах в США были расширены программы применения Ti-V-сплавов в производстве истребителей F-14 и F-15 [471]. Сплав Ti–6Al4V явился самым значительным новшеством среди всех конструкционных материалов для химической промышленности, введенных в 1960-х годах [263].

V – модификатор Al, но нельзя не удивляться отсутствию сплавов Al и Mg с V, а также малочисленным данным по сплавам Cu, Pb, Zn с V. V_3Ga и V_3Si обладают рекордными сверхпроводящими (СВП) характеристиками и относятся к числу наиболее практически важных СВП соединений. "Сегодня относительно широко используются СВП материалы ленточной формы на основе интерметаллических соединений Nb_3Sn и V_3Ca. Эти материалы пригодны для создания сверхпроводящих магнитных систем малых размеров (преимущественно лабораторных) с индукцией магнитного поля 15–17 Т" [426].

Разработаны методы изготовления многожильных интерметаллических сверхпроводников, в основе которых лежит совместное деформирование сплавов CuSn и CuGa с Nb и V, соответственно, образующими многожильный композит, состоящий из тонких (1–5 мкм) жил Nb и V в оловянистой или галлиевой бронзе [426]. В обмотках магнита из сплавов V–Ga и Nb–Ti в Японии получено поле 175 кГс, что пока является наивысшим достижением. Полагают, что сочетание Nb–Sn и V–Ga в одной магнитной системе позволит достичь напряженности магнитного поля ~200 кГс. СВП предстоит широкое поле деятельности, в том числе в будущих ТЯЭС.

Сплавы на основе самого V становятся уже реальными и исключительно перспективными конструкционными и сверхпроводниковыми материалами. К ним относятся: V–10Ti, V–10Mo, V–10W, V–20W, V–10Nb, V–20Nb, V–50Nb, V–10Ta, V–20Ta, V–50Ta, V–5Ti–5Mo, V–10Ti5Mo, V–10Ti10Mo, V–20Ti5Mo, V–20Ti10Mo, V–5Ti20Mo, V–5Ti5Mo, V–5Ti10Nb, V–5Ti20Nb, V–10Ti5Nb, V–10Ti10Nb, V–10Ti 20Nb, V–20Ti20Nb, V–30Ti20Nb, V–5Ti20Nb0,5Si, V–5Ti20Nb0,5Si, V–5Ti20Nb1Si, V–5Ti20Nb1Si, V–5Ti5Ta, V–5Ti10Ta, V–5Ti20Ta, V–10Ti5Ta, V–10Ti10Ta, V–10Ti20Ta, V–20Ti20Ta, V–5Ti5W, V–5Ti10W, V–10Ti5W, V–10Ti10W, V–10Ti20W, V–20Ti10W, V–20Ti20W, V–4Ti1Zr20Nb, V–1Ti60Nb, V–1Hf60Nb, V–40Nb30Ta1Hf, V–10Ti40Nb, V–10Ti40Nb5Al, V–10Ti40Nb1Si, V–1Ti60Nb, V–10Ti20Mo0,5Si0,5Y0,1C, V–5Cr, V–1–10Cr, V–15Cr, V–5Ti7,5Cr, V–15Cr5Ti, V–0,5Si, V–5Ga, V–2Zr, V–10Al, V–10Sn, V–Cr–Zr, V–Nb–Zr, V–Fe–Zr и др. Изучена большая группа сплавов V с 0,1–30% Y, сплавы с La, Ce, Pr, Gd, Dy, Er, Yb, Lu и мишметаллом, из них выделяется сплав V–20Mo10Ti0,1C0,5Si0,5Y. Многокомпонентные сплавы Vanstrar, разработанные в США и Франции, имеют следующие составы: V–9Cr3Fe 1,3Zr0,05C, V–8Cr10Ta1,3Zr0,05C, V–6Fe5Nb1,3Zr0,05C [158]. Перечисленные сплавы (пока в основном еще экспериментальные) предназначаются для АРКТ, АТ, химического машиностроения, судостроения, для ЯР изучались сплавы U–V, но совершенно особое значение придается конструкционным материалам будущих бриддерных АЭС и термоядерных электростанций. Среди них очень перспективны для оболочек твэлов LMFBR сплавы V–Nb–Mo, V–Nb–Cr, V–Ti, а для ТЯЭС (конструкционные материалы, материалы стенок) V–Ti20, V–10Ti20Mo, V–3TiSi. Для систематических исследований за основу приняты сплавы V и Mo с добавками Ti, Zr, Cr [54, 388].

V–катализаторы явились крупной вехой в развитии контактного производства H_2SO_4. Их преимущества (повышенная каталитическая активность и стойкость к большинству контактных ядов) в сравнении с Pt-катализаторами способствовали усовершенствованию технологии контактного процесса и увеличению мощности установки и аппаратов, в результате Pt-катализаторы были ими полностью вытеснены [63].

Композиции V_2O_5 (3–8%), носителя (кизельгур, силикагель и др.) и активатора (сульфаты Cs, Rb, K, Na, Li) наиболее широко применяются для окисления SO_2 в SO_3 на современных сернокислотных заводах, в том числе при утилизации SO_2 на Cu–Pb–Zn-заводах, при переработке пирита и сжигании серы. За рубежом этими катализаторами пользуются заводы цветной металлургии США, Японии, Испании, ЮАР, Бельгии, Канады [129]. V-катализаторы используются также в производстве ненасыщенных полистеров (дайнела, дакрона), поливинилхлорида, нейлона, этиленпропиленового каучука для автомобилей.

В число стеклообразующих систем входят: V_2O_5–GeO_2, V_2O_5–P_2O_5, K_2O–V_2O_5, CaO–V_2O_5, SrO–V_2O_5, BaO–V_2O_5, PbO–V_2O_5, Bi_2O_3–V_2O_5, Fe_2O_3–V_2O_5, NiO–V_2O_5, As_2O_3–V_2O_5, V_2O_5–TeO_2, стеклообразные V_2O_5. Создан специальный класс V–фосфатных стекол. Массовые и дешевые тарные стекла изготовляются с добавками V. Трех- и четырехкомпонентные системы дополнены окислами V, разработаны оксидные стекла V_2O_5–P_2O_5–RO_x (R – элемент I–V групп периодической системы). По данным 1964 г., наиболее изучены были оксидные полупроводниковые стекла в системах V_2O_5–P_2O_5, V_2O_5–V_2O_4–

P_2O_5, V_2O_5–P_2O_5–BaO, V_2O_5–P_2O_5–PbO, V_2O_5–P_2O_5–Fe_2O_3, V_2O_5–P_2O_5–WO_3, V_2O_5–P_2O_5–MoO_3, V_2O_5–P_2O_5–SrO, V_2O_5–P_2O_5–CaO, V_2O_5–P_2O_5–BaO–Na_2O, V_2O_5–P_2O_5–Fe_2O_3–Na_2O.V_2O_5 входит в состав ряда стекол для электронных умножителей. Известны стеклоцементы с добавкой V_2O_5, прозрачные электропроводящие пленочные покрытия из V_2O_{5-x} на стекле. На основе V_2O_3 разработана окисная керамика, V вводится в состав шпинелей и шпинелидов, эмалей, керамических пигментов, шлакокерама.

Разные области применения включают: окраска стекла и керамики, хлопчатобумажных и шелковых тканей; люминофоры для цветного ТВ, из них особенно известны YVO_4:Eu; электроизоляционная бумага из синтетических фторфлогопитов с атомами V; сплавы Al и бронзы; аккумуляция H_2 как энергоносителя; электроды из дисульфида V в Li-аккумуляторных батареях; электроды и флюсы для сварки сталей и сплавов; сегнетоэлектрики; пигменты; литейные и деформируемые Al- сплавы; искусственные зубы, столовые наборы, химически стойкие детали, хирургические и ортопедические инструменты из Ag-сплавов с V; ситцепечатание; смазки в северном исполнении; твердотельные переключатели, полупроводниковые элементы, феррогранаты, электроконтакты и другие компоненты электроники.

Масса интересных свойств выявлена в окислах V. Например, при определенной температуре они переходят из проводящего, металлического состояния в непроводящее, полупроводниковое, и наоборот. Получается в крохотном объеме простейший бесконтактный переключатель, который в нужный момент включает или выключает мотор или прибор. На основе окислов V удалось синтезировать и полупроводники, и катализаторы, и магнитные материалы [40].

Промышленное и потенциальное сырье. Примерно до конца 1940-х годов V-сырьем за рубежом являлись практически только V-минералы экзогенного генезиса – патрониты асфальтитовых месторождений Перу, деклаузиты, купродеклаузиты и ванадиниты зоны окисления полиметаллических месторождений Африки. К 1956 г. перуанские патрониты оказались целиком выработанными, и этот минерал, сыграв свою историческую роль, сошел со сцены, иных промышленных месторождений его пока нет. Остальные упомянутые V-минералы еще разрабатываются в Намибии (в Замбии добыча прекратилась), но доля их в общем балансе V-сырья свелась к 3%. Со второй половины 1950-х годов сырьевая база V-производства начала существенно меняться и теперь она намного разнообразнее. Главное положение заняли эндогенные титаномагнетитовые, магнетит-ильменитовые руды ЮАР, Финляндии, Норвегии и Австралии. В 1977 г. Fe-Ti и Fe-руды обеспечили 70% общего производства V, имеются реальные предпосылки для дальнейшего роста их значения, поскольку вошли в строй новые объекты на подобном сырье. Его преимущества: огромные запасы – глобальные и единичных месторождений, благоприятные условия эксплуатации, высокая обогатимость, получение концентратов с относительно стабильным содержанием V, тесное комплексирование с черной металлургией. При плавке этих руд в домнах V переходит в чугун, а при переделе последнего – в шлаки с содержанием 15–27% V_2O_5. На месте они далее перерабатываются в V_2O_5 или FeV, либо являются товарным продуктом. Недоизвлеченный V, остающийся в чугуне и (или) переходящий из него в сталь, также, вероятно, играет положительную легирующую роль. Проскользнуло сообщение о том, что сейчас освоен процесс непосредственного перевода V из руды в сталь, минуя все указанные промежуточные стадии получения V_2O_5 и FeV.

В современном V-сырьевом балансе 30% занимают источники осадочного происхождения – U–V-руды типа "плато Колорадо" с карнотитом и роскоэлитом, феррофосфор (FeP) – отход производства желтого P из фосфоритов, V-носные глинистые минералы зоны аргиллизации (все они используются только в США). О них подробно говорится ниже, надо лишь отметить, что указанные глины – собственно V-сырье, как и эксплуатируемая руда одного из

месторождений плато Колорадо, с очень низким содержанием U. К подсобным источникам V, кстати не новым, относятся Al-руды и нефти. Уже в 1929–1932 гг. Франция получила из бокситов на глиноземных заводах 200 т V_2O_5. Италия и гитлеровская Германия также получали ее в годы войны из бокситов. Сейчас извлечение V на глиноземных заводах осуществляют Индия и опять-таки Франция, но в общем в мизерных количествах. В СССР на Кировабадском Al-заводе разработана и впервые в мире внедрена в промышленность технология переработки алунитовых руд на Al_2O_3, K_2SO_4, H_2SO_4, V_2O_5 и Ga, а отвальный шлам можно использовать в строительных материалах [394]. И все же Al-сырье не может иметь существенного значения в V-производстве, так как даже при переработке 50 млн. т бокситов на глинозем из них при среднем содержании 0,001% V [43] и извлечении 50% в лучшем случае окажется возможным получить ~450 т/г. V и даже при 0,005% – около 2000 т. В сырой нефти содержание V колеблется в пределах 0,01–0,03%, но в золе оно в ряде случаев повышается до 5–35% и более. В годы минувшей войны в Италии собирали остатки от сжигания мексиканской и венесуэльской нефти (мазута) в топках пароходных и промышленных предприятий и перерабатывали их на V. В 1960-х годах использование для этой цели золы венесуэльской нефти получило промышленное оформление на двух установках в Канаде, но и на этот раз пока в небольших масштабах. Однако вскоре в этом вопросе можно ожидать коренных перемен, поскольку сама Венесуэла намечает производство V_2O_5 в тысячетонных количествах на собственной территории из своих тяжелых высокосернистых нефтей. Надо полагать, что и в других странах возникнет и разовьется это производство. В США, например, Oil Products Co. велись технологические исследования по извлечению V и Ni из нефти при ее крекинге. В ВНР в 1969 г. из золы от сжигания мазута был получен концентрат с 25% V и 8–12% Ni. Надо еще учесть, что выделение V_2O_5 из нефтей очень важно для предотвращения вызываемой ею коррозии котлов и пароперегревателей тепловых электростанций и отравления катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах. Экзотический характер имеет извлечение в США V из хромитов, но никаких сведений об их происхождении не встречено. В Sn-шлаках Малайзии наряду с Ta и Nb содержатся 0,5% V_2O_5, но в схеме их комплексной переработки извлечение V не предусмотрено. Вырисовываются контуры новых потенциальных сырьевых источников V, прежде всего битуминозных песков и сланцев. Канада и Австралия предпринимают уже меры по их комплексной переработке с попутным выделением V, причем количества его могут оказаться вполне солидными; в Австралии получение V из битуминозных сланцев признано экономически рентабельным. Давно известны огромные запасы V-содержащих осадочных Fe-руд в Западной Европе, но V они бедны. Более богаты (~0,4% V_2O_5) рос сыпные титаномагнетитовые пески, и запасы их в ряде стран также огромные. Имеется уже проект организации V-производства на базе таких песков на Филиппинах. В Швеции обращено внимание на комплексную переработку алюмосланцев с попутным извлечением V (см. ниже). Запасы таких сланцев исчисляются миллиардами тонн. На очереди, видимо, и другие сланцы. Л.Ф. Борисенко к потенциальным источникам причисляет еще зоны каменных и бурых углей, лигнитов, океанические конкреции, нефелины, красные глубоководные глины с 0,024% V, красные шламы глиноземных заводов и др. [43,44]. Стоит более подробно остановиться на Мировом океане. В морской воде концентрация V в общем небольшая (0,002 мг/л), и даже при комплексной ее переработке в крупных масштабах (на 1000 т U в год) поступление V составит всего лишь ~670 т в год. Вместе с тем способность некоторых морских организмов концентрировать V значительна, и в Японии, например, организовано даже извлечение его из золы от сжигания морских асцидий, в которых коэффициент накопления $>10^5$. Не исключено, что будут созданы специальные подводные фермы для разведения таких или других микроорганизмов-концентраторов V и (или) других РЭ. Сплошь и рядом V обнаруживается в Fe–Mn-конкрециях, он, очевидно, является постоянным их компонентом. Про-

ведены уже и первые технологические опыты по попутному извлечению V при комплексной переработке этого сырья.

Сырьевые ресурсы[1] V за рубежом значительно расширились за последние десятилетия, появились новые их источники.

В Канаде несмотря на предпринятые исследования промышленно освоенных V- месторождений пока нет. Потенциальные же ресурсы этого металла очень крупные. В первую очередь они относятся к титаномагнетитам и магнетит-ильменитам Квебека с 0,1–0,35 % V_2O_5 (месторождения Лак-Тио, Аллард, Магпи-Маунтин, Сент-Обейн, Сент-Джон) и о-ва Ньюфаундленд. В 1971 г. восточнее Шибугамо в районе Райнфрит обнаружены титаномагнетиты с запасами до 170 тыс. т V_2O_5 при содержании ее 0,5%, по другим данным, здесь в рудах района Lac Doré 1,3% V. Суммарно в Квебеке 1 млрд. т руды с 43% Fe, 10,5 Ti, 1,6 Cr и 0,1–0,35% V_2O_5. Кроме того, имеются V- содержащие гематит-шамозитовые руды (бурые железняки) в других районах страны, сланцы, нефти, U-руды. Из них наиболее актуальны битуминозные песчаники Атабаски в Альберте, содержащие Ni и 0,015–0,024% V, в летучей золе после их сжигания V 1,48% и Ni 0,5–0,7%. Ведутся исследования по обогащению золы и извлечению из нее V разными методами.

В США промышленное значение на V имеют урановые руды типа "плато Колорадо" в штатах Юта, Колорадо, Вайоминг, Нью-Мексико, Южная Дакота и прилегающих районах; фосфатные месторождения пермской формации Фосфориа в Айдахо, Монтана, Вайоминг и Юта; V-содержащие сланцы Арканзаса, включающие латериты карбонатитового комплекса в Уилсон-Спрингс. На плато Колорадо и прилегающих к нему районах U–V- руды представлены карнотитами и роскоэлитами в пестроцветах. В ряде месторождений V преобладает над U (1–5% V_2O_5, 0,18–0,34% U_3O_8). При концентрации V < 0,2% его попутное извлечение считается нерентабельным. Фосфориты Айдахо и Вайоминга отличаются необычным (для фосфоритных месторождений) высоким содержанием V_2O_5 в пределах 0,1–1%. Латериты месторождения Уилсон-Спрингс – это собственно V-промышленное сырье. При выветривании латерита V обычно смешивается с образовавшимися глинами и бокситами. Вторичная концентрация его может образоваться с продуктами выветривания. Руда содержит в среднем 1% V_2O_5, а общие запасы V = 30 тыс. т. Дополнительные ресурсы V в США связаны с титаномагнетитами Сэнфорд-Хилл в штате Нью-Йорк (100 млн. т руды с 0,45% V_2O_5), района оз. Онтарио (0,23–0,63% V_2O_5 в руде), Айрон-Маунт в Вайоминге (~180 млн. т руды с 0,3–0,35% V_2O_5), штатов Миннесота и Нью-Джерси и особенно Аляски, на территории которой насчитываются запасы в 2 млн. т V. V-содержащие битуминозные сланцы известны в штатах Оклахома, Невада, Арканзас, Колорадо. Некоторое количество V приурочено к золото-кварцевым жилам Ла-Плата в Колорадо.

В Мексике имеются месторождения V-минералов в разных районах, но все они мелкие, частично разрабатывались в Сан-Антонио, Лос-Ламентос. V содержится в нефтях и золах углей. Венесуэльская экспортная нефть содержит 0,5% V и, как уже отмечено, частично используется для извлечения V в странах-импортерах ее. Более высокие концентрации V и Ni обнаружены в тяжелых высокосернистых нефтях Ориноко. Ресурсы V в нефтях страны оцениваются в 90 тыс. т, потенциальные в 1360 тыс. т. Перуанские уникальные месторождения патронита, особенно Минас-Рагра, были приурочены к асфальтитам западных Кордильер. Вначале добывались только наиболее окисленные руды со средним содержанием 15–20% V_2O_5, а затем сульфидные руды, которые после прокаливания содержали 50% V_2O_5. С 1955 г. рудник и фабрика законсервированы. Баснословно богатое прежде месторождение теперь представляет собою глубокую яму площадью 255 × × 114 м и глубиной 60 м с остатками жилы, запасы которой не превышают 10 тыс. т V при содержании 1,75%. Широко распространены здесь асфальтитовые жилы с 1% V_2O_5 и в золе от их сжигания 20% V_2O_5. В условиях

[1] Этот раздел написан совместно с Т.И. Зуевой.

повышенного спроса и высоких цен эти руды могут стать промышленными. В Боливии V приурочен к титаномагнетитам Виача в районе Ла-Пас. Запасы месторождения не определены, но оно, по-видимому, промышленное, так как намечено получение на его базе FeV. В Чили магнетитовые руды Тофо содержат 0,25% V_2O_5, но данные о запасах отсутствуют. В магнетитах Эль-Ромераль 0,3-0,4% V_2O_5, запасов V в них 150 тыс. т. V имеется в Pb-Zn- рудах ряда провинций Аргентины, в песчаниках и асфальтитах Мендосы, но промышленной ценности они пока не представляют.

V – один из немногих РМ, имеющихся в наличии на территории Западной Европы. В Скандинавии – он компонент титаномагнетитовых руд ряда месторождений в Норвегии (Сельвег, Рёдсанд, Стронганген), Швеции (Роутиваре, Крамета, Ульве, Таберг), Финляндии (Отанмяки, Тайвалкоски), на Лофонтенских островах. Ресурсы этих руд полностью не учтены (в Норвегии, например, титаномагнетиты встречаются почти повсеместно), но, во всяком случае, измеряются сотнями млн. т. Считается, что в скандинавских титаномагнетитах 0,14% V_2O_5, в промышленных же месторождениях ее содержание выше. Так, в рудах Отанмяки (300 км севернее Хельсинки) в среднем 0,47% V_2O_5, по другим данным, 0,62-0,64 V [474]. Для шведских руд названы цифры в 0,1-0,5% V_2O_5. Добываемая богатая руда содержит 54% Fe, 19 TiO_2 и 2,4 V_2O_5. В целом же запасы титаномагнетитов с 0,47% V_2O_5 определены в 50 млн. т. С 1976 г. освоено и второе месторождение в районе Тайвалкоски, но о его запасах сведений нет. V присутствует в широко распространенных в Швеции сланцах, а также в апатитах. Горная компания Boliden приобрела концессию в районах Нерке и Сконе (юг Швеции) на разведку так называемых алюмосланцев (запасы ~ 7,5 млрд. т), представляющих собой смесь $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Это осадочные горные породы кембрийского возраста, образовавшиеся 500 млн. лет назад. Сланцы черного цвета мощностью 2,7 – 5,5 м, содержат 0,025% U, небольшие количества V, Mo, W, Ni, Co, Zn, Co и РЗЭ. Потребуется около 8 лет для решения вопроса об их промышленной эксплуатации. Огромные месторождения оолитовых Fe-руд (млрд.т) известны в Лотарингском бассейне, но в среднем в них 0,07% V_2O_5 и только на некоторых участках 0,12 – 0,16% V_2O_5. В 1914 – 1918 гг. Франция извлекала из них небольшие количества V, гитлеровская Германия также частично перерабатывала их и из томасовских шлаков получала ~300 т/г. V. В Нижней Саксонии, восточнее Брауншвейга имеются мощные залежи битуминозных сланцев (~1,5 млрд. т), содержащие U и V, намечается их комплексное освоение. Во Франции сейчас кроме как на глиноземных заводах, нигде более V не извлекается. В ФРГ в юрских Fe-рудах Баден-Вюртемберга содержание V_2O_5 0,2%, а общие запасы ее оцениваются в 100 тыс. т.

Небольших масштабов V-оруденение выявлено в ряде стран северной и центральной Африки: Марокко (зона окисления Pb-Zn-руд), Тунисе (полиметаллические месторождения Джебба и Сук-Эль-Хемиз), Нигерии (U-Cu-песчаники Arages), Судане (Fe-руды Кордофан), Уганде (титаномагнетиты Naugle с 0,35% V_2O_5 в щелочном комплексе Букусу), Габоне (U-V- руды Маунана, типа карнотитов), Конго (полиметаллические руды бассейна р. Ниары). Некоторые из них, например в Марокко, могут приобрести промышленную ценность.

В Намибии и Замбии V- минералы связаны с полиметаллическими месторождениями. В Намибии деклуазит, купродеклуазит, моттрамит и ванадинит приурочены к Pb-Zn-Cu-рудам Отави, наиболее известны месторождения Цумеб, Абенаб, Берг-Аукас (Грутфонтейн). Запасы руды определены в 1,6 млн. т с 0,7% V_2O_5. В Замбии носителем деклуазита и ванадинита являются Pb-Zn руды Брокен-Хилл. Богатые руды с 0,85% V_2O_5 концентрируются в окисленной зоне. V-минералы в смеси с твердой песчанистой глиной и бурым железняком заполняют карманы и трещины, образуют гнезда; запасов руды ~2 млн. т. В Танзании в Liganga (Njombe) насчитывается 80 млн. т титаномагнетитовой руды с высоким содержанием V_2O_5 (0,67%) и Ti. В Мозамбике, на северо-западе, в провинции Тете давно известен ряд метасоматических

месторождений титаномагнетитов, но из них единственно крупное – Масамба с запасами 50 млн. т руды с 0,6% V_2O_5. В 1969 г. открыто однотипное месторождение Доа, но с низким содержанием V_2O_5 (0,2%). Исключительно богата V ЮАР. В Трансваале находятся крупнейшие за рубежом месторождения V-содержащих титаномагнетитовых руд, приуроченные к норитам и анортозитам огромного сложно дифференцированного Бушвельдского комплекса изверженных пород. Месторождение состоит из массы рудных тел, главным образом пластов, которые находятся в самой верхней части, имеют мощность до 6 м и протяженность до 300 км. Руды содержат (в %): 55–57 Fe, 12–15 Ti, 1,4–1,9 V_2O_5, 2,5–3,5 Al_2O_3, 1,0–1,8 SiO_2, < 0,05 P; пригодны для открытых разработок. Промышленные запасы V – 1,8 млн. т, общие 18 млн. т.

Иордания располагает 2,5 млрд. т фосфатов, содержащих 300–600 г/т V. Отмечается возможность попутного извлечения V и U на новом предприятии в Эль-Шейдия. По Индии промышленные запасы V определяются в 200 тыс. т, а потенциальные в 300 тыс. т, преимущественно в титаномагнетитах Бихара и Ориссы, в смежных районах Сингбхум и Маюрбхдан, а также Майсура. В первых двух штатах выделяются рудные поля и пояса Дублабера–Кумардубы–Хатигар, Бисон–Джошипур. Руды залегают в виде жил и линз и вкрапленностей, массивные тела достигают мощности 70 м, представлены они V-содержащим магнетитом, местами превращенным в гематит, лимонит, гетит, ильменит, содержат (в %): Fe 59,4, SiO_2 0,32, Al_2O_3 3,84, TiO_2 13,1, V_2O_5 ~ 2 (от 1,5 до 2,5%), MnO 0,33, P_2O_5 0,06. В районе ~ 20 млн. т руды с 200 тыс. т V. В наиболее крупном месторождении Майсура – Бхадравати 130 тыс. т V при содержании в руде 1,7% V_2O_5. Отмечено наличие V в прибрежноморских песках. На Филиппинах насчитываются 400 млн. т пляжевых песков, входящие в состав тяжелой фракции титаномагнетиты содержат ~ 0,4% V_2O_5. Условно запасы V на островах можно принять в 200 тыс. т. В Южной Корее примерно 2 млн. т ильменит-магнетитовых руд с 0,24% V_2O_5. Япония располагает 200–300 тыс. т V в Fe–Ti-песках Хонсю и Хоккайдо. На о. Хонсю выделяются три Fe–V-провинции в префектурах Ивате, Аомори, Симане. В районе Кавасаки – Кудзи (префектура Ивате) в холмистой местности вблизи г. Кудзи титаномагнетитовые пески залегают на высоте 240 м над уровнем моря. Хотя местами мощность их достигает 22 м, в среднем она редко превышает 3 м. Запасы песков – 200 млн. т, титаномагнетит в них в виде тонких зерен с примесью силикатов, содержит (%) 23–66 Fe, 12–14 Ti, 0,2 V. В районе Камиката–Самокита (Аомори) прибрежных песков с 0,3–0,4% V_2O_5 9 млн. т. На юге, в префектуре Симане пески содержат 0,46% V_2O_5. На Хоккайдо насчитывается более 100 россыпей.

Австралия стала выделяться своими V-ресурсами благодаря открытиям последних 15–20 лет. Прежде всего это относится к титаномагнетитам Западной Австралии. В Джеймсон-Рейндж запасы таких руд с 49% Fe, 20% TiO_2 и 2,7% V_2O_5 (по другим данным 0,8–2,4%) составляют 90 млн. т. Потенциальные ресурсы месторождения Баррамби (460 км восток-северо-восточнее р. Джералдтон) превышают 350–400 млн. т руды с 0,5% V_2O_5 (бортовое содержание 0,3%). Руда здесь уникальная по отсутствию вредных примесей, легкообогатимых руд с 0,7% V 27 млн. т. В районе Уандови (75 км северо-западнее Перта) промышленные запасы V в рудах с 2% V_2O_5 определяются в 125 тыс. т, добыча может вестись открытым способом. В Западной Австралии имеются еще довольно значительные ресурсы U–V- руд типа карнотитов в месторождении Йилирри, локализующемся в палеорусле реки, заполненном 30-метровой пачкой глин и песков и плащеобразными залежами кальцититов, известковых образований, представленных кавернозными известняками и аллювием, сцементированным известковым материалом. Карнотит заполняет поры и полости в этих отложениях в полосе протяжением 45 км и шириной 3 км. Зона с повышенным его содержанием имеет длину 6 км при ширине 0,5 км и мощности 8 м. Залегает она на глубине около 7 м и местами прослеживается до 21 м. В рудном теле 36–43 тыс. т U и > 10 тыс. т V.

Таблица 26

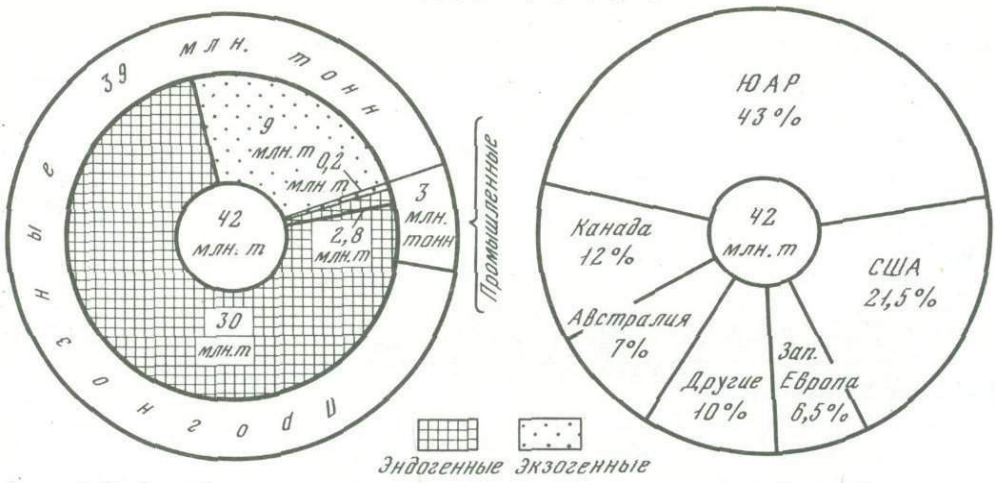
Ориентировочные данные о запасах ванадия в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах*

Страна, месторождение	V-содержащие руды	V_2O_5 в руде, %[2*]	Запасы V, тыс. т			Удельный вес в общих запасах, %
			промышленные	прогнозные	всего	
1	2	3	4	5	6	7
Канада						
Лак-Тио, Аллард, Магпи и др. (Квебек)	Ильменит-магнетиты и титаномагнетиты	0,17-0,35	-	1000	1000	
О-в Ньюфаундленд и др.	Бурые железняки	0,08	-	1800	1800	
Атабаска	Битуминозные сланцы	0,015	-		Большие	
Итого[3*]				5000	5000	12
США						
Плато Колорадо[4*]	Карнотитовые и роскоэлитовые в пестроцветах	1,5	35	35	70	
Уилсон-Спрингс (Арканзас)	Глины зоны аргиллизации	1,0	25	-	25	
Штаты Вайоминг, Айдахо, Монтана, Юта	Фосфатные породы и сланцы	0,1-1	40	4500	4500	
Аляска	Титаномагнетиты	0,3-0,5	-	1800	1800	
Штат Миннесота	"	0,1-0,2	-	90	90	
Штат Нью-Йорк	"	0,45	-	250	250	
Разные				2300	2300	
Итого			100	9000	9000	21,5
Венесуэла (Маракаибо, Ориноко)	Нефть		90	1270	1360	3,3
Боливия (Виача)	Титаномагнетиты	...	25	75	100	0,2
Чили (Эль-Ромераль)	Магнетит-ильмениты	0,3-0,4	135	90	225	0,5
Норвегия (Сельвег, Родсельд, Строганген)	Титаномагнетиты	0,4-0,5	25	150	175	0,4
Швеция (Роутиваре, Крамета, Улве, Таберг)	"	0,1-0,5	-	500	500	1,2
Финляндия (Отанмяки, Тайвалкоски)	Ильменит-магнетиты и титаномагнетиты	0,47	150	-	150	0,4

Таблица 26 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Франция (Лотарингский бассейн)	Бурые железняки ("минетта")	...	–	1800	1800	4,3
ФРГ (Баден-Вюртемберг)	Оолитовые Fe- руды (доггеровские)	...	–	200	200	0,5
Верхняя Вольта	Титаномагнетиты	...	–	150	150	0,4
Танзания	"	0,67	–	300	300	0,7
Мозамбик (Тете)	"	0,6	–	200	200	0,5
Замбия (Брокен-Хилл) и Намибия (Цумеб) и др.	Руды зоны окисления полиметаллических месторождений	0,7	10	–	10	
ЮАР (Бушвельдский комплекс)	Титаномагнетиты	1,5–1,7	2000	16000	18000	43
Индия (штаты Бихар, Орисса)	"	1,7	100	300	400	1,0
Филиппины	Прибрежно-морские пески	0,4	–	200	200	0,5
Япония (о-ва Хоккайдо, Хонсю)	Титаномагнетитовые пески	0,1–0,4	–	200	200	0,5
Австралия						
Джеймсон-Рейндж	Титаномагнетиты	0,8–2,7	100	1400	1500	
Баррамби	"	0,5	140	1200	1300	
Уандови и др.	"		125	...	125	
Калгурли, Йилирри	Роскоэлитовые и карнотитовые руды	1,5 ...	–	20	20	
Джулия-Крик	Битуминозные сланцы	...	365	Большие 2800	3000	7
Итого						
Новая Зеландия						
Таранаки	Титаномагнетиты в россыпях	0,4	–	900	900	
Манапоури	Титаномагнетиты	0,4	–	100	100	
Итого			–	1000	1000	2,4
Всего			3000	39000	42000	100

* С учетом [43, 44, 256, 464, 495, 531]; цифры, особенно итоговые, округлены; не учтены мелкие и малоперспективные месторождения Мексики, Аргентины, США, Австралии. 2* Содержание V_2O_5 в руде, для пересчета на V следует помножить на 0,56. 3* В работе [495] гипотетические ресурсы V в Канаде оценены в 10 млн. т, нами они более осторожно приняты в 5 млн. т. 4* Включая и соседние районы других штатов.



Фиг. 34. Структура сырьевых ресурсов ванадия в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах

слева – по категориям запасов, справа – по странам

Месторождение осваивается. В Квинсленде интересны V-содержащие нефтеносные сланцы Джулия-Крик. Вопрос об их освоении ставился уже в конкретной плоскости, но временно отложен. Тяжелые пески вдоль берегов материка и о-ва Тасмания представляют огромное богатство (см. главу VII), но о нахождении V в австралийских ильменитах и его практическом значении ничего пока не сообщается. На западных побережьях Северного и Южного островов Новой Зеландии распространены титаномагнетитовые россыпи с общими запасами песков в 400 млн. т при содержании, очевидно в титаномагнетитовой фракции (в %) Fe 55, TiO_2 9, V_2O_5. Около оз. Манапоури обнаружено V-содержащее титанмагнетитовое рудное тело с запасами ~ 50 млн т руды. Титаномагнетиты островов Гавайи и Таити содержат 0,16–0,19% V_2O_5.

Сводные данные о месторождениях и запасах V за рубежом приведены в табл. 26. Многие из учтенных в ней сведений сугубо ориентировочные, и итоговая цифра в 42 млн. т металла не может, естественно, считаться точной, она показывает лишь общий порядок ресурсов. Вовсе не приняты во внимание бокситы, угли и нефти, кроме венесуэльской, и лишь частично учтены фосфориты, битуминозные пески и сланцы. Из таблицы следует, что такие месторождения, как Бушвельдский комплекс в ЮАР (18 млн. т V или 32 млн. т V_2O_5) и комплекс фосфатных пород и сланцев в США (4,5 млн. т V или 8 млн. т V_2O_5), являются гигантами. К средним по масштабам можно отнести месторождения Джеймсон-Рейндж и Баррамби в Австралии и группы потенциальных месторождений Аляски, Канады, Лотарингии, Новой Зеландии. Структура современных сырьевых ресурсов V за рубежом такова (фиг. 34): из 42 млн. т металла на промышленные категории приходятся (цифры округлены) 3 млн. т или 7%, в том числе эндогенные 2,8 млн. т (6,5%) и экзогенные 0,2 млн. т (0,5%), на прогнозные 39 млн. т, или 93%, в том числе эндогенные 30 млн т (71%) и экзогенные 9 млн. т (22%), в целом на эндогенные руды ~78%. Удельный вес в общих запасах только трех стран (ЮАР, США, Канада) равен 66,5% и остальных 18 стран 33,5%.

Промышленность. Поскольку добыча V-сырья и последующая его первичная переработка в основном территориально и технологически совмещаются, эти производства рассматриваются совместно в данном объединенном разделе.

Динамика добычи V (этот термин здесь условный, так как имеется в виду содержание V как в сырье – шлаках и концентратах, так и в готовой продукции – V_2O_5 и FeV) приведена в табл. 27 и фиг. 35, 36. Начиналась она еще в 1800-х годах, но первые четкие статистические сведения доступ-

Таблица 27

Динамика добычи ванадия в промышленно развитых капиталистических и развивающихся

Страна	1907	1913	1917	1922	1924	1927
США[2*]	40	392	768	26	–	–
Мексика	–	–	–	–	–	–
Перу	70	768	722	78	–	740
Аргентина	–	–	–	–	–	–
Франция		...	...	–	–	–
Замбия		...	–	–	–	336
Намибия		...	–	–	–	–
Итого[4*]	110	1160	1490	104	–	1076

Таблица 27 (продолжение)

Страна	1937	1938	1939	1940	1941	1942
США[2*]	493	732	900	948	1140	2014
Мексика	45	100	80	32	–	–
Перу	590	826	1016	1215	1017	1010
Аргентина	–	–	15	1	6	...
Франция	...	–	–	–	–	–
Замбия	235	374	384	368	342	388
Намибия	590	558	515	428	270	453
Итого[4*]	1950	2590	2910 (3184)	2992 (3500)	2775 (3500)	3865 (3506)

Таблица 27 (продолжение)

Страна	1950	1951	1952	1953	1954	1955
США[2*]	2084	2800	3265	4210	2745	2980
Перу	436	450	437	317	190	71
Чили	–	–	–	–	–	–
Норвегия	–	–	–	–	–	–
Финляндия	–	–	–	–	–	–
Намибия	295	530	624	540	574	573
ЮАР[3*]	–	–	–	–	–	–
Итого[4*]	2820 (2182)	3875 (3000)	4375 (3436)	5075 (3630)	3510	3625

Таблица 27 (окончание)

Страна	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970
США[2*]	3957	4740	4687	4500	5880	5060	4825
Перу	–	–	–	–	–	–	–
Чили	–	–	–	–	...	544	553
Норвегия	670	680	662	740	850	1007	1080
Финляндия	983	964	970	1172	1200	1346	1315
Намибия	1000	1157	1227	980	508	500	402
ЮАР[4*]	1163	1378	1552	1920	2270	5587	6470
Итого	7775	8920	9100	9310	10800	14140	14750

* В отдельных случаях отгрузка рудников; не учтена мелкая добыча на территориях Норвегии, Испании, Марокко, Заира; кроме того, во Франции в 1968–1973 гг. по 90 т в год и в Замбии в 1951 г. – 87, 1952 – 43 и 1963 г. – 236 т, данные за 1976–

странах, т по содержанию металла*

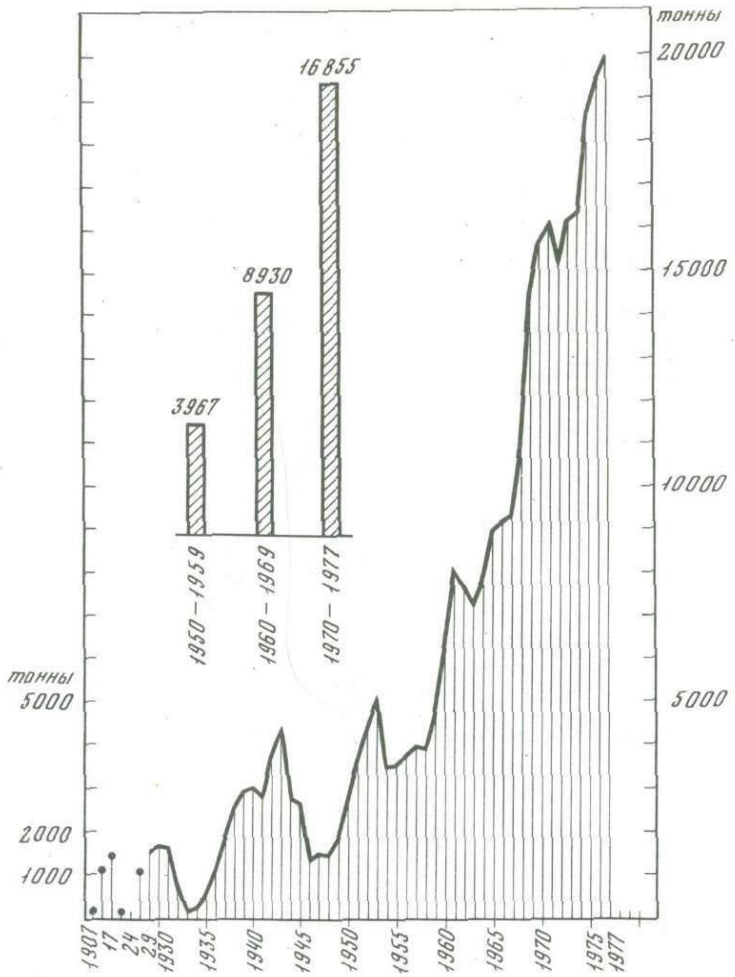
1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935	1936
480	530	890	245	2	5	23	63
–	–	–	–	–	–	–	–
902	479	–	–	–	75	67	160
–	–	–	–	–	–	–	–
51	71	85	54	...	...	...	...
60	56	216	307	36	3	173	205
–	457	445	305	18	35	176	547
1500	1593	1636	911	56	118	440	975

1943	1944	1945	1946	1947	1948	1949
2534	1600	1344	463	745	608	1078
–	–	–	–	–	–	–
847	514	688	322	435	510	456
...	4	3	6	7	–	–
–	–	–	–	–	–	–
426	254	219	68	56	173	153
577	385	420	430	282	187	163
4385	2757	2675	1290	1525	1480	1850
(3975)	(2500)	(2675)	(1400)	(1740)	(1690)	(2230)

1956	1957	1958	1959	1960	1961	1962	1963
3507	3348	2750	3373	4510	4846	4727	3500
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	...	...	...	...	685
39	263	390	505	500	571	640	700
279	277	395	652	761	1040	924	1030
–	7	287	289	562	1290	1264	1263
3830	3900	3830	4830	6430	8050	7575	7180

1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978
4765	4433	3970	4420	4300	5620	4725	4765
–	–	–	–	–	–	–	–
600	653	962	580	600	1090	862	862
1000	862	744	770	1034	...	...	...
1110	1190	1260	1484	1275	1460	...	...
794	530	650	820	562	...	...	...
7680	7320	8210	8150	10645	9875	11240	11250
16000	15000	16000	16200	18400	19300	20000	20000

1977 гг. ориентировочные. 2*V, извлекаемый из всех руд, концентратов и FeP; в 1946–1949 гг., включая извлечение V_2O_5 из FeP. 3* По 1969 г. в сырье и V_2O_5, с 1970 г. включая V-содержащие шлаки. 4*Цифры слегка округлены; в скобках, по другим источникам.



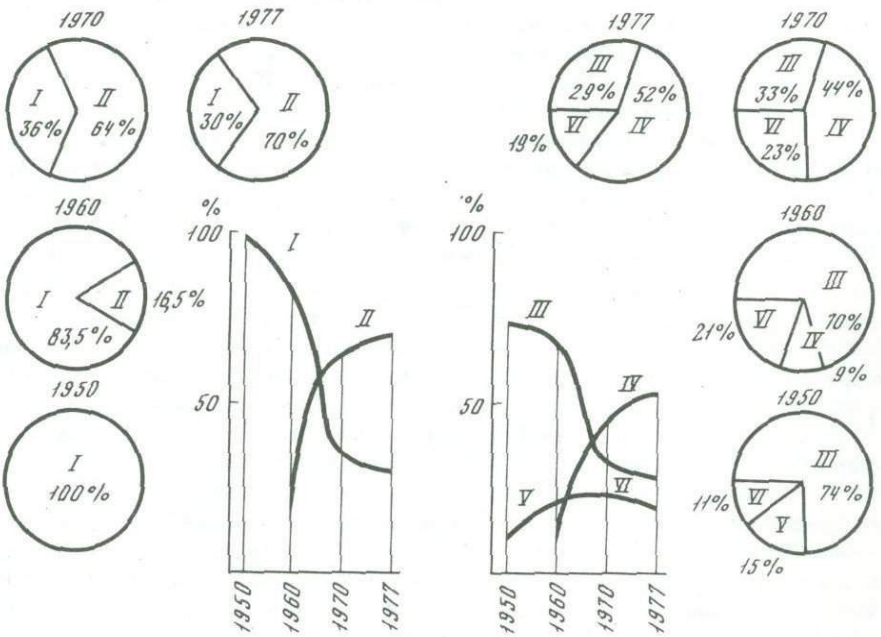
Фиг. 35. Динамика добычи ванадия (содержание металла во всех видах сырья) в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах, т

ны за 1907 г. и отрывочно за 1913–1927 гг. В годы первой мировой войны добыча явно подскочила, потом упала и увеличивалась до 1931 г., но затем в период "великой депрессии" резко упала. Возрождение началось перед второй мировой войной, а в годы ее добыча намного увеличилась – сказалась военно-стратегическая роль V. Послевоенное сокращение добычи соответствовало общему экономическому положению того времени. В 1950-х годах она заметно поднялась, но без особенных всплесков, зато в следующем десятилетии перелом был кардинальным – с 6430 т в 1960 г. до 14140 т в 1969 г. (рост 220%). Началась новая эра в промышленности V, связанная с эффективным и широким внедрением его в металлургию стали и сплавов. О выдающемся росте производства свидетельствуют следующие среднегодовые цифры добычи V (в т): 1950–1959 гг. 3970, 1960–1969 гг. 8930, 1970–1977 гг. 16855. В 1950–1959 гг. долевое участие отдельных стран в общей добыче составляло в среднем (в %): США 78,3, Намибия 11,9, ЮАР 1,5 и другие 7,8. В 1960–1969 гг. доля ЮАР поднялась до 20,8, а США снизилась до 52%. Еще более рельефно изменилась картина в 1970-х годах: сейчас на ЮАР приходятся > 50, США 28 и остальные 5 стран совместно 21,5%. Это свидетельство высокой концентрации и почти монополизации производства. В ближайшие годы можно ожидать дальнейшего увеличения доли ЮАР в общей добыче. В США продукция будет возрастать, но удельный вес ее в общей

добыче – падать. На очереди возникновение добычи V в Австралии и ряде других стран (см. ниже). Новые веяния сказались и в значительном расширении единичных производственных мощностей V-предприятий. Забегая вперед, укажем, что в ЮАР одно из предприятий рассчитано на 6600–8000 т V, а предприятия на 2–3 тыс. т / год V становятся обычными.

В Канаде были построены две установки по извлечению V из остаточных продуктов венесуэльской нефти и других отходов (импортных, также глиноземного завода в Квебеке) в Монреале и близ Оттавы. Мощности их небольшие (суммарно, вероятно, ~300–400 т V_2O_5 в год) и сейчас они как будто, временно закрыты. Вместе с тем в Канаде собирались в несколько раз увеличить производство V на нефтеочистительном заводе. Исследуется возможность переработки титаномагнетитов и магнетитов Квебека на Fe, Ti, V. Разработан пирометаллургический способ получения V и Ni из остаточных продуктов битуминозных песчаников Атабаски (после извлечения из них нефти) и предполагается организовать на их базе промышленное V-производство. Основная стадия процесса – флотация с извлечением в концентрат 90% Ni и 86% V и переводом 99% C в угольный концентрат (в нем 85% C). Флотоконцентрат подвергается восстановительной плавке с получением сплава Ni–Fe–V–Si и отвального шлака, восстановителем служит часть C, присутствующего в золе. При возвращении угольного концентрата в печи для обжига песков общее извлечение Ni и V увеличивается. По другим данным, в исходных песках (в %): 0,54–0,66 Ni, 1,4–1,5 V, 2,2–7,4 S, 11–40 C, 4,1–12,3 Fe, в обожженном продукте 1,05–2,1 Ni, 2,25–2,45 V, 15 Fe, 0,08–0,55 C, 0,3–0,36 S, в камерном продукте флотации 1,1 Ni, 2 V, 6,9 Fe, 0,2 C, 0,05 S. Камерный продукт (рудный концентрат) может быть подвергнут металлургическому переделу с получением Ni–Fe–V-сплава с выходом ~ 10%, при последующем селективном окислении из него возможно выделение FeV и FeNi.

В США на Колорадском плато добыча U–V-руд ведется с начала века. В 1960г. здесь действовали семь предприятий, с тех пор некоторые из них закрылись, но возникли и продолжают строиться новые объекты [368]. В



Фиг. 36. Изменение масштабов и структуры добычи ванадия в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах

I – экзогенные руды; II – эндогенные руды; III – США; IV – ЮАР; V – Перу; VI – другие страны

настоящее время разные фирмы добывают и перерабатывают U–V- и V-руды на плато и в соседних штатах. Atlas Corp. (принадлежит Union Carbide Corp. и Kerr McGee) ведет работы в Моабе (Юта) с 1956 г., в 1973 г. мощность по U_3O_8 = 1300–1400 т/гг., капиталовложения 11 млн. долл., в 1974 г. здесь построена установка для извлечения V и намечено расширение завода на 50%. В 1976 г. фирма завершила реконструкцию завода, довела его перерабатывающую мощность до 1200 т руды/сутки и построила завод на 454 т U_3O_8 и 1360 т V_2O_5 в год. Технологическая схема включает кислотное и щелочное выщелачивание, а также флотацию сульфидов Cu. Conquista Uranium – предприятие в Фолс-Сити, графство Карнс (Техас) в 1972 г. на 2000 т руды/сутки и 1200 т U_3O_8, капиталовложения ~20 млн. долл., исследовалась возможность попутного извлечения V. Cotter Corp. (филиал Commonwealth Edison Co. Chicago) должна с 1979 г. добывать и перерабатывать в Каньон-Сити, Колорадо, 1000–1360 т руды/сутки и получать 900 т V_2O_5 в год. Предприятие Kerr McGee в Грантс, Нью-Мексико работает с 1958 г., к 1973 г. имело мощность 7000 т руды/сутки, 4200 т/г. U_3O_8, капиталовложения с учетом расширения – 38,5 млн. долл., 1190 чел. работающих (рудник и завод), в концентрате 88–90% U_3O_8, попутно извлекался Mo, изучалась возможность извлечения V. Minas Development, Эджмонт, Блэк-Хиллс (Южная Дакота) с 1957 г. мощность 650 т руды/сутки и 390 т/г. U_3O_8, капиталовложения 2 млн. долл. V извлекался попутно, но с 1972 г. U-производство законсервировано, и завод стал только ванадиевым. Pioneer Uravan Inc., Div. Pioneer Corp. собиралась совместно с другой фирмой построить в 1981 г. предприятие по переработке U–V-руд в Колорадо или Юте, проводились технологические испытания и выбор места строительства. Ranchers Exploration & Development Corp. построила с 1977 г. в Naturita (Колорадо) U–V- предприятие мощностью по V ~380 т/г. В Эджмонт (Южная Дакота) Susquechanna Corp. получала небольшие количества V из местной руды и перерабатывала отходы энергетических установок, шлаки и отработанные катализаторы, но в 1974 г. предприятие было продано Tennasse Valley Authority. Последняя намеревалась переоборудовать его с учетом требований по охране окружающей среды и расширить. Union Carbide Corp. действует в Райфле (Колорадо) с 1950 г., мощность по руде в 1973 г. 1000–1200 т/сутки, производство U_3O_8 600–720 т/г., капиталовложения 5 млн. долл., содержание U_3O_8 в концентрате 87%, при извлечении 95–96% и >75% V.

В Уилсон-Спрингсе (Арканзас) Union Carbide Corp. (UCC) перерабатывает только на V_2O_5 латеритные руды с 1% V_2O_5. Разработки открытые, добыча 1600 т/сутки, мощность завода по V_2O_5 4500 т/г. В Хот-Спрингсе (Арканзас) UCC извлекает V из FeP, но в начале 1978 г. временно приостановило производство, в 1979 г. оно возобновилось. Kerr McGee также извлекает V из FeP на заводе в Сода-Спрингс (Айдахо). Gulf Chemical & Metallurgical Co. перерабатывает на заводе в Техас-Сити (Техас) отходные V-содержащие катализаторы. Фирма Earth Seiences осваивала углистые сланцы Сода-Спрингс на юго-востоке Айдахо. Разработки должны быть открытыми (одновременно и на фосфатные руды), затем подземными. Завод на 5000 т/год V_2O_5 намечалось ввести в строй в 1977 г. Из остатков венесуэльской нефти V-продукцию производит Long Island Lighting Co. (Lilco), Минеола (штат Нью-Йорк). Производство FeV в США осуществляют: Engelhard Minerals & Chemicals Corp., Minerals & Chemicals Div., Страсберг, Виргиния (сырье – отечественные и импортные шлаки и отходы, металлотермия); Foote Mineral Co., Ferroalloys Div. Грейам (Graham), Западная Виргиния (сырье – шлаки из ЮАР, электротермия); Reading Alloys, Inc., Робсония (Robesonia), Пенсильвания (металлотермия), Shieldelloy Corp., Ньюфилд, Нью-Джерси (металлотермия); Union Carbide Corp., Metals Div., Мариетта, Огайо (электротермия), Ниагара-Фоллс (Нью-Йорк). The Pesses Co. намеревалась построить в 1976 г. в Ньюласки (Пенсильвания) завод ферросплавов, но производство FeV должно было начаться в 1978–1979 гг., после установления дуговой печи.

Ti–сплавы с V и сплавы на основе V и изделия из них производят в США разные, в том числе важнейшие военные авиационно–ракетные фирмы [158, 176].

В Венесуэле имеются благоприятные предпосылки для переработки на месте до 1 млн. баррелей в сутки тяжелых нефтей Ориноко с попутным получением 17 тыс. т V_2O_5 (9,5 тыс. т V) в год. Полувековая ванадиевая эпопея месторождения Минас–Рагра в Перу закончилась в 1955 г. закрытием рудника и фабрики. Однако в стране имеются более бедные асфальтиты (1% V_2O_5), и в золе от их сжигания содержатся 20% V_2O_5. При благоприятных условиях (повышение цен на V–продукцию) эксплуатация этого сырья может дать к 2000 г. 9 тыс. т V_2O_5 в год [202]. Бразилия имела в 1976 г. мощности по FeV в 0,7 тыс. т, предполагалось довести их в 1978 г. до 1 тыс. т, по фирмам (в т): Alumex 120, Crometal 60, Termoligas 760, Metalurg 48. В Боливии ENAF намечала строить завод на 3–5 тыс. т FeV и FeW. Есть указание, что мощность его по V в 1980 г. составит 1500 т/г. Надо полагать, что сырьем будут служить руды Виаха. В Чили из магнетитов Эль–Ромераль получают шлаки с 4% V_2O_5 и, видимо, в таком виде они экспортируются.

В Западной Европе V–продукцию производят (или производили) следующие страны (в алфавитном порядке) и фирмы (список последних неполный): Австрия Treibacher Chemische Werke (Трейбах, Каринтия) – FeV, Англия – Accles & Pollock Ltd. (Oldburg, Birmingham) – трубы для АТ, химической промышленности, АРКТ; Anglo-American Metal & Ferroalloy Corp. – FeV, V_2O_5; Beryllium Smelting Co. Ltd. (Willenhall, Darlastone) – FeV, VC, металл, метаванадаты; Blackwell's Metallurgical Works, Ltd. (Carlston, Liverpool) – лигатуры Al–V–Zr; Contact Emcer Products Ltd.; Derby & Co. Ltd. – V_2O_5, FeV и др.,; Everitt & Co. Ltd. (Liverpool) – FeV; Ferroalloys & Metals (Glossop, Derbyshire) – FeV; High Speed Steel Alloys (Widnes, Lancashire) – V_2O_5, FeV, VC, метаванадат аммония, натриевые и калиевые соли V; Imperial Metal Industries (Kynoch) Ltd. – металл и изделия из него (прутки, стержни, проволока и др.) для АТ, АРКТ, машиностроения, а также FeV (~2500 т/г.) и V-катализаторы; London & Scandinavian Metallurgical Co. Ltd. (Rotherham, Jorkshire) – V_2O_5, FeV, метаванадаты натрия, калия и аммония для катализаторов; Magnesium Electron Ltd. (Clifton-Junction, Manchester) – соли, металл (в том числе высокой чистоты) и сплавы; Minworth Metals Ltd. (Sutton Goldfield, Birminham) – FeV с 35–40, 50–60, 78–80% V; Murex Ltd. (Rainham, Essex) – V_2O_5, FeV, V–Al, метаванадат аммония, 90–95%-ный металл и сплавы, FeV. Бельгия – W.Widmann & Co. – V_2O_5, FeV, металл; M.R. Refractory Metals Inc. – FeV; Sadacem. Италия – Soc. p. Az. Leghee & Metalli (Генуя, Rapallo); Spigno Monferrato – FeV. Люксембург – Continental Alloys S.A. (Commeldange) – V_2O_5, FeV. Нидерланды – Billiton Phibro BV; N.V. Hollandse Metallurgische Industrie Billiton, Arnhem Tin Smelters (Arnhem) – V_2O_5; M.R. Refractory Metals Inc. – FeV; Shell Petroleum. Норвегия – Bremanger Smeltverk (Svelgen) – FeV; Elkem-Spigerverket A/S. Финляндия – Rautaruukki – V_2O_5 Франция – Harshaw–Poulenc Coffé S.A. (Limoges, Haute-Vienne) – V-красители; Péchiney-Ugine-Kuhlmann (Salindres, Card) – соли; Gardan (Less Bouches du Rhône) – V_2O_5; Pierre–Benite (Rhône) – FeV; Brignoud (Isère); Société Française d'Electrometallurgie (Sofrem). ФРГ – Dynamit Nobel – катализаторы ванадил-этилат, ванадил-пропилат, ванадил изо-пропилат, ванадил-бутилат, ванадил изо-бутилат, $V(C_5H_7O_2)_3$, $VO(C_5H_7O_2)_2$, VCl_4, VCl_3; Farbenfabriken Bayer AG – FeV; сплавы V; Geselschaft für Elektrometallurgie GmbH (Metallurg), около Нюренберга, – FeV, металл технический и высокой чистоты, сплавы; Hermann C. Stark – FeV, карбиды, бориды, силициды; Metallgeselschaft (г. Браубах) – ванадат натрия; Metallhütte Mark A.G. – FeV; Otavi Minen–und Eisenbahn–Geselschaft (Neu-Isenburg) – V_2O_5, FeV; Vereinigte Aluminum Werke – FeV.

В Норвегии источником V служат титаномагнетиты месторождений Сторгангер, Тэллнес, но в основном – Рёдсанд, в районе Нессет, близ Осло (обогащение производится на фабрике в Бремангер), добыча подземная, в 1976–1977 гг. расширялась. Отходные шлаки (после плавки на чугун и сталь) пе–

перабатываются на FeV Elkem-Spigerverket или Bremanger Smeltverk на заводе в Свельген мощностью 400 т по V, в 1980 г. намечается довести ее до 1000 т/г. В 1977 г. вследствие трудностей сбыта продукции производство было приостановлено. Частично источником являются полиметаллические руды района Ророс. В Швеции изучалась возможность комплексного извлечения U, Mo, V из сланцев, разработан новый процесс получения V из летучей нефтяной золы и на опытной установке, построенной рядом с ТЭЦ Stenungsend, намечалось получение жидкостной экстракцией ~100 т V-продукции в год. На одном из предприятий выплавляется FeV. В Финляндии V_2O_5 получает с 1953г. Rautaruukki Oy на заводе мощностью 1300 т/г. по V из руд Отанмяки, добыча их составляла 1,6 млн. т в год, при обогащении получают железные, ильменитовые и пиритовые концентраты. Эта же фирма построила в 1975 г. новое предприятие в Муставаари (район Тайвалкоски) на 3–4 тыс т/г. V_2O_5. Вся V-продукция экспортируется. Другие западноевропейские страны не имеют собственного V-сырья (извлечение во Франции небольшого количества V_2O_5 из отходов переработки бокситов в счет не идет) и работают полностью на импортных шлаках или V_2O_5. В 1978 г. началось производство FeV в Испании.

В Намибии South West Africann, Ltd. из 150–300 тыс. т руды, добываемой в Берг-Лукас (район Грутфонтейн), получала ~1000 т/г. V в концентратах, в 1978 г. добыча приостановлена. В Замбии добыча в Брокен-Хилл снижалась (в 1973 г. 82 т по содержанию V) и в последнее время, видимо, совсем прекратилась. В Мозамбике намечалась комплексная программа развития района Тете и в связи с этим создание металлургической базы на титаномагнетитовом сырье и близлежащих углях. Надо полагать, что при ее осуществлении будет организовано попутное извлечение V. В ЮАР V-продукцию из руд Бушвельдского комплекса дают четыре компании. Highveld Steel and Vanadium Corp. – HSVC разрабатывает руды Мапоч (Трансвааль, 160 км от Витбанка). Рудник вначале был рассчитан на 1 млн. т руды в год, но затем расширялся в расчете на 3 млн. т руды в год. Руда содержит 55,5% Fe, 13 TiO_2 и 1,6 V_2O_5. Ее смешивают с флюсами и коксом и подвергают предварительному восстановлению во вращающихся печах, а затем плавят на V-чугун (в дуговых печах с погружной дугой), который перерабатывают в качающихся ковшах. Полученный шлак содержит (в %): 27,8 V_2O_5, 22,4 FeO, 0,5 CaO, 0,3 MgO, 17,3 SiO_2, 3,5 Al_2O_3, 2,5 C, 13 Fe при извлечении 93,4% V в шлак. В 1975 г. на расширение производства был затрачен 21 млн. долл., и в 1977 г. работали шесть электропечей; мощность по V_2O_5 в шлаках 13,2 тыс. т в год. Эти шлаки и частично получаемая из них на месте V_2O_5 экспортируются в США, Западную Европу, Бразилию, Японию. Филиал HSVC – Vantra ведет добычу в районе Растенбурга и на месте производит V_2O_5. Ucar Minerals Corp. (филиал американской Union Carbide Corp.) добывает руду в районе Brits и перерабатывает ее в Bon Accord, близ Претории; в 1977 г. ввела в строй новое большое предприятие и ее возможности по V_2O_5 доведены до 5,5 тыс. т в год. Transvaal Alloys, Ltd. (образована в результате слияния двух компаний ФРГ – Otavi Minen и Vereinigte Aluminium Werke AG) эксплуатировала титаномагнетитовое месторождение около Vitilugt (Трансвааль). В 1974 г. построила около Stoffberg завод на 1360 т V_2O_5 в год, а в 1977 г. новую обогатительную фабрику рядом с рудником Wapadskloof (северо-восточнее г. Мидделбург). ЮАР располагает благоприятными условиями для дальнейшего развития V-производства (этому способствует и наличие дешевой рабочей силы), но реализация их затрудняется пока отсутствием надлежащего спроса. Небольшие количества FeV в стране производит Thermometallurgical Corp. (Pty) Ltd. на заводе в Бенони.

В Индии Hindustan Aluminium Co. Ltd. получает на глиноземном заводе 800 т V-содержащих шламов и намерена довести их количество до 1200 т в год, мощности Bharat Aluminiinu Co. Ltd. по такому шламу также составляют около 800 т, в штате Майсур на глиноземных заводах Indian Aluminium Co. Ltd. в Бихаре и Карнатаке по 300 т в год. В целом из 2500 т шлама намечено извлечь 500–550 т/год V_2O_5. Собственное производство FeV в

Ориссе пока небольшое (сырьем для него служат титаномагнетиты), но предпринимаются меры к строительству нового завода около Раджангпура, оно предусмотрено правительственным планом на 1974–1979 гг. При участии Норвегии имеется в виду построить в Ориссе завод (15 млн. ф. ст.) на 480 т FeV и 47 тыс. т чугуна в год. Делались попытки строить завод на 1100 т/г. FeV и в Бихаре. Принадлежащая правительству штата Майсур Mysor Iron & Steel Ltd. намеревалась в промышленных масштабах извлекать V тыс. т/г.: из руд месторождения Масаникери, расположенного вблизи ее завода в Бхадравати. На Филиппинах фирма Filmag (или Filmig), добывающая и перерабатывающая Fe-пески, сооружала вместе с японской Mitsubishi завод на 400 т/г. FeV. С 1979 г. он должен выпускать также шлаки с 15% V. Япония в начале 1970-х годов выплавляла 2,9–3,0 тыс. т/г. FeV, в 1976 фин. г. ~3500 т, в основном, из импортной V_2O_5. Производителями FeV являются (в скобках данные за 1976 фин. г., т): Taiyo Koko (870), Nippon Denko (1285), Japan Metals & Chemicals Co. (865), Awamura Metal Industries [476].

Новым V-производителем становится Австралия. В 1977 г. должен был войти в строй комплекс фирмы Agnew Clough (по другим данным, Garrick Agnew) в Уандови (Западная Австралия) стоимостью 12 млн. австр. долл., рассчитанный на производство в год 3,2 V_2O_5, 150 чугуна и 13 тыс. т Ti-продуктов, по другим данным, ввод его в строй намечен на 1979 г. на мощность 1130 т V_2O_5 в год. В Баррамби (также в Западной Австралии) Ferrovanadium Corp. намечала построить предприятие по добыче 1,5 млн. т руды с 0,5–0,7 V_2O_5, 15 TiO_2 и 26% Fe и производству 500–600 тыс. т в год концентрата с 1,2 V_2O_5, 29 TiO_2 и 45% Fe, который в виде суспензии будет передаваться по трубопроводу в г. Джералтон, где металлургическом заводе перерабатываться в чугун, Ti-продукты и 2,7 тыс. т V_2O_5. Стоимость строительства 150 млн. австр. долл. Western Mining намеревается попутно извлекать ~1000 т V_2O_5 на урановом предприятии в Йилирри (Западная Австралия), но в начале 1980-х годов.

В 1976–1977 гг. вследствие замедления строительства газопровода на Аляске, конкуренции со стороны Mo и Nb и продолжавшегося спада в черной металлургии капиталистических стран спрос на V оказался недостаточным, и в V-промышленности образовался избыток производственных мощностей. В силу этого некоторые компании ЮАР, Финляндии, Норвегии и США прекращали и сокращали производство. Однако наряду с этим происходил противоположный процесс – расширение мощностей, модернизация действовавших предприятий и даже новое строительство. Следующие фирмы ввели в строй мощности (в тыс. т по V): Highveld Steel 1,5, Ucar Minerals 1,9, Rautaruukki 1,7, всего >5. В 1977 г. мощности по FeV возросли на 7 тыс.т/г. Считается, что вялое состояние V-промышленности сохранится еще несколько лет, но что затем наступит новый подъем. Оживление ожидается как следствие строительства военных самолетов F-15, F-16, F-18 и новой серии вертолетов, развития сети нефте- и газопроводов, более широкого внедрения и освоения новых марок V-сталей. Производственные мощности зарубежных V-предприятий в пересчете на V увеличились с 15,5 тыс. т в 1973/74 г. до 28 тыс. т в 1977/78 г., на 80%, а к 1980 г. предстоит рост до 37 тыс. т/г. Современное их распределение таково (в тыс. т по V; в скобках удельный вес, %): ЮАР 13,3 (51), США ~7 (27), Западная Европа 3,3 (12,7), Австралия 2,4 (9,2). За пределами 1980 г. возможна организация крупномасштабного V-производства в Венесуэле, Перу, Канаде, Австралии (табл. 28).

Ucar Minerals Corp. в ЮАР является филиалом американской Union Carbide Corp., другая V-фирма ЮАР – Transvaal Alloys – совместное предприятие компаний ФРГ Otavi Minen и Vereinigte Aluminium Werke. В Австралии в строительстве комбината в Уандови участвуют японский и английский капиталы (фирмы Mitsui и British Oxygen). В США совладелицей одной из фирм, производящих FeV (вероятно, Metallurg), является западногерманская компания. На Филиппинах строительство FeV-завода также должно осуществляться при участии японской Mitsubishi.

Таблица 28

Производственные мощности V-предприятий промышленно развитых капиталистических и развивающихся стран*

Страна, компания	Местонахождение	Исходное сырье	Мощности, т/год по V			
			действовавшие		намечающиеся	
			1973/74 г.	1977/78 г.	1980 г.	после 1980 г.
Канада	Монреаль, близ Оттавы	Нефтяные и другие отходы	200[2*]	200	500	...
	Атабаска	Битуминозные пески	–	–	–	...
США[3*]						
Atlas Corp.	Моабе, Юта	U–V-руды	–	800	800	...
Cotter Corp.	Каньон-Сити, Колорадо	То же	–	–	500	...
Earth Science	Сода-Спрингс, Айдахо	Фосфориты	–	–	2800	
Gulf Chem. & Metall. Co.[3*]	Техас-Сити, Техас	Отходы (катализаторов)	...	...	...	...
Kerr McGee	Содa-Спрингс, Айдахо	FeP	...[3*]	...[3*]	...	...
Lilco	Минеола, штат Нью-Йорк	Отходы венесуэльской нефти	...[3*]	...[3*]	...	...
Mines Development[3*]	Эджемонт, Южная Дакота	V–U-руды	...	450	...	...
Pioneer Uranium, Inc.	Штаты Колорадо или Юта	То же	–	–	–	...
Ranchers Exploration & Development Corp.	Naturatia, Колорадо	"	...	380	...	...
Tennesse Valley Authority	Эджмонт, Южная Дакота	"	–	–	...	...
Union Carbide Corp	Райфл, Колорадо	"	...	800[4*]	...	...
То же	Уилсон-Спрингс, Колорадо	Латеритные руды	...	2500	...	...
"	Хот-Спрингс, Арканзас	FeP	...	>3800(?)	...	...
Венесуэла	Бассейн Ориноко	Тяжелые нефти	–	–	–	9500
Перу	...	Асфальтиты	–	–	–	5000
Боливия –ENAF	Виача, близ Ла-Пас	Титаномагнетиты	–	–	1500	...
Норвегия – Bremanger Smeltverk	Свельген	"	400	400	1000	...
Финляндия						
Rautaruukki	Отанмяки	"	1300	1300	1300	...
То же	Тайволкоски	"	–	1600	1600	...
ЮАР						
Highveld Steel & Vanadium Corp.	Витбанк	Титаномагнетиты	4900	6600	8000	...
Vantra	Растенбург	"	2200	2500	2500	...
Ucar Minerals Corp.	Близ Претории	"	1000	3200	3200	...
Transvaal Alloys Ltd.	Vitlugt	"	–	1000	1000	...
Индия	Орисса	Отходы производства Al_2O_3	–	...[5*]	300	...
Филиппины – Filmag		Прибрежные пески	–	–	2500	...
Япония – Shinko Chem.	...	...	50	100	250	...

Таблица 28(окончание)

Страна, компания	Местонахождение	Исходное сырье	Мощности, т/год по V			
			действовавшие		намечающиеся	
			1973/74 г.	1977/78 г.	1980 г.	после 1980 г.
Австралия						
Agnew Clough	Уандови	Титаномагнетиты	–	1800	2000	...
Ferrovanadium Corp.	Баррамби	"	–	–	1500	...
Western Mining	Йилирри	U–V–руды	–	560	560	...
Итого[6*]			15500	28000	37000	...

* Цифры округлены, не учитываются заводы, производящие V_2O_5 и FeV из импортного сырья. [2*] Временно законсервированы. [3*] Нет данных по ряду отдельных предприятий, общие мощности по США определялись в 1973/74 г. в 5400 т, в 1977/78 г. – 6300–8200 т, примерно такими же они принимаются и в 1980 г. [4*] Оценка, точных данных нет. [5*] Пока опытное производство. [6*] Не учитываются данные по Перу, Чили, Намибии, поскольку эти страны дают только V-сырье; учтены мощности по США (см. 3*).

Актуальную роль в V–промышленности начал играть основанный в 1973 г. Международный технический комитет по ванадию – Vanadium International Technical Commitee (Vanitec), по другим данным, Vanadium International Technical Organization – Vanito, состоящий из представителей следующих главных фирм, добывающих сырье и производящих ванадиевую продукцию: Awamura Metal Industry, Billiton Phibro BV, BOC Murex, Continental Alloys SA, Climax Molybdenum, Elkem Sprigerverket, Foote Mineral Co., Highveld Steel and Vanadium Corp., Metallurg Inc., Nippon Denko, Rautaruukki Oy, Sadacem, Sofrem, South West Africa Co., Taiyo Mining, Fermaligas Metallurgicas, Treibacher Chemische Werke, Union Carbide Corp. Его главная функция – способствовать развитию новых сфер применения V, а на данном этапе главная задача – ускорить разработку новых марок сталей с V, обладающих высокой прочностью и большой ударной вязкостью. Vanitoc субсидирует многочисленные исследовательские работы по V во всех зарубежных странах.

В ассортименте промышленных V–продуктов превалируют Fe-V-сплавы. Они выпускаются разных сортов с содержанием от 38 до 80% V, 0,5–11% Si, 0,2–0,3% C. В "карван" входят (в %): 83–86 V, 10–13 C, 2–3 Fe, "ферован" – 42–43 V, 6,5 Si, 6,4 Cr, 3,6 Mn, 0,75 C, остальное Fe, "нитрован" – 70–80 V, 10–12 C, 6–7 N_2. Новым стал сплав "феррованадий карбид" с 70% V и ~15% C+Fe. Массовым продуктом является V_2O_5, но она перерабатывается в основном в FeV и разные соли, металл и его сплавы. Техническая V_2O_5 продается чистотой 98% или в виде гранулированного 96%-ного продукта. Для производства Ti–V–сплавов применяются Ti–V–лигатуры. Al–V–лигатуры выпускаются с содержанием 65 и 50% V. Прокаленная V_2O_5 содержит (%) 91,15 V_2O_5, 8,6 V_2O_4 (суммарно 56,35 V), 0,24 Na_2O, 0,03 K_2O. В СССР металлический V поставляется в виде кусков, слитков и электролитического порошка. Слитки выпускаются цилиндрической формы длиной 200–800 мм и ϕ 80±5 мм, 100±5 мм, 120±5 мм и 150±10 мм весом 6–80 кг. Содержание контролируемых примесей (%, не более) в слитках марки ВнМ–1 (в скобках ВнМ–2): Fe 0,2 (0,3); Al 0,2 (0,3); Si 0,2 (0,3); N 0,01 (0,02); H 0,001 (0,001), O_2 0,03 (0,05); C 0,03 (0,04). В электролитическом V контролируемых примесей (%, не более): ВэЛ–1 (в скобках ВэЛ–2 и ВэЛ–3): Al $1\cdot10^{-2}$ ($6{,}10^{-2}$; $1\cdot10^{-1}$), Fe $1\cdot10^{-2}$ ($4\cdot10^{-2}$; $8\cdot10^{-2}$), Si 10^{-2} ($2\cdot10^{-2}$; $2\cdot10^{-2}$), Ni $1\cdot10^{-2}$ ($5\cdot10^{-2}$; $1\cdot10^{-1}$), S $5\cdot10^{-3}$ ($8\cdot10^{-3}$; $2\cdot10^{-2}$), C $2\cdot10^{-2}$ ($4\cdot10^{-2}$; $5\cdot10^{-2}$), содержание V не менее 99,9 (99,7; 99,5). В кусковом металле не менее 95,0± V, примесей не более

2,0% Al, 0,3% Fe. Прокат включает листы из сплава на основе V марки ВВ-8 шириной 160-200 мм и длиной не менее 500 мм, полосы из V (для изготовления узлов и деталей) марок ВнМ-1 и ВнМ-2 номинальными размерами от 0,15 до 10 мм при предельных отклонениях от ±0,01 до ±0,30 мм, прутки (для изготовления узлов и деталей) ϕ 3-15, 16-25, 26-50 мм, длиной не менее 1000, 300, 200 и 150 мм, проволоку, предназначенную для сварки, ϕ 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 и ϕ 1,0; 1,2; 1,4; 1,5; 1,6; 1,8; 2,0; 2,2; 2,4; 2,6; 2,8; 3,0 мм; фольгу разной толщины шириной не менее 30-50 мм, длиной не менее 300 мм [12, 410]. Комплексный FeMnV-сплав с 70% Mn и 1,5% V применяют для легирования конструкционных сталей вместо дорогих FeV или SiV (стоимость единицы V в нем примерно на 35-40% ниже), кроме того, его применение упрощает технологию выплавки стали. Черной металлургией СССР производятся: FeV марок ФВд35А, ФВд53В, ВФд35С для легирования сталей, сплавов, чугуна; лигатуры FeVSi восьми марок с содержанием до 20% V, 60 Si и 10 Mn, также для легирования стали, сплавов и чугуна. Недавно разработаны и внедрены в производство новые комплексные сплавы V с элементами-раскислителями - Si, Mn, Ca. Применение их при выплавке стали более эффективно, чем раздельно каждого из входящих в его состав компонентов [14]. Калий-4-ванадиевая бронза предназначается для полупроводниковой техники. Знаком качества удостоен V-шлак НТМК, в нем 20-22,5% V_2O_5, до 1,5 CaO, 28-32 $Fe_{общ}$ и до 0,20 P_2O_5, что удовлетворяет всем требованиям для производства V_2O_5 и FeV [368].

В тех случаях, когда добыча и извлечение V комплексируется с U, в США принимаются соответствующие меры по охране окружающей среды. В США и Японии проводится изучение влияния летучих продуктов сжигания нефти и мазута, содержащих V, и учитываются меры по охране окружающей среды, которые налагаются на сжигание высокосернистой нефти. Вместе с тем одним из исследований показано, что чем больше кларк элемента, тем менее он токсичен в микроколичествах, что практически широко распространенные элементы в таких количествах оказывают благотворное воздействие на организмы человека и животных и что воздействие относительно больших количеств Cr и V в течение всей жизни не только не вредит животным, но, наоборот, увеличивает продолжительность их жизни и снижает содержание холестерина в крови [528].

Комплексность и рациональное использование. Вопросы комплексности применительно к V подробно освещены в предыдущих разделах. Не повторяясь, резюмируем лишь на примере зарубежных стран, что современная V-промышленность в сырьевой основе и первичной технологии зиждется на комплексности, если не считать единичные исключения. И особенно важно при этом, что комплексность в общем не лимитирует производство V, не создает для него каких-либо ограничивающих рамок. Положительные же ее факторы огромные и очевидные. В частности, сошлемся на заявление о том, что благодаря комплексности дальнейшее увеличение V-производства в системе черной металлургии возможно при небольших дополнительных капиталовложениях [474].

В последнее время развивается процесс комплексного извлечения ряда металлов жидкостной экстракцией из растворов после выщелачивания руды. Считается, что к 1980 г. будет 200 таких заводов и 100 из них будут извлекать U, Th, TR, Cu, Ni, Co, Zr, Hf, Pt, Mo, Nb, Be, V. Совмещение жидкостной экстракции для извлечения металлов с последующей обработкой рафинатов ионнообменным методом в целях удаления следов катионов и анионов с извлечением следов органических соединений активированным углем может обеспечить безотходность производства с возвратом всех растворов в цикл [177].

В СССР эксплуатация качканарских титаномагнетитов и бедных Fe-руд экономически оправдана только благодаря комплексности, когда наряду с Fe извлекается V [65, 210]. Внедрение процесса комплексной переработки бедных по содержанию Fe титаномагнетитовых руд обеспечивает производство сталей широкого сортамента и назначения, значительное увеличение производства FeV, V_2O_5, V-лигатур и шлаков для непосредственного легирования ста-

лей. Экономический эффект в результате совершенствования технологии по всем пределам составляет 2038 тыс. руб/год. Объединение "Тулачермет" создало промышленный комплекс переработки V-шлаков на базе новой, не имеющей аналога в мировой практике технологии, обеспечивающей высокую степень извлечения V и исключающей загрязнение окружающей среды, за что группе ученых присуждена Ленинская премия [431]. Замена FeV V-содержащим шлаком снижает затраты на легирование в 1,5-2 раза. Кроме того, осуществлен новый метод извлечения V из отвальных шлаков производства FeV, организовано улавливание выбросов FeV в атмосферу, что повысило коэффициент его использования и также значительно улучшило защиту среды [126, 431]. На Усть-Каменогорском Ti-Mg-комбинате в 1966 г. было начато внедрение технологии попутного извлечения V из Ti-концентратов, а в 1972 г. успешно завершен переход со щелочного способа переработки V-кеков на более эффективную кислотно-щелочную схему с применением HCl, получаемой из газов основного производства. Удалось увеличить выпуск V_2O_5 и значительно снизить расход реагентов. В 1974 г. внедрялась еще более совершенная кислотно-экстракционная схема [377]. Внедрение на этом комбинате безмедного метода очистки $TiCl_4$ от V привело к полному исключению в сточных водах токсичных соединений Cu и V, позволило организовать выпуск V_2O_5 и Sc_2O_3 [13]. Другими исследователями предложено очистку сточных вод редкометальных предприятий совместить с утилизацией ценных компонентов. Для извлечения из них V применен сорбционный процесс с получением ванадата алюминия, и из него товарной V_2O_5 [214].

Об утилизации вторичного V за рубежом очень мало сведений, хорошо поставлена, по-видимому, только переработка отходных V-катализаторов, в США этим, в частности, занимается специально фирма Gulf Chemical & Metallurgical Co. в Техас-Сити. В небольших масштабах вторичный V получается в Японии и ФРГ. Поступление на переработку стального и чугунного V-содержащего лома значительно возросло и далее будет расти, но при этом легирующие компоненты, включая V, не выделяются. Не извлекается, как видно, и V из Ti-V-сплавов. Предполагается, что в дальнейшем будет налажено воспроизводство V из отработанных сплавов ЯР. В советской печати также отмечалось, например, что при эксплуатации кованых валков, изготавливаемых из качественной стали, в основном изнашивается только верхний рабочий слой, но обычно они направляются на переплавку как рядовой лом, и Cr, Mo и V теряются. Предлагается поверхность валков восстанавливать методами повторной закалки или перетачивать их на меньший размер [372]. При производстве полуфабрикатов и изделий из Ti-сплавов некондиционные отходы, содержащие V, Mo, Zr, Sn и др., составляют 1/3 всех отходов, но не могут быть использованы в шихте для выплавки слитков серийных сплавов вследствие загрязненности C, N_2, O_2 и деклассируются в значительной степени в процессе накопления, что также затрудняет дальнейшую переработку. Для утилизации таких двойных и тройных отходных сплавов предложен метод гидрирование - гидрометаллургия и установлено, что за счет выделения соединений V и Mo экономический эффект на 1 т Ti-отходов составляет 331 руб [238]. В СССР проведен ряд успешных работ по созданию и внедрению в литейных цехах новых экономнолегированных V-сплавов. Комплексолегированный чугун с 3-3,7% C, 1,5-2 Si, до 1,5 Mn, 0,15-0,25 V, 0,1-0,2 Ti, $\leqslant$ 0,07 S, $\leqslant$ 0,12% P может быть применен в производстве отливок для изложниц, мешальных устройств печей спекания, мелющих тел, тормозных кладок и др. На заводе "Труд" удалось использовать дешевый местный V-шлам с 6-8% V_2O_5 - остаток процесса получения технического V. При выплавке в электродуговых печах оказалось выгодным легировать чугун V путем восстановления его из конвертерного V-шлака: значительно снижается стоимость легирования и заменяется FeV. В литейных цехах ряда заводов легированные чугуны получают в вагранках из шихты с 30-50% природнолегированного V-передельного чугуна с 0,4-0,6% V. Экономический эффект от внедрения на нескольких предприятиях цветной металлургии комплекснолегированных V-чугунов составил за 1972-

Таблица 29

Динамика и структура потребления ванадия в США, т по содержанию металла

Отрасли производства	1967	1968	1969	1970	1971
Стали					
Углеродистые	747	990	1175	953	753
Нержавеющие и теплоустойчивые	35	45	34	44	27
Высокопрочные низколегированные	...	...	...	...	...
Другие легированные	1915	2356	2485	2195	2295
Инструментальные	680	553	590	430	400
Итого	3377	3944	4282	3622	3475
Специальные сплавы[2*]	25	31	74	62	34
Чугун	49	52	50	46	51
Титановые сплавы[3*]	557	417	561	440	330
Химия и керамика[4*]	120	154	176	123	103
Разное	630	387	440	365	362
Всего[5*]	4760	4985	5580	4660	4355

По категории I (пояснения см. в тексте на стр. 196). 2 Включая магнитные сплавы. 3* В основном Ti-сплавы. 4* В основном катализаторы. 5* Цифры округлены; 1978 г. оценка. 6* Включая 497 т по разным сталям.

1975 гг. ~65 тыс. руб [37]. На Южно-Уральском заводе машиностроения сталь для фасонных отливок легируют V, присаживая конверторный V-шлак в дуговую печь в восстановительный период плавки из расчета 10-12 кг/т [75]. Степень использования V при легировании стали через конверторный шлак на 20% выше, чем через FeV, и по стоимости в два раза дешевле при одинаковом качестве стали [339].

Потребление V за рубежом в 1970-х годах существенно колебалось, но по общему уровню было намного больше, чем в 1960-х годах. По США, занимающим в этом отношении первое место, статистические сведения даются по двум категориям: I - видимое потребление, охватывающее валовое содержание V во всех продуктах, в том числе и в импортном сырье, II - "чистое" потребление в "промежуточных" (inter) продуктах (очевидно, Fe, FeV, V_2O_5 и т.п.), без учета потерь, имевших место при переработке импортных сырьевых материалов. По категории I потребление составило (т, по содержанию V): 1964 г. 4280, 1965 г. 6540, 1966 г. 5910, 1967 г. 5523, 1968 г. 5240, 1969 г. 7235, 1970 г. 6410, 1971 г. 6093, 1972 г. 6540, 1973 г. 7756, 1974 г. 7670, 1975 г. 7130, 1976 г. 8870, 1977 г. 8954, 1978 г. (ориентировочно) 6545. По категории II (также в т по V): 1967 г. 4760, 1968 г. 4985, 1969 г. 5580, 1970 г. 4660, 1971 г. 4355, 1972 г. 4740, 1973 г. 5800, 1974 г. 6530, 1975 г. 4990, 1976 г. 4074 (4283), 1977 г. 4554 (4630, 4990), 1978 (ориентировочно) 5715. В 1974 г. потребление было рекордным, превысив средний уровень 1967-1973 гг. на 31%, но затем в связи с экономическим кризисом (снижение активности в производстве стали, гражданских и военных самолетов) оно заметно упало. Видимое потребление (категория I) после небольшого падения в 1975 г. в 1977 г. увеличилось до 8954 т по сравнению с 7670 т 1974 г.

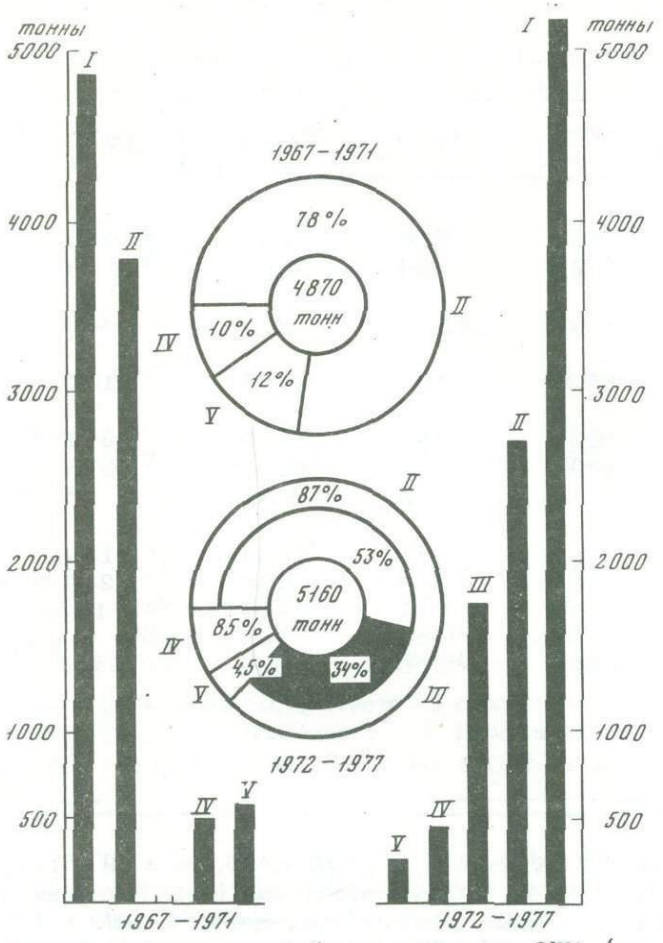
Как видно из табл. 29 и фиг. 37, 38, превалирующим потребителем V в США является черная металлургия. В среднем за 1967-1977 гг. на выплав-

1972	1973	1974	1975	1976	1978
750	623	816	845	468	904
26	24	34	18	20	...
1238	2043	2175	1818	1484	2084
1496	1400	1582	1185	1190	1328
562	904	849	375	513	677
4072	4994	5456	4241	3675	5490
13	34	50	35	16	...
35	51	47	54	152	145
319	503	664	386	284	351
92	148	231	217	192	163
...	69	82	59	...	...
4740	5800	6530	4990	4300	6150

ку сталей ушло 81,3% всего V, в 1976 г. 85,5%, в 1977 г. (по предварительным данным) 88,4%. Новым потребителем в 1970-х годах стало производство низколегированных высокопрочных сталей. В США в 1971-1974 гг. удельный расход V возрос с 28,1 до 41,3 г/т стали [130].

В среднем за 1970-1977 гг. в США в общем потреблении V-продуктов в расчете на V на долю FeV (включая Fe-V-C) пришлось 86,9%, остальные 13,1% на V_2O_5, метаванадат аммония и другие соединения V. Конечными потребителями являлись (долевое участие, %): машиностроение 28-29, трубные стали 29, конструкционные стали 16-20, химическая промышленность 6-7. Всего в США потребляют V 285 компаний. В других странах потребление в 1977 г. равнялось (ориентировочно, в т V): ФРГ 1900, Япония 1750, Англия 700, Швеция 620, Франция 500, Австрия 350, Италия 300, Канада 250, остальные 1200, всего 7570, но имеются дополнительные и другие данные, указывается, например, что в Японии потребление составляло по 2,2-2,6 тыс. т/год V в 1970-1975 гг. и 2,9 тыс. т в 1976 г. (только FeV в 1976 г. 4,3-4,6 тыс. т, на 25% больше, чем в 1975 г.) и что она опередила ФРГ и вышла на второе место после США. В западноевропейских странах потребление V развивалось быстрыми темпами, в частности вследствие увеличения производства высокопрочных низколегированных сталей для нефте- и газопроводов. В 1976 г. в общем потреблении V на западноевропейские страны и Японию приходилось 56%. У них структура потребления V примерно такая же, как и в США. Суммарное потребление V-продуктов по содержанию металла во всех капиталистических странах составляло ориентировочно (в тыс. т): 1973/74 г. 16,8, 1976 г. 13,4, 1977 г. 12,1-13,8. Быстро развивается потребление V в Бразилии и Индии. В Бразилии потребление FeV в 1974 г. - 404 т, а на 1982 г. определяется в 1290 т. Можно ожидать такой же тенденции во многих развивающихся странах.

Утилизация вторичного V задача актуальная, поскольку он все более вовлекается в промышленный оборот. К ранее сказанному по данному вопросу

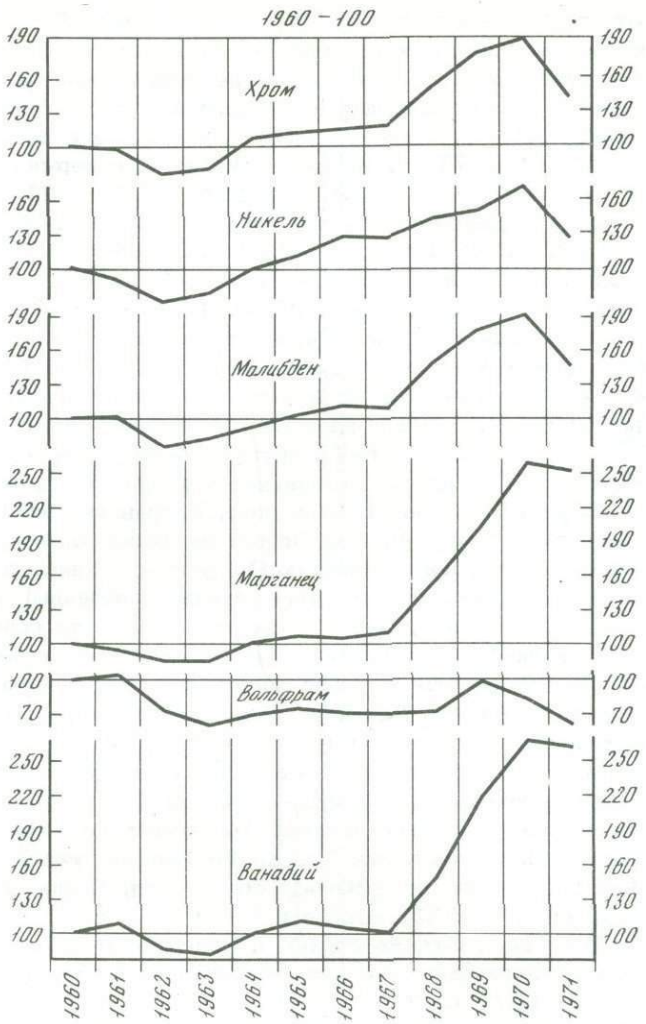


Фиг. 37. Изменение структуры потребления ванадия в США (по содержанию металла во всех продуктах) в период 1967–1971 и 1972–1977 гг. (среднегодовые данные

I – общее потребление; II – чугун и все стали, но без высокопрочных низколегированных; III – высокопрочные низколегированные стали; IV – титановые и специальные сплавы; V – керамика, химическая промышленность и др. (см. табл.29)

добавим, что в СССР дана технологическая и экономическая оценка окислителей, необходимых для перевода V в пятивалентную форму в отходах Ti-производства.

В качестве микролегирующей добавки в стали V, Nb, Mo, Mn, Ti в принципе взаимозаменяемы, практически же их применение решается конкретно в зависимости от ряда факторов, в том числе и стоимости. Как катализатор V заменим Pt, но в этом случае видимые преимущества по цене и степени доступности на стороне V. Цены на V_2O_5 в период с 1954 по 1973 г. колебались в США в пределах 4,9–5,5 долл./кг, но в общем имели тенденцию к понижению. В пересчете же по курсу доллара за 1973 г. они даже резко понизились – с 9,0 до 5,95 долл./кг, с 1974 г. положение начало меняться в связи с инфляцией, ростом издержек производства, а в отдельные годы и периоды в результате превышения спроса над предложением. В 1977 г. в США были следующие цены на V-продукты (в долл./кг): V_2O_5 98%-ная металлургического сорта франко завод-производитель 6,5 (в 1978 г. 6,06–7,80); сплавы Carvan и Ferrovan по 12,34 за 1 кг содержания V, сплавы V–Al с 65–50% V соответственно по 20,4 и 19,7 долл./кг содержания V, в 1979 г. цена FeV значительно повысилась – 15,6 долл./кг содержания V



Фиг. 38. Динамика потребления легирующих металлов в производстве стали в ФРГ. 1960 г. = 100. Особенно интенсивно росло потребление ванадия и марганца

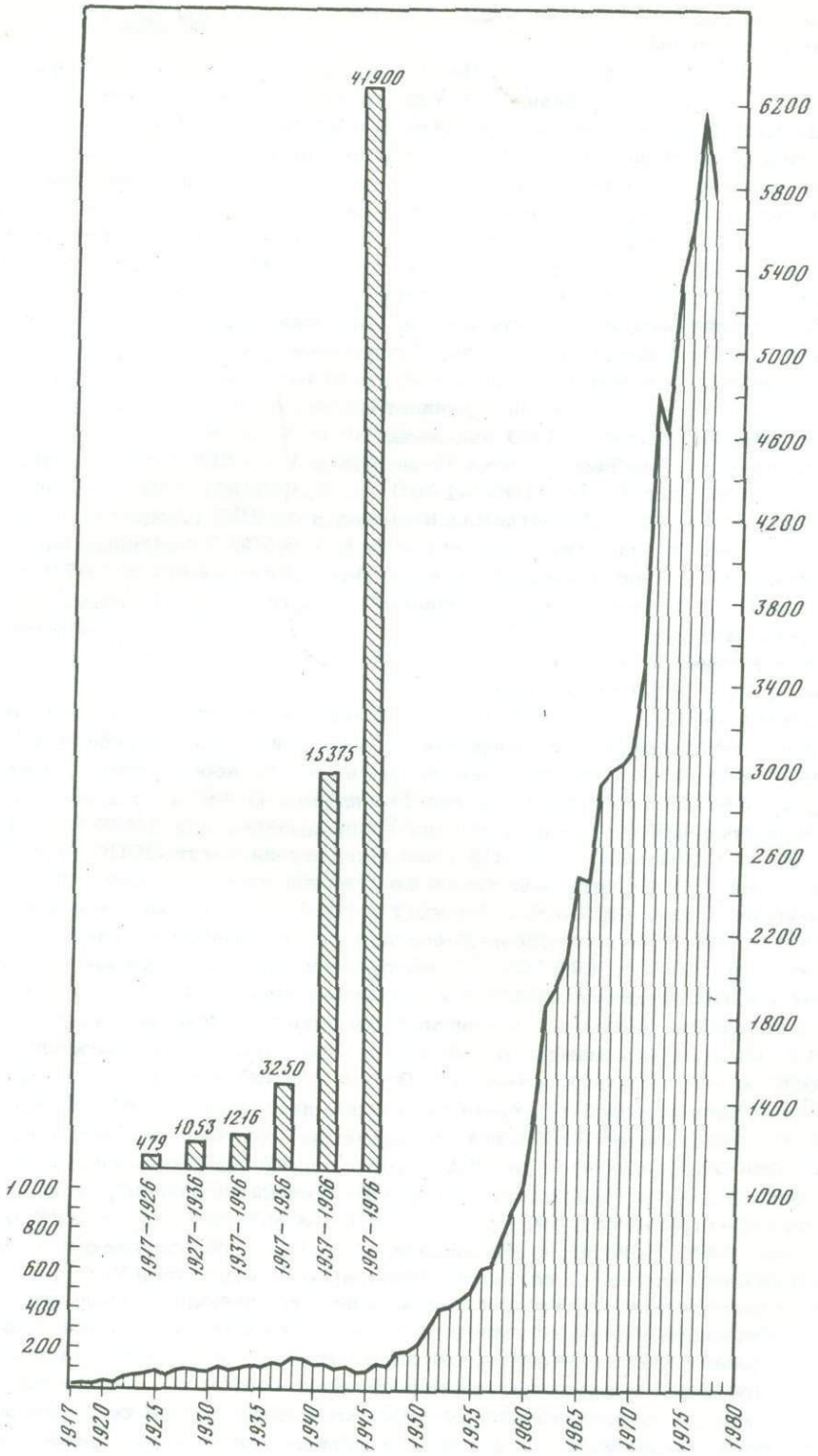
Лондонские цены на V_2O_5 (плавленая, минимум 98%) из ЮАР составляли за 1 кг сиф, в сентябре 1976 г. и июле 1977 г. по 2,38 ф. ст. и в июле 1978 г. 2,44 ф.ст., повышение явно незначительное. Лондонские котировки разных Fe-сплавов в середине 1979 г. были таковы (в ф.ст. за 1 кг содержания соответствующего металла): V в FeV 6,70–7,00, Mo в FeMo 33,00–36,00 W в FeW 10,25–10,50. Следовательно, номинально V в FeV наиболее дешевый из перечисленных легирующих металлов, но подчеркиваем, номинально, так как их применение определяется и рядом других факторов. Цены на 50–60%-ный FeV в Англии менялись следующим образом (в ф. ст. за 1 кг содержания V): январь 1972 г. 3,1–3,3, 1974 г. 3,7–5,5, 1975 г. 5,5–5,6, 1978 г. 6,4–7,3. На общем фоне резкого подорожания многих изделий и инфляции фунта стерлингов это повышение стоимости FeV выглядит сравнительно скромно. Стараясь закрепить свои позиции, V-фирмы подчеркивают, что от других микролегирующих металлов V отличается относительной стабильностью цен и что на такую стабильность может рассчитывать сталеплавильная промышленность.

В СССР V как легирующий элемент по цене приближается к W, соотношение цен на них 1:1,2, за рубежом это соотношение – 1:1,3 [65, 210].

Внешняя торговля V-продуктами в последнее время значительно активизировалась вследствие роста их потребления странами, не располагающими собственными сырьевыми ресурсами V или не наладившими их производство. США импортируют в основном шлаки, концентраты и отходы – наиболее дешевые V-материалы. Ввоз их почти равномерно колебался в пределах 2,2–2,9 тыс. т в год в 1973–1977 гг. Импорт FeV (т, по содержанию V) равнялся: 1973 г. 178, 1974 г. 131, 1975 г. 124, 1976 г. 235, 1977 г. 305, 1978 г. 318, а V_2O_5 (ввоз ее начался только в 1974 г.) (т по V): 1974 г. 484, 1975 г. 1092, 1976 г. 555, 1977 г. 406, 1978 г. 816. Суммарный ввоз для потребления был таким (в т по V): 1973 г. 2570, 1974 г. 2869, 1975 г. 3842, 1976 г. 3510, 1977 г. 3696. Ввоз FeV за 1972–1976 гг. обошелся в 8,2 млн. долл. или в среднем 1,6 млн.долл. в год. Стоимость ввозимой V_2O_5 равнялась в 1974 г. 2,9 и в 1975 г. 7,9 млн. долл. За счет импорта США удовлетворяют значительную часть своих потребностей в V (в 1978 г. – 27%). Главные поставщики – ЮАР и Чили. Экспортируют США главным образом FeV и другие V-легирующие материалы, в меньших количествах V_2O_5 и другие соединения и концентраты, всего в 1974–1975 гг. суммарно 2513 т на 18,8 млн. долл. Направляют эти V-продукты во многие страны: Австрию, Алжир, Англию, Аргентину, Бельгию–Люксембург, Бразилию, Венесуэлу, Гонконг, Доминиканскую Республику, Индию, Испанию, Канаду, КНР, Колумбию, Малайзию, Мексику, Нидерланды, Филиппины, Францию, ФРГ, Швецию, Швейцарию, Ямайку, Японию. Целиком или почти полностью вывозят свою V-продукцию Чили, Норвегия, Финляндия, Намибия, ЮАР, последняя занимает в этом отношении ведущее положение. Скоро экспортером станет и Австралия. ФРГ, Англия, Франция, Бельгия–Люксембург, Италия и другие западноевропейские страны-импортеры V-сырья, V_2O_5 и FeV. В свою очередь некоторые из них вывозят V-продукты. Венесуэльская нефть не явное, но все же экспортное сырье. Япония – крупный импортер V-сырья, V_2O_5 и FeV. Однако размеры внешнеторговых V-операций по этим странам статистикой отражаются лишь частично. Только FeV ввезли извне (в т, вес брутто): ФРГ в 1973–1976 гг. по 1300–1376 т в год, Япония в 1973 г. 294, 1974 г. 641, 1975 г. 585, Италия в 1973 г. 278, 1974 г. 332, 1975 г. 972, 1976 г. 187. Эти же страны и Нидерланды значатся экспортерами FeV. Япония импортировала V_2O_5 (т): в 1973 г. 2362, 1974 г. 3100, 1976 г. 3225, 1977 г. 2052.

Правительственные мероприятия. Официально V считается в США и стратегическим и критическим материалом, несмотря на это в 1973 г. с разрешения Управления мобилизационной готовности (Канцелярия Президента США) лимит на накопление его в стратегических резервах было решено полностью ликвидировать. С разрешения конгресса остатки V-продуктов, хранившихся в этих резервах, были вскоре распроданы. Положение изменилось, однако, с принятием новой стратегической программы. Сейчас предусмотрено хранение в федеральных резервах (по V) 2337 т V_2O_5 и 9158 т FeV, в наличии же на конец 1978 г. имелось лишь 490 т V_2O_5. Намерение столь кардинально увеличить резервы V свидетельствует о том, что военные круги США стали ему придавать более ответственное значение. Это и понятно, если учесть сказанное ранее о развертывании строительства фантомов и новых военных вертолетов. В 1977–1978 гг. Национальным консультативным советом по материалам США было проведено исследование по оценке положения с V в свете изменений и тенденций в технологии, применении, потреблении и спроса [464]. Рассматривая вопрос о самообеспеченности V-сырьем со стратегических позиций, печать США отмечает, что она в значительной мере будет зависеть от мероприятий по подготовке к разработке собственных и канадских ресурсов. За 2–3 года они могут быть развиты настолько, чтобы удовлетворить необходимые потребности.

V-сырье, включая шлаки, разрешается ввозить в США беспошлинно, импорт же других продуктов облагается пошлиной в размере (% от объявленной цены): металл 5, FeV и VC 6, V_2O_5 безводная и разные другие соединения 16. Льготы на



Фиг. 39. Динамика научных публикаций по ванадию, учтенных Chemical Abstracts

налоги на истощение недр равны 22% для отечественных и 14% для зарубежных месторождений.

Научные исследования. Число прореферированных РЖ Chemical Abstracts (CA) научных публикаций по V составляло в 1957 г. 586, а в 1976 г. 6162, т.е. через 20 лет оно увеличилось в 10,5 раз (фиг. 39). Скачок феноменальный, свидетельствующий об особом интересе науки к V и, следовательно, об особом его значении не только в настоящем, но и в будущем. По абсолютному числу реферируемых CA публикаций V занимает первое место среди РЭ и находится впереди U. Активные поиски новых сфер применения V, которые развернулись сейчас в разных странах, явятся новым стимулом для расширения фронта научных исследований по этому металлу.

На состоявшемся в 1972 г. в г. Перми Первом всесоюзном совещании по химии, технологии и применению V-соединений участвовало свыше 300 специалистов из различных городов СССР, работами секции по технологии и применению, химии соединений V, аналитической химии, металлургии V и его сплавов. Было заслушано 140 докладов.

Перспективы. Темпы роста потребления V в США в среднегодовом исчислении составили (в %): 1950-1960 гг. 7,3, 1961-1970 гг. 12,2, 1971-1974 гг. 4,6. На оставшийся период до 1980 г. они оцениваются в 4%, а до 1985 г. по новым подсчетам в 5 и 5,7%. По первому варианту долгосрочного прогноза, разработанному Горным бюро США в 1979 г., потребности США в 2000 г. определялись по минимуму 23000, максимуму 34000 и в среднем округленно в 29000 т в расчете на V. Базисом для расчетов служили фактические данные 1968 г. (5235 т), и среднегодовой темп роста для 1968-2000 гг. определялся в 4,8-6,0%. Государственная комиссия по определению политики США в области сырьевых ресурсов, назначенная президентом Никсоном, также определила возможный объем потребления V в 2000 г. в 28,1 тыс. т, но в нем не были учтены перспективные потребители ванадия, в особенности производство Ti-сплавов. В 1971 г. в американской печати прогнозная оценка потребления V принималась для 1985 г. в 10,5-16 тыс. т, в пределах, близких к минимальному варианту 2000 г. по предыдущим расчетам. Сообщалось, также со ссылкой на Горное бюро, что в 2000 г. потребление достигнет 33,6-37 тыс. т в расчете на металл. Разработанный в 1975 г. ГБ США долгосрочный прогноз, базирующийся на фактическом потреблении 1973 г. (7756 т V), предусматривает потребление в США минимум 17000, максимум 53500 и вероятнее всего 30000 т V. По сравнению с вариантом 1970 г. произошло незаметное увеличение (всего на 1000 т) но зато расхождения между минимумом и максимумом резко разошлись (23000 и 34000 т в варианте 1970 г. и 17000 и 53500 т в варианте 1975 г.). По варианту 1970 г. максимум определялся в 34000 т, а по варианту 1975 г. он составляет 53500 т V. По расчетам ГБ, суммарная потребность в 1973-2000 гг. выразится по США в среднем в 454 тыс. т., а в целом по миру в 1,3 млн. т V. Характерно признание, что для "остального мира", включая социалистические страны, предусмотрено потребление 870 тыс. т V, т.е. в 1,9 раза более, чем в США. Конечно, и это явная недооценка, не говоря уже о том, что и развивающиеся страны не останутся пассивными в отношении V.

В общем с ванадием все обстоит вполне благополучно. Он получил сильные импульсы, в черной металлургии перед ним открылись шлюзы, широкому его внедрению благоприятствуют хорошие сырьевые источники. Ванадий в основном побочный продукт, но он макроспутник, притом самого массового металла – железа. Следовательно, его вассальность в данной ситуации не очень ограничивает практические возможности производства. Можно лишь сожалеть, что пока сравнительно мало делается в главном направлении – в освоении сплавов на основе ванадия. Здесь у них как конструкционных материалов для атомной и АРК-техники и химического машиностроения, а также сверхпроводников блестящее будущее. Напомним, что, согласно американским расчетам, лишь для строительства термоядерных электростанций только в США в начале XXI столетия могут понадобиться от 500000 до 2400000 т металлического ванадия.

Глава X. НИОБИЙ

Ниобий – один из наиболее молодых промышленных металлов. В таком аспекте о нем впервые заговорили в 1934 г. (через 133 года после открытия), когда появилась сенсационная статья об успехах по легированию стали добавками его. До этого ниобий считался вредным компонентом в Та-рудах, и наличие его выше определенных норм вызывало денежные санкции (снижение цены). Однако в 1940–1945 гг. он получил "боевое крещение" в качестве очень важного авиационного материала. После войны потребители от него не отказались, но в целом Nb-промышленность развивалась крайне слабо, медленно, вяло. На горизонте не вырисовывалось ничего примечательного, что могло бы помочь ее продвижению. Так продолжалось 15–20 лет, и только совсем недавно произошли серьезные сдвиги и, что особенно примечательно, они нашли практическую реализацию удивительно быстрыми темпами, притом почти одновременно в разных странах. Обусловлены они были открывшимися новыми областями эффективного применения.

Применение. В этом отношении решающую роль играет черная металлургия, использующая Nb для легирования разнообразных марок стали и чугуна, а также в виде присадочного сварочного материала. Большим событием явилось создание низколегированной высокопрочной стали с добавками Nb. Она быстро завоевала признание в изготовлении тяжелого оборудования, машин, структурных элементов зданий и мостов, архитектурной арматуры, железнодорожного оборудования, в судостроении, производстве комбайнов, молотилок, тракторов, экскаваторов, автопогрузчиков, бульдозеров и другого горного оборудования, успешно заменяя другие марки сталей. Она способствует облегчению веса и удлинению сроков службы оборудования, мостов и конструкций, обеспечивает придание жесткости и ударостойкости роторным врубовым машинам и деталям тяжелого оборудования и станков. Совершенно особое значение приобрели стали, легированные Nb, V (врозь или совместно), отчасти TR, Zr, для нефте- и газопроводных труб большого диаметра, предназначенных для работы под большим давлением в тяжелых условиях Арктики (под водой, в мерзлотных грунтах и т.п.), так как они отвечают жестким условиям по вязкости, прочности, свариваемости. Сейчас к ним предъявляются еще более высокие требования по ударной вязкости (до 8 кгсм/см^2) и другим показателям. Выходом из положения опять-таки является легирование РМ, в том числе Nb. Строительство нефте- и газопроводов становится почти глобальным, отсюда интерес к трубным сталям во многих и разных странах.

В США разработана сталь с Nb, свободная от примесей внедрения и отличающаяся высокой пластичностью, число операций по ее протяжке сокращается, производственные затраты уменьшаются. Особенно перспективно ее применение в автомобилестроении (изготовление кузова) и общем машиностроении взамен углеродистых сталей. Стабилизированные нержавеющие Cr-Ni-стали типа 18–18 продолжают применяться в самолетостроении и, кроме того, используются в химическом машиностроении. Значительно расширился ассортимент легированных Nb жаропрочных сплавов на основе Fe, Ni, Cr, Co, Mo, W, Zr, Hf, Ta, а также на его собственной основе. Насчитываются сотни таких сплавов для атомной и АРКТ (детали ЯР, конструкций сверхзвуковых самолетов, ракет, снарядов, ИСЗ, межпланетных кораблей. В практику входят сплавы Ti с Nb и сплавы V с Nb (см. стр. 175). Можно еще упомянуть про магнитные сплавы с Nb, теплоустойчивые Cr-стали с Nb для котлов вы-



Фиг. 40. Легендарная Ниоба с дочерью, в ее честь назван металл ниобий

сокого давления, нефтеперерабатывающих заводов, предприятий искусственного жидкого топлива.

Из многочисленных материалов, обладающих сверхпроводниковыми способностями, пальма первенства принадлежит сплавам и соединениям Nb–Ti, Nb_3Sn, Nb_3Ge, Nb–Zr, $Nb_3(Ge, Al)$, Nb_3Ga и т.д. Перспективы внедрения сверхпроводников в промышленность исключительно обширны, неисчислимы и притом далеко еще не выявлены. Неполный перечень их дается в работе [189, стр. 118–124]. Из него видно, что речь идеть здесь о разнообразных приборах, ИСЗ, будущих термоядерных и орбитальных солнечных электростанциях, МГД-генераторах, линиях электропередач на дальние расстояния. К числу других видов применения Nb и его соединений относятся: Al-сплавы, Cu-сплавы; инструментальные стали и сверхтвердые сплавы для режущих инструментов, матриц для волочения проволоки, деталей машин, тугоплавких изделий; керметы; детали вакуумных ламп и катоды осветительных ламп, сегнетоэлектрики; катализаторы химических процессов; специальные оптические стекла, в том числе для авиационных и других военных приборов; твердые смазки (селенид ниобия); лазеры на кристаллах $LiNbO_3$; оптические интегральные схемы (Nb_2O_5, $LiNbO_3$); электрооптические системы связи; присадочная проволока для сварки сталей и сплавов. Самые последние новости – это потоки исследований и патентных заявок на стали, легированные Nb, особенно для северного, вообще низкотемпературного и морского применения, сплавы и композиционные ма-

териалы с Nb. В США появился совершенно необычный инструментальный материал Ucon (50Nb30Ti20W), отличающийся твердостью, исключительно высоким сопротивлением диффузионному и адгезионному износу, высокой теплостойкостью и сопротивлением тепловым ударам [527]. Появились "гибридные" тройные сверхпроводники $Nb_6(GaP)$, $Nb_6(GaAs)$, $Nb_6(InSb)$, $Nb_6(GaP)$. Успешно проходят испытания трубы из Nb (взамен Ta-труб) для теплообменников, работающих в агрессивных средах. Nb рассматривается как материал для бомбардировщика B-1 и сплав Nb-Ti для истребителей F-16 новейшей модели. Сплавы с Nb заказаны для газотурбинных двигателей, очевидно, для танков НАТО [471].

Промышленное сырье. В течение 1937-1952 гг. колумбит из Нигерии являлся почти абсолютно монопольным ниобиевым сырьем. Он был тогда остро дефицитен, это сдерживало развитие Nb-промышленности. Перед второй мировой войной Германия добывала небольшие количества коппита (разновидность пирохлора) из месторождения Кайзерштуль (контактные известняки, около Шёлингена в долине верхнего Рейна, район Фрайберга). В коппитовом концентрате содержались 41% Nb_2O_5 (в чистом минерале около 50%) и 6% TR_2O_3. Данные о добыче и технологии были засекречены. Впоследствии разработки были прекращены и в ФРГ они не возобновлялись. С 1952 по 1965 г. в небольших количествах Норвегия производила пирохлоровые концентраты (по 200-300 т в год), но и тогда он существенной роли не играл. С 1961 г. началась добыча пирохлора в Канаде, затем с 1964 г. в Бразилии; с тех пор она неуклонно растет и теперь пирохлор как ниобиевый минерал занял ведущее и все более усиливающееся положение в структуре Nb-сырья. В 1961-1974 гг. на его долю в общей продукции Nb -минералов приходилось 69%, а в 1977 г. - 91%, при этом возможности дальнейшего увеличения его добычи практически неограниченны. Бразильская фирма CBMM (см. ниже) гарантирует содержание в своих пирохлоровых концентратах $\geqslant$ 58% Nb_2O_5. По другим данным, ее товарные концентраты содержат (в %): Nb_2O_5 60, SiO_2 1,0, S 0,03, P 0,05 (в Канаде в опытном порядке был получен пирохлоровый концентрат с 64-65% Nb_2O_5). В 1975 г. говорилось о концентратах с 50-60% Nb_2O_5.

Добыча колумбитов сохраняется, но их доля в общей продукции продолжает падать: в 1974 г. она составляла 14%, в 1976-1977 гг. в среднем 8%. Товарные колумбитовые концентраты содержат 60-70% $(Nb, Ta)_2O_5$ (в нигерийских концентратах 56-58% Nb_2O_5 и 8-10% Ta_2O_5), как правило, при соотношении Nb:Ta= 8,5-10:1. В стратегические резервы США принимаются на хранение Nb-концентраты двух сортов A-1 и A-2 с содержанием 55 и 50% Nb_2O_5 и минимальным соотношением $Nb_2O_5 : Ta_2O_5$ = 8:1 и 25:1. Отходные шлаки оловоплавильных заводов являются очень ценным сырьем на Ta_2O_5 и попутно из них извлекается и Nb_2O_5, так же как и при переработке танталитов на Ta_2O_5; однако оба эти источника дают суммарно не более 1-2% ниобия от общей его годовой добычи. Эвксенит, как уже отмечалось (стр.98), лишь временно был сырьем на ниобий, теперь он за рубежом практически не разрабатывается. Не имеет там промышленного значения и лопарит.

Сырьевые ресурсы. В 1940-х годах были известны лишь три месторождения ниобиевых руд - Джос в Нигерии (колумбиты в корах выветривания на гранитах), Сёв в Норвегии (пирохлор в карбонатитах) и упомянутое Кайзерштуль на территории ФРГ (коппит в карбонатитах). Запасы Nb_2O_5 определялись тогда всего лишь в 300-400 тыс.т, и решающее промышленное значение имели колумбиты Нигерии. С тех пор, в результате открытия новых пирохлоровых месторождений, положение коренным образом изменилось качественно и количественно. Как следует из табл. 30, современные выявленные ресурсы Nb_2O_5 в зарубежных странах определяются в 28 млн.т (около 20 млн.т металла), но фактически они несомненно гораздо больше (см. ниже). Подавляющая масса этих ресурсов (> 96%) падает на пирохлоры и только примерно 4% - на колумбиты и колумбит-танталиты в гранитах и их корах выветривания, пегматитах и россыпях, отчасти на эвксенит. Превалирую-

Таблица 30

*Ориентировочные ресурсы ниобия в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах**

Страна и месторождение	Генетический тип	Минерал	Запасы руды, млн.т	Nb_2O_5 в среднем в руде, %	Запасы Nb_2O_5	
					тыс.т	% к итогу
Канада						
Ока (Квебек)	Карбонатиты	Пирохлор	225	0,35	790	2,8
Джеймс-Бей (Онтарио)	"	"	60	0,52	320	1,1
Сент-Оноре (Квебек)	"	"	100	0,50	500	1,8
Другие	"	"	100	0,26-0,86	350	1,3
Итого					2000	7,0
США						
Паудерхорн (Колорадо)	Карбонатиты	Пирохлор	40	0,25	100	0,3
Бэр-Валли (Айдахо)	Аллювиальные россыпи	Эвксенит		0,6 кг/м^3	10	-
Итого					110	0,4
Бразилия						
Араша-де-Баррейро (Минас-Жерайс)	Карбонатиты	Пирохлор	300	3,4-4,5	11000	38
Талира (Минас-Жерайс)	"	"	200	3,5	7000	25
Катаиао (Гойас)	"	"	145	...	5000	17
Итого					23000	80
Норвегия - Сёв (Телемарк)	Карбонатиты	Пирохлор	60	0,2-0,5	140	0,5
ФРГ - Кайзерштуль	"	Коппит	0,8	0,5	4	-
Нигерия - Плато Джос	Граниты и кора выветривания по ним	Колумбит	...	0,02-0,2	100-150	1,8
Долина Каффо	Граниты	Пирохлор	140	0,26	360	
Итого					500	1,8
Заир						
Маноно (Шаба) и Северное Лугулу (Киву)	Пегматиты	Колумбит и танталит	...	...	580	2,1
Луэш (Киву)	Карбонатиты	Пирохлор	30	0,55-1,34	400	1,4
Бинго (Киву)	"	"	7	2,4-3,6	200	0,7
Итого					1200	4,2
Кения - Мрима-Хилл	Карбонатиты	Пирохлор	106	0,7	700	2,5
Танзания - Мбея	"	"	...	0,3-0,8	400	1,4
Уганда - Сукулу (Восточная провинция)	"	"	200	0,25	500	1,8
Всего					28550	100

*Все данные в основном по [531], но в них внесены коррективы, дополнительно учтены запасы по Танзании. Не показаны мелкие, не имеющие практического значения или дающие небольшие количества ниобиевых минералов месторождения пегматитов США (Южная Дакота и другие штаты), Гайаны, Гвианы, Испании, Португалии, Руанды, Малави, Мозамбика, Намибии, Республики Мадагаскар и Австралии, а также аллювиальных и элювиальных россыпей Малайзии, элювиальных и делювиальных россыпей Таиланда; цифры, как правило, округлены.

щая часть ресурсов (около 80%) приходится только на Бразилию и около 7% на месторождения Канады. Всего в этих двух странах американского континента сосредоточено 86% всех ресурсов ниобия, выявленных за рубежом. Резко улучшилось также и качество исходной руды – в значительной мере она содержит 3,5–4,5% Nb_2O_5, что ранее могло казаться совершенно невероятным.

Геология и экономическая значимость зарубежных Nb-месторождений описаны в ряде работ [179, 350, 369, 531]. Сделаем лишь несколько замечаний и добавлений. Бразилию можно назвать ниобиевой страной. Месторождение Араша (Баррейро), расположенное в очень выгодных условиях, идеально пригодное для разработки и располагающее огромными запасами руды (см. ниже) с 2,5–4,5% Nb_2O_5, представляет собой огромное богатство, значение которого трудно переоценить. Это уникальный дар природы, и месторождение Араша закономерно стало нарицательным. В перспективе исключительную ценность может приобрести и расположенное вблизи (в 55 км от Араши, в муниципалитете Сакраменту) пирохлоровое месторождение Тапира. Возможные его запасы оцениваются в 200 млн.т руды, по-видимому, также достаточно богатой (в некоторых ее образцах – 4,35% Nb_2O_5). Здесь намечается строительство большого предприятия по добыче фосфатов и титановых руд, с производством на месте титановой продукции. Следовательно, создаются условия и для освоения пирохлоров. Месторождение Каталао начало осваиваться. В 1975 г. в бассейне р. Амазонки (в среднем течении р.Риу-Негри) обнаружено новое, как будто огромное месторождение ниобия. По мнению Л.С.Бородина, в Бразилии возможны находки новых крупных месторождений Nb.

Канадские пирохлоровые месторождения на голову ниже бразильских по масштабам и качеству, и хотя являются достаточно ценными (они расположены в промышленно освоенных районах и легко доступны для эксплуатации), в условиях капиталистической конкуренции оказались в невыгодном положении. В табл. 30 показано среднее содержание Nb_2O_5 в канадских месторождениях, но в ряде оконтуренных их участков оно выше. Например, в Сент-Оноре выделены 36 млн.т руды с 0,72% Nb_2O_5. В США месторождение Паудерхорн считалось экономически нерентабельным для освоения при современных ценах на Nb-сырье. Однако сейчас оно привлекает к себе внимание как возможный источник титана. Не исключено, что при комплексной разработке (имеются также РЗЭ, Th, апатит) оно через некоторое время может приобрести промышленный характер.

В Нигерии в корах выветривания по гранитам (плато Джос) концентрация Nb_2O_5 составляет 0,5–0,6 кг/м^3, возможные запасы ее оцениваются в 500 тыс.т (достоверных – 100 тыс.т). Колумбит имеется еще и в самих гранитах (среднее содержание 0,02–0,2%), но вряд ли они в обозримом будущем приобретут промышленную ценность. Пирохлоровые месторождения Африки пока еще остаются в потенциальном состоянии, но некоторые из них могут в будущем стать объектами эксплуатации. Малозначащие ресурсы колумбитов и колумбит-танталитов Португалии, Малайзии, Таиланда, Южной Родезии, Замбии, ЮАР, Республики Мадагаскар и Австралии с точки зрения ниобия в счет уже не идут, с этих же позиций можно, видимо, и не останавливаться на недавно открытом месторождении Nb и Ta в АРЕ. Не входят в подсчеты и Nb-содержащие бокситы Арканзаса (в них 55 тыс.т Nb_2O_5 при среднем ее содержании 0,05–0,15%) и карбонатиты Магнет-Ков, Арканзас (в них 10 тыс.т Nb_2O_5 при среднем ее содержании 0,08%).

Ввиду особого интереса бразильских пирохлоровых месторождений приводим их описание по данным советских участников международного симпозиума по карбонатитам, проведенного в Бразилии в 1977 г.[145, 369].

Месторождение Баррейро (Араша), близ г.Араша в штате Минас-Жерайс приурочено к штоку пироксенитов, щелочных пород и карбонатитов верхнемелового возраста. Диаметр штока около 4 км. Вмещающие породы представлены докембрийскими слюдяными сланцами и филлитами, образующими купольную структуру, в ядре которой заключен шток ультраосновных и щелочных пород. Диаметр купола около 12 км. Гнейсовидные слагающие купол породы харак-

Таблица 31

Динамика производства ниобиевых концентратов в промышленно раз-

Страна, вид сырья	1934	1935	1936	1937	1938	1939	1940
Канада	–	–	–	–	–	–	–
Бразилия, колумбит[2*]	–	–	–	11	13	35	15
Норвегия, пирохлор	–	–	–	–	–	–	–
Португалия, колумбит[2*]	–	–	–	–	–	–	–
Нигерия, колумбит	15	68	345	730	540	440	402
Заир, колумбит[4*]	22	32	16	50	75	80	135
Малайзия, колумбит	–	–	–	–	–	–	–
Итого[6*]	60	130	370	800	640	570	570
Оловянные шлаки[7*]	–	–	–	–	–	–	–
Всего	60	130	370	800	640	570	570

Таблица 31 (продолжение)

Страна, вид сырья	1949	1950	1951	1952	1953	1954
Канада	–	–	–	–	–	–
Бразилия, колумбит[2*]	12	12	5	2	19	121
Норвегия, пирохлор	–	–	–	–	12	178
Португалия, колумбит[3*]	–	1	2	–	97	68
Нигерия, колумбит	900	880	1100	1315	1990	2960
Заир, колумбит[4*]	55	70	50	55	140	220
Малайзия, колумбит	–	48	12	24	26	57
Итого[6*]	1100	1140	1370	1600	2540	3900
Оловянные шлаки[7*]	–	–	–	...	...	...
Всего	1100	1140	1370	1600	2540	4000

Таблица 31 (продолжение)

Страна, вид сырья	1962	1963	1964	1965	1966
Канада, пирохлор	835	1334	1882	2060	2337
Бразилия:					
колумбит[2*]	17	19	11	40	59
пирохлор	102	–	323	1196	4780
Норвегия, пирохлор	300	355	186	150	–
Португалия, колумбит[3*]	19	2	10	–	12
Нигерия, колумбит	2300	2045	2380	2590	2264
Заир, колумбит[4*]	25	74	–	20	58
Малайзия[5*]	112	89	57	46	69
Итого[6*]	3800	4000	5000	6200	9650
Оловянные шлаки[7*]	880	2800	254	512	810
Всего[8*]	4700	6800	5250	6700	10500
В пересчете на металл	1730	2500	1930	2466	3865
Рост, %[9*]		+44,5	-22,8	+27,8	+57

витых капиталистических и развивающихся странах, т *

1941	1942	1943	1944	1945	1946	1947	1948
–	–	–	–	–	–	–	–
4	0,5	17	53	–	7	–	5
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
430	880	815	2090	1600	1575	1310	1114
100	65	75	150	100	70	80	75
–	–	1	1	1	–	–	–
550	960	920	2300	1720	1670	1450	1300
–	–	–	–	–	–	–	–
550	960	920	2300	1720	1670	1450	1300

1955	1956	1957	1958	1959	1960	1961
–	–	–	–	6	–	54
108	81	31	...	15	12	1545
307	260	193	286	290	346	320
76	14	33	30	17	16	10
3197	2646	1954	818	1615	2080	2385
220	210	120	125	120	103	51
120	281	144	162	122	95	97
4450	4000	2930	1750	2500	2850	4650
...	...	...	...	...	...	...
4600	4200	3100	2000	2700	3100	5200

1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973
1960	1980	3100	4463	2120	3520	2600
102	63	69	41	63	65	65
4630	5000	8670	13285	6094	9635	19430
–	–	–	–	–	–	–
...	...	...	...	...	...	...
1957	1147	1516	1616	1370	1360	1240
22	56	87	73	60	50	23
45	26	32	30	12	45	45
8800	8450	13600	19600	9720	14700	24000
2636	492	590	650	685	700	800
11500	9100	14200	20300	10400	15500	24800
4230	3350	5225	7470	3830	5700	9125
+9,4	–20,8	+56	+43	–49	+48,8	+60

10*

Таблица 31 (окончание)

Страна, вид сырья	1974	1975	1976	1977	1978
Канада, пирохлор	3580	3175	3100	4780	5020
Бразилия:					
колумбит[2*]	...	...	...	...	
пирохлор	18850	29390	19520	21900	22800
Норвегия, пирохлор	–	–	–	–	–
Португалия, колумбит[3*]	...	...	...	...	–
Нигерия, колумбит	1450	1160	766	845	860
Заир, колумбит[4*]	34	...	60	50	60
Малайзия[5*]	83	...	...	48	55
Итого[6*]	24000	34000	24000	28000	29000
Оловянные шлаки[7*]	800	...	...	...	
Всего[8*]	25000	35000	25000	29000	30000
В пересчете на металл	9200	12900	9200	10700	11200
Рост, %[9*]		+40	-28	+16	+4,6

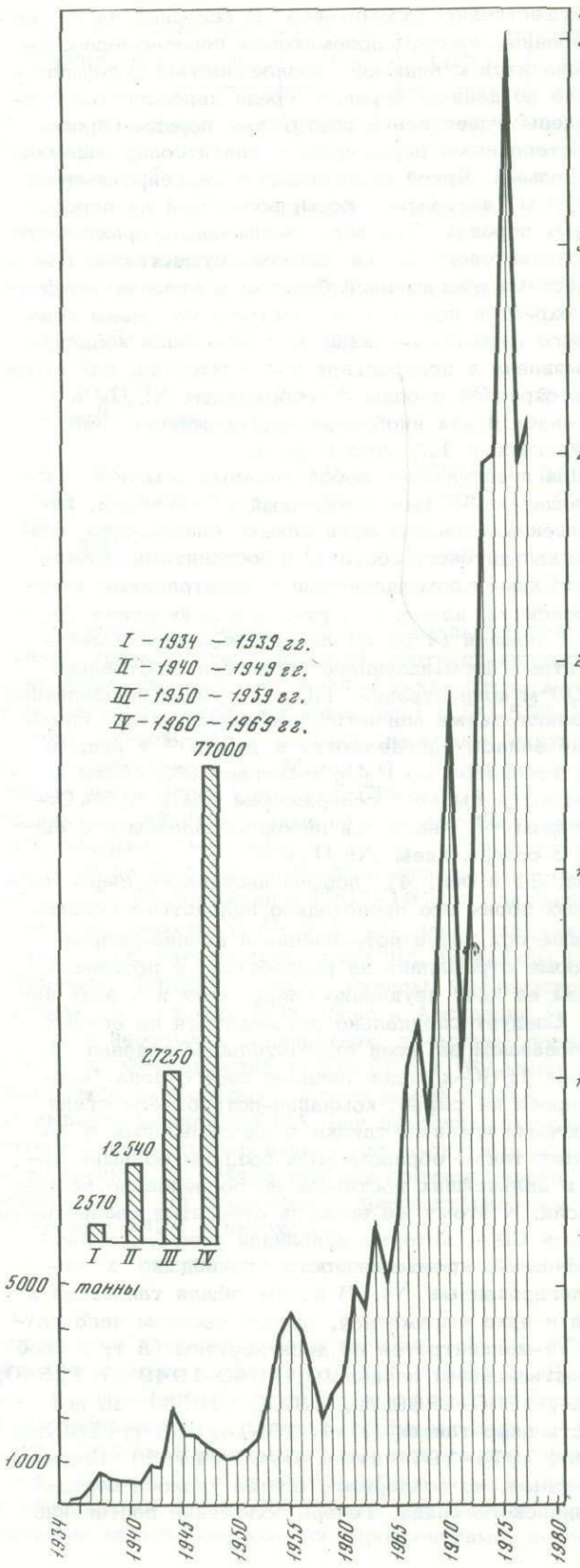
Объединены сведения по всем видам ниобийсодержащего сырья – колумбитовым, колумбит-танталитовым, танталит-колумбитовым и пирохлоровым концентратам, смешанным Sn–Nb–Ta-концентратам и отходным оловянным шлакам; пересчет сделан на концентрат с 50–55% Nb_2O_5 (в среднем 36,8% Nb); в ряде случаев цифры, особенно итоговые, округлены; данные за 1974–1977 гг. ориентировочные. [2] Экспорт. [3*] Импорт в США. [4*] До 1963 г. включительно учитывалась и продукция Руанды; в 1949–1958 и 1968–1971 гг. в справочниках приводятся данные по колумбит-танталитовым концентратам с почти равным содержанием Nb_2O_5 и Ta_2O_5, в этой таблице они учтены в половинном размере; до 1961 г. небольшие количества смешанных Sn–Nb-Ta-концентратов. [5*] По Малайзии в 1967–1971 гг. значатся концентраты с почти равным содержанием Nb_2O_5 и Ta_2O_5, здесь они также учтены в половинном размере. [6*] С учетом продукции США, Аргентины, Боливии, Британской Гвианы, Суринама, Испании, Швеции, Руанды, Французской Экваториальной Африки, Республики Мадагаскар, Мозамбика и Австралии (в этих странах добыча производилась в небольших количествах, зачастую спорадически); в 1954–1955 и 1958 гг. ФРГ вывезла в США 528 т Nb-концентратов, но это, несомненно, был реэкспорт, поэтому в итогах они не учтены. [7*] За основу взяты сведения об импорте шлаков в США, они пересчитаны условно в концентрат с 50% Nb_2O_5, учтено также использование шлаков другими странами, 1972–1974 гг. в нашей оценке. [8*] Наша ориентировочная оценка; 1975–1977 гг. с учетом шлаков. [9*] По сравнению с предшествовавшим годом, рост (+), падение (–). [10*] Из них 1528 т пирохлора.

теризуются крутыми углами падения – до 75–80°, постепенно выполаживающимися по мере удаления от ядра структуры. В зоне непосредственного контакта с щелочными и другими породами массива Баррейро развиты кварциты, кольцеобразное тело которых достигает ширины (особенно в южной части) 500–1000 м. Кварциты в различной степени фенитизированы вплоть до полного превращения в сиенитоподобные породы. Коренные породы внутри фенитового кольца почти отсутствуют. По данным бурения, они представлены щелочными апатитсодержащими пироксенитами, пересеченными штокверком кар-

бонатитовых жил и даек, преимущественно доломитовых. В северной части массива встречаются небольшие коренные выходы доломитовых неравномернозернистых и мелкозернистых карбонатитов с видимой вкрапленностью сульфидов – халькопирита и пирротина. Также по данным бурения, среди пироксенитов прикровлевой части штока установлены существенно апатитовые породы (прослои, дайки?), местами связанные постепенными переходами с апатитсодержащими пироксенитами, нередко ослюденелыми. Яркой особенностью Баррейро является наличие мощной (до 200–300 м) латеритной коры, возникшей на пироксенитах, карбонатитах и апатитовых породах. Эта кора, занимающая практически всю площадь поверхности пироксенитового штока, сложена существенно лимонитовой охристой породой, местами обогащенной баритом и вторичными фосфатами (франколитом). К этой охристой породе повсеместно приурочены тонкодисперсные выделения бариевого пирохлора–пандаита. Наибольшая концентрация пирохлора (до 6–10%) выявлена в центральной части массива, где оконтурен округлый в плане участок охристой породы с содержанием Nb_2O_5 до 2,5%. Этот участок и разрабатывается как ниобиевое месторождение. Запасы месторождения огромны и оцениваются в 1,5 млрд.т руды.

Карбонатитовый массив Тапира представляет собой сложный комплекс ультраосновных–щелочных пород площадью 35 км^2, сложенный оливинитами, пироксенитами, содержащими повышенные концентрации слюды, глиммерита, апатита, карбонатитами (в основном кальцитового состава) и бостонитами. Комплекс очень интересен своими высокими промышленными концентрациями титановых минералов – анатаза, перовскита, ильменита, рутила и лейкоксена. Месторождение анатаза приурочено к мощной (150 м) латеритовой коре выветривания. Площадь, занятая бокситами промышленного характера, составляет 12 км^2 при мощности около 100 м, концентрации TiO_2 5–30%. Определенный промышленный интерес представляют также магнетит, ильменит, гетит, лимонит, вермикулит и апатит. Общие запасы определяются в $1{,}5 \cdot 10^8$ т руды с 10–20% TiO_2. В зоне бокситов концентрация P_2O_5 достигает 8%, общие запасы фосфора превышают 100 млн.т в сырье с содержанием P_2O_5 5,5%. Основным минералом – концентратором Nb является пирохлор, запасы его оцениваются в $1{,}6 \cdot 10^6$ т в сырье с содержанием $Nb_2O_5 > 1\%$.

Добыча. Как видно из табл. 31 и фиг. 41, добыча ниобиевого сырья часто и резко колебалась. На первых порах это происходило вследствие неустановившегося и нестабилизировавшегося ранее потребления и военно-политических событий в Нигерии, которые отражались на разработках и поставках. Начиная с 1960-х годов кривая ее идет неуклонно вверх, хотя и в этот период с некоторыми перепадами. Следует специально остановиться на острых пиках 1969–1970 гг. и последовавшем за ними стремительном падении в 1971 г. Дело в том, что в конце 1960-х годов начался своего рода "ниобиевый бум" и, предвидя рост спроса на сырье, компании-потребители стали его скупать наперебой, и заключать крупные сделки с бразильскими и канадскими поставщиками. Поскольку таким образом были созданы большие запасы концентратов, а перебоев в дальнейших поставках не последовало, вспышка в добыче сама по себе погасла. К этому же времени относятся распродажи из правительственных резервов США, которые дополнили рынок, и забастовки в американской автомобильной промышленности, приведшие к сокращению спроса на стали, легированные Nb. В целом общая тенденция к росту добычи оставалась четкой и ярко выраженной, свидетельством чего служат следующие цифры выпуска Nb-концентратов по десятилетиям (в т; в скобках рост по сравнению с предшествовавшим периодом): 1940–1949 гг. 12540; 1950–1959 гг. 27250 (217%); 1960–1969 гг. 77000 (283%). За последние пятилетия сопоставимость цифр такова (в т): 1961–1965 гг. 28650; 1966–1970 гг. 65600 (229%); 1971–1975 гг. 110700 (178%). Подъем в 1975 г. был вполне закономерным, но поддержать его не удалось вследствие наступившего общеэкономического спада. Теперь положение постепенно выправляется.



Фиг. 41. Динамика производства ниобиевых (колумбитовых и пирохлоровых) концентратов с 50–55% Nb_2O_5 в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах

Помимо роста объема добычи, в структуре ее произошли и другие существенные изменения (табл. 32 и фиг. 42). Нигерия перестала быть почти монопольным поставщиком Nb-концентратов, теперь их производят, притом в бóльших размерах, Бразилия и Канада; потерял свое почти монопольное положение колумбит, так как ассортимент промышленного сырья пополнился пирохлором и оловянными шлаками; лидирующая и почти монопольная роль перешла к пирохлору, оттеснившему колумбит на задний план; резко увеличились производственные мощности горно-обогатительных Nb-предприятий и продолжается их расширение наряду со строительством новых таких предприятий; резко возросли единичные мощности предприятий (в Араше – до 30 000 т концентрата в год) и внедрены новейшие методы добычи и обогащения. Концентрация и монополизация производства Nb-концентраций достигла больших величин.

В Канаде на месторождении Ока разработки начались St. Lawrance Columbium and Metals Corp. в 1961 г. и первое время производились открытым способом, в 1967 г. был завершен переход на подземную

Таблица 32

Изменение структуры добычи ниобиевого сырья за рубежом *

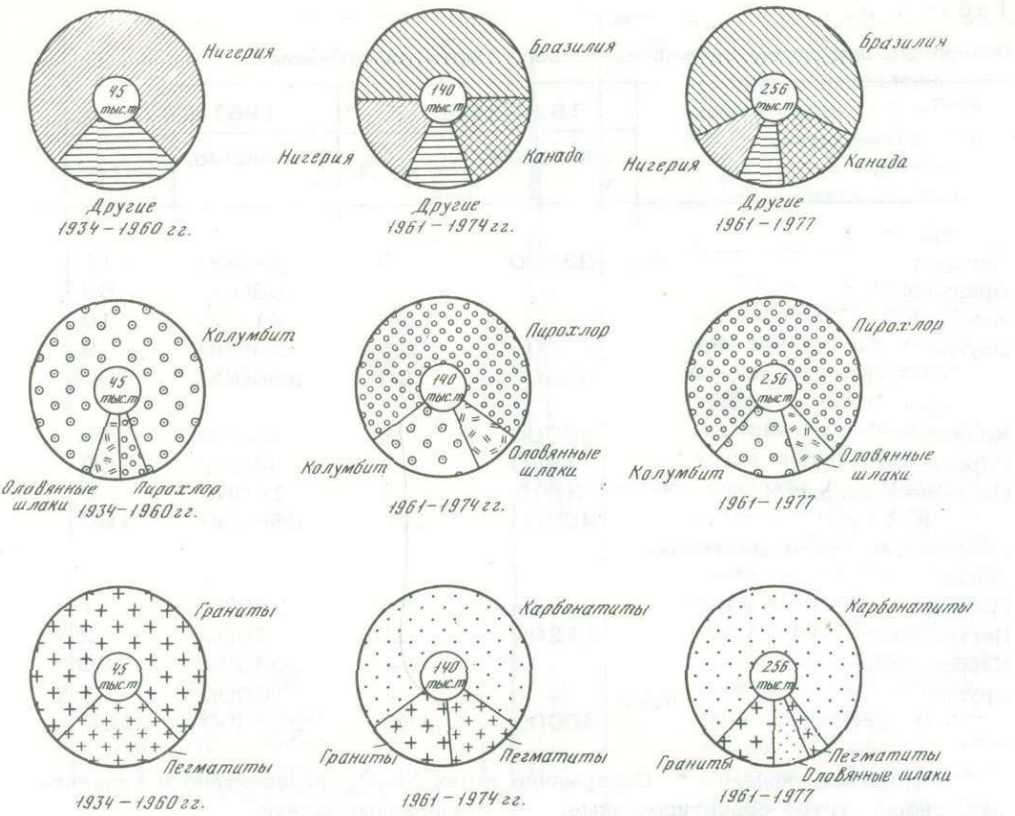
Показатель	1934–1960 гг.		1961–1977 гг.	
	Количество, т	Уд.вес,%	Количество, т	Уд.вес.%
Страна				
Нигерия	33800	75	28500	11
Бразилия	–	–	163000	64
Канада	–	–	41500	16
Другие	11200	25	23000	9
Итого	45000	100	256000	100
Сырье				
Колумбит	40000	90	35500	14
Пирохлор	1900	4	204500	80
Оловянные шлаки[2*]	3100	6	16000	6
Итого	45000	100	256000	100
Генетические типы месторождений				
Граниты	33800	75	28500	11
Пегматиты	11200	25	7000	2,7
Карбонатиты	–	–	204500	80
Другие[3*]	–	–	16000	6,3
Итого	45000	100	256000	100

* Цифры округлены. [2*] Содержание в них Nb_2O_5 пересчитано в концентрат, цифры сугубо ориентировочные. [3*] Оловянные шлаки.

добычу. Обогатительная (флотационная) фабрика первоначально была рассчитана на пропускную способность 500 т/сутки руды, в 1962 г. она была увеличена до 1000 т, в 1970 г. до 2000 т, в 1972–1973 гг. до 2200 т и в 1975 г. до 2500 т, в дальнейшем предусматривалось ее расширение до 3000–4000–6000 т/сутки по руде с содержанием 0,465% Nb_2O_5. В 1972 г. было установлено новое оборудование и усовершенствован процесс обогащения, что позволило снизить издержки производства (главным образом за счет использования более дешевых реагентов) и увеличить процент извлечения ниобия в концентрат. Предприятие, казалось, процветало, но в 1976 г. обнаружилось его финансовое банкротство, оно было продано с молотка и прекратило свое существование. Объяснялось это невозможностью конкурировать с бразильским пирохлором и продукцией нового канадского предприятия в Сент-Оноре, поддерживаемого правительством провинции Квебек.

В Сент-Оноре горно-обогатительный пирохлоровый комплекс построен в 1976 г. фирмой Niobec, принадлежащей Soquem (представляет правительство провинции), Teck Corp. и Copperfields Mining Corp., обошелся он в 18 млн. канадских долл. (по другим данным 22 млн. долл.). Добыча здесь подземная и рассчитана на 1360 т руды с 0,72% Nb_2O_5 в сутки, ведется она системой подэтажных штреков с отбойкой глубокими скважинами. Руда подвергается дроблению под землей, а с поверхности она транспортером направляется на флотационную фабрику, запроектированную на выпуск в год 4150–4300 т концентрата с 58–60% Nb_2O_5 (всего в год около 2500 т Nb_2O_5). По уже заключенным долгосрочным договорам продукция будет направляться в Люксембург, Японию и США [453, 511].

В Бразилии разработку карбонатитов Араши (штат Минас-Жерайс, в 9 км от г.Араша) ведет компания СВММ (см. табл. 33). Экономическая ценность месторождения определяется не только огромными запасами и исключительно



Фиг. 42. Изменение структуры добычи ниобиевого сырья в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах (см. табл. 32)

высоким качеством руды, но также его благоприятным расположением в освоенном и обжитом районе и возможностью дешевых открытых разработок (бульдозерами удаляется тонкий почвенный слой, руда механически сгребается в кучи и погружается в грузовики). В результате обогащения (селективная флотация, выщелачивание и кальцинирование) получается почти 100%-ный пирохлоровый концентрат. В 1961 г. было произведено около 1,5 тыс.т продукции с 57–58% Nb_2O_5, затем предприятие неоднократно модернизировалось и сейчас мощность фабрики доведена до 30 000 т в год по концентратам с 58–60% Nb_2O_5. В 1976 г. было добыто 532 тыс.т руды, и стоимость продукции составила 46,6 млн.долл. Концентрат на месте в значительной мере перерабатывается в FeNb, таким образом в Араше создан уже крупный Nb -комбинат. В 1976 г. вошло в строй новое бразильское Nb -предприятие в Каталао. Здесь также производятся добыча и обогащение пирохлоровых руд и полная их переработка на месте в FeNb. Первая его очередь рассчитана на 2300 т Nb_2O_5 по содержанию в пирохлоровых концентратах, но предусмотрена возможность быстрого расширения добычи и обогащения. Продукция будет экспортироваться в США, Западную Европу и Японию.

В Нигерии колумбит извлекается только попутно при добыче и обогащении оловянных руд, поэтому в производстве колумбитовых концентратов нет гибкости и возможности его ограничены. Нигерийские компании занимались реорганизацией своих предприятий, предполагалось слияние некоторых из них, чтобы противостоять таким факторам, как повышение зарплаты рабочим и снижение качества руды. В 1973 г. 76% акций одной из главных компаний (Tin Associated Minerals Ltd.) приобрели две японские фирмы "Сумитомо метал майнинг К°" и "Мицубиси корпорейшн". В Республике Заир одно время намечалось организовать добычу и обогащение карбонатитов в Луэше и Билго. В 1968 г.

Таблица 33

Основные предприятия по добыче и производству ниобиевых концентратов в развитых капиталистических и развивающихся странах*

Страна, компания	Месторождение и его местонахождение	Дата пуска	Исходное сырье	Товарные концентраты	Мощность, т [2*]
Канада, Niobec [3*]	Сент-Оноре, *около Шикутими* (Квебек)	1976	Карбонатиты, *обогащение* флотацией	Пирохлоровые с 58–60% Nb_2O_5	4300
Compahnia Brazilie-ra de Metalúrgia e Mineração (CBMM) [4*]	Баррейро-Араша (Минас-Жерайс)	1961	То же	То же	30000
Mineração Catalao do Goias Ltd [5*]	Каталао	1976	"	"	4000
Нигерия [6*]					
Bisichi Tin Co. Ltd., Jantar Ltd., Tin Associated Minerals Ltd.	Плато Джос (на севере), коры выветривания биотитовых гранитов и россыпи	1930-е годы	Колумбиты и колумбит-танталиты, открытые разработки	Колумбитовые, 50–70% (Nb, $Ta)_2O_5$	1500–2000

* Мелкая добыча в Португалии, Заире, Малайзии и др. здесь не учитывается. [2*] Годовая производственная мощность по концентратам. [3*] 50% акций принадлежат правительственной компании Soquem, остальные – Teck Corp. и Copperfields Mining Corp. [4*] В 1978 г. перешло в ведение MCG, которая в свою очередь находится под контролем Brazimet, 50% акций CBMM принадлежат бразильским компаниям, 33% Molybdenum Corporation of America (с 1978 г. вошло в состав Union Oil) и 16,5% – Pato Consolidated Gold Dredging. [5*] Находится под контролем Brazimet. [6*] На долю этих трех компаний приходится > 90% продукции, остальная ее часть распределяется между рядом мелких производителей.

концессии были приобретены американской Union Carbide Corp., но эти проекты не реализованы.

Возвращаясь к табл. 31, отметим, что статистические сведения по добыче Nb-сырья очень разнобойные, поэтому она не может претендовать на бесспорную точность, особенно за последние годы. Однако намеченные в таблице тенденции очень близко совпадают за ряд лет с данными работы [495]. В ней расчет ведется на содержание металла в добытом сырье и приводятся следующие цифры (в т; в скобках наши расчетные цифры): 1964 г. 2478 (1930); 1965 г. 3121 (2466); 1966 г. 5056 (3865); 1967 г. 5154 (4230); 1968 г. 4947 (3350); 1969 г. 7294 (5225); 1970 г. 9023 (7470); 1971 г. 4887 (3830); 1972 г. 7447 (5700); 1973 г. 10584 (9125). Сопоставимые темпы роста и спада таковы (%): 1965 г. +25,9 (+27,8); 1966 г. +62 (+56,7); 1967 г. +1,9 (+9,4); 1968 г. – 5,1 (–20,8); 1969 г. +47,4 (+56); 1970 г. +23,7 (+43); 1971 г. – 45,8 (–48,7); 1972 г. +52,4 (+48,8); 1973 г. +41,8 (+60).

Британский справочник [497] за 1977 г. оценивает добычу за последние годы в следующих размерах (в т по содержанию Nb_2O_5): 1974 г. 18970, 1975 г. 18250, 1976 г. 18450. В пересчете на концентрат с 52,5% Nb_2O_5 получаем соответственно 36000, 34700 и 35000 т.

Химико-металлургическая промышленность. В данной области главные события последнего времени связаны с феррониобием (FeNb). Его производство многократно увеличилось и продолжает расти, оно заново возникло в ряде стран, из них Бразилия вышла на первое место, далеко опередив США, которые в этом отношении потеряли свои ведущие позиции. Единичные мощ-

ности отдельных FeNb-заводов достигли очень больших величин. Происходит интегрирование горно-обогатительных и ферросплавных предприятий в единые промышленные комплексы. Заложены уже и основы производства металла и сплавов на его основе и металлообрабатывающей промышленности, что также следует считать очень важным достижением.

В Канаде производство FeNb *в Оке прекращено вследствие ликвидации* предприятия фирмы St. Lawrence. Вполне вероятно, что оно будет организовано в Сент-Оноре, но пока сообщений об этом нет. В небольших количествах для нужд канадских сталеплавильных заводов FeNb выпускают Masteralloy Products Ltd. (около Оттавы) и Fundy Chemical Corp. (Сюррей в Британской *Колумбии*).

В США производство FeNb осуществляется на семи общих ферросплавных заводах. Они в свое время имели мощности по этому сплаву порядка 2-3 тыс.т в год, но развития их не произошло, поскольку увеличился импорт бразильского FeNb. По производству же металла США и до сих пор занимают среди зарубежных стран первое место, но и его производство, как и солей Nb, кооперируется, как правило, с аналогичным танталовым, а в некоторых случаях W- и Mo-производством. Данные о производстве в США FeNb таковы (в т по содержанию Nb в FeNb и Nb+Ta в FeTaNb): 1957 г. 284, 1959 г. 322, 1960 г. 385, 1961 г. 525, 1962 г. 714, 1963 г. 715, 1964 г. 372, 1965 г. 890, 1966 г. 1662, 1967 г. 890, 1968 г. 1080, 1969 г. 1158, 1970 г. 649, 1971 г. 463. Выпуск металла составлял (в т): 1957 г. 9, 1958 г. 27, 1959 г. 54, 1960 г. 118, 1961 г. 114, 1962 г. 58, 1963 г. 47, 1964 г. 43, с 1965 г. публикация сведений по этому вопросу прекращена.

Всего в Nb- перерабатывающей промышленности США было занято в 1973 г. 600 чел., в 1974 г. 800 и впоследующие 1975-1978 гг. - по 700 чел.; имеются в виду, конечно, основные специализированные предприятия. Общая стоимость Nb-продукции, включая металл, соединения и FeNb, оценивалась за 1977 г. в 40 млн. долл. [464].

Бразилия стала за рубежом лидером в FeNb- промышленности. В Араше мощность завода достигла в 1976 г. 12,6 тыс. т с содержанием (в %): 66 Nb, 2 Si, 0,025 S, 0,04 P. По другим данным, гарантировалось содержание 63% Nb и 4% Si. По годам выпуск сплава составлял (в т): 1966 г. 459, 1967 г. 528, 1968 г. 1144, 1969 г. 2128, 1970 г. 1921, 1972 г. 2782, 1973 г. 6100, 1974 г. 6800. В Каталао выпуск FeNb рассчитан на 2,4 тыс. т, следовательно, в целом Бразилия сейчас располагает мощностями в 15 тыс. т этого сплава в год.

Относительно Nb-Ta- предприятий Западной Европы имеются приводимые ниже отрывочные сведения. Великобритания: Accles and Pollock Ltd. (Oldburg, Birmingham) - трубы; Anglo-American Metal and Ferroalloy Corp. - FeNb; Beryllium Smelting Co. Ltd. (FeNb); Murex Ltd. (Rainham, Essex) - Nb_2O_5, Ta_2O_5, FeNb, FeTaNb, FeTa, FeSiTa, Ta-W, Nb-Zr, TaC, NbC, K_2TaF_7, Cr-Nb, Nb-Al, Ni-Nb, Mo-Nb, металлы и изделия из них (полосы, прутки, листы, трубы и др.). Франция: Péchiney-Ugine-Kuhlmann (Brignoud, Isère) - Nb; Société d'Imphy - Kuhlmann - Nb_2O_5, NbC, Nb высокой чистоты, сплавы Nb. Бельгия: Produits Industries - FeNb, Metallurgie Hoboken Overpet - металлические Nb и Ta (*мощности - по 50 т каждого из них*). *Нидерланды*: N.V. Grondmet (Rotterdam) - FeNb, Ta_2O_5, Ta порошковый и изделия; N.V. Kawecki-Billiton Metallurgie of Arnhem - фольга, листы и трубы из Nb и Ta; FeNb, FeTaNb, Cr-Nb, Ni-Nb. Люксембург: Continental Alloys SA. (Даммельданге, предместье г. Люксембурга) - FeNb. ФРГ: W.O. Bergomani (Дюссельдорф) - Nb, Ta; W. Besterfield (Гамбург) - Nb, Ta; Degussa (*Ханау, Франкфурт-на-Майне*) - Nb, Ta и их сплавы; Frank und Schultze GmbH - FeNb, Ta; Geselwschaft fur Elektrometallurgie GmbH (около Нюрнберга) - Nb_2O_5, Ta_2O_5 лигатуры; W.C. Heraues GmbH (Ханау) - Nb, Ta, Kontron GmbH und K° (Мюнхен) - Nb и Ta высокой чистоты в виде моно- и поликристаллов, сплавы, проволока, фольга; Siemens-Galske AG (*Нюрнберг*) - Nb, Ta, FeNb, *сплавы*; Hermann C. Stark

(в Госларе, Гарц) – синтетические концентраты из импортных шлаков FeNb и другая Nb- и Ta- продукция, Швейцария: Ciba Rare Metals(Базель) – Nb, Ta, Precision Metals Ltd. (г. Невшталь) – трубы, проволока, листы из Nb и Ta (с 1936 г.). Австрия: Treibacher Chemische Werke AG. (г. Трейбах, Каринтия) – FeNb. Как будто и в Финляндии (г. Хельсинки) производятся NbC и TaC.

В Японии FeNb производили: "Сёва Дэнко" (завод "Хигаси Нагахара"), "Нихон Ферроэллой", "Токахо", "Нихон Дэнко", "Нихон Кокан", "Куримура Киндзоку Когё", "Тайё когё", "Нобуэцу Кагаку Когё" и др. Nb_2O_5 выпускает "Син Етцу Кагаку Когё" (завод "Исобе" в г. Анлака, префектура Гумма). Все указанные выше американские, западноевропейские и японские предприятия работают исключительно на импортном сырье.

О масштабах производства Nb-продуктов за рубежом точных сведений нет, однако совершенно очевидно, что за последние годы они резко увеличились по FeNb. Сейчас производственные мощности по этому сплаву достигли по меньшей мере 25 тыс. т в год (из них в Бразилии 15 тыс. т, США ориентировочно 2–3 тыс. т, странах Западной Европы и Японии 3–5 тыс. т. может быть, и в Канаде 2–3 тыс. т), в то время как примерно 10 лет назад они вряд ли составляли и 5 тыс. т. Загрузка этих предприятий сравнительно высокая. В отношении же потребления металлического ниобия практических заметных сдвигов еще не произошло (см. ниже), вследствие этого производство его оказалось в застывшем состоянии. В США уже в 1950-х годах были построены установки на 300–400 т металла в год, но предполагавшийся большой спрос не осуществился, и они вынуждены были работать на склад или с большой недогрузкой. Вряд ли лучше обстоит дело и в Западной Европе. Но следует учесть, что речь здесь идет о временном явлении, поскольку скоро металлический ниобий выйдет на широкую дорогу (см. стр. 203–205, 224 о перспективных областях его применения).

О зарубежном ассортименте Nb-продукции можно судить по приведенным выше сведениям о компаниях, производящих ее. К этому следует еще добавить сплавы с Nb и на его основе, в особенности сверхпроводниковые сплавы и изделия из них. В США в новой электроннолучевой печи, установленной Kawecki-Berylco, получают слитки Nb весом до 2,3 т. Nb_2O_5 выпускается чистотой 98–99,5% с примесью 0,25% Ta_2O_5 и 89–97% с содержанием 10 и 2% Ta_2O_5 и крупностью зерна в –200 до –325 меш. В лигатурах Cr–Nb и Ni–Nb около 60% Nb.

В СССР в ассортименте Nb-продукции значатся: Nb_2O_5 техническая и чистая; металл порошковый и компактный, в штабиках и слитках, деформируемые сплавы на его основе и прокат (фольга, листы, ленты, прутки, проволока, бесшовные тонкостенные трубы) для электролитических конденсаторов, электровакуумных приборов и радиодеталей [12, 332].

В отношении токсикологии все обстоит благополучно. Не отмечено случаев неподдающихся контролю вредных влияний на здоровье в производстве Nb-продуктов (включая металл) и их обработки. Дымы, газы, пыли и слабая радиация, выделяемая Nb-перерабатывающими предприятиями, вполне контролируются современными методами [464].

Комплексность. В Нигерии колумбит – побочный продукт касситеритовых разработок. В других странах этот минерал, а также колумбит-танталиты и танталит-колумбиты извлекаются при комплексном использовании пегматитов, отчасти аллювиальных россыпей. В ряде случаев танталит-колумбиты имеют почти паритетные соотношения Nb и Ta. В Канаде изучалась схема извлечения кальцита и апатита из хвостов обогащения пирохлоровых руд Оки. В США карбонатиты Паудерхорна рассматриваются как комплексное сырье на Nb, Th, TR и апатит. Карбонатиты Бразилии помимо пирохлора содержат апатит, анатаз, ильменит, титаномагнетит, магнетит, РЗЭ, вермикулит, карбонатные минералы. Сейчас практически в Араше на пирохлоровом комбинате утилизируется апатит, в Каталао – апатит, анатаз и ильменит. В Тапире намечено разрабатывать карбонатиты на анатаз и апатит, при этом пирохлор

Фиг. 43. Изменение структуры потребления FeNb (частично FeTaNb) в США, по содержанию металла (Nb), т



явится попутным минералом. Отходные шлаки переработки пирохлоровых концентратов Араши на FeNb служат сырьем на радиоактивные металлы. В США технология переработки эвксенита предусматривала одновременное получение и Nb (см. стр. 98), в небольших количествах он попутно утилизируется из оловянных шлаков и при производстве Ta_2O_5 из танталитов. В свою очередь при переработке колумбитов на Nb_2O_5 возможно извлечение Ta_2O_5.

В 1952–1955 гг., когда Nb-сырье было за рубежом остродефицитным, в США ставился вопрос об извлечении Nb из арканзасских бокситовых руд (при обогащении отделяются "черные пески" с 0,05% Nb), отходов их переработки на глинозем (в шламах 0,09–0,17% Nb_2O_5), а также из титановых руд (в Магнет-Ков в них 0,05–0,15% Nb_2O_5), связанных с этими бокситами. Рациональное решение тогда найдено не было, но попытки в этом направлении продолжаются. Например, в отчете Горного бюро за 1972 г. сообщалось о возможности выделения Nb, Ta и Zr из осадков, образующихся при хлорировании рутила в производстве $TiCl_4$ [496]. Предпринимались также попытки извлечь Nb и Ta из ильменорутила, находящегося вместе с колумбитом в некоторых аллювиальных россыпях Сьерра-Леоне Гайаны и Камеруна. Считалось, что при высоких ценах на эти металлы ильменорутил мог бы приобрести практическую ценность, хотя запасы его незначительны. По данным 1975 г., итальянская фирма Montedison предполагала организовать попутное извлечение V_2O_5 и Nb_2O_5 из Ti-сырья при его переработке в TiO_2. Об опытных работах по извлечению из Ti-руд PM, включая Nb, см. стр. 85 и по экстракционному выделению Ta из Nb-концентратов [13, 127, 177, 377, 425].

Вторичное использование Nb из отходов производства и скрапа за рубежом, видимо, налажено еще плохо. В США в 1970 г. оно составляло < 1% от объема потребления [454].

Потребление Nb-продуктов суммарно в капиталистических странах составило в 1971 г. в расчете на металл 6,8 тыс. т (~ 10 тыс. т Nb_2O_5). В 1972 г. оно возросло на 15–20%, а в 1974 г. увеличилось до 11,4 тыс. т (16,8 тыс. т Nb_2O_5) или на 67,6% по сравнению с 1971 г. и на 15% по сравнению с 1973 г. Основная масса (до 80–85%) расходуется в производстве стали. В 1969 г. 34% общего потребления приходились на США, теперь же их доля упала до 13%, зато в странах "Общего рынка" она достигла 55–60%, в Японии 30% [471]. Заметным потребителем FeNb ста-

новится Бразилия, намечающая довести расход его до 1,4 тыс. т, несомненно скоро его начнут применять и другие развивающиеся страны.

Сведения о потреблении ниобия в США также чрезвычайно запутаны. Так, по данным [495], оно составило в течение 1970–1974 гг. по содержанию металла 12535 т, по другим же источникам, в основном по [471], 8500 т. В первой из этих работ потребление за 1973–1974 гг. выражается в 6300 т, а по [464] 5800 и 6685 т. Табл. 34 и фиг. 43 дают лишь приблизительное представление о динамике и структуре потребления ниобия в США. Самое характерное в ней – это значительный рост применения в низколегированных высокопрочных сталях, в среднем за 1972–1977 гг. он составил по сравнению с 1970 г. 290%, превысив в три раза темпы прироста всей в целом выплавки стали. Считается, что применение ниобия в производстве нержавеющих сталей может сокращаться вследствие разработки новых методов их обезуглероживания, но что в изготовлении высоколегированных сталей оно будет стабильным. Значительное сокращение в 1975 г. явилось результатом общеэкономического кризиса, но в 1976 г. потребление опять стало возрастать; в 1978 г. оно составило 2300–2575 т по содержанию Nb.

Потребление металлического Nb в США составляло (в т): 1964 г. 56, 1965 г. 15, 1966 г. 45, 1967 г. 50, 1968 г. 42, 1969 г. 81, 1970 г. 118, 1971 г. 208, 1972 г. 250 (?), 1973 г. 100, 1974 г. 58, 1975 г. 34, 1976 г. 132, 1977 г. 25 (ориентировочно). Здесь нет никакого постоянства, и нельзя проследить никакой тенденции. Можно лишь констатировать, что пока потребление Nb как металла еще не устоялось, не определилось и находится в стадии становления. Структура конечного потребления металла и сплавов в изделиях в США в 1977 г. была такова (в %): конструкции 40, нефтегазовая промышленность 20, транспорт (по-видимому, АРКТ) 20, машиностроение 13, другие 7 [464].

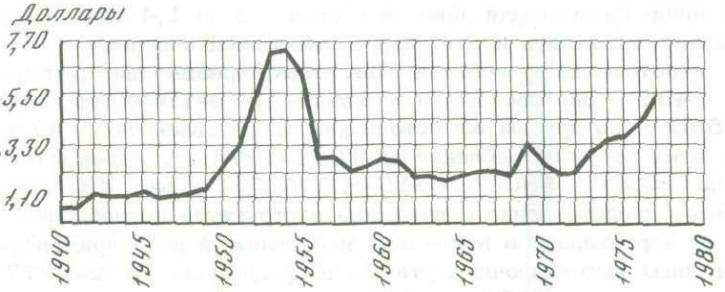
Исключительно большой рост потребления Nb в Японии объясняется выпуском трубных сталей для нефте- и газопроводов. Япония стала крупнейшим в мире производителем этих сталей и экспортирует их в разные страны.

Таблица 34

Структура потребления ниобия в США, т по содержанию металла [471]

Область потребления	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977
Производство сталей углеродистых и высокопрочных низколегированных	320	373	850	990	1040	815	854	1025
нержавеющих	237	267	293	323	256	172	208	203
высоколегированных	375	358	137	163	232	169	240	272
Итого	932	998	1280	1476	1466	1528	1156	1300
Производство специальных сплавов	260	308	388	362	504	213	237	321
Итого	1175 [2*]	1306	1668	1840	2100	1370	1538	1820
В виде FeTaNb	54	52	–	18	15	16	6	17
В виде металла	...[3*]	...[3*]	...[3*]	100	58	34	132	68
Всего	1230 [2*]	1358	1780	1960	2170	1420	1675	2000
Рост (+) или падение (–) по сравнению:								
с каждым предыдущим годом		+10	+31	+10	+11	–35	+18	+19
с 1970 г.		+10	+45	+59	+76	+15	+36	+63

Масштабы потребления неполные, цифры округлены. [2] В подлиннике ошибочно приведены другие цифры. [3*] В подлиннике ошибочно не приведены данные по металлическому Nb.



Фиг. 44. Динамика среднегодовых цен на ниобиевые концентраты в США, долл./кг содержания Nb_2O_5

В легировании сталей заменителями ниобия в некоторых случаях могут быть V, Mn, Mo, но с меньшим эффектом. Ближайший его конкурент – V стоит дороже и для получения адекватного эффекта его расход почти в два раза больше. В отдельных марках стали для газо– и нефтепроводов Nb непревзойден по своему действию и практически незаменим. В высоколегированных сталях и некоторых сплавах возможна замена ниобия танталом, но и это явно нереально и нерационально, поскольку Ta дефицитен и дорог, а расход его вдвое больше, чем Nb.

Цены. Динамика среднегодовых цен на Nb-рудные концентраты показана на фиг. 44. Пиковые величины (1952–1954 гг.) были вызваны острой дефицитностью сырья в то время, но с 1955 г. положение нормализовалось, разница в ценах сгладилась и в движении их наступила относительная стабильность. Некоторые колебания обусловливались обычными и конъюнктурными факторами: оживлением и ростом спроса и, наоборот, падениями спроса в отдельные периоды, а также политическими событиями в Нигерии, приводившими к сокращению или прекращению поставок колумбитовых концентратов. Повышение вновь началось с 1972 г. как результат возраставшего спроса на Nb со стороны сталеплавильной промышленности, а затем и роста инфляции. Следующие данные показывают, как менялись справочные цены на Nb-концентраты в США в 1970–1977 гг. (в долл.): а) колумбитовые (за 1 кг $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ сиф порты США при соотношении Nb:Ta= 10:1 – 1970 г. 2,40, 1971 г. 1,98, 1972 г. 2,09, 1973 г. 2,82, 1974 г. 3,97, 1975 г. 4,08, 1976 г. 5,62, 1977–1978 г. 7,00 и б) пирохлоровые (за 1 кг Nb_2O_5 при ее содержании минимум 50%) 1970 г. 2,35, 1971 г. 2,53, 1972 г. 2,79, 1973 г. 3,04, 1974 г. 3,43, 1975 г. 3,43, 1976 г. 4,07, 1977 г. 5,29, 1978 г. 5,6. По сравнению с 1973 г. цена по колумбитовый концентрат выросла в 1977 г. на 148% а на пирохлоровый на 74%. В какой–то мере повышательная тенденция была смягчена (амортизирована) продажами из стратегических запасов правительства США и некоторой конкуренцией со стороны ванадия. Характерно, что если в 1971–1973 гг. пирохлоровые концентраты продавались дороже колумбитовых концентратов по содержанию единицы Nb_2O_5, то с 1974 г. она в колумбитовых концентратах котируется уже, наоборот, выше, чем в пирохлоровых, например, в 1975 г. на 19% и в 1977 г. на 32%. Объясняется это, вероятно, технологическими причинами и наличием в колумбитах более дорогого Ta.

В работе [495] дается сравнение динамики номинальных цен на Nb-сырье в США и в пересчете на курс доллара 1973 г. При этом получается, что в 1956 г. 1 кг Nb в первом случае стоил 3,95 и во втором 6,48, а в 1974 г., соответственно, 4,92 и 4,45. Следовательно, фактически произошло даже значительное снижение цен.

FeNb стандартного сорта продавался в 1963–1967 гг. из расчета 6,4–7,6 долл./кг содержания Nb при реализации тонными партиями. В 1969 г. цена понизилась до 5,4–5,75 долл./кг и такой же была в 1972 г., в начале 1973 г. она повысилась до 6,2 долл., в конце года до 6,8 и в конце

1977 г. до 11,3 долл./кг содержания Nb (на этом уровне она сохранилась и в начале 1979 г.).

В начале 1975 г. цена FeNb высокого качества была повышена с 15,5 до 19,0, а в конце 1977 г. до 29,6 долл./кг Nb.

В августе 1975 г. в Англии были такие цены на ферросплавы в ф.ст./кг содержания в них соответствующего металла: FeW 13,8–14,2, FeV 7,05–7,20, FeNb 6,3–6,9, FeMo 6,08–6,50. Эффективность применения того или другого легирующего металла определяется совокупностью многих факторов, в том числе их целевым назначением, качеством ферросплава, степенью усваиваемости и выгорания, исходной стоимостью. Сравнительно более низкая стоимость Nb в FeNb, особенно по сравнению с V в FeV, при всех равных прочих условиях является его несомненным преимуществом.

В конце 1978 г. в США были такие цены на другие Nb-продукты в долл./кг (в скобках сравнение за 1970–1974 гг.); сплав Ni–Nb 41 (19), Nb_2O_5 21, в 1977 г. 99,5–99,8%-ный металл реакторного сорта в слитках 57–73, порошковый 64–81 (26–51). Ниобий металлургического сорта в виде порошков котировался без изменений с 1970 г. по начало 1975 г. – в пределах 24–48 и в слитках – 35–59 долл./кг. Листовой металл в начале 1975 г. и в начале 1977 г. продавался в США по 99–187 долл./кг.

Внешняя торговля. В течение трех десятилетий Нигерия, Канада и Бразилия целиком вывозили свои Nb-концентраты в капиталистические страны. С 1937 по 1965 г. кривые производства Nb и Ta-концентратов и их импорта в США шли параллельно и были почти слитными. Следовательно, это значит, что США являлись их главным потребителем. С 1966 г. кривые резко разошлись, поскольку крупные партии Nb-концентратов стали закупать западноевропейские страны и Япония. Новое, еще более существенное изменение заключается в постепенном переходе Бразилии и Канады к экспорту не сырья, а FeNb. Надо полагать, что вскоре Бразилия доведет экспорт пирохлоровых концентратов до минимума.

С 1941 по 1976 г. США импортировали для промышленного потребления (без учета оловянных шлаков и закупок для стратегических резервов) 63 тыс.т Nb-концентратов на 124 млн. долл., из них на 1966–1970 гг. приходятся 13,7 и на 1971–1975 гг. 6,3 тыс. т. В 1973–1977 гг. США ввезли извне для потребления 9862 т ниобия, из них 4380 т в сырье (включая шлаки) и 5482 т в FeNb. Англия ввезла в 1976 г. 1198 т пирохлоровых и 151 т колумбитовых концентратов и 1157 т FeNb, но часть из них реэкспортировала. Импорт концентратов в ФРГ составил в 1974 г. 2985 и в 1975 г. 1620 т, во Францию в 1973 г. 814 и в 1974 г. 1080 т. За 10 месяцев 1976 г. Япония импортировала ~2500 т ниобия (по содержанию в сырье и FeNb).

Внешняя торговля металлическим ниобием, его сплавами и скрапом мизерная. Достаточно указать, что из США экспорт этой продукции выразился в 1971 г. суммой в 588 тыс. долл. и в 1972 г. 453 тыс. долл. В последующем он составил (в т в расчете на металл): 1973 г. 22, 1974 г. 8, 1975 г. 12, 1976 г. 15, 1977 г. 14.

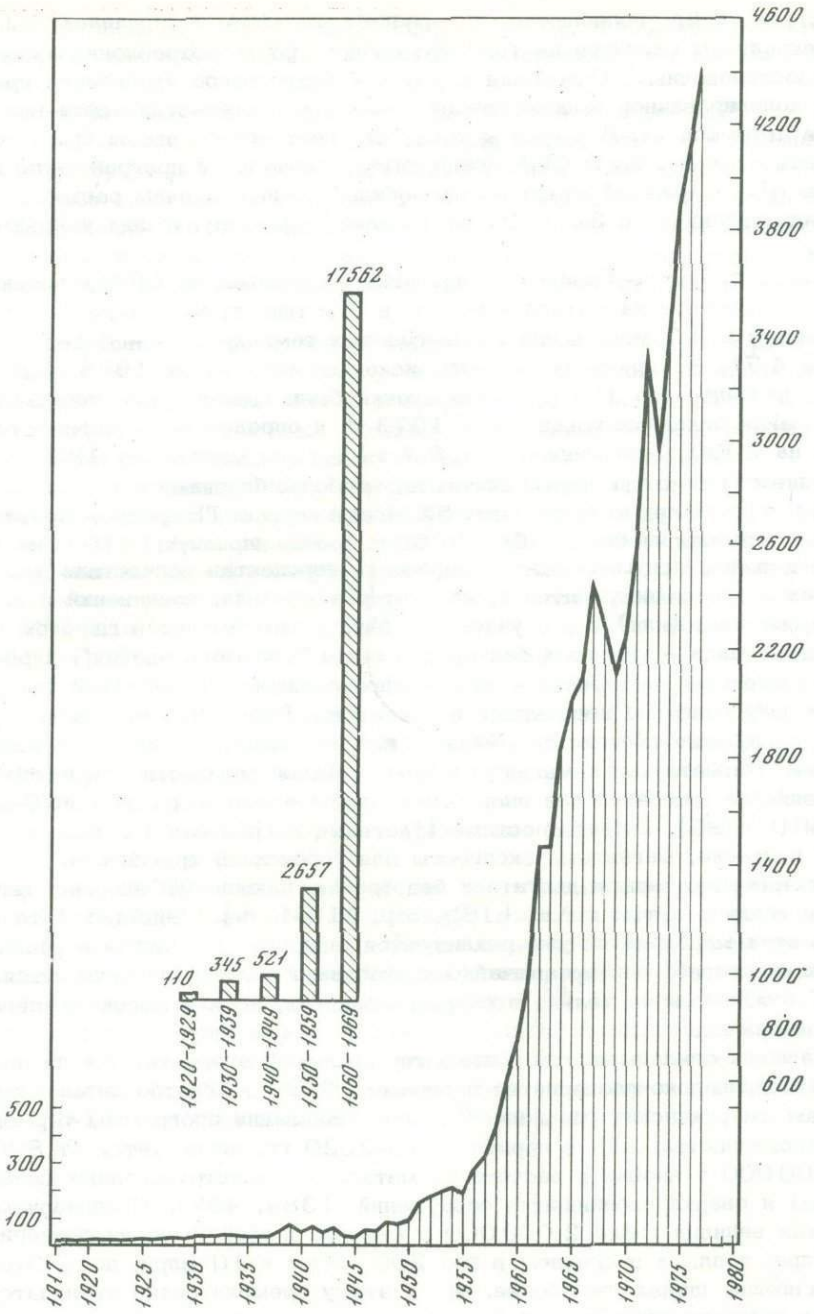
Правительственные и стратегические мероприятия. Ниобий относится к категории исключительно важных военно-стратегических материалов [189]. Наравне с W, Mo, Ta он входит в четверку главных жаропрочных металлов для АРКТ. В период "холодной войны" Nb был признан в США важнейшим стратегическим материалом, а интервенция в Корее, потребовавшая большого количества реактивных двигателей для боевых самолетов, особенно обострила положение. Правительством была принята обширная программа по Nb, распространившаяся за пределами страны и предусматривавшая ряд мер по расширению сырьевых ресурсов, стимулированию добычи и производства, накоплению резервов, изысканию заменителей в производстве сталей и сплавов. На потребление Nb-продуктов (и их экспорт) требовалось специальное правительственное разрешение; оно давалось только на выполнение военных зака-

зов. Резкое повышение цен на Nb-продукты заставляло гражданских потребителей отказываться от их применения. С Нигерией у США еще ранее были заключены долгосрочные контракты на преимущественные поставки колумбита. Бразильские месторождения берилла, танталита и колумбита со времени второй мировой войны контролировались США. Расширение добычи в Норвегии и строительство норвежского завода FeNb финансировалось американскими компаниями. Американское влияние сказывалось на разработках в Португалии и других странах. Разведка новых месторождений пирохлора в Центральной Африке проводилась под контролем Anglo-American Corp. Kennecott Copper Corp. приобрела право на бо́льшую часть акций крупнейших разработок колумбита в Нигерии, принадлежащих Tin and Associated Mineral, к ней же перешел контрольный пакет акций канадского месторождения Ока. В целом американский капитал прямо или косвенно контролировал основные сырьевые источники Nb и Ta в экономически зависимых странах. В 1956 г. Nb-сырье перестало быть за рубежом дефицитным, все же несмотря на это правительство США продолжало поощрять добычу колумбита в стране путем сохранения премиальных 100%-ных добавок к ценам. КАЭ стимулировала изучение свойств Nb и его сплавов. Министерство обороны также поддерживало программу работ по жаропрочным сплавам с Nb. Другие правительственные органы финансировали исследования по технологии Nb и Ta, при этом большое внимание уделялось разработке способов извлечения этих металлов из бедных руд. Позднее надобность в перечисленных мероприятиях отпала, но поскольку собственного Nb-сырья в США нет, ниобий оставлен в списке материалов, подлежащих хранению в федеральных стратегических резервах. Новый лимит по накоплéнию предусматривает запасы в 1420 т по содержанию Nb в концентратах. Фактически в конце 1977 г. хранились в резервах (в т по содержанию Nb): концентратов 807, FeNb 283, NbC порошкового 10, металла 20 и FeNb нестандартного 140. В целях стимулирования поисков собственных Nb-месторождений сохраняются правительственные субсидии в размере 50% от стоимости затрат на разведку. Налоговые льготы на истощение недр составляют при добыче Nb-сырья в США 22% и за рубежом 14%. Nb-сырье разрешено импортировать в США беспошлинно, ввоз же FeNb и металла облагается пошлиной в размере 5% от установленной цены. С 1965 г. сведения о масштабах производства металлического ниобия в США засекречены. Фирмы отказываются их сообщать для печати, в этом, по-видимому, правительственные органы заинтересованы. Многие исследования по ниобию и в настоящее время финансируются и стимулируются разными способами НАСА, КАЭ, ВВС, ВМФ, МА и другими правительственными органами. При военных организациях одно время функционировала координационная комиссия по Nb и Ta. Nb уделяют много внимания Горное бюро США и Институт им. Бэттла, занимающийся военно-стратегическими исследованиями. Недавно было высказано пожелание об усилении исследований по пирохлорам Колорадо и россыпям Айдахо с тем, чтобы застраховать США от опасности сокращения поставок Nb-сырья из других стран и создать собственные ресурсы его. Такие же стратегические соображения учитываются и при постановке вопроса об освоении месторождения Паудерхорн. В целом в США обращено внимание на освоение собственного бедного Nb-сырья [494].

В 1978 г. Королевским институтом международных отношений Великобритании было подготовлено исследование по анализу проблем обеспеченности стран "Общего рынка" важнейшими неэнергетическими сырьевыми материалами с рекомендациями относительно долгосрочной политики в этой области. Ниобий вошел в число рассмотренных данным исследованием материалов.

В 1960-х годах имелась программа совместных мероприятий по Nb и Ta в системе НАТО.

Научные исследования. Показанная на фиг. 45 динамика печатных работ, учтенных Chemical Abstracts, убедительно свидетельствует о продолжающемся и интенсивно усиливающемся росте научного интереса к Nb. В 1975 г. число этих публикаций достигло рекордной величины (4023 работы), но через два года произошел дальнейший крупный скачок – до 4410.



Фиг. 45. Динамика научных публикаций по ниобию, учтенных Chemical Abstracts

Перспективы. В 1970 г. в американском обзоре по ниобию была дана крайне оптимистическая по тому времени оценка возможного роста потребления этого металла, в 1975 г. в размере 1600–1800 т. Фактически же в 1973 г., т.е. на два года раньше, оно составило 2745 т, или на 52,5% больше намеченной максимальной цифры. Среднегодовые темпы прироста потреблений ниобия в США за 1950–1960 гг. равнялись 37%, 1961–1970 гг. 7,5% и 1971–1974 гг. 11,4%. Характерно, что в последние годы этот рост существенно опережал темпы роста выплавки стали и что в Западной Европе он был намного выше, чем в США. Прогнозные оценки на ближайшие 5–

10 лет по США колеблются, по разным данным, в пределах 3–10%, но все специалисты сходятся на том, что процесс роста потребления ниобия стал уже безостановочным. Основания к этому – безусловное увеличение применения низколегированной высокопрочной стали в строительстве нефте–газопроводов и в автомобилях. Все идет к тому, что нефте–газопроводы будут опоясывать весь земной шар. В США предпринята специальная программа по использованию Nb-содержащей стали в автомобилестроении, причем расход ее имеется в виду увеличить с 32 до 91 кг на каждую машину, чтобы уменьшить ее вес.

В 1970 г. Горное бюро США определило потребности США в ниобии в 2000 г. в расчете на металл минимум в 7,2 тыс. т, максимум 10 тыс. т, а в среднем в 8,7 тыс. т при среднегодовых темпах роста – 4,1–5,3 или в среднем 4,7%. За основу были взяты исходные показатели 1968 г. В следующем варианте (за 1975 г.) эти оценки были Горным бюро пересмотрены на основании исходных показателей 1973 г. и определены в расчете на металл на 2000 г. по минимуму в 6,8 тыс. т, по максимуму 13,5 тыс. т и в среднем 10 тыс. т, которые считаются наиболее близкими к истине. Среднегодовой темп роста при этом составит 5%. Новый вариант ГБ предусматривает увеличение потребления ниобия в США в 2000 г. против варианта 1970 г. на 15%. Однако и в нем допущена явная недооценка перспектив вследствие недоучета нарождающихся потребителей, на этот раз металла, соединений и сплавов на его основе и (или) с его участием. Между тем именно в широком использовании металла – ключевой фактор проблемы "большого ниобия", и решающее слово в этом отношении – за сверхпроводниковой революцией, которая откроет ему поистине необъятные перспективы. Напомним, что здесь имеются в виду следующие области применения, которые должны предъявить массовый спрос на Nb- материалы: магниты исключительной мощности для разных отраслей хозяйства, особенно для энергетики, линии электропередачи, МГД–электростанции (МГДЭС), сверхскоростные ("летящие на рельсах") поезда на магнитной подвеске, магнитные экспрессы для городского транспорта, ускорители, электрогенераторы и двигатели без трения, накопители энергии, вычислительная техника и т.д. и т.п. [189, стр. 118–124]. Напомним, что некоторые из этих мероприятий уже реализуются, а другие находятся в стадии подготовки, и что все они чрезвычайно актуальны и активно продвигаются. Кстати, МГДЭС нуждаются не только в сверхпроводниках, но и в высокотемпературных материалах.

В наш век закладываются основы термоядерной энергетики, и за пределами 2000 г. широко развернется программа ТЯЭС. Согласно инженерным расчетам американских специалистов, для реализации программы термоядерного строительства США в период 2010–2020 гг. потребуется от 800 000 до 3 300 000 т ниобия в расчете на металл для конструкционных целей (сплавы) и сверхпроводниковых сооружений [384, 487]. Среднеарифметическая этих величин равна 2 000 000 т металла и обойдутся они примерно в 100 млрд. долл., а в среднем в год 200 000 т и 10 млрд. долл. Это ошеломляющие цифры, тем более, что к этому времени резко увеличатся запросы на сверхпроводниковые и жаропрочные материалы со стороны ряда других отраслей грядущей техники, включая хотя бы орбитальные солнечные электростанции, промышленность высоких температур и давлений, широкое развитие космического транспорта. Нельзя также не учесть, что пока еще не поставлена четко задача замены других металлов (например, вольфрама и молибдена ниобием), но что она уже вполне правомерна и чем дальше, тем будет становиться актуальнее и притягательней.

Ниобию благоприятствуют еще блестящая (в сравнении с рядом других редких и малых металлов), огромная по запасам, качественно богатая и идеально расположенная в экономико–географическом отношении сырьевая база, технологическая освоенность во всех направлениях, не встречающая трудностей в осуществлении в крупнопромышленных масштабах, и не отягощаемая токсилогическими факторами, широкий фронт научных исследований и наличие

обширных научных заделов. Следовательно, в целом, в мировом аспекте все складывается как нельзя лучше, и большие перспективы ниобия уже вне сомнений.

Однако пока на Земле не наступил социальный и политический мир и существуют силы империализма, у отдельных стран или их союзов к решению проблемы ниобия будут разные подходы. США, например, обеспокоены уже отсутствием у себя собственных ресурсов этого металла и занялись изысканием путей обеспечения его сырьевого тыла, в том числе за счет бедных руд. Американские специалисты выражают тревогу по поводу того, что программа ТЯЭС потребует огромных затрат иностранной валюты на приобретение ниобия извне.

Чтобы выравнять современное неравномерное территориальное распределение сырьевых ресурсов ниобия, геологам ряда стран придется много потрудиться. Технологам же необходимо всемерно усовершенствовать и удешевить процессы получения и обработки Nb-продуктов, учитывая предстоящее массовое их потребление и связанные с ним огромные денежные затраты.

Согласно последним данным, зарубежная ниобиевая промышленность в 1978 г. намного превзошла рекордный уровень докризисного 1974 г. и достигла небывалых ранее вершин. В табл. 31 общая добыча ниобия в расчете на металл оценена по справочнику [464] в 11200 т, что соответствует 30000 т концентрата с 50–55% Nb_2O_5. Однако появившийся вслед за этим обзор [471] издания 1979 г. определяет ее в 15560 т (ошибочно указаны 16500 т), или соответственно 42000 т концентратов. По странам они распределяются следующим образом (т содержания металла, в скобках в пересчете на концентраты с 50–55% Nb_2O_5): Бразилия 11840 (32000), Канада 2540 (6860), Нигерия 360 (970), ФРГ ("синтетические концентраты" из импортных оловянных шлаков) 816 [220]. Общее потребление увеличилось за рубежом в 1978 г. на 18% и достигло ~15300 т в расчете на металл, в том числе в США 2575 т (рекордная цифра), в Западной Европе рост равнялся 10%, в Японии 18%.

В середине 1979 г. цена нигерийских колумбитовых концентратов взлорожала до 11,3–12,6, а затем и до 22–28,6 долл./кг содержания $Nb(Ta)_2O_5$, по всей вероятности, это вызвано дефицитностью тантала и стремительным ростом цен на танталовое сырье. Цена на стандартный FeNb поднялась в середине 1979 г. до 12–13 долл./кг содержания Nb. В конце 1978 г. FeNb высокого качества котировался по 37–39 долл./кг содержания Nb, сплав Ni–Nb по 41–41,5 долл./кг, металл реакторного сорта в слитках по 64–77 и порошковый по 69–87 долл./кг, высокосортная пятиокись продавалась из расчета 12–18, а в середине 1979 г. – 21 долл./кг Nb_2O_5.

Глава XI. ТАНТАЛ

Сын Зевса – Тантал – вел себя по отношению к верховным олимпийским богам непочтительно и дерзко, за что был подвергнут вечным мукам. Химический элемент № 73 был открыт шведским химиком А. Экебергом в 1802 г. и назван им танталом в силу трудностей, с которыми было сопряжено его выделение, и вследствие того, что его окись, помещенная среди кислот, казалось, не могла принять ни одну из них. Прошли годы, трудности извлечения тантала были преодолены и отошли в далекое прошлое, но возникли новые "танталовы муки", на этот раз сырьевые. Природа поскупилась на Та-сырье, сурово ограничила доступные его ресурсы, и эта проблема стала уже сейчас чрезвычайно острой. И впереди пока – ничего радужного. Предстоят большие усилия, чтобы преодолеть этот барьер, или придется в будущем ограничить сферы и масштабы потребления Та.

Применение. Первой, ставшей традиционной, областью применения Та была электровакуумная техника. Затем к ней присоединялись атомная техника, производство твердых сплавов, химическое машиностроение, легирование сплавов, производство электролитических конденсаторов, сверхжаропрочные сплавы для АРКТ. Новую эру в Та-промышленности открыли Та-электролитические конденсаторы (ТЭК). Они отличаются миниатюрностью, большой удельной электрической емкостью (компактность), стабильностью и исключительной устойчивостью в самых тяжелых условиях эксплуатации и при различных температурах, высокой эффективностью и надежностью. ТЭК стали фактором надежности в электронных системах. Все это вместе взятое обеспечило им успешное использование во многих сферах, но в первую очередь и главным образом в военной технике – самолетах и ракетах, космических аппаратах, радарах, артиллерии, там, где надежность важнее, чем цена. Непрекращающиеся успехи в улучшении технологии изготовления ТЭК и совершенствовании процессов производства при непрерывном расширении его масштабов и сокращении удельного расхода Та позволили заметно снизить их стоимость. Тем самым ТЭК стали доступными и для невоенного применения в ЭВМ, телевизорах, радиоприемниках, в том числе автомобильных, транзисторах, оборудовании связи, электронных системах. В США в каждой телефонной будке устанавливаются 30 ТЭК. В целом продвижение их было стремительным, производство и потребление росло бурными темпами, удивительными даже в наш век технических достижений. Только в капиталистических странах выпуск ТЭК достиг 1,4–2 млрд. штук в год, а в работе сейчас десятки миллиардов этих приборов во всех уголках земного шара, на его поверхности и под водой, в атмосфере, околоземных и далеких космических межпланетных пространствах.

В годы второй мировой войны впервые появились жаропрочные сплавы, легированные Та или совместно Nb и Та. Теперь применение Та как легирующей добавки к качественным сталям и сплавам практикуется гораздо шире. В США, Англии, Японии, ФРГ и других странах производятся десятки марок нержавеющих (в том числе аустенитных), окалиностойких и теплоустойчивых сталей, сплавов на Fe, Ni, Co-основах, легированных Та или совместно Nb и Та. Эти материалы находят ответственное промышленное применение в производстве рабочих лопаток газовых турбин, трубопроводов, жаропрочных и коррозиеустойчивых деталей. Появились Ti-сплавы с Та, разрабатываются

новые марки таких сплавов, и некоторые из них освоены или осваиваются в производстве реактивных снарядов и авиастроении. Один из новых Ti-сплавов с Nb и Ta, отличающийся высокой прочностью и коррозиеустойчивостью, предназначался для конструкций глубоководных подводных лодок.

Развитие ракетно-космической техники и сверхзвуковой авиации вызвало потребность в новых тугоплавких,. сверхтугоплавких и коррозиеустойчивых материалах. И здесь нельзя было не обратиться к Ta, сплавам на его основе и сплавам на основе других тугоплавких металлов с его участием. Только в США разработаны десятки таких сплавов, и число их все время возрастает. В 1965 г. в США имелось 19 сложнолегированных сплавов на основе Nb с содержанием от 10 до 40% Ta. Известны многие сплавы на основах W и Mo, легированные Ta, разрабатывались и разрабатываются сплавы Zr, V, Hf, Re с Ta. Некоторые из них практически производятся в промышленных масштабах и используются в АРКТ для конструкционных целей и как материалы для внутреннего оборудования и деталей.

Карбид тантала давно известен как компонент спеченных (цементируемых) сверхтвердых сплавов на основе WC, TiC, широко используемых в машиностроении и разных других отраслях промышленности. Этот вид применения был относительно стабильным, но сейчас он претерпевает коренной перелом, далеко вырвался вперед и продолжает прогрессировать.

Заметно раздвинулись рамки эффективного использования химически стойких и высокотеплопроводных свойств Ta в химическом оборудовании, причем оно устанавливается уже не только на солянокислотных и сернокислотных заводах, но и в атомной технике, на предприятиях нефтеперерабатывающей, пищевой и бумажно-целлюлозной промышленности. Интенсивно развивается применение в химическом аппаратостроении Ta-проката, включая трубы, и возрастающее значение начинает приобретать Ta в роли плакирующего (облицовочного) материала. Практически организовано уже производство труб и других изделий из меди, среднеуглеродистых и нержавеющих сталей с Ta-покрытием. В ЯР осваивается аппаратура из стали, плакированной Ta, взамен стали со стеклянным покрытием. Считается, что сталь, плакированная Ta методом взрыва, скоро заменит стали со стеклянными покрытиями в химической промышленности. Разрабатывались и осваивались методы гальванического нанесения Ta. В химическом машиностроении Ta особенно заманчив из-за его исключительно высокой коррозионной стойкости и прекрасной обрабатываемости. Особенно внедряется он в тех случаях, когда высокая стоимость оборудования отступает на второй план ввиду необходимости обеспечить его устойчивость в агрессивных условиях. В связи с увеличением агрессивности сред применение Ta должно расширяться.

Ta – один из немногих материалов, которые не отторгаются человеческим организмом, и это его свойство с учетом легкой обрабатываемости в обычных условиях пригодилось в годы второй мировой войны. Тогда Ta-пластики, тончайшие нити и детали успешно применялись в полевой хирургии для пластических операций. Созданный в СССР в 1960-х годах аппарат для сшивания танталом кровеносных сосудов и нервов был расценен за рубежом как запуск медицинского спутника. В СССР созданы также устойчивые в среде живого организма проволоки из Co-Ni-сплава с добавками Ta, призванные служить имплантируемыми проводами к электродам для электрической стимуляции органов и тканей человека, и запатентован коррозионностойкий, упругий, немагнитный Fe-сплав с Ta для жил и деталей электродов электрокардиостимуляторов сердца [212].

Сводные данные об освоенных и возможных областях применения Ta выглядят следующим образом: 1. Электроника и радиотехника – электролитические конденсаторы разнообразных типоразмеров для радаров, самолетов, ракет, ИСЗ и других КЛА, систем реактивного оружия, ЭВМ, телевизоров, радиоприемников и радиопередатчиков, микрофонов, транзисторов, видеомагнитофонов, оборудования связи, бытовой акустической аппаратуры и т.д.; диэлектрические пленки Ta_2O_5, аноды, сетки, геттеры, держатели и другие деталиваку-

умных ламп для различных приборов, в том числе применяемых в военной технике (радары и др.); волоски из Ta и TaC для ламп накаливания, фото- и кинопроекторов; детали реостатов, выпрямителей, резисторов, сопротивлений, вакуумных печей, вакуумных и ионных насосов, ионизационных камер, гальванических приборов; тепловые экраны высокотемпературных катодных узлов косвенного накала; сетки и гофрированные токовые коллекторы топливных элементов; катоды и сетки ионных и термоионных двигателей, работающих на парах цезия; *тонкопленочные сопротивления, резисторы, тонкопленочная металлизация* Ta_2N–Cr–Au и Ta_2N–W–Au/SiO_2Al/SiO_2 в гибридных ИС многоцелевого назначения, компонентах радиоэлектронных микросхем, применяемых в различных приборах, особенно военного назначения; тонкопленочные солнечные элементы и антиотражающие покрытия солнечных элементов; $LiTaO_3$ в световых модуляторах. 2. АРКТ – металл, жаропрочные и коррозионностойкие сплавы на его основе и на основах Nb, Mo, W, Hf, Zr, V, Ni, Co с его участием, *бериллиды* Ta – *для конструкций, оборудования и деталей самолетов*, ракет, УС, КЛА, включая ведущие кромки скоростных самолетов, конструкции снарядов и ракет, сопловые аппараты ракет, вкладыши, камеры сгорания, трубы, теплообменники, лопатки турбин, сопел ракет; детали систем наведения и электронного оборудования, аппаратура ионных двигателей, космических силовых установок; покрытие Al оболочек воздушных лайнеров, позволяющие преодолеть тепловой барьер при скоростях полета свыше 2400 км/ч; элевоны для сверхзвуковых самолетов; покрытие TaC ракетных сопел; сотовые (композиционные) изделия для конусов ракет, тормозов больших реактивных самолетов. 3. Твердые и сверхтвердые сплавы на основе WC, TiC с TaC и на основе TaC для режущих инструментов, расточных и токарных резцов, матриц для волочения проволоки, кузнечных штампов, лопастей турбореактивных двигателей, клапанов и разных других износостойких изделий. 4. Химическое машиностроение – мешалки, диффузоры, теплообменники, дистилляторы, змеевики, концентраторы, перегонные кубы, клапаны, нагреватели, насосы, вентили, тройники, автоклавы, смесители, поплавки, конденсаторы, испарители, *контейнеры, детали абсорбционных установок и другие изделия из* Ta в производстве соляной и серной кислот, брома и других химических реагентов, в атомной технике, установках для опреснения морской воды, электроосадительных ваннах и т.п.; чехлы для термометров и термопар, используемых в агрессивных средах; штифты и винты для ремонта эмалированных котлов, фильеры для заводов искусственного шелка; болты, гайки, шайбы и другие крепежные изделия для ЯР; футеровка и облицовка печей, резервуаров, *реакционных сосудов, стальных котлов высокого давления, изделий* (в том числе труб из меди, трубок из нержавеющей стали) для химической, пищевой, нефтеперерабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности, атомной техники; стали, плакированные Ta, взамен стали со стеклянным покрытием для ядерной техники и химических предприятий; тонкие защитные покрытия на внутренних поверхностях пустотелых металлических изделий, фитинги для газовых хроматографов, ИК-анализаторов, электрических гигрометров и т.п. 5. Металлургия стали и специальных сплавов – антикоррозионные (в том числе аустенитные), тепло- и окалиностойкие стали, жаропрочные сплавы на Ni, Co, Cr, Fe-основах, легированные Ta, для конструкций самолетов и ракет, рабочих лопаток газовых турбин, криогенных баков, трубопроводов, жаропрочных и коррозиеустойчивых деталей, пружин, работающих при температурах до –252° и т.п.; высокопрочные коррозиестойкие стали и сплавы на Fe-основе с Ta; сталь типа марейджинг для шасси самолетов; тантализация Ni-сплавов; сплавы Ni–Fe–Ta–W с высокой магнитной проницаемостью. 6. Легкие сплавы – Ti и Al- сплавы с Ta для самолетостроения, роторов и лопаток турбин реактивных двигателей, глубоководных подводных аппаратов, изделий и конструкций, работающих при низких температурах. 7. Атомная техника – см. п. 4 и 5, кроме того, аппаратура для растворов царской водки, капсулы для эвтектических сплавов Pu–Fe, Pu–Co–Ce, танталаты кадмия и индия для поглощения тепловых нейтронов; система регулирования в реакто-

рах с высоким потоком нейтронов; твэлы ЯР, работающих с жидкими металлами при высоких температурах; сосуды для изотопов; стержни регулирования в прототипе ЯР на быстрых нейтронах. 8. Военная техника – см. п. 1–7,9. 9. *Разные виды применения – сверхпроводниковые материалы*, в частности в криотронах для ЭВМ; выпрямители для железнодорожных сигналов; катализаторы в производстве синтетического (бутадиенового) каучука; тигли (для плавки металлов, восстановления фторидов и т.п. процессов) и другая лабораторная посуда, частично взамен платиновой; наконечники для перьев; оптические стекла для волоконных оптических систем, используемых в медицине, вычислительных устройствах и др.; пластические хирургические операции, сшивание нервов, кровеносных сосудов и сухожилий, скрепление костей (особенно важно для полевой хирургии); хирургические и зубоврачебные инструменты; тугоплавкие металлические припои; компоненты люминофоров; сплавы для декоративных целей, в том числе для корпусов наручных часов; радиоактивные изотопы для лечения раковых заболеваний, как индикаторы в океанографических и других исследованиях, аноды в электрохимических производствах (Ta с Pt-покрытием).

Промышленное сырье. В настоящее время оно за рубежом представлено: танталитовыми, танталит–колумбитовыми, колумбит–танталитовыми, микролитовыми, джалмаитовыми, воджинит–танталитовыми концентратами, отходными шлаками оловоплавильных заводов. В небольших количествах и спорадически используются эвксенит и "экзотические" минералы – самарскит, стрюверит, фергусонит, бетафит, симпсонит, иттротанталит, стибиотанталит, тапиолит и др. Обычные колумбиты с соотношением $Nb_2O_5 : Ta_2O_5 = 8–10 : 1$ не принимаются в расчет как Ta- сырье, колумбиты же с содержанием $Nb_2O_5 : Ta_2O_5 = 3,5 : 1,4$ перерабатываются на комплексный FeTaNb – сплав. Базисным Ta-сырьем считаются танталитовые концентраты с 60% Ta_2O_5, фактически же среднее содержание ее во всех видах рудного сырья (не считая шлаки), импортированного США в 1965–1967 гг., равнялось 45%. Позднее в связи с поступлением больших количеств концентратов – канадских с 50% Ta_2O_5, мозамбикских 60% Ta_2O_5 и австралийских с 53–55% Ta_2O_5 качество сырья повысилось (до 50% Ta_2O_5 в среднем). Но это продолжалось недолго. Со второй половины 1970–х годов Ta-сырье стало дефицитным и особенно привередничать уже не приходится. Как свидетельствует американская печать, теперь полноценным Ta- сырьем считаются концентраты с 50–60% суммы $(Ta, Nb)_2O_5$ при соотношении Ta : Nb = 1:1, ранее относившиеся к категории средних по качеству материалов [522]. В импортированных США в 1972–1973 гг. для потребления Ta-концентратах *содержалось в среднем* 40% Ta_2O_5 и 27% Nb_2O_5, в 1977 г. 40% Ta_2O_5 при соотношении $Ta_2O_5 : Nb_2O_5 = 1,8 : 1$ (табл. 36).

Примерно 20 лет назад сырьем на Ta стали также отходные шлаки оловоплавильных заводов ряда стран. На первом этапе осваивались богатые шлаки с довольно высоким содержанием суммы $(Ta, Nb)_2O_5$, хотя и с широкой амплитудой колебания. Недавно в производство вовлечены и бедные шлаки с 2,5–3,0% Ta_2O_5, включая и отвалы, накапливавшиеся на Sn- заводах в течение многих лет. В конце 1950–х годов в общем балансе Ta-сырья за рубежом на танталиты и ниобат–танталаты приходилось примерно 92%, "экзотические" минералы 2–3% и шлаки 5%, теперь в нем на указанные рудные концентраты приходятся < 50%, а шлаки > 50%. Перемены весьма существенные. Содержание Ta_2O_5 в шлаках из разных стран колеблется в пределах 4–10%, в других источниках для заирских шлаков давались цифры в 7–21, 14–21 и 20–25%, для других шлаков 20 и 6,5 или 12% только по Ta_2O_5. Импортированные в США в 1963–1966 гг. шлаки из разных стран содержали в среднем 11,1% суммы окислов Nb и Ta, из них 6,3% Nb_2O_5 и 4,8% Ta_2O_5. В 1969–1973 гг. США получили 20890 т шлаков с валовым содержанием 1705 т Nb_2O_5 и 1480 т Ta_2O_5; в среднем в них было 8,16% Nb_2O_5 и 7,08% Ta_2O_5, или 15,2% суммы этих окислов. В 1971 г. типичными была концентрация Ta_2O_5 в шлаках (в %, в скобках Nb_2O_5): из Республики Заир

Таблица 36

Среднее содержание (в %) Ta_2O_5 и Nb_2O_5 в рудных концентратах, импортированных в США из разных стран в 1971–1973 гг.* [496]

Страна-поставщик	Танталиты		Колумбиты 2*	
	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5
Канада	50 (51)(50)	4 (4)(4)		
Гвиана	54... (56)	28... (25)		
Бразилия	40 (40)(37)	27 (29)(28)		
Аргентина	28	32		
Испания	31 (29)(25)	36 (37)(31)		
Португалия	33 (36)(33)	35 (36)(36)		
Бельгия 2*	43 (32)(35)	38 (40)(44)		
ФРГ 2*	... (31)	... (28)	31	32
Нигерия	28 (...) (34)	39	42 (62)(63)	5 (4)(10)
Заир	– (35)(31)	– (33)(39)		
Руанда	26 (29)(29)	41 (41)(43)		
Уганда	– (22)	– (55)	56	
Кения	7 (48)	34 (20)	69	31
ЮАР	33 (40)(32)	44 (25)(30)		
Мозамбик	39 (40)	21 (30)		
Малайзия	17 (11)(16)	55 (70)(38)	69 (66)(52)	19 (9)(11)
Тайланд	30 (31)	32 (30)		
Австралия	44 (44)(45)	25 (31)(31)	41	21

1972 и 1973 гг. соответственно в скобках. 2 Реэкспорт, происхождение неизвестно.

8,9 (9,8); Нигерии 4,2 (13,5); Таиланда 3,7 (9,1) и 4,0 (4,0). Согласно новым данным, в таиландских шлаках базисным считается содержание Ta_2O_5 в 8–12%. *Насколько весомым источником* Ta *становятся бедные шлаки*, можно судить по тому, что в США только одна фирма – Kawecki Berylco располагала в 1976 г. возможностью извлечения из них >900 т Ta_2O_5 [471]. И еще одно важное событие – это освоение технологии превращения отходных оловянных шлаков в Ta-концентраты с 30% Ta_2O_5, по другим данным, с 40–50% $(Ta, Nb)_2O_5$.

Сырьевые ресурсы. Около 25 лет назад они определялись по всем зарубежным странам в 1–2 тыс. т Ta. Речь тогда шла, по-видимому, только о высококачественных танталитах и разведанных их запасах, но тем не менее эти цифры свидетельствуют о том, что знания о ресурсах Ta были в то время крайне скудными. За последние годы выявленные запасы Ta за рубежом увеличились во много раз, но и сейчас подсчеты их остаются крайне шаткими и чрезвычайно разнобойными. Достаточно указать, например, что в 1962 г. в зарубежной печати оценки общих ресурсов Ta_2O_5 в недрах колебались в *диапазоне от 15000 до 100000 т. Советские специалисты в 1968 г. определяли* запасы Ta_2O_5 по зарубежным территориям в 70 и 270 тыс. т., последняя цифра принадлежит Н.А. Солодову [376] и обоснована им, с учетом общего опыта изучения пегматитовых полей и исходя из отношения в них Ta к Li и Be, запасы которых в зарубежных странах определены более точно.

Определить действительные ресурсы Ta за рубежом чрезвычайно трудно не только из-за причин, изложенных ранее (стр. 3–4), но и в силу других обстоятельств. Например, Ta в пирохлорах вообще игнорируется, так же как и в колумбитах с низким соотношением Ta:Nb, не принимался во внимание

и Та в отвальных и отходных шлаках. Пока еще не поступило фактических сведений о новом Та-месторождении в Мозамбике, которое характеризуется как крупнейшее в мире.

В табл. 37 показаны данные о запасах Та в оценке зарубежных специалистов за последние годы. В общем они, несмотря на разные подходы, сходятся на средней цифре в 60 тыс. т металла, но в работе [495] объем запасов увеличен вдвое за счет гипотетических возможностей, но никак не обоснованных.

В скорректированном и расшифрованном виде наша оценка вероятных запасов Та за рубежом представлена в табл. 38. Они определены в 100 тыс. т металла, в том числе в пегматитах и связанных с ними россыпях 76%, гранитах и связанных с ними корах выветривания и россыпях 8%, аллювиальных, элювиальных и "древних" россыпях 16%. Территориально они распределяются приблизительно так (в %): Северная Америка 4, Южная Америка 10, Западная Европа 3, Африка 65, Азия 15, Австралия 3.

Большим событием в сырьевой базе Та явилось открытие и освоение в Канаде пегматитового месторождения Берник-Лейк в провинции Манитоба, 160 км северо-восточнее г. Виниппег. О нем уже говорилось в главах I и II. В 1971 г. главными носителями Та в пегматитах Берник-Лейк считались псевдоиксиолит и микролит (последний нередко замещает псевдоиксиолит). Позднее ведущая роль была отведена воджиниту, и подчеркивались очень обильные его концентрации наряду со значительными скоплениями микролита в центральной промежуточной зоне. Оба минерала здесь ассоциируют с касситеритом и танталитом, которые также местами образуют значительные концентрации, бериллом и др.

Таблица 37

Запасы Та (металла) в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах в оценках Горного бюро США за разные годы, т

Страны	За 1973 г.	За 1975 г.			За 1978 г., промышленные
		промышленные	прогнозные	итого	
Канада	2400	3300	–	3300	1360
США	1600	–	1500	1500	–
Бразилия	3000	3000	–	3000	3000
Другие страны Южной Америки	1200	500	–	500	–
Западная Европа	–	500	–	500	–
Нигерия	7400	7400	–	7400	7260
Заир	37000	37000	–	37000	37000
Мозамбик	...*	500	4000	4500	–
Другие страны Африки	...*	500	–	500	–
Малайзия	...*	3500	–	3500	3600
Таиланд	...*	4500	–	4500	4500
Австралия и Океания	...*	2300	–	2300	–
Другие	...*	–	–	–	3200
Итого	54000	63000	5000	68000	60000
Предполагаемые	54000	–	–	–	–
Всего	108000	63000	5000	68000	60000

* По-видимому, учтены в итоговой цифре.

Таблица 38

Месторождения и ориентировочные запасы Та в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах *

Материк, страны	Месторождение	Генетический тип	Танталовые минералы	Запасы, тыс. т	
				Ta_2O_5	Та
Канада	Берник-Лейк	Пегматиты	Воджинит, танталит, тапиолит, микролит	4	3
США	Бэр-Валли (Айдахо)	Аллювиальные россыпи	Эвксенит	2–3	2
"	Блэк-Хилле (Южная Дакота)	Пегматиты 2*	Танталит 3*		
Бразилия	Плато Борборема,	"	"		
"	Назарену (Минас-Жерайс)	"	Танталит, джалмаит	10	8
Португалия, Испания	Вендада и др.	"	Танталит 3*	3–4 4*	3
Нигерия	Плато Джос	Граниты 5*	Колумбит-танталиты	10 4*	8
Заир	Провинции Шаба, Киву и Восточная	Пегматиты 2*	Танталит-колумбиты и колумбит-танталиты	45	37
Руанда, Бурунди		"	Танталит	2	2
Южная Родезия	Бикита	"	Танталит, микролит	5–7	5
Намибия	Карибиб	"	Танталит 3*		
Мозамбик	Алту-Лигонья	"	Танталит 3*, микролит	10	8
Уганда	Кабира и др.	"	Танталит 3*		
АРЕ	Абу-Даббад и др.	Танталоносные граниты	Танталит и колумбит-танталит	10	8
Индия	Бихар и др.	Пегматиты 2*	Танталит 4*	3–5	3
Таиланд, Малайзия		Россыпи 6*		15 4*	12
Австралия	Гринбушес и др.	Пегматиты, "древние" россыпи		3–4	3
Другие 7*		Пегматиты 2*		5–10	6
			Итого 8*	120	100

*Без учета тантала в пирохлорах и пирохлорсодержащих породах. 2*И связанные с ними россыпи. 3*Включая танталит-колумбиты и колумбит-танталиты. 4* Учитывая Та, переходящий в касситеритовые концентраты и из них – в отходные шлаки оловоплавильных заводов. 5* Коры выветривания и россыпи в связи с колумбитоносными гранитами. 6* Аллювий, элювий и делювий, а также шельфовые россыпи. 7* Суринам, Гвиана, Боливия, Аргентина, ЮАР, Мадагаскар и некоторые другие страны Африки, Афганистан, Индонезия. 8* Запасы АРЕ в итоге не учтены, поскольку промышленная их значимость еще не выяснена.

По данным 1968 г., в Берник-Лейк общие запасы руды с содержанием 0,23% Ta_2O_5 составляли 2 млн. т. В результате бурения в районе разработок обнаружены резервы в 160 тыс. т руды с 0,203% Ta_2O_5 и 340 тыс. т. руды более низкого качества. Кроме того, в 1972 г. была установлена новая зона оруденения, параллельная разрабатываемой, с содержанием в руде 0,19–0,24% Ta_2O_5. В рубликациях последних лет называются запасы руды в Берник-Лейк в 0,9 или 1,3 млн. т с содержанием соответственно 0,15 и 0,221% Ta_2O_5; считаем, что после 10 лет эксплуатации в недрах остались запасы в 2,5 тыс. т Ta_2O_5. По всем показателям – замечательный промышленный минеральный комплекс, исключительно высокое содержание

Ta_2O_5 в руде, сравнительно благоприятное географическое расположение, несложная технология обогащения (в частности, танталовых руд) – месторождение Берник-Лейк является первоклассным. Считается, однако, что скоро оно будет полностью выработано по Та.

В США одно время танталит извлекался из пегматитов Южной Дакоты (Блэк-Хиллс) и других штатов, но затем эти источники потеряли свое практическое значение. Теперь запасы Та в стране связываются только с эвксенитом и колумбит-танталитами в россыпях Айдахо (Бер-Валли и др.).

В годы второй мировой войны пегматиты плато Борборема в Бразилии (на границе штата Риу-Гранди-ду-Норти) являлись главной сырьевой базой танталита. Содержание Та здесь колеблется в пределах 0,002-0,05%, танталит находится в ассоциации с бериллом, колумбитом и Li-минералами. Наиболее доступны разработке рыхлые отложения, образовавшиеся на коренных пегматитах, мощность коры выветривания достигает 5 м. Месторождения крайне разбросаны и находятся в пустынных районах, лишенных воды, вследствие чего эксплуатация их затруднена, она экономически оправдывалась в военных условиях, но велась старателями примитивно, хищнически. В конце войны началось освоение месторождения Назарену (район Сан-Жуандел-Рей, на юге штата Минас-Жерайс, в 200 км северо-западнее Рио-де-Жанейро), но только как источника касситерита. Лишь в 1962 г. здесь был обнаружен танталит, а затем джалмаит, с тех пор гранитные пегматиты Назарену приобрели очень серьезное значение на тантал и в экономическом отношении (благоприятные климатические условия, нахождение в промышленно освоенном районе, вблизи от железной дороги, возможность крупномасштабной и механизированной добычи и обогащения) опередили район Борборема.

В Западной Европе небольшие ресурсы Та приходятся на пегматиты Португалии и Испании, имеют они лишь подсобное значение.

В Нигерии источником колумбит-танталита являются молодые граниты плато Джос. С 1950-х годов получили признание в основном как танталовое сырье колумбит-танталиты Республики Заир. Ресурсы их весьма значительные. Месторождения находятся в восточной части страны и приурочены к обширному поясу пегматитов, простирающихся более чем на 1000 км. Танталит-колумбиты находятся также в аллювиальных и делювиальных россыпях, генетически связанных с этими пегматитами. В Мозамбике пегматиты района Алту-Лигонья приобрели большую известность как очень крупный источник танталита и микролита. Имеется ряд сообщений о нахождении в этой стране новых источников Та-минералов, но особо достойно быть отмеченным сообщение 1967 г. об открытии в верхнем течении р. Молокуи месторождения, которое как будто является крупнейшим в мире. Никаких подробностей пока о нем нет, но отмечалось, что разработки здесь могут быть значительными. Позднее сообщалось, что примерно в 340 км от порта Нокаба в глубь страны открыто высокосортное колумбит-танталитовое месторождение, расположенное примерно в 60 км от железной дороги, ведущей к этому городу; в минерале 45% Nb_2O_5 и 35% Ta_2O_5. По мере роста спроса на Та-сырье развивалась попутная добыча танталита и танталит-колумбита при разработке пегматитов в других странах Африки. Из них можно, пожалуй, выделить Южную Родезию с ее пегматитами Бикиты, богатыми Li-минералами, бериллом, танталитом и микролитом. В АРЕ Та недавно обнаружен в ассоциации с Nb, Sn и W в гранитах Абу-Даббаб и Нувейби близ побережья Красного моря, в 40 км западнее Мерса-Алам. Предварительные разведочные работы, проведенные советскими и египетскими геологами, показали, что первое из этих месторождений имеет запасы в 10 млн. т руды с 0,02%-0,038% Ta_2O_5, а второе – около 45 млн. т руды с 0,017% Ta_2O_5. Даже при средней концентрации Ta_2O_5 в 0,02% общие запасы ее могут составить 10-11 тыс. т, но о промышленной ценности месторождений никаких сведений нет.

В Индии в гранитах Мадраса обнаружен фергусонит. Велись опытные работы по обогащению и имелось в виду перерабатывать это сырье комплексно

Таблица 39

Динамика добычи и производства танталовых концентратов в зарубежных

Страна	1905	1906	1908	1917	1918	1919
США	...	...	...	–	2	0,1
Бразилия 3*	–	–	–	–	–	–
Республика Заир 4*	–	–	–	–	–	–
Уганда	–	–	–	–	–	–
Намибия	–	–	–	–	–	–
Южная Родезия	–	–	–	–	–	–
ЮАР	–	–	–	–	–	–
Индия	–	–	–	–	–	–
Австралия	74	17	1,3	13	–	–

Таблица 39 (продолжение)

Страна	1927	1928	1929	1930	1931	1932
США	0,5	16	10	2,3	0,3	0,2
Бразилия 3*	–	–	–	–	–	–
Республика Заир 4*	–	–	–	–	–	–
Уганда	27	–	–	–	–	–
Намибия	0,3	–	–	–	–	–
Южная Родезия	–	–	–	–	–	0,9
ЮАР	–	–	–	–	–	–
Индия	–	–	–	–	–	–
Австралия	16	9	13	2,7	1,5	10

Таблица 39 (продолжение)

Страна	1941	1942	1943	1944	1945	1946
США	0,1	0,1	4,3	3,3	2,5	1,6
Гвиана	–	–	–	–	–	–
Бразилия 3*	91	113	181	201	30	45
Аргентина	2*	3*	1*	0,1*	0,5*	–
Норвегия 2*	–	–	–	–	–	–
Испания 2*	–	–	–	–	–	–
Португалия 2*	–	–	–	–	–	–
Нигерия	–	–	2	12	14	1
Заир 4*	208	127	151	294	198	168
Руанда и Бурунди *	...	...	...	...	...	...
Уганда	–	–	–	4	2	–
Намибия	0,1	–	–	–	–	–
Южная Родезия	16	13	6	6	7	8
ЮАР	...	...	1	3	0,4	2
Мозамбик	8	5	5	5	2	0,2
Малайзия	...	...	–	–	–	–
Австралия	...	1	12	11	0,5	0,4

странах

1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926
1,8	1,5	0,3	0,6	0,5	–	1
–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	0,9
–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–
–	–	5	–	–	6,4	20

1933	1934	1935	1936	1937	1938	1939	1940
0,1	1,1	3,5	...	7	16	0,2	–
–	–	...	...	–	26	24	27
–	44	64	57	94	153	164	268
–	–	–	24	27	–	–	–
–	0,3	6	3	3	2	2	–
–	–	0,9	...	–	7	5	7
–	–	6,8	6,2	1*	1*	0,4*	0,1*
–	–	1	1[3*]	...	...	...	...
6	0,9	15	15	18	20	8	6

1947	1948	1949	1950	1951	1952	1953
1,5	0,2	0,5	0,5	0,4	–	–
–	–	–	–	–	–	–
33	4	41	9	4	23[2*]	18[2*]
–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	0,3	–
–	–	–	–	–	16	70
4	4	2	1	3	1	–
158	145	116	136	95	105	283
...	...	...	...	...	...	...
–	–	3[3*]	5[3*]	19[3*]	4[3*]	11[3*]
0,2	–	2	6	2	2	8
12	7	5*	1*	–	5*	15*
–	–	–	2	3	4	17
–	–	0,2	4	5	15	26
–	–	–	–	–	1	2
0,6	6	2	8	2	7	8

Таблица 39 (продолжение)

Страна	1954	1955	1956	1957	1958
Канада	0,03	0,2	–	–	–
США	15*	6*	98 5*	168 5*	194 5*
Суринам*	–	–	–	–	–
Гвиана	14*	9*	7	1	–
Бразилия 3*	49	58	94	93	137*
Аргентина	0,2*	0,3	2*	0,3	5 2*
Норвегия 2*	–	5	–	–	–
Швеция 2*	9	–	–	–	0,4
Испания 2*	–	5	–	–	–
Португалия 2*	39	3	3	3	15
Нигерия	10	16	15	18	23
Заир	439	439	423	238	251
Руанда	...	...	...	...	...
Уганда	11	15	2	2	3
Кения 2*	–	–	–	–	–
Ангола	–	–	–	–	–
Намибия 6*	2	1	2	7	3
Южная Родезия	7	2	13	35	17
ЮАР	21	11	1	1	44
Свазиленд	–	–	–	15	–
Мозамбик					
а) колумбит-танталит*	43	38	26	131	172
б) микролит	–	–	–	–	–
Мадагаскар	17	18	9	9	13
Малайзия 2*	1	3	–	–	3
Таиланд	–	–	–	–	–
Индонезия 2*	–	–	–	–	–
Австралия *, 7*	53	12	72	23	6

на U, Th, Ta, Nb, TR, но вопрос как-то заглох. Важную роль приобрели касситеритовые россыпи Малайзии (аллювий, элювий, отчасти прибрежно-морские) и Таиланда (аллювий, делювий). При обогащении песков выделяются небольшие количества колумбит-танталитовых концентратов, но основная масса Ta заключена в касситеритовых концентратах, а из них при переработке на оловоплавильных заводах – концентрируется в отходных шлаках, которые, как уже было сказано, стали исключительно важным "вторичным" Ta-сырьем.

В Австралии касситерит-танталитовый район Гринбушес (Западная Австралия, южнее Перта) давно известен как источник Ta-минералов. Вместе с касситеритом они здесь приурочены к пегматитам и "древнему аллювию". В отдельные годы извлечение танталита достигало больших размеров и это свидетельствовало о наличии в Гринбушесе заметных ресурсов Ta. В последнее время танталиту в Австралии уделяется много внимания, он извлекался из прежних отвалов, из новых участков аллювиальных россыпей, в которых Sn- и Ta- минералы находятся в песках и глинистых породах. В стране ведутся активные поиски источников танталита, и вполне вероятны дополнительные открытия. Богатые руды обнаружены в Уоджине (Пилбара).

Добыча. Статистика по Ta-сырью за рубежом особенно страдает многими недостатками, неясностями и условностями. Долгое время не было четкости в разграничении танталитов и колумбитов и до сих пор такое разграничение не всегда проводится и не всегда возможно. По Республике Заир в течение ряда лет колумбиты и колумбит-танталиты учитывались совместно,

1959	1960	1961	1962	1963	1964	1965
–	–	–	–	–	–	–
86[5*]	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	2	–	7[2*]
–	–	–	–	2,3[2*]	1	0,8
94	117	120	146	105	82	165
1[2*]	–	2[2*]	1,6[2*]	2,2[2*]	–	–
–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–
–	1,4	5	1,2	–	–	6
12	15	14	43	33	15	22
14	11	12	17	15	10	13
243	151[2*]	75[2*]	104[2*]	67[2*]	46[2*]	73[2*]
...	...	...	...	32	29	50
2	2	7	13	9	6	8
–	–	–	5	4	3	–
–	–	–	1,4	3	50	3
1	3	3	4,7	1,9	0,5*	0,6
53	49	63	73	68	64	35
5	6	9	3,6	29	6,4	2,7
–	–	–	–	–	–	–
145	152	169	157	153	189	137
–	–	–	–	–	–	–
10	11	21	9	17	3,6*	4,0
–	7	–	26	5	57	46
2	–	–	3	6	21	–
–	–	38	–	–	–	9[2*]
9	11	14	20	14	15	12

причем только как Nb-сырье. Не было и нет разграничения сырья по качеству, вследствие чего в сводках на равных началах присутствуют и иногда суммируются концентраты с 15–16, 20–30 и 60–65% Ta_2O_5. В большинстве случаев публикуемые сведения относятся не к добыче, а к экспорту или даже только к эспорту в США. Вместо добычи в США за ряд лет показаны отгрузки рудников. Отсутствуют данные о продукции в Индии. Имеются пропуски по смешанным (черновым) касситерит-колумбит-танталитовым концентратам, и не совсем ясно, какова в них доля Ta-сырья. Еще хуже обстояло дело с учетом поступления шлаков, и никак нельзя установить, какие количества этих отходов дают текущие плавки олова. Из Бразилии часть танталита вывозилась контрабандным путем, это, естественно, нигде не учитывалось. Реэкспорт фигурирует как добыча.

В табл. 39 даны сведения о добыче из недр всех видов Ta-сырья по отдельным странам, в период с 1905 по 1970 г., но в ней не учтены шлаки и смешанные касситерит-колумбит-танталитовые концентраты, которые одно время также реализовались как товарные продукты. По указанным выше причинам нет даже возможности в этой таблице суммировать продукцию и правильно отразить динамику в итогах. Вместе с тем можно определенно констатировать, что в 1960-х годах происходило нарастание добычи Ta-сырья. В отдельные годы имел место "танталовый голод", что способствовало развитию добычи в разных странах, мелкомасштабных и кустарных разработок. Начиная с 1970-х годов статистика по Ta-сырью стала более четкой, по-

Таблица 39 (окончание)

Страна	1966	1967	1968	1969	1970
Канада	–	–	–	112	270
США	–	–	–	–	–
Суринам*	–	–	–	112	–
Гвиана	0,9	–	–	–	–
Бразилия 3*	160	205	272	203	209
Аргентина	4,5 2*	3	1,8	1,6	4,5
Норвегия 2*	–	–	–	–	–
Швеция 2*	–	–	–	–	–
Испания 2*	6	5	6	12	24
Португалия 2*	30	14	12	6	4
Нигерия	12	19	11	6	5
Заир	450 2*	45	113	174	146
Руанда	25	31	28	22	30
Уганда	11	27	9	2	3
Кения 2*	12	...	...	...	...
Ангола	9	...	...	...	...
Намибия 6*	0,9*	...	...	...	...
Южная Родезия	27	...	...	...	45
ЮАР	1,8	...	18	4	3
Свазиленд	...	...	...	...	...
Мозамбик					
а) колумбит-танталит*	142	89	61	64	74
б) микролит	–	70	90	82	64
Мадагаскар					
Малайзия 2*	69	89	52	64	61
Таиланд	–	46	40	26	57
Индонезия 2*					
Австралия*,7*	5	36	105	155	100

*В этих концентратах часто окислы ниобия и тантала находятся примерно в равных количествах, заметного преобладания одного над другим не наблюдается. Условно их можно считать танталит-колумбитовыми или колумбит-танталитовыми концентратами. 2*Цифры показывают только размеры импорта в США. 3*Экспорт. 4*До 1959 г. включительно фактически совместно собственно колумбиты и колумбит-танталиты (или танталит-колумбиты), но формально продукция числилась долгое время только как колумбитовая, с 1960 г. -танталиты. 5*В основном эвксенит. 6*В Намибии, по другим данным, было получено танталит-колумбитовых концентратов (в т): в 1962 г. 5,2, 1963 г. 2,1, 1964 г. – 0,7 и 1965 г. -1,0. 7*По другим данным, 1905-1936 гг. по Австралии-экспорт, причем в 1929 г. 24 т., 1934 г. 9,1 т., 1935 г. 8 т. и 1936 г. 14 т. Приводятся также другие данные: 1947 г. -0,05 т; 1959 г. 9 т в порядке оценки; 1966 г. – танталиты.

Примечание. Кроме того, фиксировалось около 2 т за 1943-1944 гг. по Индии. В статистических обзорах фигурируют также Англия, Франция, ФРГ, Бельгия-Люксембург и Нидерланды, но они реэкспортировали сырье, поэтому в нашей таблице не показаны. Небольшие количества танталит-колумбита одно время давала бывшая Французская Экваториальная Африка (за 1928 и 1931-1934 гг; всего 11 т).

этому отдельно выделена табл. 40, которая уже совершенно определенно свидетельствует о неуклонном росте поступления Та-сырья за рубежом с 1973 по 1978 г. Сравнение по 1978 г. не дается, поскольку цифры по нему прогнозные. В 1972–1973 гг. добыча несколько сократилась или затормозилась по двум причинам: 1) на рынок США стали поступать Та-концентраты из правительственных резервов (их распродажа) и 2) сократился спрос со стороны американских потребителей, поскольку у них оказались накопленными большие запасы сырья. В настоящее время Та-сырье поставляют около 20 стран, преимущественно развивающиеся, и в основном мелкотоннажными количествами (50–160 т в год). По объемам поставок выделяются только Канада, Малайзия и Таиланд, дающие совокупно около 1750 т – условных концентратов с 50% Ta_2O_5, или 75% всей продукции (включая шлаки).

Резко изменилась и структура самого сырья. Если в 1960-х годах участие шлаков было расплывчатым и небольшим, то теперь они заняли доминирующее положение (в среднем за 1975–1977 гг. 53% в общем балансе поступления всех видов Та-сырья) и, во всяком случае в ближайшие годы, будут его сохранять. На данном этапе эти отходы спасли капиталистические страны от танталового кризиса.

В Канаде горно-обогатительный Та-комплекс вошел в строй в 1969 г. Первая его очередь была рассчитана на добычу и обогащение 500 т руды в сутки и выдачу 450 т концентрата с 50% Ta_2O_5 в год. Однако в полной мере эта мощность не была достигнута ни разу. В 1976 г. была построена установка стоимостью в 600 тыс. долл. для доизвлечения мелкозернистого танталита из шламов, что позволило повысить извлечение Та из руды на 10–15% (до 75%, в последующем до 80%) и вовлечь в переработку более низкосортные руды и отвалы прежних лет. Существенное сокращение производства в 1972–1973 гг. было обусловлено стремлением создать дефицитность Та-концентратов и добиться повышения цен на них, а в 1976 г. длительное время бастовали рабочие. Комбинат Берник-Лейк находится в ведении Tantalum Mining Corporation of Canada Ltd (Tanco), которая принадлежит International Chemalloy Manitoba Development Corp. (правительственная компания Манитобы) и Kawecki Berylco Industries Hudson Bay (соответственно 25 и по 37,5% акций).

В Бразилии на плато Борборема разработки танталита получили большой размах в годы второй мировой войны при финансовой и материальной поддержке США. Добыча производилась на 400 участках и вели ее 8000 старателей. Теперь добыча здесь в основном заглохла. Зато в Назарену она ведется современными методами (скреперами и бульдозерами) так же, как и обогащение. В тяжелой фракции касситерита 55, танталита 25 и джалмаита 20% [321].

В Африке основные количества Та-концентратов дают Заир и Мозамбик, но по разным причинам добыча в этих странах падала. Остальные африканские страны дают небольшие количества продукции – от отдельных тонн до нескольких десятков тонн в год. В ряде случаев разработки продолжают еще вестись кустарным способом, вручную. В Малайзии и Таиланде танталит-колумбиты являются попутной продукцией механизированных касситеритовых разработок. Добыча Та-сырья форсировалась в Австралии в связи с расширением оловорудных разработок в районе Гринбушес. В 1970 г. начала работать обогатительная фабрика, дающая в год около 250–300 т концентрата с содержанием 56% Sn и 11–16% Ta_2O_5. В 1972 г. начались разработки в новом районе Западной Австралии и намечалось строительство на месте фабрики для первичного обогащения руды. Выдающимся успехом следует считать разработку фирмой ФРГ Hermann C. Stark эффективного метода обогащения бедных шлаков, открывшего возможность вовлечения их в промышленность. О запасах таких отвалов в странах, ведущих выплавку олова, сведений не имеется, но они несомненно весьма крупные. В Малайзии, например, отвалы накапливались более 100 лет.

Таблица 40

*Поступление Та-сырья в промышленно развитых и развивающихся странах в 1971–1978 гг. в пересчете на условные концентраты с 50% Ta_2O_5, т**

Страна	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978*
				Рудные концентраты				
Канада	410	36	104	260	360	236	294	296
Бразилия	270	278	94 2*	210	175	172	108	100
Испания и Португалия	6	6	6	30	28	28	54	54
Заир	82	67	29	... 3*	90	90	90	80
Мозамбик	115	118	100	128	36	46	90	72
Другие страны Африки 4*	187	150	310	276	28	54	82	100
Малайзия и Таиланд	28	18	21	192	172	172	114	136
Австралия	95	220	180	118	78	90	108	100
Разные	–	–	–	90	64	164	164	90
Итого	1190	886	840	1300	1030	1050	1100	1030
				Оловянные шлаки				
Таиланд	...	...	...	500	380	436	410	455
Другие страны	...	...	...	...	620	816	910	895
Итого	300 5*	300 5*	400 5*	500	1010	1250	1320	1350
Всего	1500	1200	1250	1800	2040	2300	2420	2380
Сравнительно с предыдущим годом, %		80	104	144	113	113	105	...

Цифры в отдельных случаях, особенно итоговые, округлены, за 1978 г. – прогнозные. 2 Только экспорт. 3* Вошло в другие страны Африки. 4* Включая Нигерию, Южную Родезию, Руанду и др. 5* Наша ориентировочная оценка.

Химико-металлургическое Та-производство за рубежом более всего развито в США, где оно осуществляется многочисленными фирмами. Список их исчисляется десятками, однако главными производителями исходных продуктов являются (в скобках местонахождение заводов) Fansteel, Inc., Metal Division (Чикаго, Иллинойс и Маскоги, Оклахома); Mallinckrodt Chemical Works (Сент-Луис, Миссури) и Kawecki Berylco Industries, Inc. (Бойертаун, Пенсильвания); они перерабатывают рудные концентраты и (или) шлаки и получают Ta_2O_5, TaC, металл, сплавы и разнообразные изделия. За ними следуют: Kennametal, Inc. (Латроб, Пенсильвания); Norton Co., Metals Division (Ньютон, Массачусетс); Teledyne Wah Chang (Олбани, Орегон). В 1960-х годах Та-продукты для АРКТ поставляли 67 фирм. 23 фирмы производили стали и сплавы, легированные Та, и 14 электронных фирм на 21 предприятии Та-конденсаторы. В 1977 г. Fansteel работала с большой прибылью и в 1978 г. ее Та-производство было полностью загружено, осуществлялось расширение мощностей в связи с ростом спроса на Та-проволоку *для электроники*.

Публикуемые в США статистические сведения о масштабах Та-производства чрезвычайно запутаны и из них почерпнуть полные и достоверные цифры невозможно. Имеются, например, такие данные о выпуске первичного металла (в других источниках – первичных Та-материалов), в т: 1963 г. 190;

1964 г. 203; 1965 г. 324; 1966 г. 483; 1967 г. 463; 1968 г. 313; 1969 г. 475; 1970 г. 415; 1971 г. 405; 1972 г. 613; 1973 г. 734; 1974 г. 906; 1975 г. 1023; 1976 г. 1152; 1977 г. 1211, но насколько они верны, сказать трудно. Зато вполне красноречивыми можно считать следующие данные о росте Та-производства (имеются в виду основные исходные продукты) в США в ценностном выражении (в млн. долл.): в 1973 г. 45; 1975 г. 135; 1976 г. 95 и 1977 г. 178. Рост внушительный, даже если сделать скидку на повышение цен в результате инфляции. Число занятых в Та-промышленности США составляло в 1972–1973 гг. 500, в 1974 г. 700 и в 1975–1977 гг. 600 человек.

В Западной Европе Та-промышленность в последнее время существенно продвинулась вперед и, как свидетельствует зарубежная печать, продолжает заметно и оживленно развиваться. Сейчас в тех или иных размерах Та-продукция производится или реализуется в Швеции, Финляндии, ФРГ, Нидерландах, Бельгии, Англии, Франции, Швейцарии, Австрии, Италии. Еще более интенсивно Та-промышленность развивается в Японии. Собственное производство порошкового металла составляло в 1971 г. 15; 1972 г. 18; 1976 г. ~50 т, полуфабрикатов в 1976 г. 19 т. В 1974 г. было выпущено 11 т Ta_2O_5, 33 т TaC и 26 т других продуктов. В состав производимого проката входят фольга, листы, прутки, трубы, проволока. Кроме того, значительные количества Та-продукции импортируются; бурно развивается производство Та-конденсаторов (см. ниже).

К 1970 г. в Японии значились следующие Та-фирмы: "Син Етцу Когаку когё", завод в Исобэ (с 1960 г.) – металл, порошок для конденсаторов, пудра, TaC, Ta_2O_5, а также Nb_2O_5 и соли Nb; "Сёва Дэнко", завод Хигаси Нагахара (с 1960 г.) – порошок, пудра, металл для сплавов, FeNb; "Исихара Сангё", завод в г. Еннити (с 1968 г.) – K_2TaF_7 и металл; "Токё Дэнкай" – металл и изделия из него; "Токё Тангстен" – металл; "Мицуи Метал Майнинг" – металл и изделия из него; "Кобэ Стил" – металл; "Синку Якин" – обработка изделий из металла; "Джапан Вакуум Инжиниринг" – слитки электронно-лучевой плавки [422]. По другим данным, среди основных трех фирм-производителей Та-порошков, помимо "Син Етцу", фигурировали Showa Denko и Tokyo Denkai [496]. В 1976 г. сообщалось, что "Мицуи Майнинг энд Смелтинг", приобретала оборудование и технологию "Син Етцу", должна была начать регулярное производство порошкового Та в начале 1977 г. из исходного сырья жидкостной экстракцией на заводе Sankin Rare Earth в Miiki. В г. Митаки строилась установка для получения конечной продукции на 12–24 т в год. Позднее имеется в виду сконцентрировать здесь весь технологический цикл производства.

Усиление экспансии Та-фирм и их международных связей – характерная черта последних лет. Американская Kawecki Berylco Industries (KBI) стала совладельцем канадской Tanco и тем самым обеспечила свой сырьевой тыл. KBI и Fansteel укрепили свои позиции в западноевропейских фирмах, производящих металл, карбид и другие соединения Та. В Англии Kynoch Works стала производителем и поставщиком в Западной Европе разработанных KBI жаропрочных Та- и Nb-сплавов для АРКТ. К компании ФРГ Hermann C. Stark (HCST) перешла производящая Nb- и Та-продукты Ciba Rare Metals в Базеле (Швейцария), ранее принадлежавшая швейцарской компании Ciba Ltd., она приобрела контрольный пакет акций американской Norton, производящей Та-конденсаторы, заключила соглашение с американской Mallincrodt и вошла в число главных Та-фирм, чему особенно способствует разработанный ею высокоэффективный способ переработки бедных шлаков (она обогащает их для США). Считается, что наряду с HCST ведущее положение в Та-производстве займет ее филиал в США – NRC, Inc. (ранее Metals Division упомянутой Norton Co.). Японский завод в Еннити (см. выше) перерабатывает сырье по технологии, разработанной совместно с американской Wah Chang Corp. Координация осуществляется через недавно организованные Tantalum Producers International Study Centre (TPISC) с местонахождением в Брюсселе и Tantalum

Producers Association. В их функции входит содействие проведению исследований по Та-сырью, защита интересов его производителей, представительство по их поручению в различных государственных и международных учреждениях и организациях, анализ состояния производства, экспорта, запасов, взаимная информация о новостях по Та. В связи с сырьевыми трудностями эти организации выдвинули идею создания совместной ассоциации сырьевых и перерабатывающих компаний. TPISC объединила в 1976 г. 20 организаций США, стран Западной Европы и Японии, к ним намеревались присоединиться еще 6 организаций. Этим центром было проведено шесть генеральных ассамблей, седьмая должна была состояться в 1977 г. в Канаде. В 1978 г. в Ротенбурге (ФРГ) был проведен I международный симпозиум по Та, на нем были обсуждены перспективы производства и потребления Та. Центр имеет в виду также расширить свои функции, присоединив близкие к Та металлы, в первую очередь Nb. Он создает ежеквартальные бюллетени, информация по Nb и Та печатается и в специальных годовых обзорах газеты American Metal Market.

Относительно ассортимента производимых за рубежом Та-продуктов можно судить по следующему их перечню: Ta_2O_5 разной степени чистоты (от 98 до 99,9+% и ультрачистой), хлорид, оксихлорид, фторид, иодид, нитрид, бромид и гидрид (порошковый), K_2TaF_7, $LiTaO_3$, $LiTaNbO_3$, $NaTaO_3$, $KTaO_3$, танталаты кадмия и индия, другие неорганические соединения, оксалат и алкоголят, карбиды, бориды, нитриды, силициды, сульфиды, бериллиды; металл и сплавы на его основе разной степени чистоты (вплоть до ультрачистых) в слитках разных размеров, получаемых методами электронно-лучевой, дуговой и зонной плавки, в виде штабиков, поковок, прессованных заготовок, штрипсов, болванок, блоков, сутунок, губки, гранул, хлопьев, электродов; кристаллы $LiTaO_3$ ϕ 38 мм, длиной 210 мм, монокристаллы разной чистоты (в том числе 99,9995%), разных размеров; металл порошковый конденсаторный и металлургический разной степени чистоты – от 95 до 99,9+%, металл со стабилизированной гранулометрией, β-модификацией, высокой чистоты крупнозернистый и пористый, с высоким электросопротивлением; сплавы на основах Nb, Mo, W, Hf, Co, Ti и др., легированные Та; стали, легированные Та; лигатуры Cr–Ta, Al–Ta, Ta–Nb–Al, FeTaNb, изделия из металла и его сплавов – листы, фольга разных размеров, полосы, пластины, прутки, стержни (разных профилей, в том числе круглые), ленты, нити, винты, аноды, дробь, таблетки, кольца, круги, обручи, тончайшие нити для хирургии, нити и волокна для армирования (производство композиционных материалов), трубы и трубки разных типоразмеров (до микротрубок) и разной толщины, особотонкие безрисочные трубы, прессованные, кованые и штампованые изделия и детали – сопла, вкладыши сопел, угольники, полушария, щиты, передние кромки и конусы ракет, сотовые многослойные панели, фиброконструкции, силовые панели, теплозащитные экраны, элевоны и другие изделия для АРКТ; изделия радиоэлектронной техники – конденсаторы многочисленных типоразмеров, аноды, сетки, геттеры, волокна и некоторые виды катодов для электровакуумных приборов, подложки и тонкие пленки для микрорадиоэлектроники, сопротивления (в том числе тонкопленочные), резисторы, солнечные элементы, термоионные эмиттеры и другие компоненты; разнообразные изделия машиностроения. В США металл выпускается разной чистоты – от 95 до 99,99%, порошок обычно чистотой 99,9% (примеси – в основном O_2, Na, Nb, Ni, Si, N), конденсаторный сорт крупностью – 325 меш. Товарный TaC содержит 93,3–93,7% Та и 6,2–6,3% С, крупность его обычно –100 меш. О расширении номенклатуры Та-продуктов сообщают разные компании, особенно это касается порошка конденсаторного сорта. Fansteel и KBI объявили о выпуске порошка, отличающегося исключительно высокой надежностью, а North Co. о новом виде проволоки для конденсаторов. В 1975 г. Aremco Products приступила к выпуску из 99,95%-ного Та полос и листов толщиной 0,025–4,7 мм и шириной до 914 мм, сварных труб с наружным ϕ 12,7–229 мм и толщиной стенок 0,12–3,175 мм, проволоки ϕ 0,05–2,5 мм и порошков с большой площадью поверхности. Методом электронно-лучевой плавки получают слитки Та диамет-

Таблица 41

Динамика и структура промышленного потребления Та (первичного и вторичного) в США, т по содержанию металла во всех продуктах

Потребитель	1964	1965	1966	1967	1968	1969
Электроника	139	211	372	432	264	336
Химическое оборудование	28	39	70	118	68	92
Твердые сплавы	12	17	32	39	24	30
АРКТ	41	63	120	149	83	110
Разные*	12	22	38	47	33	43
Всего	232	352	632	785	472	611
В том числе:						
первичного	209	320	587	735	431	584
вторичного	23	32	45	50	41	27

Таблица 41 (окончание)

Потребитель	1970	1971	1972	1973	1974
Электроника	333	325	378	441	701
Химическое оборудование	91	71	98	44	50
Твердые сплавы	30	41	70	123	166
АРКТ	109	107	119	68	83
Разные*	43	46	35	10	30
Всего	606	590	700	686	1030
В том числе:					
первичного	508	525	585	595	889
вторичного	98	65	115	91	141

* Включая атомную технику, гальванические покрытия, оптическое стекло, лабораторное оборудование и др.

ром 20 см, длиной 305 см, весом свыше 1,6 т. Благодаря совершенствованию технологии прокатки получены рулоны полосового Та шириной 122 см, толщиной 0,76–1,02 мм. Выпускаются подвергнутые отжигу Та-листы размером 366×191 см, толщиной 1,5 мм.

Та-производство, включая металлообработку, не представляет опасности для здоровья, если не считать применяемых в технологических процессах кислот и щелочей. Выделяемые газы и другие отходы легко контролируются [464, 495].

Как следует из изложенного, Та-перерабатывающая промышленность за рубежом сконцентрирована главным образом в ведущих капиталистических странах. Предпринимавшиеся ранее Бразилией и Аргентиной попытки организовать это производство не смогли быть реализованы. Однако в эпоху подъема развивающихся стран можно ожидать изменения этого положения. Строительство Та-заводов на базе собственного сырья принесло бы их национальной экономике существенные выгоды.

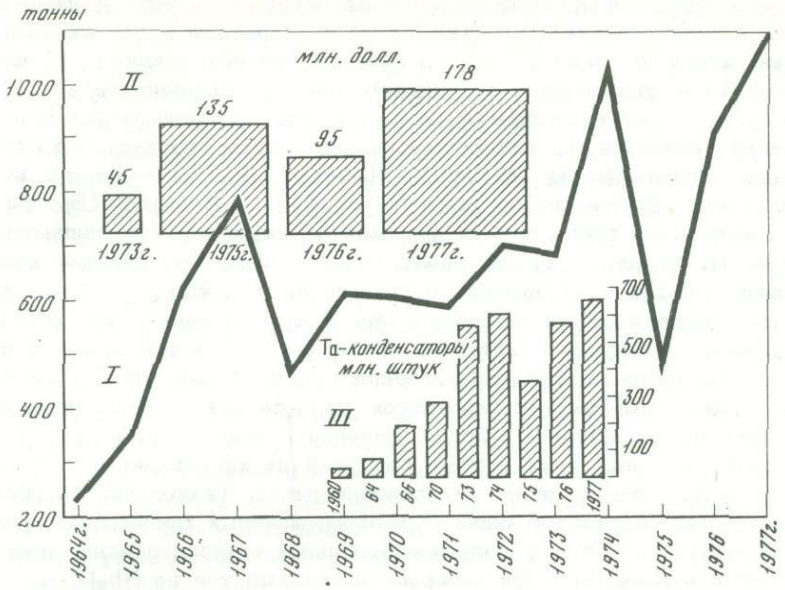
Потребление Та в капиталистических странах в целом по содержанию во всех источниках выражается такими цифрами (в т в расчете на металл, в скобках в пересчете на Ta_2O_5): 1974 г. 1247 (1521), 1975 г. 472 (576), 1976 г. 930 (1134), 1977 г. 1005 (1226), 1978 г. (оценка)

1005–1115 (1225–1360), за все годы без учета 5–10% потерь в процессах переработки и обработки. Из них, по данным 1974–1976 гг., в среднем приходилось (ориентировочно, в %) на долю США 64, страны Западной Европы (суммарно) 24 и Японию 12. В США динамика потребления первичного Ta такова (в т по содержанию металла): 1954 г. 73, 1955 г. 318, 1956 г. 363, 1957 г. 283, 1958 г. 181, 1959 г. 235, 1960 г. 230, 1961 г. 339, 1962 г. 388, 1963 г. 205, а затем оно возросло до 889 т в 1974 г. (табл. 41 и фиг. 46) с учетом вторичных поступлений потребление во всех продуктах увеличилось с 232 т в 1964 г. до 700 т в 1973 г. и 1030 т в 1974 г. Имеются и другие показатели (в т): по 1969 г. 340, 1970 г. 189, 1971 г. 294, 1972 г. 418, 1973 г. 497 [496]. Объяснения этим существенным расхождениям у нас нет, они только лишний раз подчеркивают зыбкость публикуемой статистики по Ta. За последние годы приводятся следующие несопоставимые сведения об объявленном потреблении Ta в США (в т): 1974 г. 1100, 1975 г. 489, 1976 г. 907, 1977 г. 888. Падение в 1975 г. – *результат сокращения спроса со стороны электронной промышленности, переживавшей, как и вся экономика США, острый кризис.*

Среди потребителей доминирует электроника, использующая Ta преимущественно для производства конденсаторов. В общем потреблении в США на ее долю приходилось (в %): 1964–1971 гг. 54–60, 1971–1978 гг. 64–68, а в 1977 г. 72. Всего с 1960 по 1977 г. отгрузка Ta-конденсаторов превысила 4 млрд. штук на сумму 1,4 млрд. долл. (из них примерно 50% приходятся на стоимость Ta). По сравнению с 1964 г. (табл. 50) удвоилось в 1974 г. потребление Ta в АРКТ США и почти удвоилось оно в химическом машиностроении. Но особенно примечателен абсолютный и относительный рост потребления Ta в производстве режущих материалов (твердых и сверхтвердых сплавов) – с 12 т в 1964 г. до 166 т в 1974 г. (в 13,8 раза) и, соответственно, с 5,2 до 18,7%, а в 1977 г. как будто 45% в балансе потребления Ta. В Японии динамика потребления Ta в расчете на металл была такова (в т): 1967 г. 33,1, 1968 г. 42,5, 1969 г. 55,7, 1970 г. 66, 1971 г. 76,2, 1972 г. 83,7, 1973 г. 144, 1974 г. 125, 1975 г. 59, 1976 г. 115, 1977 г. 114, из них было израсходовано в электронной промышленности в 1967 г. 9,7 и в 1971 г. 34 т, соответственно, в производстве твердых сплавов 14,5 и 33, керамической промышленности 3,1 и 5,7. В 1974–1977 гг. приходилось, соответственно, (в т Ta) *на металл в порошке* 81,5; 35,4; 84,5; 76,3; прокат 25,9; 11,5; 23,1; 25,2; *соединения* 45; 23,6; 30,5; 38. В *электронной промышленности было израсходовано* (в т): в 1975 г. 43,7 и в 1976 г. 100 (*соответственно, порошкового металла* 34,8 и 81,4 *и проката* 8,9 и 18,0); в *производстве карбидов* 14,3 и 19,7; в *керамической промышленности* 9,3 и 10,8 [320]. В Японии выпуск Ta-конденсаторов *составил* в 1975 г. 241, 1976 г. 509,5 и 1979 г. (по оценочным данным) 907 млн. штук, обогнав США. Они широко использовались в цветных телевизорах, бытовых приемно-передающих устройствах гражданского назначения. Однако вследствие падения спроса на телевизоры и ограничений, введенных в США на импорт их из Японии, производство Ta-конденсаторов резко сократилось.

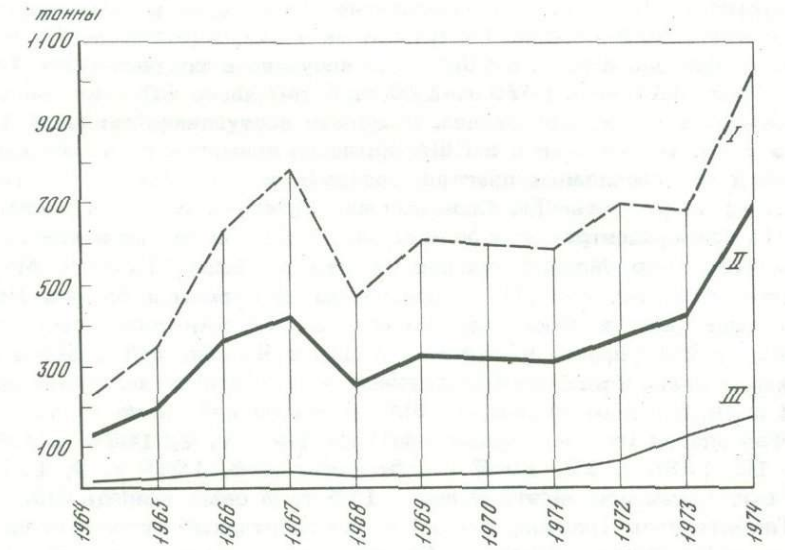
Предполагалась частичная компенсация за счет увеличения производства видеомагнитофонов и бытовой акустической аппаратуры [378]. Статистика потребления Ta в западноевропейских странах отсутствует, из отрывочных сведений известно, что в 1974 г. они выпустили 445 млн. Ta-конденсаторов (в 1975 г. 220 млн.).

В США переходящие промышленные запасы Ta-материалов (первичный металл, скрап, конденсаторный порошок, Ta_2O_5, K_2TaF_7) у производителей и торговых фирм составляли (в т по содержанию металла на конец года): в 1972 г. 1528, 1973 г. 1442, 1974 г. 1498, 1975 г. 1683, 1976 г. 1506, 1977 г. 1143. Уменьшение их в 1977 г. из-за нехватки Ta на рынке расценивалось как переход от раздутых запасов к более нормальному уровню [497].



Фиг. 46. Тантал в США

I – рост видимого потребления во всех продуктах (первичных и вторичных) по содержанию металла, т; II – динамика общей стоимости продукции (соединений, металла, сплавов), млн. долл.; III – реализация танталовых конденсаторов, млн. штук



Фиг. 47. Изменение структуры потребления тантала (первичного и вторичного) в США, т по содержанию металла во всех продуктах

I – всего; II – электроника; III – твердые сплавы. После 1974 г. резко возрастало потребление в производстве твердых сплавов

Заменителями Та и (или) его альтернативами могут быть: Nb – в производстве высокопрочных сталей и специальных сплавов; Al – в электролитических конденсаторах; Si, Ge, Se – выпрямителях тока; стекло, Ti, Zr, Nb, Pt – в коррозиеустойчивой аппаратуре; W, Re, Os, Mo, Ir, Ru, Hf, Nb, B – в качестве высокотемпературных материалов; Zr, Ti, TR – как геттеры в вакуумных приборах; WC, TiC, NbC – в производстве режущих инструментов. Однако в большинстве случаев эти варианты замены Та могут осуществляться лишь вынужденно и как экономическое пенальти с принесением в жертву ха-

рактеристик качества и надежности конечных изделий, поскольку физические, химические и электрические свойства Та не повторяются в других материалах. *Продолжающееся повышение цен на Та вызвало большие усилия по разработке* заменителей Та-конденсаторов, но успехом они еще не увенчались.

Комплексность и вторичные ресурсы. Месторождение Берник-Лейк в Канаде является высококомплексным. В скором будущем оно станет существенным промышленным источником Li -минералов и поллуцита, вероятно также извлечение Be-минералов (см. стр. 23, 41). В Назарену (Бразилия) наряду с касситеритом, танталитом и джалмаитом извлекаются сподумен, отчасти магнетит, ильменит, гранат, колумбит-танталит. При доводке касситеритовых концентратов на оловоплавильном заводе в г. Волта-Редонда дополнительно извлекаются небольшие количества колумбит-танталита. В странах Африки танталит и колумбит-танталиты – попутные продукты комплексных разработок пегматитов на касситерит, берилл, Li-и другие минералы, в Малайзии и Таиланде – комплексных разработок россыпей на касситерит, монацит, циркон, ильменит, вольфрамит и др., в Нигерии – эксплуатации коры выветривания гранитов и связанных с ними россыпей на касситерит и колумбит. О роли отходных Sn -шлаков много уже сказано ранее. Технология их обогащения и переработки эффективно освоена в промышленных масштабах, вместе с тем разрабатываются новые усовершенствованные технологические процессы. Ta_2O_5 попутно извлекается при переработке колумбитов на Nb_2O_5 и, наоборот, при переработке танталитов на Ta_2O_5 утилизируется Nb_2O_5. О практическом решении задачи получения Та из пирохлоров пока ничего неизвестно. В США *эвксенит короткое время служил комплексным сырьем на* Y (*и другие* TR), Nb, Ta, U, Th, Ti (см. стр. 98); изучалась возможность извлечения Nb, Ta, Zr *из остатков переработки рутила на титан методом хлорирования.* За счет утилизации вторичных ресурсов в капиталистических странах удовлетворяются 10–12% общих потребностей в Та, в США до 16–20% [454, 497]. В 1964–1974 гг. из отходов и лома в США было получено в среднем 66 т Та в год, в 1974 г. 141 т, в 1976 г.~125 т, в том числе 90 т из текущих отходов и 30–35 т из старого скрапа. В Японии поступление скрапа в 1976 г. составило 30 т. Во Франции и в США обращено внимание на использование отработанных твердосплавных пластин, содержащих TaC [52].

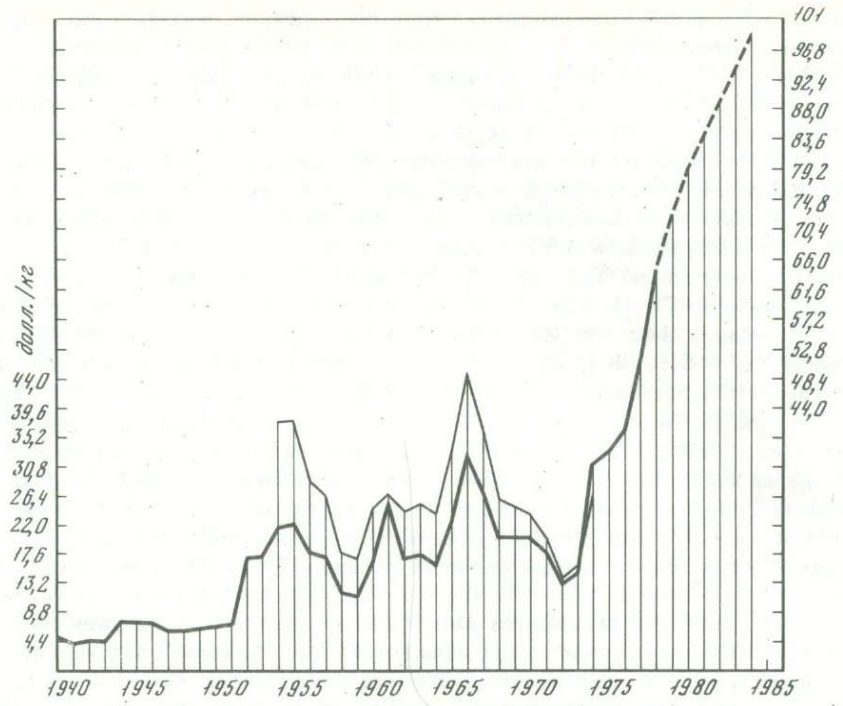
Внешняя торговля Та. Главными ее объектами являются экспорт и импорт Та, Та–Nb-концентратов и Sn -шлаков. Экспортируют их в основном Канада, Бразилия, Заир, Мозамбик и другие страны Африки, Таиланд, Малайзия и Австралия, импортируют США, страны Западной Европы и Япония. Ранее почти все сырье направлялось главным образом в США, теперь серьезными импортерами стали западноевропейские страны и Япония. ФРГ, кроме того, ввозит бедные шлаки и вывозит обогащенные – "синтетические" Та-концентраты. Из стран Западной Европы в США поступают небольшие количества металла и Та-сплавов (в т по содержанию Та): 1963 г. 1, 1964 г. 1,4, 1965 г. 12, 1966 г. 22, 1967 г. 25, 1968 г. 8, 1969 г. 5, 1970 г. 23, 1971 г. 18, всего за эти 9 лет – 115 т. В свою очередь США экспортируют Та-материалы (рафинированный и необработанный металл, сплавы, порошки и скрап) в Канаду, Мексику, Бразилию, Аргентину, Никарагуа, Швецию, Великобританию, Францию, ФРГ, Нидерланды, Бельгию-Люксембург, Австрию, Швейцарию, Италию, Югославию, ЮАР, Израиль, Индию, Японию, Австралию, но главным образом в Японию и Западную Европу. По годам экспорт этих материалов составлял (в т по содержанию металла; в скобках стоимость в тыс. долл.): 1971 г. 127 (4984), 1972 г. 143 (5853), 1973 г. 250 (9260). За 35 лет, с 1943 по 1977 г., США ввезли извне >15 тыс. т Та-концентратов на сумму ~ 90 млн. долл., не считая шлаки и Та в колумбитах. Из них на 1971–1973 гг. приходятся 1590 т концентратов стоимостью 8,9 млн. долл.; за эти же годы США экспортировали 520 т Та-изделий на сумму 20,1 млн. долл. Цифры красноречиво говорят о том, что за счет небольшого вывоза Та в изделиях США намного перекрыли затраты на импорт сырья, что такой бизнес оказался для США чрезвычайно выгодным и что это

еще один пример скрытого ограбления стран-экспортеров сырья, в особенности развивающихся стран.

С 1962 по 1971 г. США импортировали 58 тыс. т шлаков с общим содержанием 3,1 тыс. т Ta_2O_5. В последующем импорт их намного увеличился (вспомним хотя бы о 500 тыс. т шлаков, приобретенных фирмой Kawecki Berylco), но точный объем его неизвестен. Как Та-сырье шлаки для США экономически еще более выгодны, чем Та-рудные концентраты. Япония импортирует Та-сырье – концентраты (в основном из Австралии) и шлаки (из Малайзии и из Таиланда), в 1976 г. ввоз составил 62 т и в 1977 г. 170 т (вероятно, по содержанию Та). Импорт готовых Та-продуктов составил (в т): в 1975 г. 25,4, 1976 г. 42,5, 1977 г. 31, из них соответственно: рафинированного металла 18; 35; 22, проката 1,8; 3,0; 3,0, соединений (главным образом TaC) 5,6; 4,5; 6,0. По другим данным [378], Япония импортировала (в т): порошковый Та в 1973 г. 24, 1974 г. 34, 1975 г. 11,8, 1976 г. 35, скрап, соответственно, 18,5; 22, 1,1; 8,9, полуфабрикаты 6; 9,5; 2,1; 4,2. В 1972 г. Япония получила запросы из КНР на Та-продукты, включая порошковый металл, и в связи с этим ожидался торговый Та-бум [496]. Япония экспортирует Та-конденсаторы по дешевым ценам, в связи с чем в США против нее выдвигалось обвинение в демпинге, а затем в США были, видимо, установлены ограничения на их ввоз. В 1977 г. японская ассоциация по новым металлам (New Metals Association) направила в Малайзию и Таиланд своих представителей для выяснения возможностей закупок оловянных шлаков. На эту поддержанную правительством миссию возлагались широкие надежды и не только в отношении Та, но и других РМ.

Цены. Динамика среднегодовых цен в США на танталитовые концентраты с базисным содержанием 60% Ta_2O_5 в период с 1940 по 1978 г. представлена на фиг. 48. Первый подъем произошел в 1951–1956 гг. Чтобы стимулировать разведку новых ресурсов, форсировать добычу и заставить гражданских потребителей находить заменителей Та, правительством США цены были специально повышены на 100%. Следующая волна резкого вздорожания в 1965–1967 гг. была обусловлена ростом спроса на Та и его дефицитностью. В начале 1970-х годов, казалось бы, наступило успокоение, начал работать комбинат в Берник-Лейк и предполагалось, что это внесет стабильность в поставках сырья и нормализует цены. Однако увеличение спроса на Та и его нехватка привели к "паническим" закупкам и непрерывному росту цен, которые в 1978 и 1979 гг. поднялись до небывалого уровня. Вот показатели среднегодовых номинальных цен за последние годы (в долл. за 1 кг Ta_2O_5 в танталитовых концентратах с базисным содержанием 60% Ta_2O_5): 1970 г. 20,17, 1971 г. 18,21, 1972 г. 13,2, 1973 г. 15,17, 1974 г. 31,15, 1975 г. 33,07, 1976 г. 33,66, 1977 г. 46,3, 1978 г. (май) 57–66. По сравнению с 1973 г. они увеличились в 1977 г. в 3 раза, а в 1978 г. в 4 раза, почти как на нефть. Предполагалось, что к 1980 г. стоимость 1 кг Ta_2O_5 в сырье возрастает до 75–79, а к 1985 г. до 99 долл./кг. Между тем в 1979 г. она на "свободном рынке" достигла 154–176–220 долл./кг.

Нехватка сырья привела к тому, что цены на высокосортные и среднесортные танталитовые концентраты очень сблизились, разница между ними составляла в 1976 г. 2,4–2,75 долл./кг содержания Ta_2O_5. Таиландские шлаки с 9–12% Ta_2O_5 расценивались в 1973 г. по 8,8–9,9, а в начале 1974 г. по 11,0 долл./кг. Цены на Та-промышленные продукты также повысились в последнее время, но не в такой степени, как на сырье. В 1977 г. они были такими (в долл./кг, в скобках предыдущие цены): металл конденсаторного сорта 68–88 (в 1974–1975 гг. 67–88), порошок 88–128 (в начале 1977 г. 64–67), прутки (стержни) 115–176 (в начале 1977 г. 90–110), листы 159–181 (в начале 1977 г. 101–119), карбид 63–76 (в 1974 г. 35–38). В середине 1978 г. было объявлено о новом повышении цен на готовые Та-продукты: металл в порошке до 117–125 и прокат (листы) до 130–234 долл./кг. Оно продолжалось и далее.



Фиг. 48. Динамика среднегодовых цен на танталитовые концентраты (60% Ta_2O_5) в США, долл./кг содержания Ta_2O_5

жирная линия – номинальные цены; тонкая линия – по курсу доллара в 1973 г.

Правительственно-стратегические мероприятия. Та относится к высшей категории материалов решающего военно-стратегического значения [189]. В США его важная стратегическая роль была признана уже в годы второй мировой войны, поскольку он был необходим в производстве радаров и в военной радиосвязи. Правительством США тогда финансировались разработки Та-концентратов в Бразилии и вывозились они оттуда самолетами по приоритету № 1, внутри страны их распределение находилось под правительственным контролем, на правительственные средства был построен Та-завод. В связи с войной в Корее Та-сырье вновь подпало под контроль государственных органов США, и в 1952–1955 гг. в отношении его осуществлялась специальная политика цен (см. стр. 247), кроме того, была принята программа закупок в федеральные стратегические резервы. В период "холодной войны" продолжались стратегические мероприятия по Nb и Та, а в 1957 г предусматривалась премиальная система в отношении Nb- и Та-сырья. В 1959 г. оно было включено в объекты, подлежащие приобретению за рубежом в обмен на сельскохозяйственные продукты. В 1961 г. комиссия Конгресса по вопросам обороны рекомендовала увеличить государственные запасы Та в интересах АРКТ. В 1958 г. по настоянию Министерства обороны США был организован специальный консультативный Совет по Nb и Та. Правительственные организации, включая ВВС и ВМС, поддерживают и стимулируют мероприятия по жаропрочным материалам. Правительственная финансовая помощь частным организациям, ведущим поиски и разведки Та-месторождений на территории США (в виде поощрительных ссуд в размере 50% от общей стоимости работ), осуществлялись уже давно; в 1965–1967 гг. Конгрессом был принят ряд дополнительных мероприятий по Та, и размер указанных выше поощрительных ссуд повышен до 75%. Геологическому Комитету и Горному бюро было поручено ускорить поиски собственных источников дефицитных металлов, включая Та, и на поиски новых их месторождений ассигнованы дополнительно

крупные средства. В 1975 г. были установлены очень жесткие условия при распродаже излишков из резервов GSA. Каждому покупателю (компании, корпорации, отдельному лицу), включая его филиалы и родственные организации, предоставлялось право на приобретение не более 11,3 т Та (очевидно, по содержанию в сырье). Материал разрешалось использовать только в пределах страны или перепродавать только внутренним потребителям, подчиняющимся установленным GSA правилам [457]. Лимит по хранению Та в федеральных стратегических резервах в 1975 г. составлял (в т по содержанию металла): рудные концентраты 141, металл 20, порошок 1, всего 162. Фактически находились на складах, соответственно, 1158, 91 и 13 или всего 1262 т. GSA имело еще тогда право распродавать излишки, что оно и делало ранее неоднократно из финансовых соображений, а также для регулирования цен в периоды их резких подъемов. Положение кардинально изменилось после принятия в 1976 г. нового законодательства, предусматривающего хранение в стратегических запасах (в т по содержанию Та): рудных концентратов 2473, металла 748, карбида в порошке 404, а всего 3625 т против 162 т по лимиту предыдущих лет. Это увеличение в 22 раза – свидетельство особого стратегического значения, придаваемого Та администрацией и Конгрессом США. С 1976 г. полностью прекратилась продажа Та-продуктов из правительственных резервов США. В 1978 г. сообщалось о разработке долгосрочной (на 10 лет и более) правительственной программы по приобретению Та [448].

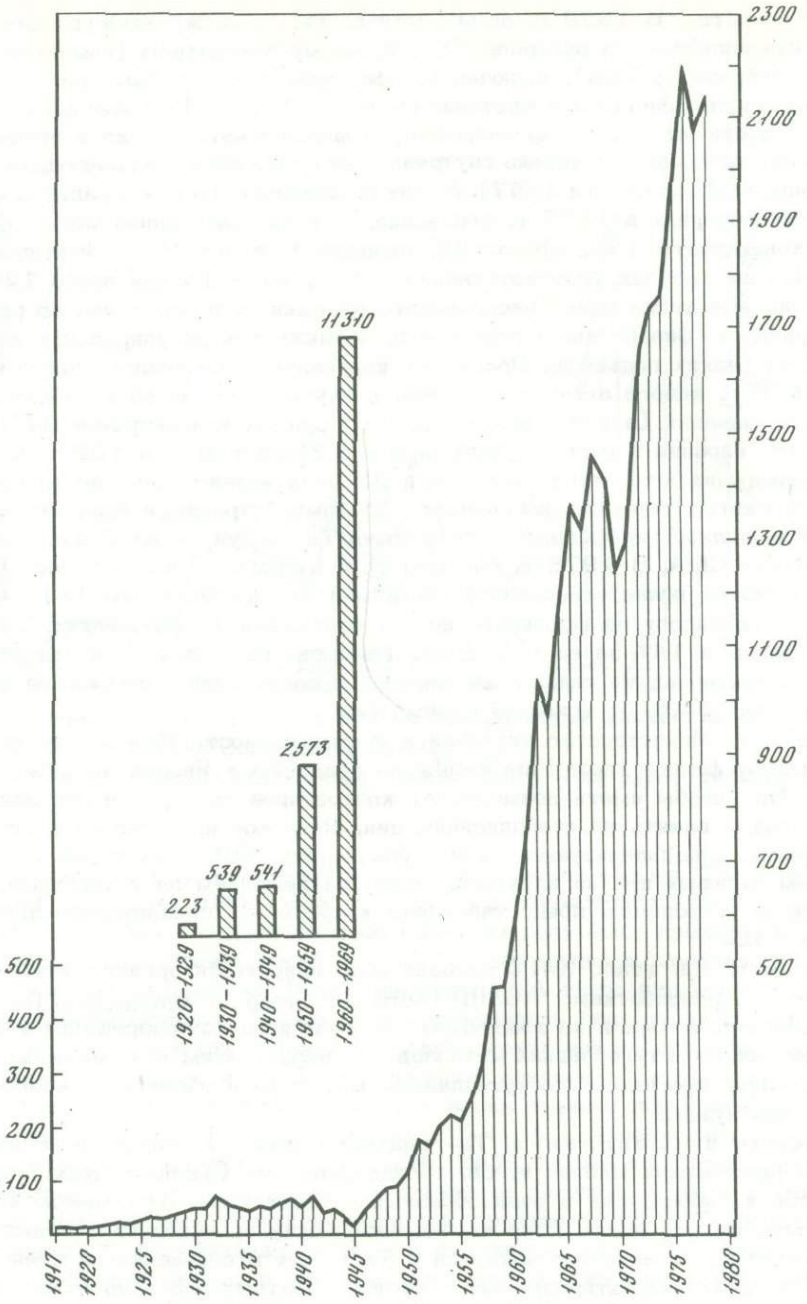
Льготы по налогу на истощение недр в отношении Та составляют 22% внутри страны и 14% за ее границами. Та-сырье разрешено импортировать в США беспошлинно, на импорт же металла и соединений установлены пошлины в пределах 5–9% от исходной стоимости.

В 1972 г. Министерство торговли и промышленности Японии рассматривало программу фирмы Japan Rare Metals по созданию в Японии запасов РМ, включая Та, чтобы иметь возможность контролировать спрос и поставки и таким образом влиять на стабилизацию цен. Японское правительство содействует фирмам, специализирующимся на производстве РМ, в их числе Та, установлением дешевых цен на электроэнергию, разрешением на ускоренные амортизационные отчисления, предоставлением кредитов на сравнительно льготных условиях [422].

В 1960 г. при штабе НАТО создана координирующая организация по аэрокосмическим разработкам AGARD (Adivisory Group for Aeronautical Research and Development). Одной из важнейших ее задач является разрешение и продвижение проблемы тугоплавких металлов. В связи с этим разрабатывалась международная программа по тугоплавким металлам в расчете на военные и гражданские нужды.

Научные исследования. Та-тематика сейчас фигурирует в исследовательских программах многих вузов, государственных (национальных) научных институтов и лабораторий в разнообразных странах мира. За рубежом ею, кроме того, широко занимаются исследовательские организации частных фирм. Показателем роста научного интереса к Та может в определенной степени служить фиг. 49, характеризующая динамику печатных работ по этому металлу, реферированных журналом Chemical Abstracts (CA). Резкий перелом произошел в 1960-х годах, что было связано с работами по АРКТ. В 1970 – 1976 гг. рост продолжался – в эти годы в CA были учтены такие количества печатных научных работ по Та: в 1970 г. 1292, 1971 г. 1645, 1972 г. 1741, 1973 г. 1763, 1974 г. 2022, 1975 г. 2187, 1976 г. 2064, 1977 г. 2138 (рост за 8 лет на 65%). Это неоспоримое доказательство неослабевающего внимания к Та и создания новых заделов, которые несомненно обернутся практическими результатами.

Дополнительно к ранее сказанному отметим, что в США реализация танталовых конденсаторов проходила следующим образом (млн. штук, в скобках общая стоимость в млн. долл.): 1960 г. 23,8 (46), 1961 г. 38,5 (62), 1964 г. 64 (51), 1965 г. 108 (65), 1966 г. 185 (101), 1967 г. 176 (96), 1968 г. 156–172, 1969 г. 274 (100), 1970 г. 275–300 (94–



Фиг. 49. Динамика научных публикаций по танталу, учтенных Chemical Abstracts

101), 1972 г. 405 (91), 1973 г. 563 (135), 1974 г. 600 (160), 1975 г. 350 (120), 1976 г. 576 (131), 1977 г. 637 (155), 1978 г. 780; предполагается, что в 1982 г. выпуск танталовых конденсаторов только в США достигнет 2,6 млрд. штук [Emerson M.E. Tantalum. – Engineering and Mining Journal, 1979, 180, N 3].

Волна стремительного повышения цены в США за наличные танталитовые концентраты с 60% Ta_2O_5, поставляющиеся мелкими партиями, проходила следующим образом (долл. за 1 кг содержания Ta_2O_5 в США, в скобках – в Западной Европе, римские цифры – месяцы): I – 1978 г. 50–57 (52–59); II – 1978 г. 55–57 (56–60); III – 1978 г. 55–57 (56–60); IV – 1978 г.

56–59 (56–60); II – 1979 г. 90–99 (84–90); III – 1979 г. 97–108 (106–117); IV – 1979 г. 106–128 (114–136); V – 1979 г. 114–132–154–176–220 (176–198–220). В июле 1979 г. канадская Tanco повысила цену до 165 долл. и запродала по ней весь имевшийся запас концентрата по долгосрочным контрактам. Однако в июле 1979 г. положение начало меняться – цена в 165 долл./кг Ta_2O_5 в 60%-ном концентрате считалась уже завышенной, а некоторые потребители отказывались его закупать на "свободном рынке". Предсказать, как дальше будут развиваться эти события, трудно.

Перспективы. В целом Та-промышленность в США развивалась в последние десятилетия очень активно. Среднегодовые темпы роста потребления его (по содержанию Та во всех продуктах) составляли (в %): 1950–1960 гг. 13, 1961–1970 гг. 8,2, 1971–1974 гг. 16,7. Кризисные явления дали себя знать в 1975 г. и отчасти в 1976 г., но они были в отношении Та кратковременными и вскоре прекратились. В определении перспектив на ближайшие годы мнения американских специалистов расходятся, одни из них оценивают среднегодовой прирост потребления Та до 1985 г. в 5%, другие в 7–10%, третьи в 8,1%. Но все они единодушны в том, что рост неизбежен, и в этом с ними вполне можно согласиться. В настоящее время общая продукция Та в расчете на металл за рубежом составляет 1050–1100 т, а потребление ~1300 т. Считается, что к 1987 г. потребности возрастут до 1500 т, исходя из предположения, что производство Та-конденсаторов будет увеличиваться на 2% и карбидов по 3,5% в год. Первый прогноз на 2000 г. был обоснован Горным бюро США в 1970 г. на базе исходных показателей 1968 г. и тогда определялся в следующих размерах (в расчете на металл, в т): минимум 1542, максимум 2313, в среднем 1928, против 472 в 1968 г. При этом среднегодовые темпы роста должны составить от 3,75 до 5,1%. Второй вариант, разработанный указанным бюро в 1975 г., базируется на исходных показателях 1973 г. и предусматривает потребление в США (в расчете на металл, в т, в скобках вторичный металл): минимум 2040 (272), максимум 2630 (363), но вероятнее всего – 2405 (318). За вычетом вторичных поступлений первичная потребность составит 2087 т в 2000 г. при среднегодовом росте за 1973–2000 гг. в 4,8%. При этом суммарное первичное *потребление в оставшуюся четверть века должно будет составить* 33000 т Та. Потребление Та в 2000 г. по сравнению с 1973 г. составит 350%, по отдельным же отраслям оно распределяется так (в т, в скобках рост в % по *сравнению с* 1973 г.): *электроника* 1315 (298), АРКТ 318 (468), химическое машиностроение 227 (516), металлообработка (твердые сплавы) 408 (332), разные другие 136 (1360).

Сейчас, по прошествии пяти лет, некоторые из этих цифр можно было бы оспаривать как явно заниженные, например, по твердым сплавам, ставшими возрастающими потребителями Та, или вследствие недоучета спроса со стороны *большой энергетики (термоядерные, солнечные, МГД-электростанции)*, но в этом нет смысла. Важно другое, а именно, что в целом имеются явные предпосылки для роста спроса на Та и что даже по минимуму они могут обеспечить значительное увеличение потребления. И вот тут-то чрезвычайно остро встает вопрос о фактических сырьевых возможностях.

Тантал – замечательный металл. В последнее время раскрыты новые прикладные его свойства, закрепились прежние виды применения и освоены дополнительные сферы использования. Масштабы промышленного потребления и сейчас могли бы значительно расшириться, если бы не ограниченность сырьевой базы, которая создает напряженность производства и лимитирует его, определяет и стимулирует рост цен на концентраты и готовые продукты, вызывает тревогу у потребителей, расхолаживает поиски дальнейших сфер применения, глушит работы в этом направлении. О кризисном и критическом положении с Та-сырьем можно судить по тому, что общим ресурсам зарубежного мира, исчисляемым в 60–100 тыс. т Та, противостоят реальные потребности в промышленном металле до конца столетия в 33000 т только США; для их удовлетворения, с учетом потерь при добыче, обогащении и переработке, факти-

чески потребуется бо́льшая часть этих недровых запасов. Между тем крупными претендентами на Та-сырье являются Япония, западноевропейские страны, да и развивающиеся страны не останутся в стороне от его применения. Технологический прорыв – освоение бедных отвальных шлаков сыграл большую роль в улучшении современного состояния дел, но не является панацеей.

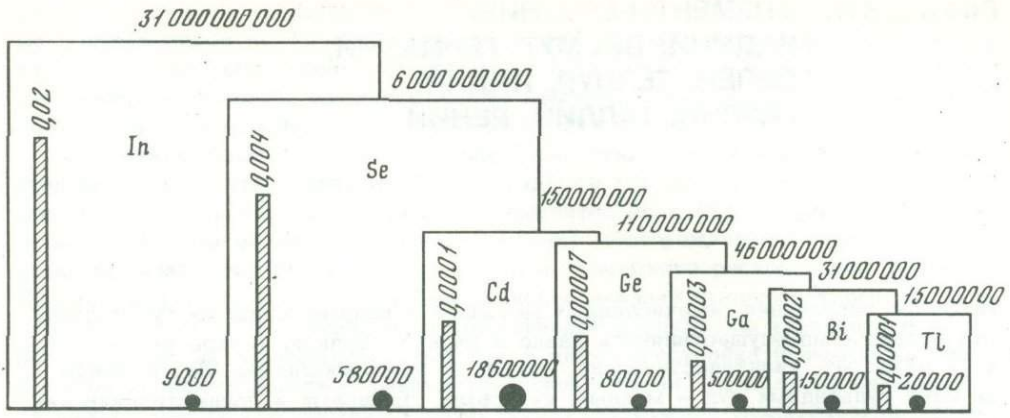
За рубежом бьют тревогу по поводу Та-сырья. Для разрешения проблемы предлагается делать ставку на бедные руды (в частности, используя для их освоения технологию, разработанную применительно к бедным шлакам), поиски новых (в том числе принципиально новых) месторождений и руд, изыскание возможностей более рационального и экономного расходования Та (в Японии, например, быстро расширяется использование высокосортного порошка в производстве конденсаторов, что приведет к снижению удельного его расхода), поиски заменителей. Имеется в виду перестройка промышленности и согласованность действий разных компаний и стран, обращается внимание на необходимость разработки быстрых и чувствительных аналитических методов тщательного определения Та в породах и рудах, поскольку их отсутствие сказывается на эффективности поисковых работ.

В общем, геологи должны проникнуться серьезностью к создавшейся ситуации по Та-сырью.

Глава XII. ЭЛЕМЕНТЫ-СПУТНИКИ – КАДМИЙ, ВИСМУТ, ГЕРМАНИЙ, СЕЛЕН, ТЕЛЛУР, ИНДИЙ, ГАЛЛИЙ, ТАЛЛИЙ, РЕНИЙ

Попутное извлечение перечисленных металлов и полуметаллов из сульфидных руд традиционно осуществляется давно в разных странах, теперь уже не только в развитых капиталистических, но и в развивающихся. За рубежом за счет сульфидных руд – медных, цинковых, свинцовых и полиметаллических в разных сочетаниях, получаются 100% кадмия, селена, теллура, индия, таллия, приблизительно 90% германия, 80% висмута, 15–20% галлия. Извлечение производится в основном на предприятиях цветной металлургии, но отчасти и на сернокислотных, целлюлозно-бумажных и литопонных заводах, небольшие количества германия извлекались и (или) извлекаются из надсмольных вод коксохимических заводов, германия и галлия из угольных пылей. Около 20% висмута поступает за счет собственно-висмутовых концентратов. На цинковых заводах получается сейчас только 15–20% галлия, основная же масса – из промежуточных продуктов производства глинозема из бокситов; в будущем Al-сырье – главный источник этого металла. Почти весь рений дают молибдениты, но последние извлекаются в процессе обогащения медно-порфировых руд. Следовательно, фактически его праматерь – сульфидные руды. Не останавливаясь более на данных вопросах, поскольку они подробно освещены в специальных работах [18, 26, 77, 78, 159–162, 186, 192, 225, 226, 340], отметим лишь, что благодаря комплексности удалось создать и развить производство рассматриваемых металлов и что несомненно имеются еще значительные резервы для увеличения объемов производства некоторых из них на предприятиях цветной металлургии. Нельзя не подчеркнуть, однако, что вассальное положение металлов-спутников может в дальнейшем явиться тормозящим фактором в их потреблении. Встречаются уже, например, указания о том, что исследования по перспективному применению кадмия прекращаются вследствие дефицитности его сырьевых ресурсов. От технологов следует, естественно, ожидать разработки таких процессов, которые обеспечивали бы максимальное извлечение элементов-спутников, и по идее было бы предельно желательным нахождение геологами крупных собственных промышленных месторождений кадмия, висмута, селена, теллура, индия, таллия, рения и дополнительных месторождений германия, подобных Цумеб и Кипуши.

Среди других возможных сырьевых арсеналов РМ давно фигурируют ископаемые угли. Они частично дают или давали за рубежом небольшие количества германия и галлия; в них большие резервы других элементов, в частности, селена и таллия. Нефти оказались носителями Re [322], и возникла даже проблема "металлы из нефти". Правда, пока речь идет о ванадии и никеле, но не исключено, что в дальнейшем выявятся и другие металлы. В горючих сланцах содержится рений; в целом к сланцам как источнику металлов привлечено сейчас много внимания и надо полагать, что и в них будут обнаружены другие РМ. На перспективную роль каменных и бурых углей, нефтей и горючих сланцев, а также железных руд как источнику РМ указывается в работе [297]. Богатым набором РМ располагают фосфориты, и конкретно поставлена уже задача одновременного извлечения из них селена и теллура вместе с ураном. Германий, кадмий, висмут, теллур, таллий, рений все чаще обнаруживаются в природных материковых минерализованных водах [38, 41, 196]. В рапе Мертвого моря кадмия 8–10 мкг/л, общие запасы его здесь, вероятно, большие. В рудных шламах рифтовой долины Красного моря кадмий отмечается наряду с цинком, серебром, медью и, возможно, представляет потен-



Фиг. 50. Ресурсы (в т) индия, селена, кадмия, германия, галлия, висмута и таллия на суше (территории промышленно развитых капиталистических и развивающихся стран) (круги) и в воде Мирового океана (квадраты); столбиками показана концентрация в морской воде, мг/л; масштаб логарифмический. Указываемые запасы на суше отличаются от приводимых в тексте (стр. 254–255), здесь учтены и гипотетические или усредненные данные

циальную промышленную ценность. В океанических марганцевых конкрециях найдены кадмий, теллур, таллий [189, 531]. Однако самые большие перспективы предстоят, по-видимому, морской воде [189]. Как свидетельствует фиг. 50, в водной массе ("жидкой руде") Мирового океана насчитываются миллиарды тонн индия и селена, сотни миллионов тонн кадмия и германия, десятки миллионов тонн галлия, висмута, таллия. Привлекательность морской воды еще и в том, что из нее будет возможно, вероятно, как селективное, так и комплексное извлечение ряда химических компонентов. Напомним, что ведутся уже довольно интенсивные работы по получению из морской воды урана, лития и стронция, следовательно, на очереди металлы, рассматриваемые в этой главе.

Следующие данные дают представление о том, как оцениваются сейчас доступные ресурсы металлов-спутников. По кадмию общие мировые ресурсы принимаются в ~20 млн.т, промышленные же запасы по зарубежным странам в 600 тыс. т, из них (в тыс. т): в Канаде 140, США 200, Мексике 14, ФРГ 6, Франции 6, Японии 23, Австралии 50. По висмуту промышленные запасы определены в 65 тыс. т, из которых (в тыс. т): в Канаде 5,4, США 9,1, Мексике 5,4, Боливии 13,6, Перу 4,5, Японии 2,7, Южной Корее 3,6, Австралии 17,2, других странах 3,5 (прогнозные запасы 133 тыс. т) и приурочены они преимущественно к сульфидным рудам и только частично к вольфрамовым месторождениям. Выявленные ресурсы германия за рубежом составляют ориентировочно 10 тыс т, из них, согласно работе [18], ~5 тыс. т в Цумебе (Намибия), Кипуши (Заир) и районе Три-Стейтс (США). Промышленных запасов его в США ~400 т, потенциальных в цинковых рудах 1350 т. Не учтен германий в железных рудах, нефтях и термальных водах, между тем значительные количества его заключены в молодых мезозойских третичных углях, и в золах от их сжигания концентрация Ge доходит до 0,1–6% [18]. В работе [464] запасы селена принимаются за рубежом (в тыс. т): всего 166, из них по Канаде 12,7, США 33,6, Мексике 5,4, Чили 33,6, Перу 12, других странах 69. Возможные ресурсы определяются в 680 тыс. т, из них в Канаде 66, США 157, Южной Америке 136, Африке 68, Австралии 30. Потенциальные ресурсы мира оцениваются в 10856 тыс. т, в том числе (в тыс. т): в углях 10775, медных рудах 77, свинцовых рудах 1,1, пиритах 3,6. По теллуру ресурсы определяются в 1 млн.т, но из них (в тыс. т): в океанических марганцевых конкрециях 890, углях 108, медных рудах 20, свинцовых рудах 4,5; по США в медных рудах 6,1, свин-

цовых рудах 1,4, углях 21,5. Общие мировые ресурсы индия оцениваются в 3400 т, промышленных 1520 т, в том числе (в т; в скобках промышленные запасы): в Канаде 933 (342), США 622 (311), Мексике 124 (30), Южной Америке 250 (124), Западной Европе 620 (340), Африке 186 (93), Австралии 373 (124). По другим данным, промышленные запасы составляют 1300 т, из которых в Канаде 340, США 310, Перу 125, Японии 30 (?). По третьим данным, возможные к извлечению количества индия из цинковых руд США равны 1800 т, а мировые потенциальные в цинковых месторождениях 9000 т. Галлия в цинковых рудах США 2000 т, Перу > 2000 т, в целом ~10000 т. В бокситах потенциальные ресурсы его превышают 1 млн.т. Таллия в цинковых рудах насчитывается 544 т, в том числе в США 90 т, по другим данным, за рубежом во всех сульфидных рудах 1100 т таллия, из них (в т): в цинковых 700, свинцовых 260 и железных 140. Потенциальные ресурсы его в океанических конкрециях оценивается в 9 млн. т и в углях в 500–650 тыс. т [531]. Запасы рения в медно-порфировых рудах зарубежных стран оцениваются в 9 тыс. т, из них (в тыс. т): в США 4,5, Чили 1,8 и Канаде 1,5. Не подсчитаны ресурсы его в урановых рудах, нефтях, горючих сланцах, самих медных рудах.

КАДМИЙ

Рост производства Cd за рубежом по десятилетиям представляется, на основе данных табл. 42 и фиг. 51, в следующем виде (в т, 1978 и 1979 гг. условно по 14000 т; в скобках среднегодовые темпы увеличения в %): 1920–1929 гг. 6380, 1930–1939 гг. 27000 (423), 1940–1949 гг. 48900 (181), 1950–1959 гг. 72450 (148), 1960–1969 гг. 106170 (147), 1970–1979 гг. 133000 (125). Особенно бурными были темпы роста в 1930–1939 гг., затем они постепенно ослабевали, но все шли вверх, а количественные показатели достигли наибольших величин в последнее десятилетие. По масштабам производства Cd близко подступает к Co и Sb (в 1976 г., соответственно, 19,4 и 19,3 тыс. т) и значительно превосходит производство Hg (в 1976 г. 4,4 тыс. т). В 1975 г. в связи с общим кризисом экономики выпуск Cd-продукции уменьшился на ~15%, в последние же годы отрицательно сказались и такие факторы, как забастовки в цветной металлургии США и Японии и экологические факторы. И тем не менее Cd-промышленность продолжает быть устойчивой. Географически она распространена довольно широко – в 21 стране на всех материках. До 1970-х годов и в этой отрасли главенствовали США, а теперь первенство перешло к Японии. Удельный вес США в общем производстве Cd за рубежом упал с 59% в 1950–1959 гг. до 44,7% в 1960–1969 гг. и 23% в 1970–1977 гг. За эти же периоды доля Японии возросла с 4 до 13,7 и 22,3%, а западноевропейских стран с 19 до 21,6 и 33%. В 1977 г. на пять стран – Японию, США, ФРГ, Бельгию и Канаду – приходилось суммарно > 9 тыс. т, или 65% всей Cd-продукции. Только из собственного сырья извлекают Cd Канада, Мексика, Перу, Гондурас, Испания, Заир, Замбия, Намибия, Австралия, только из импортных материалов (концентратов, отходов, скрапа, черновых Zn и Pb) – Англия, Бельгия, Нидерланды, из собственных и импортных материалов – США, Норвегия, Финляндия, Франция, ФРГ, Италия, Индия, Япония.

В Канаде носителями Cd и других элементов-спутников являются Pb–Zn-руды Онтарио (Кидд-Крик), Британской Колумбии (Салливан), Нью-Брансуика (Батерст), Манитобы (Флин-Флон), Северо-Западных Территорий и других районов. Исчерпывающие сведения о предприятиях, извлекающих элементы-спутники, недавно обобщены А.В. Рожанец в работе [186]. Занимающий в этом отношении ведущее положение известный комбинат Consolidated Mining Co. (Cominco), Ltd. в Трейле подвергся в 1978 г. реконструкции, модернизации и значительному расширению и в 1974 г. мощность завода в Тимминс была увеличена до 557 т/г. Cd (в 1972 г. 446 т). В целом по стране

Таблица 42

Производство кадмия в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах,*

Страна	1910	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920
Канада	–	–	–	–	–	–	–	–	–
США [2*]	...	25	42	42	61	94	58	45	59
Норвегия	–	–	–	–	–	–	–	...	...
Польша [4*]	–	–	...	...	...	...	...	...	...
Англия	...	...	...	...	...	...	...	...	1,5
Франция	...	0,3	...	–	0,1	0,2	0,1	2,7	0,1
Бельгия [5*]	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Германия [6*]	...	37	39	37	58	78	107	39	21
ФРГ	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Испания	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Италия	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Заир	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Япония	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Австралия	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Всего [7*]	...	63	85	80	120	175	165	90	85
Не учтены [8*]									
Мексика	–	–	–	–	–	–	–	...	...
Намибия	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Таблица 42 (продолжение)

Страна	1931	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938	1939
Канада	147	30	112	133	263	356	338	317	426
США [2*]	630	480	1215	1517	1807	1795	2125	1948	2173
Норвегия	92	109	140	137	118	102	154	208	138
Польша [4*]	109	35	53	144	121	141	125	244	...
Англия	2	2	16	6	5	22	124	125	...
Франция	82	124	161	226	122	84	99	116	...
Бельгия [5*]	3	23	83	197	151	204	271	182	531
Германия [6*]	39	40	40	40	167	302	355	432	...
ФРГ	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Испания	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Италия	8	6	7	8	16	55	91	69	...
Заир	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Япония	...	5	3	...	3	24	...	...	...
Австралия	202	161	162	173	222	252	211	199	175
Всего [7*]	1350	1050	1850	2600	3000	3350	3900	3850	...
Не учтены [8*]									
Мексика	463	86	1292	334	598	536	620	...	...
Намибия	–	–	–	207	145	99	138	116	197

производство металлического Cd в 1955–1972 гг. колебалось в пределах 0,7–1,2 тыс. т/г, но затем твердо перешагнуло за пределы 1 тыс. т. В 1973–1976 гг. доля Канады в общем производстве Cd за рубежом равнялась в среднем 9,5%. Для 1978 г. приводятся цифры в 964 и 2000 т, которая из них истинная, пока судить невозможно. В США первичный Cd производят шесть компаний на семи заводах, из них три компании дают 75% всей продукции и одна компания перерабатывает вторичный металл. Производство CdS, литопона и сульфоселенида Cd составило в 1971–1974 гг. в среднем 1128 т/г., в 1975 г. 895 т. CdO выпускают Asarco и Blackwell Zinc Co., но статистика по ней отсутствует. В Cd-промышленности США работали в 1970 г. 600, 1971 г. 575, 1972 г. 550, 1973 г. 500, 1974 г. 450 и 1975–1977 гг. по 400 чел. Себестоимость 1 кг Cd при переработке 540 т/сутки Zn-концентратов и производстве 995 кг/сутки Cd составляет 2,35 долл./кг [388]. В 1952–1970 гг. (табл. 43 и фиг. 52) производст-

1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929	1930
–	–	–	–	–	–	–	223	352	207
31	60	83	59	228	367	597	850	1322	1260
...	...	...	...	...	...	158	175	203	233
...	28	38	19	4	5	6	4	4	94
1,3	1,1	0,7	4	1,9	8	10	0,8	2,4	7
–	–	0,1	0,1	0,2	0,3	5	47	60	72
...	...	...	0,1	0,5	0,3	3	5	2,3	5
22	2	1	1	...	...	...	...	41	...
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	...	...
...	36	125	162	182	162	157	175	202	231
55	130	250	250	420	550	940	1500	2200	2150
...	...	...	...	...	...	...	354	641	548
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

1940	1941	1942	1943	1944	1945	1946	1947	1948	1949
...	568	521	357	239	293	364	316	347	384
2886	3280	3343	3841	3983	3803	2935	3860	3527	3732
...	25	13	11	11	13	28	50	62	71
...	236	232	220	195	...	...	...	...	...
...	148	152	168	197	179	108	107	116	103
...	20	10	10	5	7	47	43	50	58
...	...	...	...	...	...	89	86	158	148
...	372	243	276	209	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	2	2	3,5	5
–	–	–	–	–	–	–	–	5	5
...	184	123	96	39	14	25	38	47	74
–	3	27	23	22	18	17	26	18	25
...	...	102	112	85	22	1	9	19	52
...	195	166	160	254	224	224	191	293	264
...	5200	5100	5400	5400	5000	3850	4800	4700	4950
...	907	854	802	682	1053	717	778	905	820
40	225	–	–	–	–	–	–	517	754

во было почти стабильно высоким, но затем оказалось отброшенным к уровню 1935–1939 гг. вследствие сокращения выплавки Zn из-за закрытия некоторых заводов, использования потребителями ранее накопленных больших запасов, забастовки рабочих, поступления более дешевого импортного металла. С другой стороны, благоприятным фактором для Cd считается увеличение масштабов использования более богатых им Zn-руд месторождений долины Миссисипи. В Мексике в 1974 г. вошел в строй новый Zn-завод Industrial Penoles в г. Торреон (северный штат Coauhuila) на (в тыс. т) 105 рафинированного Zn, 180 H_2SO_4, 0,850 (по другим данным, 0,700) Cd. В 1978 г. Industrial Minera Mexico строила в Сан-Луис-Потоси новый завод на 114 тыс. т Zn и 1400 т рафинированного Cd в год, ввод в строй намечался на 1979 г., капиталовложения – 130 млн. долл. Из западноевропейских стран по производству Cd выделяются ФРГ и Бельгия, дающие каждая по 1,4–1,5 тыс. т металла в год. Извлекается он на ряде заводов, подробные данные

Таблица 42 (продолжение)

Страна	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956
Канада	385	602	430	507	493	870	1060
США[2*]	4176	3770	3886	4430	4332	4425	4815
Мексика[8*]	–	–	–	–	–	–	–
Гондурас[3*]	–	–	–	–	–	–	–
Перу	1,4	–	17	10	30	63	49
Норвегия	79	100	74	89	81	116	126
Финляндия	–	–	–	–	–	–	–
Англия	119	139	157	172	143	153	114
Франция	72	85	88	128	142	180	109
Бельгия	365	450	550	470	500	650	675
Нидерланды	–	–	–	–	–	15	16
ФРГ	–	70	64	103	280	322	293
Австрия	–	–	–	–	–	–	–
Испания	4	4	5	7	10	10	11
Италия	75	204	133	182	208	210	187
Заир	30	24	20	32	63	166	277
Замбия	–	–	–	–	–	–	53
Намибия[8*]	–	–	–	–	–	–	–
Индия[8*]	–	–	–	–	–	–	–
Япония	90	118	166	208	277	343	402
Австралия	300	235	291	302	292	305	280
Всего[7*]	5700	5800	5880	6650	6850	7850	8500
Не учтены[8*]							
Мексика	689	893	734	960	513	1296	858
Гватемала	...	...	...	...	...	...	49
Перу	...	...	...	...	...	...	...
Намибия	610	650	505	542	735	637	1056

Таблица 42 (окончание)

Страна	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971
Канада	430	773	933	943	963	837	712
США 2*	4387	4745	3946	4830	5736	4293	3600
Мексика 8*	69	110	168	202	210	268	192
Гондурас 3*	88	109	113	120	153	180	108
Перу	214	200	150	171	168	186	171
Норвегия	78	72	84	87	90	98	99
Финляндия	–	–	–	–	–	89	120
Англия	220	184	209	207	245	318	262
Франция	428	448	498	556	523	529	580
Бельгия	735	582	656	861	949	1092	947
Нидерланды	90	100	107	100	141	111	123
ФРГ	328	356	400	342	792	1035	982
Австрия	21	21	19	20	25	22	25
Испания	62	60	67	70	53	111	102
Италия	273	245	218	250	422	425	350
Заир	126	149	263	320	300	317	262
Замбия	18	12	10	11	6	12	5
Намибия 8*	33	132	166	168	191	232	159
Индия 8*	–	–	–	–	44	34	31
Япония	1480	1756	1900	2195	2765	2450	2675
Австралия	524	526	524	472	570	615	560
Всего[7*]	9600	10600	10430	11925	14350	13250	12200

За 1976–1978 гг. сведения неточные (предварительные), по США и Великобритании за ряд лет включая вторичный металл, по Нидерландам оценочные данные. [2]По США суммарно металл и содержание его в солях (за 1955 г. и 1970–1974 гг. сведения по солям не сообщались и не учитывались), с включением продукции, полученной из импортированных кадмийсодержащих отходов и полуфабрикатов (см. 8*); за ряд лет первичный и вторичный металл. [3*]Эта цифра (908 т) относится суммарно к Мексике и Перу. [4*] Продукция Польши за 1915–1921 гг. включена в данные по Германии за эти годы. [5*]По Бельгии за 1931–

1957	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964
1074	797	980	1070	1008	1182	1068	1007
4785	4388	3950	4738	4747	5052	4530	4744
–	19	60	81	47	29	163	153
–	–	–	–	5	14	87	105
26	64	64	84	105	107	173	197
111	109	129	110	105	115	110	113
–	–	–	–	–	–	–	–
103	126	141	107	98	108	112	197
176	175	244	254	254	257	297	492
600	675	686	718	902	841	881	842
35	40	40	40	40	40	100	105
277	319	420	409	432	254	223	320
11	11	19	15	19	22	19	20
9	6	6	12	34	60	54	60
223	186	250	294	348	243	282	277
413	490	475	505	532	307	115	165
57	17	–	26	19	17	15	15
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–
396	437	491	568	724	884	1012	1215
400	360	346	305	316	360	494	502
8700	8220	8300	9335	9730	9900	9750	10550
760	750	940	545	1160	1098	1100	...
38	24	–	56	43	12	7	...
21	23	13	25	26	21	21	...
1287	1220	587	785	792	553	480	...

1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978
1021	1430	1152	1140	1368	1200	1220
3760	3370	3025	2055	2150	2000	1720
186	182	527	577	680	908[3*]	740
...	...	...	...	...	...	...
211	210	200	144	174	...[3*]	...
87	88	90	48	81	96	...
175	179	156	217	426	525	...
240	314	280	275	190	295	...
572	606	644	602	586	787	...
1150	1100	1043	950	1176	1428	1680
122	31	95	272	398	308	...
913	1220	1338	923	1454	1335	1320
27	29	26	30	29	24	...
111	136	178	205	246	300	...
416	398	505	421	439	423	...
296	278	272	264	266	160	...
16	15	13	6	7	4	...
142	104	114	102	83	87	...
35	33	60	53	34	44	...
3030	3170	3025	2688	2532	2765	3630
720	676	720	543	648	665	680
13400	13800	13500	11600	13000	13300	15100

1939 и 1946–1947 гг. экспорт, за 1952–1954 гг. цифры ориентировочные (оценка), за 1955 г. сведений нет. [6*] По Германии за 1932–1935 гг. цифры ориентировочные. [7*] Итоговые цифры округлены и включают ориентировочно отсутствующие за некоторые годы сведения по учтенным странам, а также продукцию Перу за 1942–1949 гг. (всего 22 т) и продукцию Боливии (в 1978 г. 56 т, 1974 г. 110 т), Эквадора (небольшие количества). [8*] Экспорт кадмия в цинковых концентратах, разных отходах и полупродуктах не учитывается (см. [7*]).

Таблица 43

Основные показатели по кадмию в США

Год	Производство, т		Отгрузки производителей		Экспорт 2*	
	общее*	в том числе из собственного сырья	т	тыс. долл.	т	тыс. долл.
1952	3886	...	3514	17131	137	1005
1953	4430	...	3690	15230	30	60
1954	4332	...	3593	11925	453	1422
1955	4425	...	5065	15729	632	1938
1956	4815	...	4960	16283	582	1432
1957	4785	...	4577	14921	314	1060
1958	4388	...	3593	10067	263	771
1959	3950	...	5113	12054	408	1024
1960	4738	...	5435	14721	1110	3014
1961	4747	...	4637	14218	318	983
1962	5052	...	5470	18481	325	1139
1963	4530	...	4592	21880	596	3070
1964	4744	2132	4395	27421	653	4033
1965	4386	1996	3687	19153	33	195
1966	4745	2132	5350	26771	172	795
1967	3946	1724	4357	24665	313	1669
1968	4830	1905	5100	28410	240	1400
1969	5736	2109	5887	40636	492	3254
1970	4293	1613	3106	24163	170	997
1971	3597	1612	3526	9823	30	172
1972	3760	2168	4754	18965	460	2363
1973	3403	2576	3905	23890	140	598
1974	3025	1874	2948	21045	28	238
1975	1994	...	742	4167	180	1381
1976	2047	...	2324	15372	229	1512
1977	...	...	...	...	107	...
1978	...	...	...	...	260	...

* Первичный и вторичный металл из собственных и импортных материалов и содержание Cd в кадмиевой губке, перерабатываемой в соединения. 2* Экспорт и импорт во всех продуктах (металл, сплавы, скрап, отходы) по содержанию металла; импорт только для потребления. 3* Запасы металла и солей

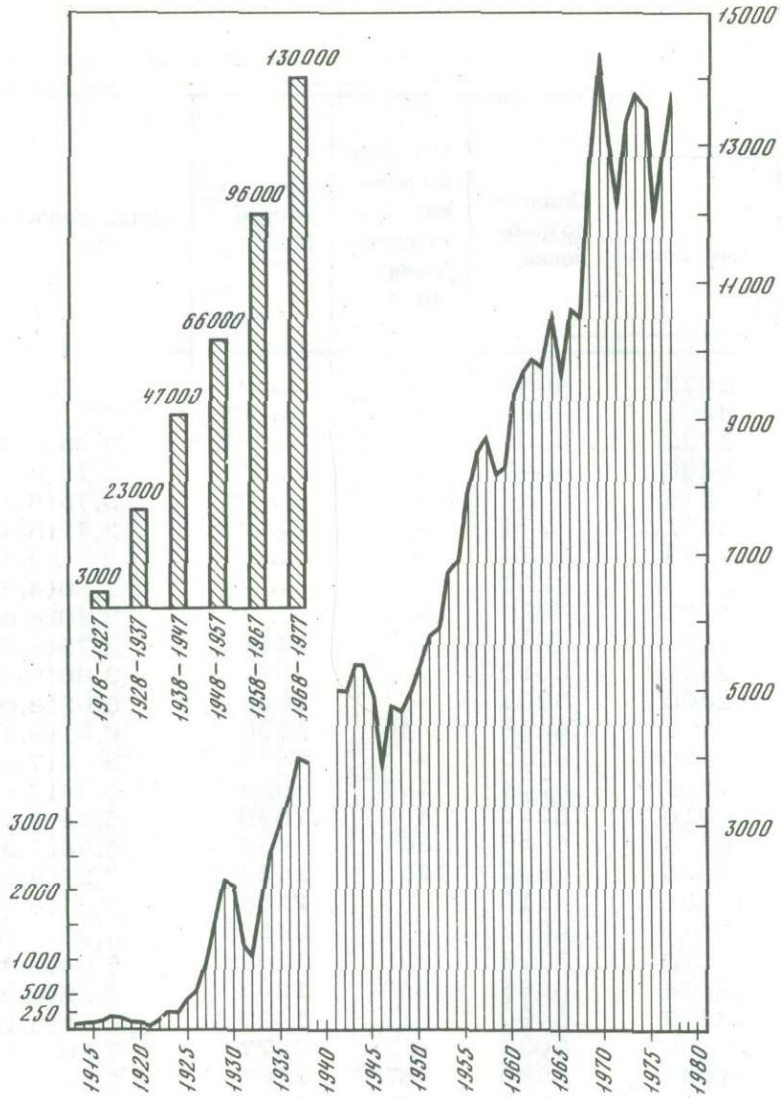
о построенном в 1974 г. в Бельгии электролитном Zn- заводе, производящем Cd, Ge, Tl, приведены в работе [501].

Индия пока еще только дебютирует в области элементов-спутников. Небольшие количества Cd извлекаются из Pb–Zn-руд района Завар (штат Раджастхан). Получаемые из них Pb-концентраты перерабатываются на Pb-заводе в Танду (штат Бихар), где предполагалось извлечение Cd и Bi. Zn-концентраты ранее вывозились в Японию, но с 1978 г. они перерабатываются на двух собственных Zn-заводах с Cd-установками на 120 т/г. Cd. Завод в Дебари (около г. Удайпур, штат Раджастхан) государственной компании Hindustan Zinc Ltd. расширялся и к 1975 г. должен был иметь мощность 130 т/г. Cd. Второй Zn-завод – в г. Алвае (штат Керала) – Cominco Binani Zinc Ltd. (индо-канадский капи-

Импорт [2*]		Видимое потребление, т	Продажа из правительственных резервов, т	Коммерческие запасы, т [3*]	Цена, долл./кг [4*]
т	тыс. долл.				
1574	5073	4086	–	...	...
1550	4261	4340	–	...	...
855	1732	3400	–	...	3,75(6,46)
1252	2466	4842	–	...	3,75(6,37)
2072	5516	5766	–	...	3,75(6,2)
1354	3261	4974	–	...	3,42(5,4)
1007	1973	3724	–	...	3,2(4,94)
1443	2328	5257	–	...	2,86(4,34)
1271	1935	4689	–	...	3,30(4,94)
598	1585	4620	–	1386	3,75(5,53)
1220	2490	5510	–	922	3,86(5,62)
934	2860	5208	–	1003	5,62(8,09)
1078	4415	4248	46	1360	6,61(9,39)
1657	6190	4730	–	1853	5,69(7,91)
2060	7802	6704	167	1588	5,34(7,23)
1250	4910	5244	468	1040	5,82(7,63)
1600	6398	6046	367	838	5,84(7,36)
995	4660	6845	1250	1022	7,21(8,69)
1634	10238	4110	3	2148	7,87(8,99)
2092	7382	4932	1	2410	4,23(4,63)
1434	5570	5728	435	1508	5,64(5,95)
1925	13574	5685	349	1203	8,02(8,02)
1950	15277	5490	913	1423	9,02(8,18)
2690	20630	3030	–	2577	7,40
3318	21945	5380	57	2165	5,86
2345	...	4065	–	2325	6,5
2920	...	5070	...	1640	5,4

у производителей и торговых фирм по содержанию металла. [4*] Среднегодовые номинальные цены на конец года (в скобках в пересчете по курсу доллара в 1973 г.) при продаже по 1–5 т.

тал) – работает на импортных концентратах, он рассчитан на 35–40 т/г. Cd [207]. В 1978 г. Hindustan Zinc Ltd. ввела в действие в г. Висакхапатнам (штат Андхра-Прадеш) завод 99,99%-ного Cd. Его продукция составила тогда 60 т, впоследствии мощность намечено довести до 150 т и попутно 15 т Ag в год. В Японии, занявшей, как уже сказано, может быть, временно ведущую позицию по выпуску Cd, его производством занимаются семь компаний, из них Mitsui Mining, Mitsubishi Metal Mining, Nippon Mining, Toho Zinc дают ~ 80% всей продукции. По ряду причин (упадок в Zn- и Pb-промышленности, сокращение внутреннего потребления Cd по токсикологическим соображениям, неблагоприятные условия для экспорта его) 1975 г. был тяжелым для японской Cd-промышленности, но в 1976–1977 гг. конъюнктура ее стала улучшаться. В Австралии сульфидные концентраты из руд Брокен-Хилл,

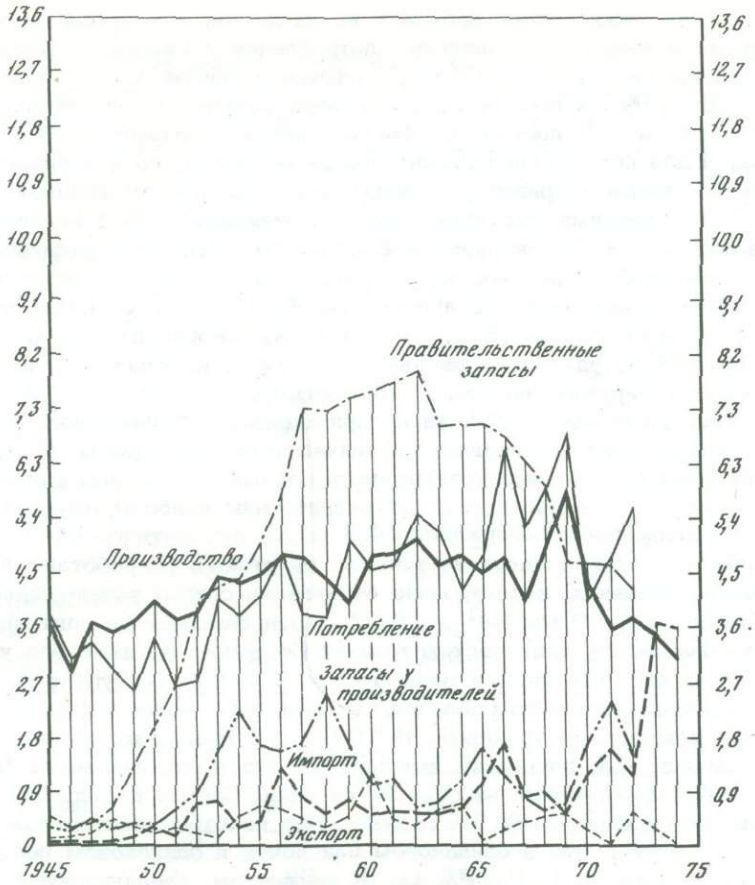


Фиг. 51. Производство кадмия (металла) в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах (в т, за 1938–1939 гг. и 1940–1949 гг. данные ориентировочные)

Маунти-Айза, Рид-Розбери и др. в основном перерабатываются в стране, но часть их еще экспортируется. Cd-предприятия имеются на Zn- и Pb- заводах в Порт-Пири, Ридсоне, Кокл-Крик и Маунт-Айза.

За рубежом повышаются кондиции по Cd в связи с требованиями потребителей. Обычная его чистота – 99,99%, 99,998%-ный металл производится, в частности, на заводе в Коккола, Финляндия [305]. Выпускается металл в виде шариков с максимальным содержанием 0,015% Pb и 0,033% Zn (для электроплакирования), слитков, слябов и прутков (для сплавов), стержней и хлопьев (для пигментов и химических соединений), губки (для производства соединений), от Cd для пигментов требуется небольшая примесь Tl, а для припоев он не должен иметь даже следов Al.

Разработанный в СССР новый процесс амальгамной металлургии позволяет получать уникальные сверхчистые металлы, включая Bi и Cd, удостоенный *Государственного Знака качества. Экономический эффект от его внедрения* в целом превысил 2 млн. руб./г. [201]. На заводе "Укрцинк" в 1979 г. освоено производство Cd-слитков по оригинальной технологии, поз-



Фиг. 52. Кадмий в США, тыс. т

волившей сократить потери металла, повысить производительность труда и качество продукции. Установлены ТУ на Cd высокой чистоты для реактивов и научных целей.

Токсикология Cd – исключительно острый вопрос, он стал объектом многочисленных и разнообразных исследований и находился в центре внимания I международной конференции по Cd, состоявшейся в Сан-Франциско (США) в 1977 г. Cd безусловно токсичный металл, опасен он потому еще, что широко распространен в воздухе и воде, содержится в суперфосфате, табаке, пищевых продуктах (в частности, в овощах, фруктах, зерне), выхлопных газах автомобилей, выделяется при сжигании угля. Сейчас его обвиняют во многих грехах, может быть даже преувеличенно. Предполагается, что он способствует раковым заболеваниям, приступам шизофрении, поражению легких, болезням почек, препятствует функционированию в ферментных системах необходимого им Zn (Cd – антагонист), в больших систематических дозах вызывает уменьшение надоя у коров. У подопытных животных он сокращал продолжительность жизни, вызывал высокое кровяное давление и наносил вред некоторым энзимам в их организме. Считается, что Cd может повышать кровяное давление у человека или способствовать этому. В Японии внешняя среда больше загрязнена Cd, чем в США, и содержание его в крови японцев выше, чем у американцев. Основная причина смертей в Японии – мозговые кровоизлияния, происходящие вследствие высокого кровяного давления. Особенное волнение вызвало обнаружение в Японии, приписываемой Cd, болезни "итай-итай". Она развивается примерно через 10 лет после того, как Cd попадает на рисовые поля. Мало-помалу накапливаясь в организме человека, Cd замещает в костях Ca, и кости размягчаются, иногда настолько, что ломаются от глубокого вздоха. Японские крестьяне "шутят", что пройдет еще немного

времени, и кадмий можно будет добывать не из земли, а из риса. Страх перед Cd привел к резкому падению его потребления в Японии в последнее время. В США Cd наряду с As, Pb и Hg включен в список 17 токсичных загрязнений. Для рабочих помещений установлен максимум концентрации Cd в воздухе до 0,4 мг/м^3, поскольку нижняя граница безопасности 0,5 мг/м^3; опасный предел для повреждения легких, вероятно, выше, но для предотвращения поражения почек и принят указанный лимит; по другим данным, норма в 40 мкг/м^3 Cd допустима при восьмичасовом контакте; при 15-минутных контактах возможна и концентрация в 250 мгк/м^3. Имеются десятки предложений по обезвреживанию растворов и сточных вод от Cd, в частности, изучаются водяные гиацинты как его абсорбенты. Попутно представляется возможность регенерировать Cd. В 1972 г. в г. Нью-Йорке намечалась программа мероприятий по удалению токсичных металлов, включая Cd, из отходов, попадающих в окружающие воды, стоимостью в 10 млн. долл. В этих расходах должны участвовать 200 фирм, применяющих гальванопокрытия. В защиту промышленного Cd приводятся сейчас такие агрументы: построенные за последние 10-15 лет новые усовершенствованные Zn-заводы значительно уменьшили загрязнение выделениями Cd; разработаны приборы, легко и быстро определяющие минимальные содержания Cd, а также автоматические системы для его удаления до < 0,1 части на миллион из стоков; разработаны новые процессы гальванирования, исключающие отравление среды; установленные нормы безопасности в 50 мкг/м^3 в 15-30 раз превышают концентрации, вызывающие образование критических уровней Cd в почках, даже без учета таких источников его, как пища и вода; только 50% Cd поступает за счет его добычи, производства и потребления, вторая же половина привносится удобрениями и ископаемым топливом. В 1977 г. в Японии стали уже говорить о реабилитации Cd, поскольку выяснилось, что в возникновении "итай-итай" и почечных заболеваний виновен не он один. Сделан вывод о необходимости дальнейших исследований. Не преуменьшая необходимости строжайшей бдительности, отметим, что в одинаковом или почти в одинаковом положении с Cd находятся хотя бы U, Pu, Pb, As. К веществам, увеличивающим опасность заболевания раком, относятся асбест, бензол, нефтяные фракции, Cr, окислы Ni. В США считается, что усиление мероприятий по охране окружающей среды приведет к дополнительному извлечению Cd на заводах, из жидких отбросов производства и из воздуха, но, с другой стороны, - к сокращению его конечного потребления в ряде отраслей производства и к усилению импорта, в общем к дальнейшему упадку Cd- промышленности. Может быть, временно так и будет.

Объем потребления Cd за рубежом в 1970-х годах (табл. 44) колебался, но не выходил за рамки 12-15 тыс. т/г., за исключением кризисного 1975 г., когда он упал до 9 тыс. т. Вместе с тем среднегодовые показатели за 1971-1977 гг. (13106 т) возросли против 1965 г. на 25%. По сравнению с 1965 г. почти неизменными остались в среднем за 1971-1977 гг. объемы потребления в США и Англии, но заметно они выросли в ФРГ (1419 и 1868 т), Франции (806 и 1074 т), Японии (764-1168 т), особенно значительно в Бельгии (300 и 1319 т). В среднем за 1971-1977 гг. приходилось (в %): на долю США ~ 36 общего потребления, ФРГ 14,3, Англию и Бельгию по 10, Японию 8,9 и Францию 8,2, всего на эти шесть стран 87,4. Фактически все развивающиеся страны, некоторые из которых поставляют большие количества Cd, непосредственно им не пользуются, он приходит или возвращается к ним в разных промышленных изделиях. В среднем за 1964-1974 гг. структура потребления Cd в США распределялась так (в т; в скобках % к итогу): всего 58600 (100), покрытия 21850 (37,3), пластмассы и другие синтетические продукты 10500 (17,9), транспорт 9590 (16,4), красители 9190 (15,7), аккумуляторные батареи 3170 (5,4), разные сферы 4300 (7,3). По сравнению с 1964 г. удвоилось и утроилось потребление в транспорте, пластмассах и разных сферах, на 30-36% оно увеличилось в покрытиях и батареях и уменьшилось на ~ 30% в кра-

Таблица 44

Динамика потребления кадмия за рубежом, т *

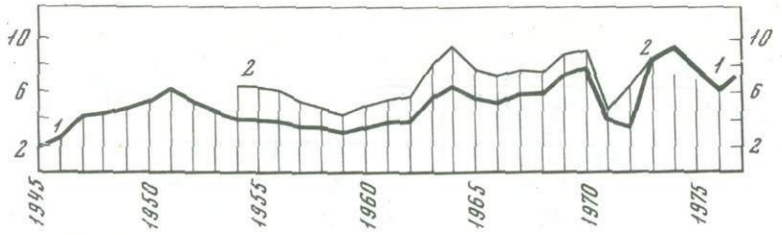
Страны	1965	1971	1972	1973
Канада	78	53	56	55
США [2*]	4730	4932	5728	5685
Другие страны Америки	...	100	109	139
Швеция	...	224	161	115
Англия	1292	1176	1354	1563
ФРГ	1419	1788	1964	2183
Бельгия	300	703	1086	1357
Франция	806	969	1018	1094
Италия	300	320	350	430
Другие западноевропейские страны	...	391	366	425
Страны Африки	...	10	10	12
Индия		62	157	157
Япония	764	1450	1886	1475
Другие страны Азии	...	46	50	28
Австралия	93	210	206	202
Итого [4*]	10500	12434	14500	14920

Таблица 44 (окончание)

Страны	1974	1975	1976	1977
Канада	49	38	54	50
США [2*]	4584	2893	5081	4350
Другие страны Америки	213	215	224	120
Швеция	170	264	403	188
Англия	1441	1032	1414	1242
ФРГ	2016	1139	2100	1892
Бельгия	1682	1036	1735	1636
Франция	1454	825	958	1200
Италия	430	360	360	380
Другие западноевропейские страны	403	340	...	...
Страны Африки	12	10	6	...
Индия	160	120	96	110
Япония	968	444	1181	771
Другие страны Азии	18	116	...	...
Австралия	210	113	174	125
Итого [4*]	13810	9000	14375	12700

* Из собственных и импортных материалов, включая вторичные. [2*] Данные по США за 1974–1976 гг. отличаются от цифр, приведенных в табл. 43. [3*] Включая лом. [4*] По 1965 и 1976 г. оценка с ориентировочным учетом недостающих сведений, по 1977 г. предварительные данные; за 1975 г. округленно.

Примечание. Встречаются и отдельные другие сведения, совсем не сопоставимые с приведенными в таблице. Это результат и свидетельство неточности статистических сведений.



Фиг. 53. Среднегодовые цены на кадмий металлический в США, долл./кг

1 – номинальные; 2 – в пересчете по курсу доллара в 1973 г.

сителях. По другим данным, потребление в США распределялось иначе (в %): 1975 г. гальванопокрытия 50, соединения в красителях, керамике и пластмассах 25, сплавах, батареях и для стабилизации пластмасс 25; в 1976 г. гальванопокрытия 45, пигменты 20, сплавы, стабилизация пластмасс, Ni–Cd и Ag–Cd-батареи 35; в 1977 г. гальванопокрытия 45, пластмассы 20, разное 35. Производство батарей и стабилизация пластмасс оставались наиболее прочно возрастающими потребителями Cd в США. В Англии в 1977–1978 гг. было израсходовано (в %): на покрытия 32, сплавы Cd–Cu 2,8, другие сплавы 0,7, припои 2,0, красители 48,5, разное 14. В Японии структура потребления в 1974 г. была (в %; в скобках 1973 г.): в производстве сплавов 10,7 (7,5), красителей 27,2 (37,9), поливинилхлорида 18,7 (19,7), аккумуляторных батарей 34,5 (28), гальванопокрытий 0,5 (7), разных 8,4 (6,2). По другим данным, в 1974, 1975, 1976 гг. приходилось последовательно на производство (в т): пигментов 252, 150, 506, Ni–Cd и Ag–Cd-батарей 320, 118, 320; сплавов 99, 62, 162; красителей и пластмасс (стабилизация) 173, 59, 100.

Вторичные источники Cd за рубежом незначительны. В частности, он поступает за счет переплавки сплавов и аккумуляторного лома. Предложены способы извлечения его из отработанных кислотных растворов, получения сплава Zn–Cd из отходов рафинирования Cd. В СССР доказано, что металл марки КД–О может быть получен из аккумуляторных пластин дистилляцией в вакууме практически со 100%-ным извлечением [259].

Потенциально Cd может быть заменен в гальванопокрытиях (Zn), красителях и пигментах (соединения Fe, Cr, Pb, Zn), стабилизации пластмасс (органические соединения), легкоплавких сплавах (Bi, Sn, Zn, Ga, In), припоях (Ni, Sn, Sn–Zn), аккумуляторных батареях (Pb). Однако в обычных условиях это нерационально, поскольку Cd действует эффективнее. В красителях заменители не могут обеспечить пластмассам необходимой термостойкости или яркости, а как стабилизаторы пластмасс Sn обходится дороже. Cd-батареи, как правило, более надежны и долговечны. В случаях, когда требуются исключительно тонкие покрытия или особое значение имеет способность плакированной поверхности паяться, замена Cd в гальванопокрытиях Zn невозможна. Cd-покрытия более устойчивы в морской воде, при контакте с Al, щелочных условиях. В 1977 г. в США правительственно-промышленная комиссия рассматривала вопрос о заменителях Cd в электроплакировании.

Среднегодовая цена на Cd металлический в США (в долл./кг): в 1973 г. 1,5, в период между мировыми войнами колебалась в пределах 1,31–2,7, в 1950-х годах держалась на уровне 3,7, с 1963 по 1969 г. происходил ее подъем (фиг. 53), в начале 1970-х годов по конъюнктурным условиям она упала, но в 1974 г. достигла порядка – 9 (табл. 43), а на "свободном" рынке даже 10–11. Экономический кризис и затем продолжавшаяся вялость спроса на Cd привели к резкому падению цены на металл – в 1975 г. от 9,4 до 4,4, на уровне 4,4–4,1 долл./кг она держалась в 1976–1978 гг., но в начале 1979 г. в Нью-Йорке составляла 4,4–5 долл./кг. Таким образом, по "твердому" курсу 1973 г. она вернулась к уровню 1950-х годов.

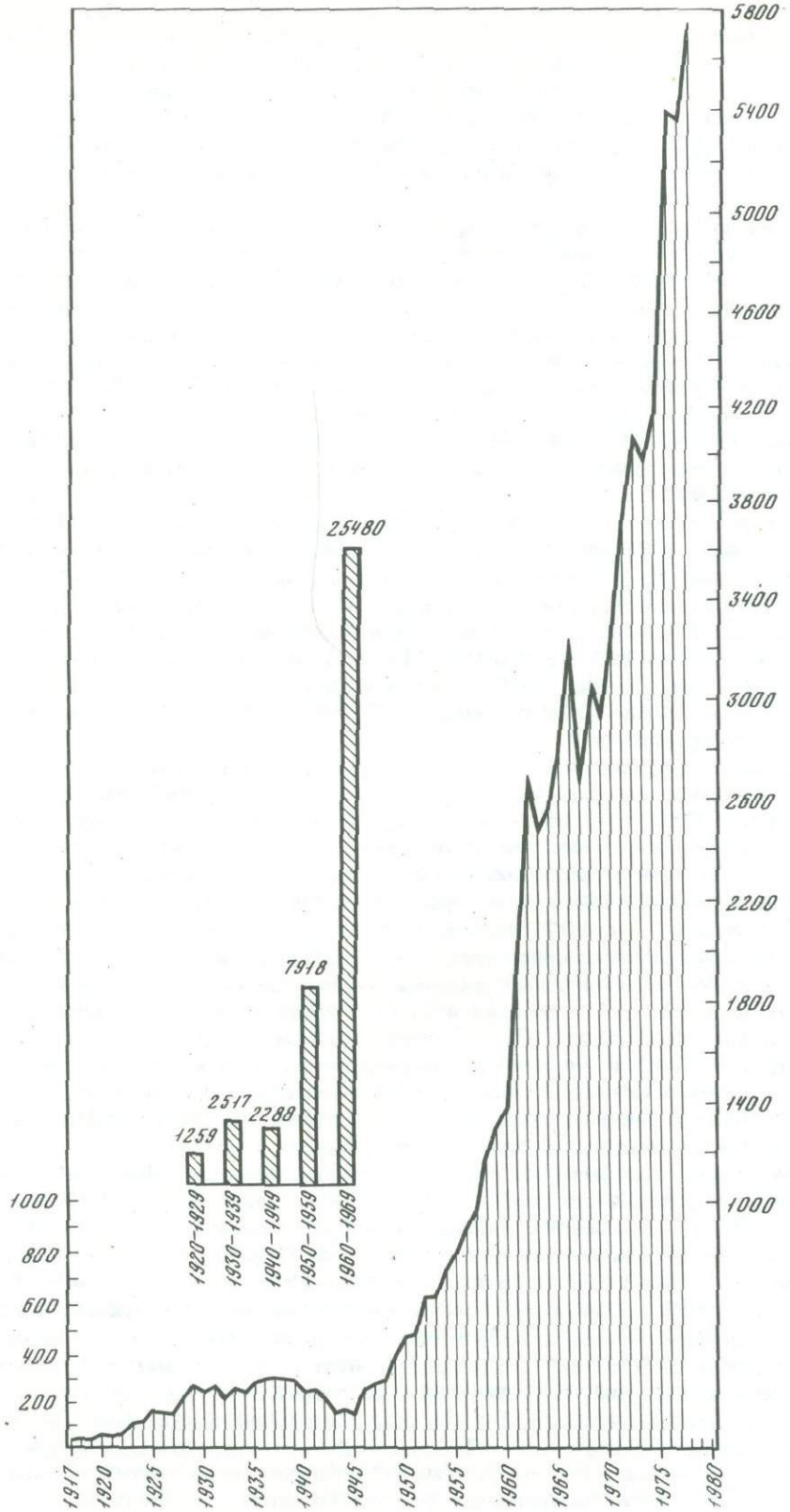
За 25 лет – с 1952 по 1976 г. США импортировали 39583 т Cd (металл и содержание его в сырье) на 166 млн. долл. (равноценные ~200 млн. долл. по его курсу 1973 г.), из них в десятилетии 1967–1976 гг. ~ 19 тыс.т на ~ 111 млн. долл. Рост импорта – результат сокращения собственного производства. В 1973–1976 гг. металл поставили в США (в %, в среднем): Канада 29 (в 1971–1974 гг. 38), Австралия 16, Бельгия 15, Перу 5, другие страны (в их числе Мексика) 35. Колошниковые пыли поступали целиком из Мексики.

Зависимость США от импортных поставок Cd такова: в 1964–1974 гг. их доля в общем поступлении составила 46% по металлу и 61% по содержанию его в сырье, а в 1977 г. 56% общего потребления были удовлетворены импортом (в 1974 г. 26%, в 1957 г. 47%). С 1971 г. прекращен импорт в США японского Cd в связи с установлением на него антидемпинговых пошлин (поскольку до того он продавался на американском рынке по заниженным ценам). В странах Западной Европы размеры импорта за 1965–1970 гг. были таковы (в т металла, включая скрап; в скобках среднегодовые данные): Англия 8282 (1380), ФРГ 8047 (1341), Франция 3082 (514). Позднее Англия импортировала (в т): 1974 г. 1306, 1975 г. 912, 1976 г. 1300, 1977 г. 1297.

Экспорт Cd-продуктов из США сильно менялся из года в год и направлялся в основном в Западную Европу, в 1976 г. он упал до 57 т, а в 1977 г. был прекращен. Экспорт из Франции и ФРГ Cd-продуктов незначителен, в пределах Западной Европы экспорт и импорт осуществляют также Нидерланды, Бельгия–Люксембург, Финляндия. Крупными экспортерами являются Канада (в среднем за 1965–1970 гг. 783 т/г), Япония в 1965–1977 г. поставила только Англии, ФРГ, Франции и США 3940 т Cd или 657 т/г. Австралия за 1963–1970 гг. вывезла 2155 т Cd в виде металла и в сплавах, в среднем 269 т/г.

Учитывая специальное применение Cd, недостаточность собственных ресурсов и производства, значительную зависимость от импорта, этот металл считается в США стратегическим. В 1940-х годах были созданы правительственные резервы его, но затем ввиду финансовых затруднений значительная часть Cd, как и других материалов, была распродана GSA (табл. 43), всего за 1964–1976 гг. с перерывами 4056 т. С 1976 г. эта распродажа прекратилась, и с 1977 г. новый лимит на накопление Cd в стратегические федеральные резервы определен в 11205 т (к 1979 г. в наличии имелось 2870 т). Для стимулирования поисков новых источников Cd частным фирмам предоставляется дотация в 50% от суммы затрат, и скидка с налога на истощение недр равна 22% для отечественных и 14% зарубежных месторождений. С 1971 г. не только импортируемые Cd-содержащие отходы, но и металлический Cd освобождены в США от пошлинных обложений. Это пришлось сделать вследствие того, что другие страны, включая развивающиеся, сами начали извлекать Cd из своего сырья.

Количество печатных работ по Cd, учтенных Chemical Abstracts, росло феноменально (фиг. 54): в 1950 г. 459, в 1960 г. > 1500, 1970 г. 3264, 1977 г. 5730 (увеличение в 12,5 раза по сравнению с 1950 г.), только за последние восемь лет они увеличились в 1,76 раза. Общее число их в среднем за 1950–1959 гг. равнялось 792, 1960–1969 гг. 2548, 1970–1977 гг. 4469. Такой интенсивно возрастающий интерес науки и техники к Cd и накопление новых заделов в свое время дадут большие прикладные всходы, не могут не дать их. Координацией работ и информацией по Cd, стимулированием мероприятий по расширению его потребления занимаются The Cadmium Association в Лондоне и The Cadmium Council of the American Zinc Institute в Нью-Йорке, кроме того, International Lead/Zinc Research Organisation. В 1975 г. западноевропейскими и японскими производителями кадмия был основан в Брюсселе Международный институт кадмия – The International Cadmium Institute (Incadin) для сбора и распространения информации по вопросам применения кадмия. В 1977 г. в Сан-Франциско (США) состоялась



Фиг. 54. Динамика научных публикаций по кадмию, учтенных Chemical Abstracts

международная конференция по Cd, рассмотревшая вопросы применения, технологии, промышленных источников, стандартизации, токсикологии и охраны окружающей среды. II конференция должна была состояться в феврале 1979 г.

ВИСМУТ

Достоверной статистики по Bi за рубежом нет, она чрезвычайно запутана. *По Канаде и Аргентине в течение ряда лет учитывалось его содержание в* рудах, по Австралии – в концентратах, собственная добыча и выплавка в США *за последние* годы засекречены. *Мексика и Перу показывают как выплавку* металла, так и содержание его в экспортируемых концентратах, Перу, кроме того, *перерабатывала импортные боливийские концентраты. Франция*, Испания, Южная Корея и Япония фиксируют только выплавку металла, причем Франция и Япония как из собственного, так и импортного сырья, а Испания и Южная Корея только из собственного. Металл производят Англия, ФРГ, Бельгия, Нидерланды, Италия, но объемы их продукции не публикуются. Насколько разноречивы сведения о Bi–продукции, можно судить по табл. 45, в которой данные за 1971 г. принадлежат Э.Ф. Мицнеру [265], а за 1973 г. Горному бюро США. В оценках ГБ явно ошибочно чрезвычайно завышены добыча по Японии (912 т) и мощность Канады по добыче в 907 т/г., вызывают сомнение и данные о производственных мощностях по выплавке Канады в 454 т и Японии и 1134 т. В сводной табл. 46 и на фиг. 55 отражены лишь публикуемые сведения, но она не дает точной картины ни по добыче, ни по выплавке и представляет собой в какой-то мере конгломерат того и другого, поэтому к ней надо относиться с осторожностью. Итоги подсчитать невозможно. И тем не менее она полезна в том смысле, что позволяет подметить общие тенденции. Четко вырисовывается резкий подъем в добыче и выплавке Bi в период 1956–1965 гг. и второй этап роста – в 1966–1975 гг. В

Таблица 45

Добыча и производство висмута за рубежом, т*

Страна	Добыча			Производство		
	1971 г.	1973 г.	мощность 2*	1971 г.	1973 г.	мощность 2*
Канада	121	40	907	91	40	454
США	386	...	680	545	...	860
Мексика	570	635	860	250	635	680
Перу	700	750	770	636	750	816
Боливия	726	635	680	–	...	680
Швеция	32	14	27	–	...	...
Англия	–	–	–	318	267	363
ФРГ	18	11	68	272	272	318
Бельгия	–	–	–	318	440	454
Нидерланды	–	–	–	100	...	...
Франция	77	70	90	45	...	...
Испания	40	...	...	40	...	...
Италия	23	...	...	18	...	...
Южная Корея	136	91	113	136	95	113
Япония	50	912	953	750	957	1134
Австралия	445	370	454	–	–	–
Итого	3324	...	5650	3520	...	6000

* *Данные за* 1971 г. *по* [265], *за* 1973 г. *по* [495]. 2* Имеется в виду годовая производственная мощность.

Таблица 46

Добыча и выплавка висмута в промышленно развитых капиталистических и

Страна	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956
Канада	87	106	74	53	117	121	130
США	...	...	...	...	...	...	...
Мексика	263	338	305	336	360	350	630
Перу	227	263	324	287	314	334	288
Боливия	24	69	16	49	46	43	34
Аргентина	...	...	–	–	5	16	9
Швеция	–	...	...	...	...	66	40
Франция	–	...	86	72	11	32	51
Испания	11	15	12	25	15	22	33
Южная Корея	...	13	110	240	115	130	180
Япония	33	42	44	50	54	64	71
Австралия	0,9	1,2	1	–	–	1	2

*Выплавка и содержание металла в сырье (см. текст), кроме того, небольшие количества продукции в Заире, Уганде, Намибии, ЮАР, Мозамбике; нет данных о размерах выплавки из импортных материалов в Бельгии, ФРГ, Ис-

Таблица 46 (*окончание*)

Страна	1965	1966	1967	1968	1969	1970
Канада	195	239	303	294	263	268
США	...	...	...	...	...	...
Мексика	465	470	504	525	606	571
Перу	808	760	810	797	680	723
Боливия	272	450	502	575	607	608
Аргентина	...	...	...	...	1	–
Швеция	35	30	30	20	15	15
Франция	61	59	56	58	62	72
Испания	...	...	...	...	12	12
Южная Корея	81	98	110	104	111	106
Япония	611	551	635	723	694	678
Австралия	–	–	12	176	200	191

кризисном 1975 г. производство Bi также пострадало. К этому затем присоединились и другие события – забастовки в Канаде, США, Мексике, использование потребителями ранее накопленных больших запасов Bi, переход к заменителям Bi-препаратов в медицине и косметике и опасения их вредности в этих областях. Так что 1975–1977 гг. прошли для Bi под знаком вялости, депрессии и тревоги.

В целом же в зарубежной Bi-промышленности происходят серьезные сдвиги. После 1950-х годов лидирующее место потеряли США, так как в последние 30 лет производство и потребление Bi в других странах росло быстрее и интенсивнее. Перу и Боливия начали сами извлекать металл и свели к минимуму экспорт Bi-сырья; резко увеличила производство Япония, заняв первое место в 1974 г., с 1974–1975 гг. все другие страны опередила Австралия, начавшая добычу в крупных масштабах, построившая большой завод по выплавке металла; центры производства металла приближаются к сырьевым источникам. Bi остается еще в основном побочным или попутным продуктом, и только в Боливии он самостоятельный продукт.

В добыче Bi решающая роль сейчас принадлежит Австралии, Перу, Боливии, Мексике и США, вместе они обеспечивают не менее 90% ее, а в производст-

развивающихся странах, т*

1957	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964
145	187	152	192	217	193	179	181
...	...	...	...	...	268	...	...
354	190	240	272	292	354	427	472
365	386	335	412	468	492	564	733
41	111	221	183	228	304	254	272
22	27	52	7	4	3	0,6	-
54	50	30	36	36	70	70	68
44	51	46	51	53	63	68	64
87	53	24	14	10	9	12	12
109	90	103	144	151	160	158	500
66	77	101	118	191	260	373	506
0,5	1	-	-	-	-	-	-

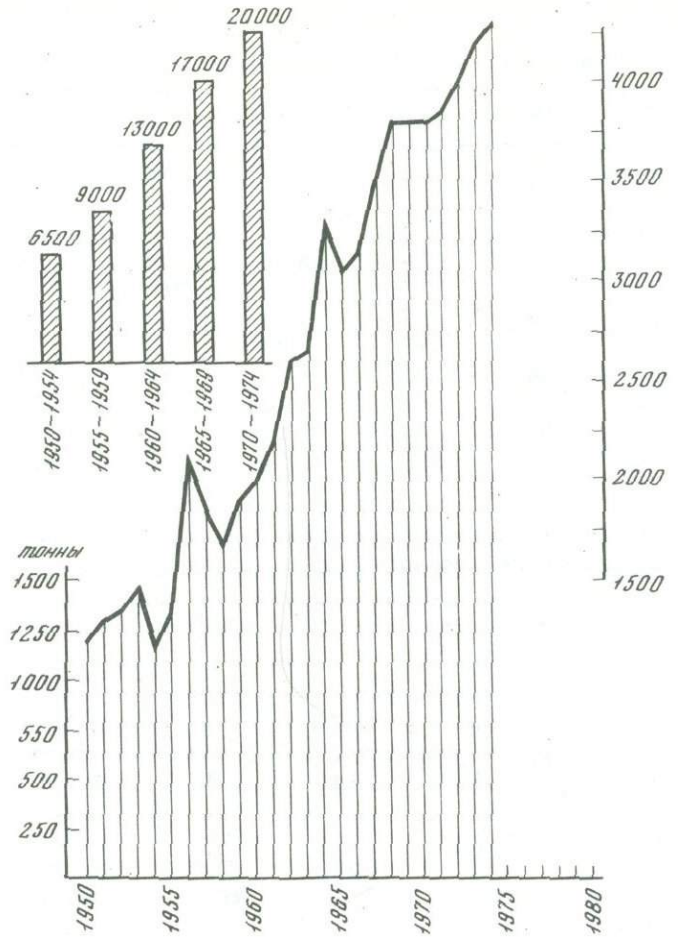
пании; за 1976–1977 гг. сведения предварительные. По США цифра 1962–1971 гг. – металл из собственного сырья.

1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977
121	182	32	111	37	153	159
386	...	...	...	...	...	...
570	630	585	718	450	580	612
722	730	572	666	680	635	635
667	480	588	620	676	612	635
0,5	0,5	...	...	...	...	...
15	15	15	15	...	...	...
77	80	57	57	60	56	...
12	12	1	-	-	-	-
97	95	99	131	113	120	121
812	895	862	833	670	680	680
244	376	454	1170	854	860	907

ве – главенствуют Япония, Австралия, за ними следуют США, Мексика, Перу, Боливия, Бельгия, Англия, ФРГ.

В Канаде сырьевыми источниками Bi служат в основном Mo-руды месторождений Ла-Корн, района Вал-д'Ор и Гаспе в Квебеке, Алис-Арм в Британской Колумбии, частично (~60 т/г) руды Салливан в Британской Колумбии и отчасти (5–7 т/г) Ag-Co-руды в Онтарио. В 1970-х годах производство значительно сократилось (табл. 46), в основном в связи с временным закрытием Mo-рудников в Квебеке, только частично оно компенсировалось возросшим извлечением Bi из Pb-концентратов. К фирмам, производящим Bi, относятся British Columbia, Brunswick, Gaspé Copper Mines Ltd.

Показатели по Bi в США приведены в табл. 47 и на фиг. 56, 57, но в них нет данных о производстве, давно уже засекреченных фирмами. Прибавляя к потреблению экспорт и вычитая импорт, получаем, что в 1968–1977 гг. США произвели 4264 т Bi, или в среднем 426 т/г. Однако и эти цифры неточные, кроме того, они включают и извлечение не фиксируемого статистикой Bi из содержащих его импортных концентратов. Согласно [531], производство Bi в США колебалось от 268 т в 1962 г. до 386 т в 1971 г. Собственный Bi извлекается на ~55% из Cu-руд месторождений Монтаны, Юты и Ка-



Фиг. 55. Ориентировочная динамика производства висмута в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах, т

лифорнии, на ~40% из существенно Zn-руд Cu–Pb–Zn-месторождений Аризоны, Колорадо, Айдахо, Невады, Нью-Мексико, Юты и Zn-месторождений Монтаны и Нью-Мексико, остальное количество из существенно Pb-руд месторождений Колорадо и Юты, Pb-Ag-месторождений Невады и Cu-Pb-месторождений Колорадо и Айдахо [265]. К 1975 г. ожидалось освоение Anaconda Co. технологии переработки Cu-концентратов с 0,7% Bi, получаемых из руд месторождения Виктория в Неваде, в результате чего производство должно было увеличиться на 180 т/г (ранее не было способа переработки таких богатых Bi концентратов). UV Industries (бывшая U.S. Smelting, Refining & Mining Co.) ранее перерабатывала Bi-содержащие продукты из западных штатов на Cu-заводе в г. Тул (Tooll), Юта, но в 1972 г. после его закрытия, намеревалась извлекать Bi в Ист-Чикаго, Индиана. Упоминавшаяся в 1971 г. Southern California Chemical Co., Los Nietos, Калифорния, больше нигде не встречается. Коммерческие запасы Bi составляли (в т; на конец года): 1968 г. 282, 1969 г. 271, 1970 г. 327, 1971 г. 502, 1972 г. 325, 1973 г. 245, 1974 г. 270, 1975 г. 205, 1976 г. 220, 1977 г. 200, 1978 г. 220. На Pb-очистительных заводах США в производстве Bi было занято в 1974 г. 60, 1975 г. 50, 1978 г. 40 чел. В Мексике источником Bi являются Pb-Zn-Ag-руды. В 1975 г. извлечение его производилось фирмами Industrial Minera Mexico (ранее Asarco Mexicona S.A.) в Чиуауа и Industrias Peñoles в г. Монтеррей. В основном выпускается и экспортируется рафинированный Bi и толь-

Таблица 47

Некоторые показатели по висмуту в США, т в расчете на металл

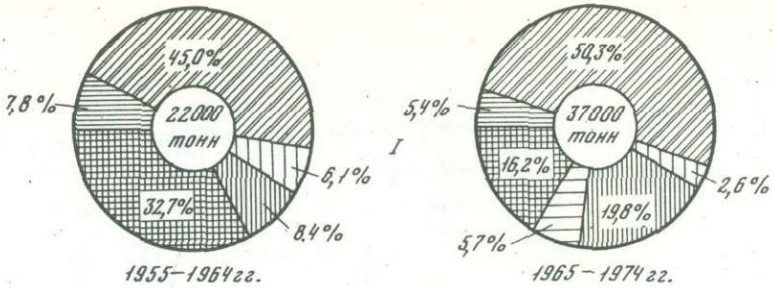
Год	Потребление*	Экспорт[2*]	Импорт	Цена[3*]	Год	Потребление*	Экспорт[2*]	Импорт	Цена[3*]
1937	129	408	30	2,2	1958	564	143	289	5(7,7)
1938	454	103	42	2,3	1959	725	82	207	5(7,5)
1939	227	142	83	2,4	1960	693	71	529	5(7,4)
1940	227	272	56	2,8	1961	670	144	362	5(7,3)
1941	...	197	101	2,8	1962	866	159	370	5(7,2)
1942	...	7	...	2,8	1963	987	16	509	5(7,1)
1943	909	7	196	2,8	1964	980	28	562	5,1(7,2)
1944	665	4	165	2,8	1965	1330	155	625	7,6(10,5)
1945	742	53	151	2,8	1966	1450	40	763	8,8(12)
1946	603	69	191	3,2	1967	1140	69	626	8,8(11,6)
1947	726	109	141	4,4	1968	1065	54	574	8,8(11,1)
1948	770	160	136	4,4	1969	1148	203	406	10,2(12,3)
1949	770	87	246	4,4	1970	1002	413	453	13,3(15,1)
1950	816	90	355	4,5	1971	748	32	385	11,6(17,6)
1951	788	67	239	5	1972	1050	120	709	8,0(8,4)
1952	805	111	321	5	1973	1318	68	1214	10,8(10,8)
1953	711	58	291	5	1974	1037	150	859	18,5
1954	653	63	292	5(8,5)	1975	638	58	604	17(17)
1955	702	93	270	5(8,4)	1976	1094	31	1056	16,5
1956	686	130	416	5(8,1)	1977	1080	43	913	13,2
1957	733	72	385	5(7,9)	1978	1180	41	1225	7,5

* Вероятно, видимое потребление, включая вторичные продукты. [2*] Металл, сплавы, отходы и скрап. [3*] Среднегодовая справочная на 99,7%-ный металл (долл.кг; в скобках в пересчете по курсу доллара в 1973 г.).

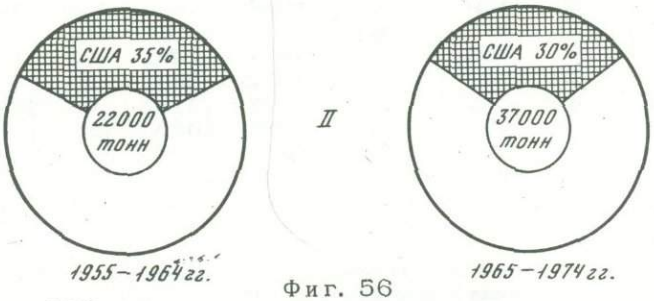
ко частично Pb-Bi-сплавы экспортируются в США и Англию. В Перу производство Bi после падения в 1972 г. вновь увеличивается. Сырье – медно-колчеданные и полиметаллические руды – в значительной мере перерабатывается в Ороя на комбинате государственной компании "Эмпреса минера дель сентро дель Перу С.А. – "Сентромин-Перу", ранее принадлежавшем Cerro de Pasco. В 1973 г. ею было выпущено 500 т Bi, но планом, рассчитанным на пять лет, предусмотрено удвоение продукции. Рафинированный металл и сплавы Pb-Bi экспортируются. Боливия получает Cu-Bi-концентраты (8–10% Cu, 13–15% Bi) из W-Sn-руд месторождений Тасна, Караколес и Эсморака. Ранее эти концентраты вывозились в Перу и Западную Европу, но с 1972 г. государственная Corporation Minera de Bolivia (Comibol) организовала их собственную переработку на новом заводе в Телемаю (Telemayu), рассчитанном на 817 т/г., 99,995%-ного металла (в 1973–1977 гг. он давал в среднем ~600 т/г.), но в 1978 г. корпорация заявила о намерении сократить производство на 50%, поскольку низкие цены на Bi на мировом рынке не оправдывали фактических затрат. В 1981 г. в районе Потоси намечено построить рафинировочный полиметаллический завод, на котором будут производиться 26 т/год Bi.

Добавим к этому, что Франция извлекает Bi из своих Cu-Ag-руд месторождения Салсино, содержащих 0,5–0,05–0,06% Bi, а Испания из Bi-Cu-As – руд Пособланко. Industrias Arsenicales Renidas de Cordova намечала расширить производство с 40 до 100 т/г. Bi. Небольшие количества Bi добываются в Швеции, ФРГ и Италии с полиметаллическими рудами.

В Южной Корее 0,05 % Bi содержат руды Санг-Донга, а концентраты перерабатываются на заводе в Сеуле, дающем рафинированный металл в основном на экспорт. В Японии Bi производят восемь компаний (в скобках продукция 1974 г., в т): Mitsui Mining (244), Sumitomo Metal Mining (200), Rasa Industries (85), Dowa Mining (76), Mitsubishi Metal Mining (58), Nippon Mining (58), Toho Zinc (54), Furukawa Mining (19). Они используют в больших количествах импортные Bi-содержащие Cu, Pb, Zn-руды и концентраты, собствен-



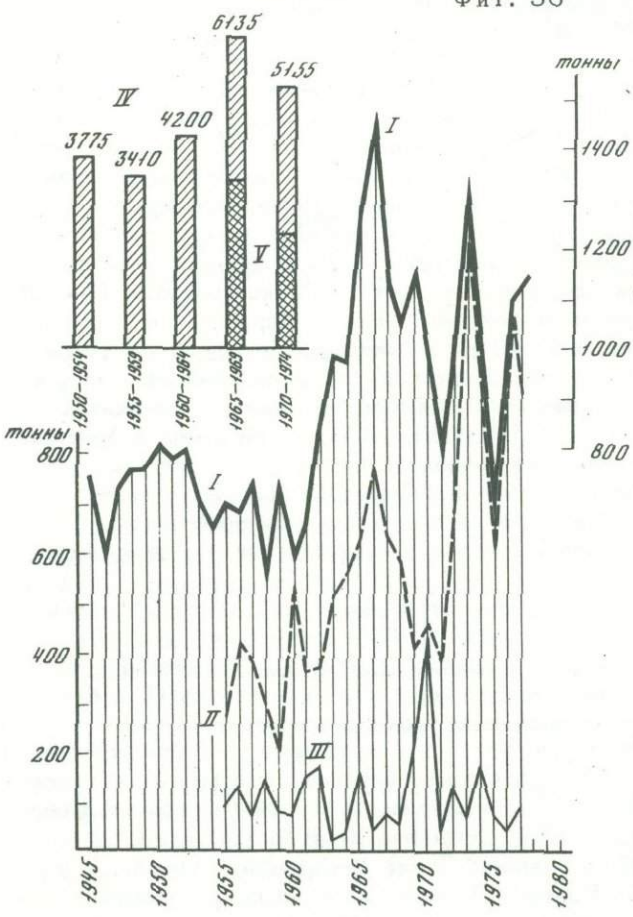
Годы	Канада	Латинская Америка	Западная Европа	Япония	Австралия	США и другие
1955–1964	7,8	45,0	6,1	8,4	–	32,7
1965–1974	5,4	50,3	2,6	19,8	5,7	16,2



Фиг. 56

Фиг. 56. Некоторые ориентировочные показатели по висмуту

I – распределение производства по странам, %;
II – промышленное потребление США по отношению к общему производству в промышленно развитых капиталлических и развивающихся странах



Фиг. 57

Фиг. 57. Висмут в США, т

I – видимое потребление; II – импорт; III – экспорт; IV – динамика общего потребления; V – потребление в фармацевтической и косметической промышленности

ные Pb-Zn-руды скарнового месторождения Камиока (префектура Гифу) и руды ряда Sn-Cu-месторождений обеспечивают получение 60 т/год Bi. В целом производство Bi в стране сокращалось вследствие снижения темпов Pb-промышленности и падения импорта сырья из Австралии.

В Австралии в Северной Территории Bi-содержащие Cu-концентраты в течение ряда лет получали из Au-Cu-руд Джуно, Пеко, Орландо, Айвенхо. После 1971 г. главная роль перешла к месторождению Уоррего с запасами 5 млн.т руды (15 тыс. т Bi). В 1972 г. введена в строй фабрика на 500 тыс. т/г. руды, а в 1973 г. завершено строительство фирмой Peco Wallsend Metals Ltd. Cu-завода около Теннант-Крик на 20000 т/г. Cu и 900-1400 т/г. Bi по содержанию в Pb-Bi- и Au-Bi-сплавах. Для дальнейшей переработки эти сплавы вывозятся, в частности в Англию. Теперь по объему выплавки Bi Австралия вышла за рубежом на первое место. Подготавливалось к освоению медно-полиметаллическое месторождение Аттутра с запасами 1000 т Bi. Небольшие количества Bi содержатся в Pb-концентратах, получаемых в Западной Австралии и Квинсленде [208, 265].

Для медицинских целей за рубежом применяется 99,99%-ный Bi при полном отсутствии в нем As. Для промышленности выпускается металл разных сортов, иногда 99,999%-ный. В СССР в 1977 г. зарегистрировано сделанное учеными ИОНХ АН УССР под руководством академика АН УССР Ю.К. Делимарского открытие, позволяющее получать сверхчистые металлы – Pb, Sn, Sb, Bi, As электрохимическим способом, дающим большой экономический эффект [258].

Считалось, что никаких специальных экологических проблем производство и потребление Bi не вызывает, поскольку они полностью решаются в промышленности Pb, Zn, Co. Однако в 1976 г. в Австралии и во Франции были обнаружены случаи отравления Bi-фармацевтическими препаратами. Министерством здравоохранения Франции была создана комиссия для изучения причин этих отравлений. В сточных водах ряда английских городов найдены повышенные концентрации Bi.

Потребление Bi резко повысилось в США с 1965 г. и в среднем за 1965-1977 гг. равнялось 1089 т/г. против 761 т/г. за 1955-1964 гг. Рост на 43% значительный, если учесть, что Bi применяется человечеством исстари. Увеличение распространилось на все сферы применения. Потребление распределялось так (в %): в машиностроении в 1974 г. 30, 1975 г. 34, 1976 г. 23, 1977 г. 27, в металлургии в 1974 г. 22, 1975 г. 29, 1976 г. 29 и 1977 г. 19, фармацевтико-косметической промышленности в 1974 г. 40, 1975 г. 37, 1976 г. 48, 1977 г. 54 (в табл. 47 несколько иные цифры). Однако доля последней упала с 53,8% в 1966 г. до 39,3% в 1975 г. (табл. 48). В результате вздорожания Bi эти отрасли быстро переключились на более дешевые заменители, кроме того, выходил из моды перламутровый оттенок, который оксихлорид Bi придает косметике. Вновь наступившее понижение цен, вероятно, восстановило статус-кво в применении Bi для производства фармацевтических и косметических препаратов в США. Отмечается, например, что в 1976 г. для этой цели было израсходовано 495 т Bi – почти столько же, как в 1973 г. Падение потребления Bi в США в 1975 г. – результат и общего экономического кризиса, но в 1976-1977 гг. положение начало выправляться. Дальнейшее оживление в потреблении Bi в США связывается со следующими факторами: освоение новых фармацевтических препаратов, высокий подъем в производстве черных металлов и Al, рекордное увеличение производства инструментальных сталей, рост строительства промышленных и гражданских зданий (сигнальные противопожарные устройства на основе легкоплавких сплавов), замена U-катализаторов висмутовыми, разрешение новым заводам производить акриловую кислоту, используя Bi-катализатор. Франция издавна была главным потребителем Bi в фармацевтике, но после того как пронесся слух о вызываемых им якобы побочных явлениях, продажа Bi-лекарств стала производиться только по рецептам. Спрос на Bi упал не только во Франции, но и в других странах. Однако проведенное по распоряжению французского прави-

Таблица 48

Изменение структуры потребления висмута в США в 1966–1975 гг., т по содержанию металла во всех продуктах

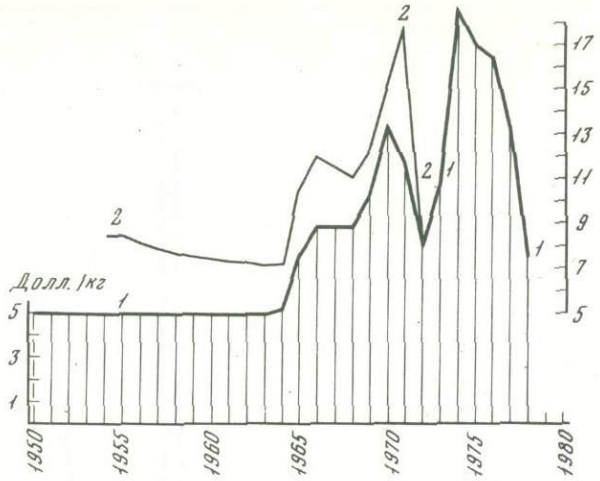
Год	Всего	В том числе			Фармацевтика[2*]		
		легкоплавкие сплавы*	присадки	Другие сплавы	Разное	количество	% к итогу
1966	1450	414	...[3*]	247[3*]	9	780	53,8
1967	1140	375	...[3*]	207[3*]	8	550	48,2
1968	1065	306	...[3*]	206[3*]	4	549	51,5
1969	1148	339	...[3*]	238[3*]	4	567	49,4
1970	1002	292	164	6	3	537	53,6
1971	748	233	164	8	14	329	44
1972	1050	342	250	8	4	446	42,5
1973	1318	423	377	7	4	507	38,5
1974	1037	340	303	11	3	380	36,6
1975	638	182	189	12	4	251	39,3

* Включая Bi, содержащийся в Bi-Pb-сплавах, находящих непосредственное применение. [2*]Включая косметическое производство, промышленные и лабораторные химикаты. [3*]Модифицирование Al, сталей и чугуна; данные за 1966–1968 гг. учтены несомненно в графе "другие сплавы".

тельства расследование рассеяло эти ложные страхи, и потребление медицинских Bi-препаратов вновь повысилось [510].

В Японии конечное потребление Bi составляло (в т): 1972 г. 420, 1973 г. 449, 1974 г. 390, 1975 г. 198, 1976 г. 342 (после резкого падения в 1975 г. подъем в 1976 г.), из них, соответственно, в фармацевтической промышленности 68; 93; 29; 15; 20 (резкое падение, незначительное повышение); легкоплавких сплавах 98; 72; 77; 33; 63 (падение, значительный подъем); присадки в металлургии 152; 133; 160; 70; 120 (падение, подъем); катализаторах 16; 16; 21; 0; 19 (прекращение и возврат к высокому уровню); конденсаторах, по другим данным, ферритах 34; 111; 91; 56; 95 (падение, подъем); разных сферах 52; 24; 12; 24; 25.

За 1964–1973 гг. в США было использовано 216 т вторичного Bi в расчете на металл, или в среднем 21,6 т/г., но в отдельные годы 30–35 т. Сюда входят скрап, отходы или излишки фармацевтических и косметических препаратов, легкоплавких сплавов, предназначаемых для самолетов и инструментов. Считается, что с 1985 г. в стране будет использовано 54 т вторичного металла, а в 2000 г. минимум 50, максимум 467, и наиболее вероятно 100 т. В СССР разработан способ рафинирования вторичного Bi из отходов легкоплавких припоев и полупродуктов Pb- и Sn-производства от As и Sb; очистка происходит на 98–99%, при потерях Bi 1,5–2%. Экономический эффект от внедрения данного процесса только за счет увеличения извлечения Bi составил 17 руб./кг товарного Bi марки Bи-2 [139]. Предложена схема переработки сильно загрязненного шлама с попутным извлечением Zn, Pb, Sn, Bi, благородных металлов [329]. Создана технология очистки промывных вод сернокислотных цехов от Pb, Bi, As с одновременным получением Pb-Bi и As-концентратов и использованием очищенных вод в водооборотном цикле цеха [106]. Потенциальными заменителями Bi являются: Mg и Al в фармацевтических препаратах; каолин, слюда и нитроцеллюлоза – в косметических препаратах; Fe, P, K – в катализе акрилонитрила; Te – в легировании стали; пластмассы, резина и разные сплавы – в разных областях применения, в частности, взамен легкоплавких Bi-сплавов. Однако в обычных условиях (при отсутствии дефицита и нормальных ценах) все его позиции остаются прочными, проверенными дол-



Фиг. 58. Среднегодовые цены на висмут металлический импортный, сиф порты США при поставках партиями в 1 т и более, долл./кг

1 – номинальные; 2 – в пересчете по курсу доллара в 1973 г.

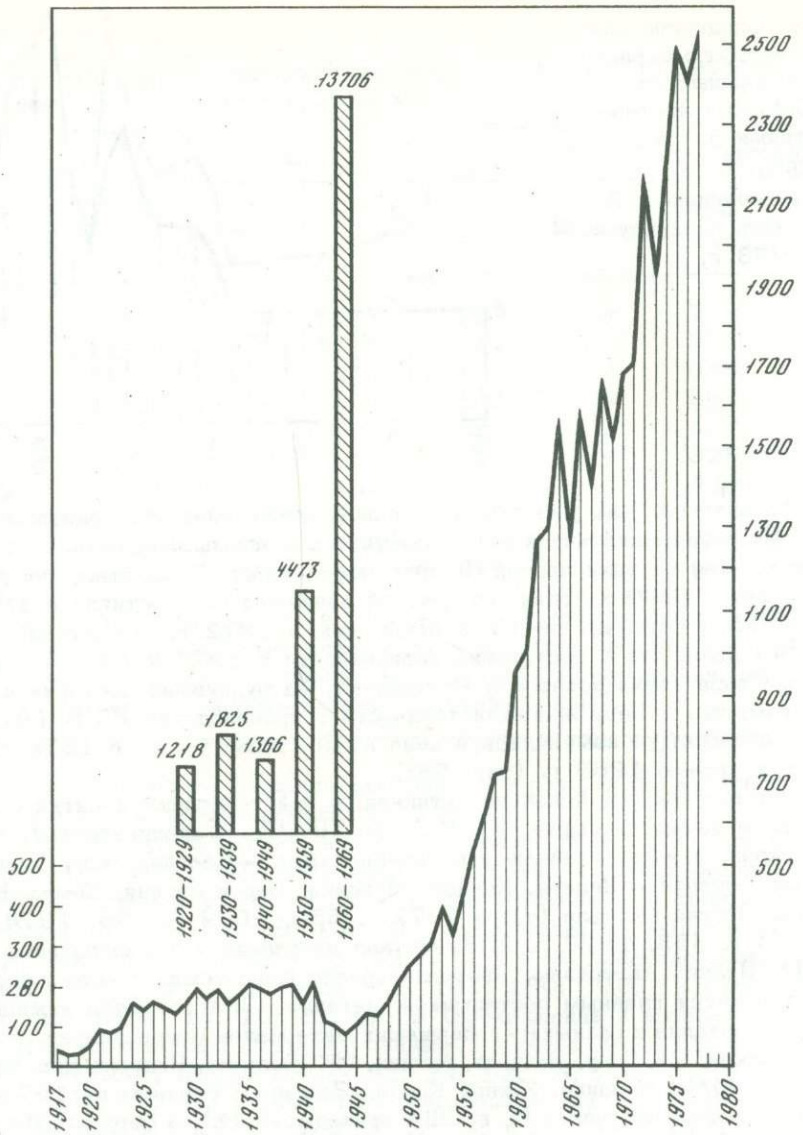
голетней практикой. Как уже отмечено ранее, очень уязвимым оказалось потребление Bi в фармацевтической и косметической промышленности.

Динамика цен на технический Bi приведена в табл. 47. Заметное повышение их произошло в 1960-х годах, но пиковой величины они достигли в 1974 г. – в среднем 18,5 долл./кг, на 131% выше, чем в 1972 г., а в отдельные месяцы до 44 долл./кг. К обстановке дефицитности в 1975 и 1976 гг. добавились еще забастовка докеров в Роттердаме, затруднившая поставки в США, слухи о том, что в Перу возникли трудности в производстве Bi. В 1977 г. рыночная конъюнктура изменилась, и цена на Bi сильно упала, в 1978 г. она вернулась к уровню 1965 г. (фиг. 58).

Внешняя торговля Bi довольно активная, в ней участвуют десятки стран и объектами ее являются сырье (Pb–Bi, – Au – Bi–Cu–Bi –концентраты), металл, сплавы, скрап, отходы. Главные экспортеры сырья – Канада, Перу, Боливия, Австралия, металла – Япония, Канада, Мексика, Перу, Англия, Южная Корея, Австралия. Япония вывезла (т): в 1972 г. 550, 1973 г. 456, 1974 г. 348, 1975 г. 353, 1976 г. 288. Металл направлялся в Нидерланды, Англию, США, Индию, Австралию. Австралия, ранее вывозившая Bi-содержащее сырье, становится главным поставщиком металла. США остаются важнейшим импортером металла и разных Bi-содержащих материалов (сырье, скрап, отходы) из Канады, Эквадора, Перу, Боливии, Англии, ФРГ, Бельгии, Нидерландов, Франции, Италии, ЮАР, Израиля, Южной Кореи, Японии. В среднем за 1973–1976 гг. в общих поставках Bi в США приходилось (%) на Перу 20, Японию 19, Англию 18, Мексику 13 и другие страны 30. Экспорт из США в 1974 г. происходил в 24 страны, в последние годы он заметно упал (табл. 47).

Доля импорта в удовлетворении потребностей США в Bi составляла (%) в 1972 г. 54, 1973 г. 70, 1974 г. 80. Учитывая эту зависимость и важное техническое значение Bi, в США узаконено его хранение в стратегических резервах на случай чрезвычайных обстоятельств. Правительственный лимит на резервирование был установлен при Р. Никсоне в 350 т Bi, в таком же объеме он утвержден администрацией Д. Картера, фактически в конце 1977 г. хранилось 944 т (в расчете на металл), но продажа излишков не производилась. При поисках новых источников Bi частные фирмы могут получать государственные дотации в размере 75% от объема затрат. Скидка с налогов на истощение недр составляет 22% для отечественных и 14% зарубежных месторождений. Неочищенный металл импортируется в США беспошлинно, для сплавов же пошлина – 9% и для соединений – 14% ad valorem.

Среднее число печатных научных работ по Bi, учтенных Chemical Abstracts (фиг. 59), составило за 1960–1969 гг. 1380, а за 1970–1977 гг. 2157; рост за короткий период на 56% свидетельствует о неугасающем внимании исследователей к этому "старому" металлу. Об этом же говорится и на основании анализа рефератов в Physical Abstracts [440].

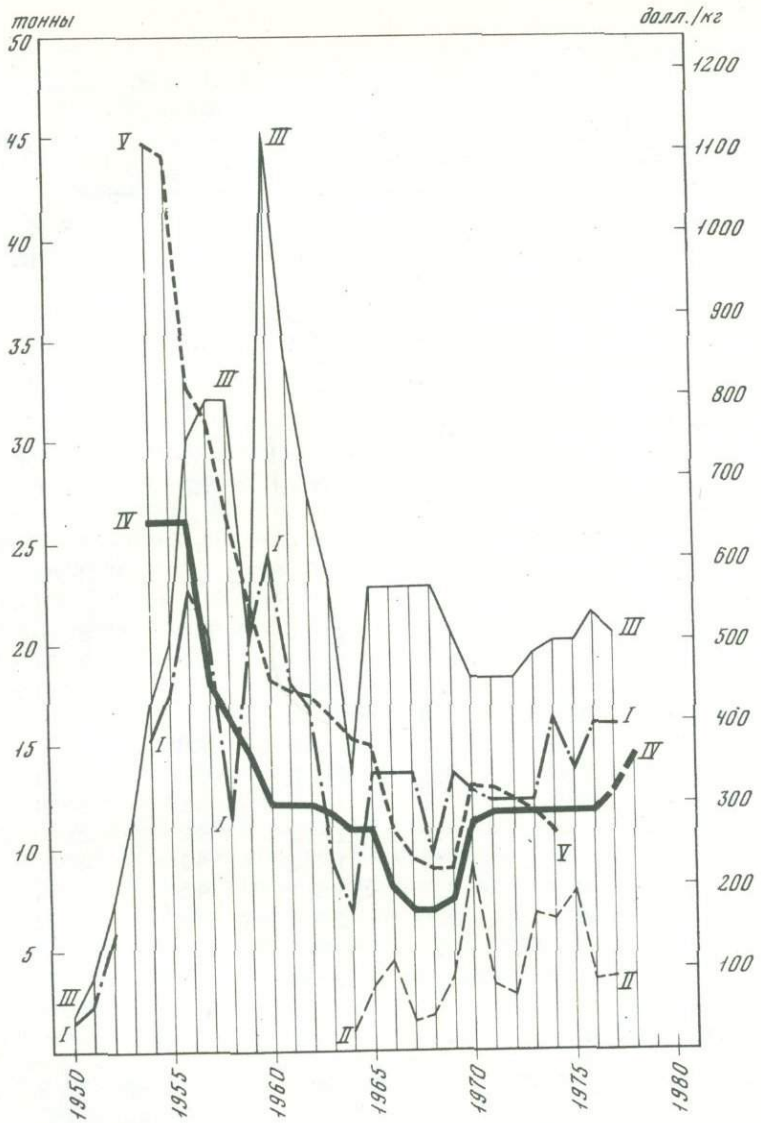


Фиг. 59. Динамика научных публикаций по висмуту, учтенных Chemical Abstracts

В Ла-Пасе, Боливия, находится институт по Bi, задачей которого является способствование изучению новых областей и расширению применения его, созданию достоверной статистики по потреблению. Главным попечителем института являются фирмы Перу, Боливии, Англии, Франции, Бельгии, Австралии. Институт руководит информационным центром по Bi в Брюсселе, в 1973 г. он провел первую генеральную ассамблею.

ГЕРМАНИЙ

Ситуация в зарубежной Ge-промышленности сложная. Добывают его, но не извлекают и не используют в собственных изделиях Намибия, Заир; добывают, извлекают и лишь частично используют Канада и Австралия; добывают (Zn-концентраты), извлекают, используют свои и дополнительно импортные материалы (Zn-концентраты, скрап, лом, отходы, необработанный металл) США,



Фиг. 60. Некоторые показатели по германию в США

I – производство первичного металла, т; II – импорт для потребления по содержанию металла, т; III – видимое потребление по содержанию металла, т; IV – среднегодовые цены на металл, долл./кг; V – цены на металл по курсу доллара в 1973 г., долл./кг

Япония; добывает, извлекает, но в основном вывозит сырье для переработки и металл для очистки Италия; не добывают, но перерабатывают большие количества импортного сырья и рафинируют импортные металлы, производят и частично используют Ge–изделия Бельгия и ФРГ; добывают, извлекают небольшие количества, импортируют Ge и GeO_2 и широко используют в промышленности Англия и Франция.

Достоверных данных об общем объеме производства Ge за рубежом нет, они оцениваются по–разному, зачастую со значительными расхождениями. Ориентировочно можно считать, что в 1977 г. выпуск металла составил 65 т, в том числе: в Канаде 7, США 16, Англии 0,2, Бельгии 20, ФРГ – 7–8 и Японии 13–15 т. Производственные же мощности по рафинированному Ge оценивались в 1974 г. (в т; в скобках предположения на 1980 г.): по Канаде 4,5 (9,1), США 20,4 (24,9), Англии 6,8 (6,8), ФРГ 22,7 (27,2), Бель–

Таблица 49

Основные показатели по германию в США, т

Год	Производство	Импорт		Потребление	Коммерческие запасы	Цена, долл./кг
		металл	сырье			
1950	1,4	...	...	1,8	...	...
1951	2,3	...	...	3,6	...	...
1952	5,9	...	...	7,3	...	...
1953	...	...	...	11,3	...	...
1954	15,4	...	...	17,2	...	650(1120)
1955	17,7	...	...	20	...	650(1104)
1956	22,7	...	...	30	...	650(813)
1957	20,4	...	...	32	...	459(775)
1958	11,3	...	...	32	...	414(639)
1959	20,4	...	...	20	...	364(551)
1960	24,5	...	...	45	...	300(448)
1961	18,1	...	...	34	...	300(443)
1962	16,9	...	...	27	...	300(436)
1963	9,1	...	...	23	...	287(412)
1964	6,8	0,9	2,7	13,6	34	269(381)
1965	13,6	3,2	5	22,7	33	269(375)
1966	13,6	4,5	4,5	22,7	33	203(276)
1967	13,6	1,4	5,4	22,7	31	174(229)
1968	9,5	1,8	6,8	22,7	26	174(220)
1969	13,6	3,6	8,6	20,5	32	185(223)
1970	12,7	9,1	5,4	18,2	41	280(320)
1971	12,2	3,2	3,6	18,2	42	293(320)
1972	12,2	2,7	2,3	18,2	41	293(308)
1973	12,2	6,7	4,5	19,5	45	293(293)
1974	16,3	6,4	3,6	20	48	293(267)
1975	13,6	7,7	...	20	...	293
1976	15,9	3,4	...	21,3	...	293
1977	16,0	2,7	...	22,0	...	316
1978	16,0	2,8	...	22,0	...	348

Примечание. Производство металла; возможно содержание в добытом сырье; импорт – только для потребления, во второй графе – содержание Ge в импортных Zn-концентратах; по другим данным потребление (в т): 1957 г. 20, 1958 г. 11, 1959 г. 20, 1960 г. 24, 1961 г. 20, 1962 г. 14, 1963 г. 9; запасы коммерческие на конец года; цена – среднегодовая номинальная на Ge зонноочищенный с доставкой покупателю, в скобках в пересчете по курсу доллара в 1973 г.

гии 90,7 (90,7), Франции 4,5 (4,5), Италии 4,5 (4,5), Японии 40,8 (45,4), всего 195 (213). В Канаде извлечение Ge сосредоточено на Zn-заводе в Трейле и составило 4,5 т в 1972 г. и 6,8–6,9 т/г. в среднем в 1973–1976 гг. В США производство незначительно колеблется сейчас в пределах 13–16 т/г. Ge (табл. 49 и фиг. 60) и в общем мало менялось. Исходные Ge и GeO_2 производит Eagle Picher Industries, Inc. на заводе в Квапау (Оклахома) из отходов переработки отечественных и импортных Zn-концентратов, а также импортных черновых металлов, окиси, скрапа. Atomergic Chemetal Co. (Карл-Плейс, Нью-Йорк), GTE Sylvania, Inc. (Товонда, Пенсильвания), Kawecki Betylco Industries, Inc. (Ревир или Бойертаун, Пенсильвания) перерабатывают отечественные или импортные материалы – металл, окись, скрап, другие вторичные материалы, а десятки других фирм рафинируют Ge и получают из него и GeO_2

разные продукты. Непосредственно в производстве Ge на Zn-предприятиях заняты около 35-40 чел. Общая стоимость исходной Ge-продукции = 5 млн. долл./г. В течение ряда лет Англия извлекала по 0,7-0,8 т/г. Ge из летучих угольных пылей, сейчас извлечение его упало до 0,2 т/г. Бельгия занимает важные позиции в Ge-производстве. Из заирских концентратов она получает 20-24 т/г. Ge. Главную роль играет Métallurgie Hoboken-Overpelt, в 1974 г. она построила установку аморфной GeO_2. Société des Mines et Fonderies de Zinc de la Vielle Montange SA, являвшаяся одним из пионеров производства Ge в стране, прекратила его выпуск в 1973 г. В Бельгии рафинируется Ge, поступающий из Италии. Во Франции неочищенную GeO_2 начала получать в 1977 г. фирма Peñarroya (Imetal) из отходов переработки Zn-руды нового рудника Saint Salvy, но в каких количествах, пока неизвестно. Сведения о Ge-промышленности Италии очень путаные. В [495] указывается, что ее производственные мощности по Ge=4,5 т/г. По другим данным, Société Mineraria e Metallurgica di Pertusola имела в 1974 г. мощности в 15,4 т/г. и, кроме того, к ней поступала продукция фирмы Peñarroya, которая перерабатывала в Noyelles Godault руды, добываемые в Saint Salvy. По третьему источнику, Pertusola в 1973 г. получила 31 т Ge в концентратах. Точно известно только, что Италия в основном вывозила свой Ge для рафинирования в Бельгию. В Заире Ge-сырьем являются рениеритовые концентраты, извлекаемые при обогащении Cu-руд Кипуши. Добыча Ge (очевидно, по его содержанию в этих концентратах) равнялась (в т): 1971 г. 53, 1972 г. 22,7, 1973 г. 24,9, 1974 г. 61,7, 1975 г. 11,8, 1976 г. 22,7, 1977 г. 24,5. Продукция пока целиком вывозится. В Намибии добыча Ge в 1973-1976 гг. определялась в 9,1 т. Zn-концентраты с 0,2-0,45% Ge и Ge-содержащая черновая медь вывозятся в Западную Европу, США и Японию. В Японии выпуск GeO_2 (в скобках Ge) из собственного сырья и импортных продуктов составлял (в т): 1970 г. 27,4 (28,6), 1971 г. 16,5 (18,6), 1972 г. 12,3 (22,4), 1975 г. 11,6 (12,8), 1976 г. 16 (21,9). Вопреки пессимистическим предсказаниям относительно вытеснения Ge кремнием, производство в Японии Ge-приборов в начале 1970-х годов расширялось: диодов на 52% - до 637 млн. шт (Si-диодов на 30%), транзисторов на 10% - до 513 млн. шт. В конце 1960-х годов Ge-продукцию производили: "Мицубиси Киндзоку Когё" - GeO_2, Ge, "Нихон Дэнси Киндзоку" - GeO_2, Ge монокристаллический, "Мицуи Киндзоку Когё" - GeO_2, "Сумитомо Киндзоку Кодзан"-GeO_2, Ge (поликристаллы, монокристаллы, пластины таблетки), "Токио Дэнси" - Ge (монокристаллы, пластины, таблетки), "Токио Газу" - GeO_2, Ge. В 1970-х годах значились "Сумитомо метал энд майнинг", "Джапэн электрик металз", "Хитати", "Токио электрикл металерджи". В 1974 г. "Сумитомо" намечала увеличить мощности по GeO_2 с 2,4 до 14,4 т/г. Австралия давала в сырьевых материалах в 1970-1977 гг. по 6-7 т/г. Ge. В связи с реконструкцией и расширением Zn-завода в Рисдоне (Тасмания) это количество, возможно, увеличится.

В США считается, что практически в Ge-производстве нет экологических проблем [464].

Потребление Ge в США мало менялось в 1966-1977 гг. и находилось на уровне ~20 т/г. Мало менялась и структура его, на электронику расходовалось 50-60%, инструменты (имеются, очевидно, в виду оптические стекла для них) 36-48%, разные сферы 2-4%. Сокращение в одних областях компенсировалось ростом потребления в ИК-технике, СИД, Ge-подложках эпитаксиальных покрытий GaAsP. В отличие от США, в Западной Европе и Японии Ge широко используется как катализатор производства полиэфирных волокон. Главными в ассортименте продукции - слитки, монокристаллы, GeO_2, соединения с металлами и неметаллами. В США более 50% Ge возвращается в производство за счет скрапа, утилизируемого при изготовлении электронных (Ge-In) и оптических приборов, возврат же из микроминиатюрных устройств незначителен. В Японии на регенерацию направляется > 90% отходов Ge: куски металла (концевые части монокристаллов), пылевые отходы, порошки, образующие-

ся при резке, шлифовке, полировке, GeO_2, осаждаемая из отходных травильных растворов, отходы производства транзисторов; из скрапа получали >70% полупроводникового Ge. Si – наиболее важный заменитель Ge в полупроводниковых приборах, его заменителями в них могут быть соединения Se, Te, In, Ga, но Ge более надежен при особых условиях; он экономически более выгоден как компонент ряда диодов; применение вместо Ge селенида цинка или Ge-стекла в ИК-системах связано с ухудшением их свойств.

Цена на Ge в США (табл. 49) систематически снижалась в 1954–1969 гг. номинально и особенно в пересчете на курс доллара 1973 г. и стабилизировалась на уровне 293 долл./кг в 1971–1976 гг. Тенденция к повышению началась в 1977 г. и продолжается сейчас; в мае 1978 г. GeO_2 продавалась по 184–195 долл./кг. В начале 1979 г. цена поднялась на металл до 449 и GeO_2 до 240 долл./кг. Импорт Ge в США для потребления производится из ряда стран, в том числе ФРГ, Италии, Бельгии. Размеры его сильно колеблются из года в год и в среднем за 1964–1977 гг. равнялись 4,1 т и за 1970–1977 гг. 5,3 т. Стоимость импорта за 1976 г. – 1,6 млн. долл. Бельгия расширяла вывоз кристаллов Ge для γ-детекторов. Япония импортировала (кг, GeO_2, в скобках Ge): в 1970 г. 26013 (706), 1971 г. 14908 (1301), 1972 г. 18851 (156), по другим данным 20200 (269), затем ввоз уменьшался и вновь увеличивался.

В США нет официальной правительственной программы по Ge и стратегических его резервов. Импорт GeO_2, нерафинированного металла, скрапа и Ge-содержащих отходов облагается пошлиной в 5%, а очищенного металла – 9% ad valorem.

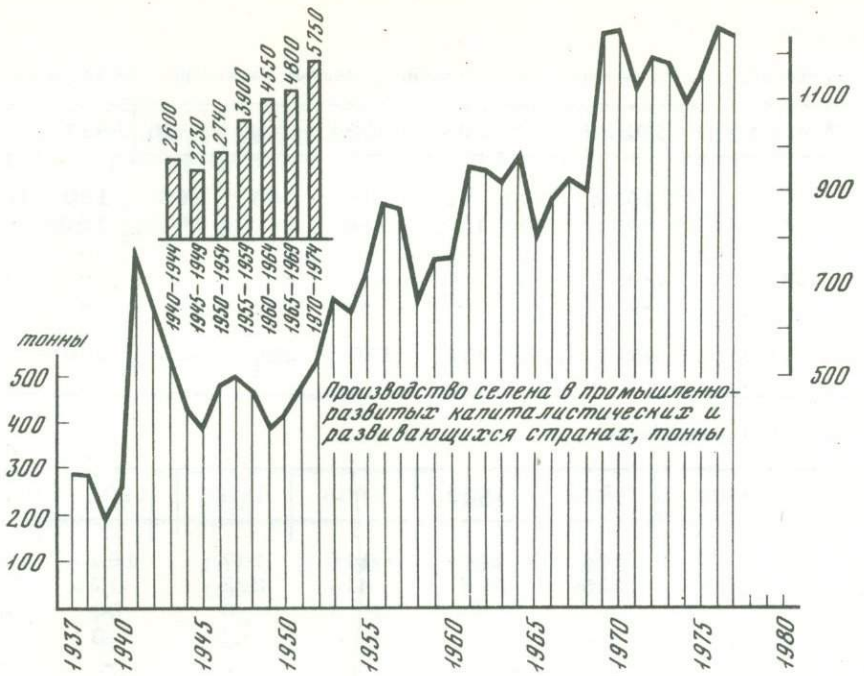
До 1950-х годов научные публикации были чрезвычайно малы, по данным Chemical Abstracts максимально 87 в 1949 г. Полупроводниковая эра, начавшаяся с Ge, четко отразилась на объеме публикаций: в 1948–1957 гг. они достигли 2623, 1958–1967 гг. 15654 и 1968–1977 гг. 32009 (рост соответственно на 497 и 1120%). Большой объем исследований по Ge в 1970-х годах – показатель непрекращающегося интереса к нему науки и техники.

СЕЛЕН

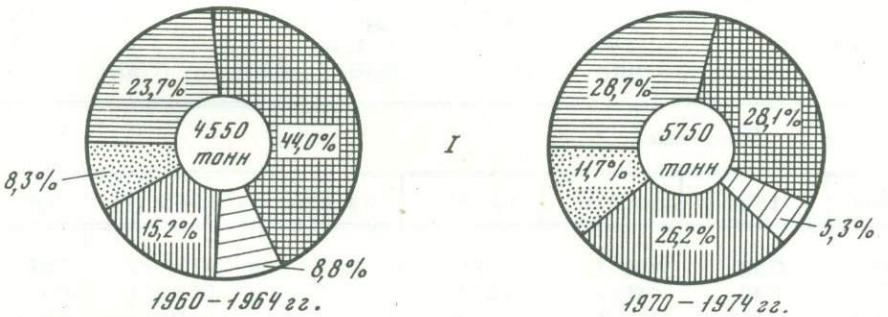
Производство Se за рубежом в 1910–1914 гг. оценивается в 6–14 т/г., затем оно составляло (в т): 1917 г. 18, 1918 г. 47, 1919 г. 27, 1920 г. 42, 1921 г. 27, 1922 г. 56, 1924 г. 69, 1925 г. 88, 1926 г. 140, 1927 г. 223, 1928 г. 133, но это общая оценка без подразделения на страны. Показанные в табл. 50 данные за 1930–1949 гг. сугубо ориентировочные.

Среднегодовое производство Se в зарубежных странах в 1958–1967 гг. составило 858 т и в 1968–1977 гг. 1172 т, рост на 36,6%. В 1974–1977 гг. в США и отчасти в Японии выпуск снижался из-за забастовок на Cu-заводах, в 1975 г. он особенно упал в результате общего экономического кризиса, вызвавшего застой в Cu-промышленности. В 1976 г. положение выправилось, в отдельные периоды спрос превышал предложение, и в 1977 г. Se стал даже остродефицитным продуктом. Удельный вес отдельных стран в общем производстве приблизительно таков (в %): Япония 37, Канада 25, США 18 (вместе эти три страны 80), Бельгия 7, Мексика и Швеция по 4,7, остальные 3,6. Считается, что производственные мощности по Se возрастут за рубежом с 1820 т в 1979 г. до 2200 т в 1980 г. со следующим распределением по странам (в т; в скобках 1973 г.): Канада 500(408), США 794(680), Мексика 168 (136), Перу 9 (9), Чили 27 (23), Швеция 113 (91), Финляндия 9 (9), Бельгия 113 (91), Япония 454 (363), другие 10 (10).

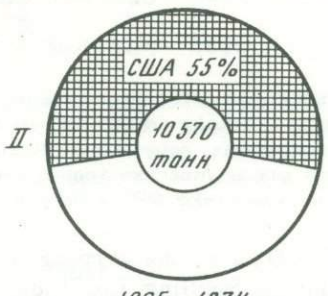
В Канаде извлечение Se падало вследствие того, что на Cu-заводах поступало значительно больше руды с пониженным его содержанием. Основные производители – CCR и Inco, имеющие производственные мощности, соот-



Фиг. 61. Динамика производства селена в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах, т



Годы	Канада	США	Швеция	Япония	Другие
1960 – 1964	23,7	44,0	8,8	15,2	8,3
1970 – 1974	28,7	28,1	5,3	26,2	11,7



Фиг. 62. Некоторые показатели по селену в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах

I – распределение производства по странам, %; II – промышленное потребление США по отношению к общему производству в указанных странах, %

Таблица 50

Производство первичного селена в промышленно развитых капиталистических и разви-

Страна	1930	1931	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938
Канада	...	10	...	22	48	165	160	180	162
США	207	84	110	150	116	111	161	198	102
Швеция	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Замбия	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Япония	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Другие									
Всего	210	95	125	175	170	280	325	390	270

Таблица 50 (продолжение)

Страна	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956
Канада	119	174	110	119	147	194	150
США	232	225	308	419	323	317	421
Мексика	0,7	–	–	1	6	60	92
Перу	–	–	–	–	2	3	3
Чили	–	–	–	–	–	–	–
Швеция	38	52	49	53	75	63	76
Финляндия	0,7	1,4	2,6	3	2,5	3,4	4
Бельгия	–	11	17	28	29	27	37
Замбия	12	4	14	13	7	8	15
Япония	15	20	27	30	42	58	74
Австралия	1	0,9	0,9	1,7	1,5	1	1
Всего	420	488	530	668	636	735	873

Таблица 50 (окончание)

Страна	1965	1966	1967	1968	1969	1970
Канада	232	261	329	288	372	387
США	245	281	271	287	566	456
Мексика	8	2	2	1	29	126
Перу	9	6	5	6	7	7
Чили	–	–	–	–	–	–
Швеция	80	70	60	80	76	63
Финляндия	6	5	7	7	6	7
Бельгия	42	41	33	24	21	31
Замбия	26	26	26	26	...	...
Япония	158	191	191	181	197	212
Австралия	2	2	2	2	2	3
Всего	808	885	925	902	1280	1292

Примечание. Некоторые цифры, особенно итоговые, округлены; сведения за 1975–1978 гг. ориентировочные; данные – только по первичному металлу, как правило, содержание его в Cu-рудах и концентратах, черновой меди и полупродуктах Чили, Заира и Филиппин не учтены, но учтены они по Мексике (определенно за 1970–1972 гг.) и Замбии (за 1950–1968 гг.); Se извлекают ФРГ и Заир и с 1977 г. начала извлекать

ветственно, 227 и 82 т/г. В 1975 г. они отгрузили 304 т Se на 10,5 млн. канадск. долл. Hudson Bay Mining & Smelting Co. Ltd., перерабатывающая руды месторождений Флин-Флон и Сноу-Лейк, передает свою черновую медь ССR, из нее была извлечена 61 т Se. Texasgulf Inc. в 1976 г. объявила о намерении включить Se в цикл ее Cu-комплекса в Kidd Creek, Онтарио. В США первичный Se и Te извлекают четыре компании – Amax Copper Inc., Asarco, Кеп-

вающихся странах, т

1939	1940	1941	1942	1943	1944	1945	1946	1947	1948	1949
167	....	...	...	...	135	190	236	227	177	145
104	150	280	228	288	220	208	132	232	255	213
...	...	...	...	...	...	...	55	40	23	10
-	-	-	...	...	...	...	49	5	10	10
-	-	-	-	-	-	-	0,7	2	5	9
280	....	...	...	...	...	...	375	510	475	400

1957	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964
146	139	167	237	196	221	213	211
481	310	330	244	464	453	421	421
79	49	4	3	3	3	3	4
3	4	4	5	7	8	9	8
-	-	-	-	-	-	-	-
65	38	60	80	97	70	71	83
4	6	6	5	6	5	7	7
11	22	57	33	23	13	24	39
11	11	15	23	17	32	29	55
70	83	104	126	136	140	142	148
1	1	1	2	1	2	2	2
870	663	748	758	950	947	920	978

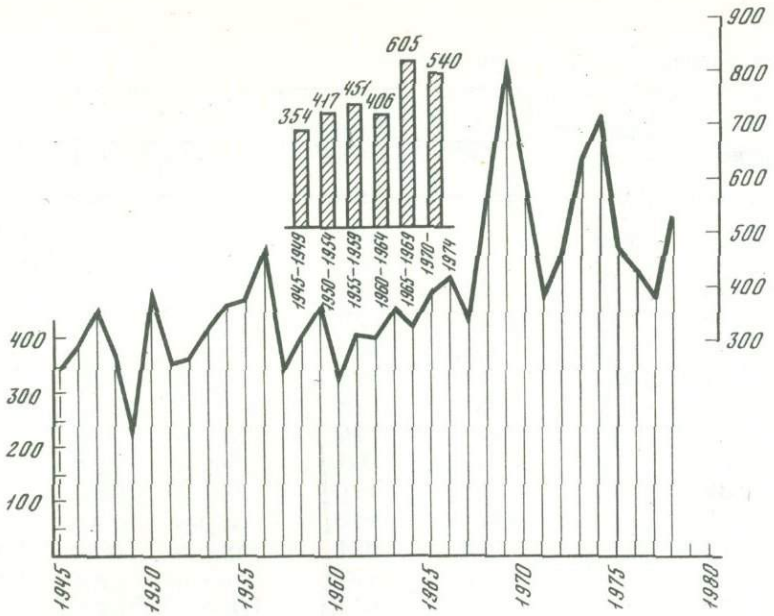
1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978
402	327	264	334	304	345	200	204
298	335	361	292	162	182	227	210
52	44	39	50	58	58	59	59
7	8	8	8	7	9	10	18
-	-	18	18	12	14	16	16
51	42	62	54	45	54	70	70
6	5	9	10	9	10	12	14
55	61	29	56	48	82	59	59
...	...	...	...	...	...	...	...
238	335	358	333	417	460	456	454
3	37	25	29	36	23	...	...
1112	1194	1173	1184	1098	1240	...	...

Замбия, но соответствующая статистическая информация отсутствует; по Канаде за 1973-1974 гг., включая металл из импортных и вторичных источников; по другим данным, в Японии (в т): 1969 г. – 205, 1971 – 208 и 1972 г. – 304; по Австралии за годы, оканчивающиеся 30 июня; считается, что всего в 1977 и 1978 гг. по 1100 т в год.

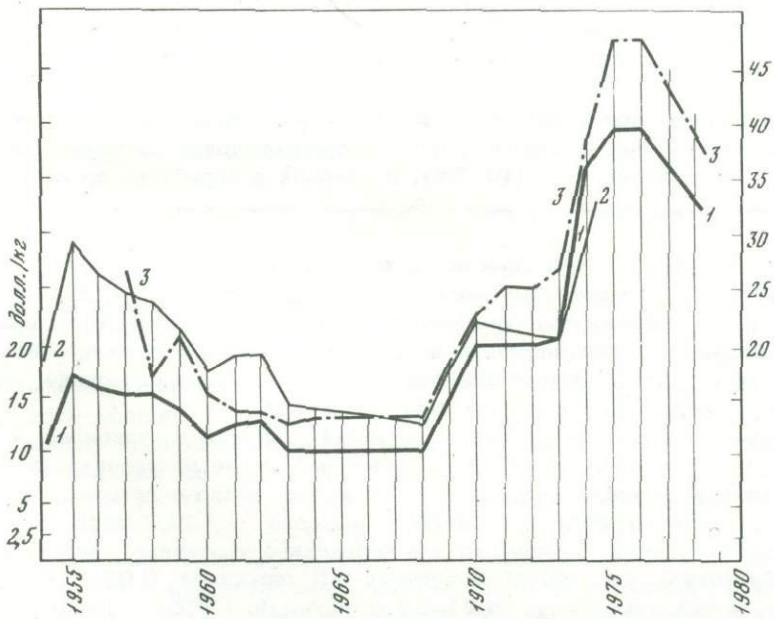
necott Copper Corp., Wittenzellner Refinery Co. Se-содержащие отходы поставляются на их заводы рафинировочными компаниями Inspiration Consolidated Copper Co., Magma Copper Co., Phelps Dodge Corp. Особенно тяжелым был 1975 г. из-за сокращения выплавки Cu (общий кризис), закрытия Cu-заводов Asarco в Балтиморе и Anaconda Co. в Перт-Амбое. Позднее – в 1976 г. Asarco ввела в действие и расширяла новый завод в Амарилло. Wittenzellner

в Провиденсе применена оригинальная схема извлечения Se и мощность по нему намечалось довести до 180 т/г. Newmont Mining также разработала новый процесс извлечения Au, Ag, Se из отходов своего Cu-рафинировочного завода в Сан-Мануэл, Аризона, и строила опытную установку для его проверки и оценки. В 1974 г. США было продано Se-продуктов на 8,3, в 1975 г. на 6,5 и 1976 г. 7,5 млн. долл. В производстве первичного и вторичного Se в 1973 г. было занято 200 чел. Бельгийская Métallurgie Hoboken-Overpelt S.A./N.V. - важнейший производитель Se в Западной Европе - в 1974 г. наметила программу удвоения своих мощностей по Se в течение пяти лет. В 1977 г. в Замбии вошло в строй первое в Африке предприятие в Ндола по извлечению из отходов Cu-завода Roan Consolidated Mines Au, Ag, Se; ранее эти отходы с содержанием ~30 т/г. Se отправлялись в Западную Европу. В Японии Se производили (в скобках доля участия в выпуске продукции в 1975 г., %): Mitsubishi Metal Corp. (42), Nippon Mining Co., Ltd. (25), Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd. (14), Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. (12) В 1974 г. Nippon Metal расширила производство на Cu-рафинировочных заводах в Хитати и Саганосеки с 24 до 60 и с 36 до 60 т/г., довела их мощности до 120 т/г. Se и заняла в стране второе место - после Mitsubishi. Австралия в течение ряда лет извлекала на заводе в Порт-Кембла 1-3 т/г. Se, но в 1972 г. производство его поднялось до 37 т благодаря комплексной переработке Au-Bi-Cu-Se-руд Tennat Creek фирмой Peko-Wallsend Ltd. В 1974 г. здесь было получено 2670 т коллективных Au-Bi-Cu-Ag-Se-концентратов (с 89 т Se), а в 1975 г. 5266 т (с 34 т Se), однако по ряду обстоятельств (истощение отдельных участков, большие издержки производства и др.) промышленность не только далее не развивалась, но даже начала сворачиваться. *За рубежом Se выпускается чистотой 97-99,4% в виде гранул*, порошков. Главным является технический продукт с 99,5%, реализуется и сверхчистый 99,99-99,999+%-ный Se. В избыточных дозах Se и его соединения признаны в США токсическими материалами. Максимальный уровень содержания его в общественных водных бассейнах установлен в 0,01 мг/л. Еще в 1965 г. был поднят вопрос о токсичности Se-выпрямителей, и тщательным изучением их влияния занимались ВМС США в связи с применением таких выпрямителей на ПЛ и надводных кораблях. Значительное внимание полезной биохимической и токсичной роли Se уделялось на международных симпозиумах (см. ниже) и в монографии по Se, опубликованной в 1976 г. Национальной Академией наук США [471].

Об общих размерах потребления Se за рубежом нет точных данных. Называются цифры (в т): для 1974 г. 1 360, 1975 г. 590 (?), 1976 г. 998 и 1134, 1977 г. 1270 и считается, что в 1977 г. на долю США приходилось 62%, страны "Общего рынка" 32, Японии 15, по другим данным, соответственно, 40-45; 30; 15%. Динамика потребления в США, представленная в табл. 51 и на фиг. 63, условна, так как для 1964-1974 гг. приводятся другие цифры. По этой стране среднегодовое потребление Se за 1948-1957 гг. составило (в т): 406, 1958-1967 гг. 434 и 1968-1977 гг. 570, следовательно, рост был значительным, хотя по годам он резко колебался; заметно упало оно в годы экономического кризиса и в 1977 г. далеко не восстановилось в полном объеме. В 1974-1975 гг. приходилось (в %): на электронику (очевидно, включая ксероприборы) 45, стекло и керамику 34, химическую промышленность (включая пигменты) 13, разные виды применения 8. Доля электроники понизилась в 1976 г. до 42% и в 1977 г. 35%, а химической промышленности, наоборот, повысилась до 16 и 25%. По другим данным, в 1977 г. (%, в скобках 1976 г.) пигменты 20(25), ксерография 30(25), стекло 25 (20), выпрямители 5(5), химия и фармацевтика 15(15), металлургия 5, разные (10). В электронике потребление увеличилось со 129 т в 1964 г. до 325 т в 1974 г., в стекольно-керамической промышленности со 113 до 245 т. Отмечался рост потребления в ксерографии, в частности, в связи с созданием новых более совершенных аппаратов, производстве бутылочного и оконного стекла. Оставалось высоким потребление в металлургии. Интенсив-



Фиг. 63. Видимое потребление селена в США, т



Фиг. 64. Динамика среднегодовых цен на селен металлический порошковый в США, долл./кг

1 – номинальные на 99,5%-ный металл; 2 – на 99,5%-ный металл в пересчете по курсу доллара в 1973 г.; 3 – номинальные на металл высокой чистоты

но развивалась новая сфера потребления для питания и лечения птиц, животных и людей. В Японии в 1975 г. была такая структура потребления (в %): стекло 27, выпрямители 22, пигменты 18, разные 33, в западноевропейских странах на производство пигментов уходит 40% Se (в США 25%). Канада в 1973 г. потребила 14 т Se, из них 73% в производстве стекла и 27 в сталях и фармацевтике. В 1964–1973 гг. в США использовалось по 14 т/г. вторич-

Таблица 51

Основные показатели по селену в США, т*

Год	Прозводство	Отгрузка	Импорт	Потребление	Цена, долл./кг	Год
1910	5	...	...	...	...	1960
1923	58	...	...	...	...	1961
1929	156	...	...	158	...	1962
1937	198	...	...	170	...	1963
1945	208	...	...	352	...	1964
1946	132	...	...	378	...	1965
1947	233	...	...	452	...	1966
1948	254	...	...	370	...	1967
1949	213	...	...	219	...	1968
1950	232	...	...	486	...	1969
1951	225	...	...	355	...	1970
1952	312	...	...	364	...	1971
1953	419	...	...	419	...	1972
1954	323	...	...	463	10,7(18,5)	1973
1955	318	...	...	476	17,4(29,5)	1974
1956	421	...	...	564	15,9(26,2)	1975
1957	481	279	67	346	15,4(24,4)	1976
1958	310	328	83	411	15,4 23,8)	1977
1959	330	358	102	460	14,1(21,4)	1978

* Производство только первичное; отгрузки – потребителям; импорт – для потребления; потребление – видимое; цены – среднегодовые, справочные, номинальные на технический Se (99,5%), в скобках в пересчете по курсу дол-

ного Se, а теперь 84–86 т/г. за счет отходов ксероксов и химических производств, утилизации отработанных выпрямителей. Он поступает также из отбросов плавильных и рафинировочных заводов и от очистительных установок.

Потенциальными заменителями Se являются: Si, Ge, Cd – в выпрямителях и полупроводниках, CeO_2 – в производстве стекла, Te – в электронике, пигментах и резине, Te, Bi, Pb – в металлургии сталей.

Цена на технический Se в период с 1954 по 1973 г. удвоилась (табл.51 и фиг. 64), но повышение происходило более или менее постепенно, за исключением скачков в отдельные годы. В 1974 г. она резко подскочила с 20,4 до 36,4 долл./кг – на 78% и в 1975 г. выросла (39,7 долл./кг) до небывало высокого уровня. Произошло это вследствие усиленных закупок из-за боязни забастовок в Cu-промышленности. В середине 1978 г. цена снизилась – до 33, а в 1979 г. до 21–22 долл./кг. До 1970 г. высокочистый Se котировался на 3,3 долл./кг дороже технического; теперь, в связи с увеличением расходов на очистку, эта разница составляет 5,5–8,8 долл./кг.

Se, вывозимый с Cu-концентратами и черновой Cu, статистикой не учитывается. Главные экспортеры Se-продуктов – Канада и Япония, в небольших объемах – США, западноевропейские страны. США – главный импортер, их ввоз за 1960–1969 гг. составил в среднем 138 т/г., в 1970-х годах он значительно возрос, достигнув в 1975 г. пиковой величины – 403 т (следствие падения собственного производства). Доля импорта в потреблении Se в США в среднем за 1973–1977 гг. равнялась 61%. В среднем за 1972–1975 гг. в США поставили его (в %): Канада 78, Япония 6, Мексика 5, другие страны (Чили, Перу, Швеция, Финляндия, ФРГ, Бельгия, Нидерланды и др.) 11. По другим данным, из Канады традиционно поступает в США 40% и из Японии 27% всего импорта. Экспорт из США был наиболее интенсивен в 1968-

Производство	Отгрузка	Импорт	Экспорт	Коммерческие запасы	Потребление	Цены, долл./кг
245	250	74	...	...	324	11,5(17,1)
464	357	53	...	...	410	12,7(18,7)
453	336	72	...	...	408	13,0(19,0)
421	308	154	...	464	462	9,9(14,3)
421	293	133	45	592	426	9,9(14,1)
245	374	114	45	463	488	9,9(13,8)
281	383	130	45	362	513	9,9(13,4)
271	300	136	89	334	436	9,9(13,1)
287	427	264	184	194	691	9,9(12,5)
566	648	248	227	114	896	15,4(18,6)
456	480	206	172	86	515	19,8(22,6)
298	300	179	68	83	412	19,8(21,7)
335	345	195	100	73	447	19,8(20,9)
361	386	250	120	48	621	20,4(20,4)
292	304	380	75	36	710	36,4(33,1)
162	129	403	54	70	480	39,7
182	168	368	88	80	448	39,7
227	160	265	31	147	395	37,7
210	...	408	68	210	500	33

лара в 1973 г., запасы – у производителей. По производству и потреблению приводятся и другие сведения.

1970 гг. (табл. 51), в 1971–1976 гг. он равнялся в среднем 84 т/г., а в 1977 г. упал до 31 т. Направлялся он в Канаду, Мексику, Венесуэлу, Бразилию, Перу, Швецию, Англию, ФРГ, Нидерланды, Францию, Израиль, Индию, Японию. В 1975 г. стоимость экспорта = 2,1 млн.долл. Средневзвешенная стоимость импортированного в США металла в 1975 г. = 25,5, а экспортированного 38,9 долл.кг. Следовательно, ясно, что вывозили США более высококачественную продукцию. Канада считается в США наиболее надежным источником снабжения Se.

С разрешения Конгресса США в 1971–1975 гг. было распродано все хранившееся в стратегических резервах количество Se (216 т) и с тех пор они не возобновлялись. Правительственной программы по Se нет. В 1976 г. еще действовал закон о предоставлении частным фирмам дотаций в размере 50% от расходов на разведку новых источников Se, но практически эта помощь никому не оказывалась. Разрешен беспошлинный импорт в США металла, солей и окиси, но ввоз других Se-продуктов облагается пошлиной 5% ad valorem.

Количество печатных научных работ по Se, учтенных Chemical Abstracts, составило в 1928–1937 гг. 876, 1938–1947 гг. 971, 1948–1957 гг. 2048, 1958–1967 гг. 7082 и 1968–1977 гг. 19863 и за последнее десятилетие увеличилось в 2,8 раза, рост знаменательный. Ассоциация по Se и Te – Selenium – Tellurium Development Association Inc. (STDAI), поддерживаемая компаниями разных стран, стимулирует (в том числе и финансированием) работы по расширению известных и изысканию новых областей применения, распространяет информацию по этим элементам. В Западной Европе имелся комитет по Se и Te. В 1975 г. в г.Лунд (Швеция) состоялся Второй международный симпозиум по органической химии Se и Te, а в 1976 г. – симпозиум в Университете Нотр-Дам специально по Se и Te в окружающей среде.

Таблица 52

Динамика производства первичного теллура в промышленно развитых капиталистических и раз-

Страна	1930	1931	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938
Канада	...	...	...	...	2	7	16	19	22
США	2	...	0,7	5	12	17	26	23	5
Перу	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Япония	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Всего	2	...	0,7	5	14	24	42	42	27

Таблица 52 (продолжение)

Страна	1949	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957
Канада	6	4,5	4	3	2	4	4	4	15
США	55	49	85	86	32	44	82	106	114
Перу	–	–	–	–	–	–	1	–	–
Япония	–	–	–	–	0,1	0,5	0,5	0,1	0,1
Всего	60	54	89	89	34	48	87	109	129

Таблица 52 (окончание)

Страна	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978
Канада	32	33	29	20	22	42	24	36	57	54	54
США	55	106	72	74	117	110	87	60	48	...	...
Перу	16	17	30	24	18	26	27	32	34	12	23
Япония	14	23	35	36	35	24	26	31	30	70	73
Фиджи	–	–	–	–	–	–	–	–	1	...	...
Всего	117	179	166	154	191	202	164	159	170	170	190

Примечание. Не показаны страны, получающие Te-содержащие Cu-руды и концентраты, черновую медь и (или) промежуточные продукты, но не извлекающие его из этих источников; в последнее время определенно извлекают Te ФРГ, Бельгия и Австралия и, возможно, также Мексика, Чили, Заир и Замбия, но сведения о масштабах производства по этим странам отсутствуют или недостаточны даже для ориентировочной оценки; по Minerals Yearbook, в 1974 г. всего 203 т (Канада 54, США 87, Перу 36, Япония 26); сведения 1976–1978 гг., ориентировочные; по Канаде, включая металл, полученный из импортных и вторичных источников, *по другим данным, в 1975 г. 42 т., 1976 г. 53 и 1977 г. 45, по Японии, по другим данным*, в 1975 г. 32,5 т, 1976 г. 33,4; 1977 и 1978 гг., несомненно включая вторичный Te.

ТЕЛЛУР

Динамика производства Te за рубежом представлена в табл. 52 и фиг. 65. Извлечение его началось с 1930-х годов, резко подскочило в начале войны, *затем упало, медленно и неровно развивалось в 1950-х годах и обрело новые* стимулы в 1960-х годах в связи с появлением дополнительного стабильного крупного потребления – легирования чугуна, стали и меди. Однако и за 1959–1978 гг. линия производства ломаная, лишенная определенной тенденции и в этом сказываются: конъюнктура спроса, частые забастовки и депрессия в Cu-промышленности, изменчивость содержания Te в Cu-сырье, степень использования вторичных ресурсов. Почти все количества Te за рубежом дают Канада, США, Перу и Япония. В 1977 г. на первое место вышла Япония, но долго ли она его сохранит, неясно. Пока еще небольшим, но перспективным производителем стали Фиджи. Производственные мощности по Te оцениваются для 1974 г. (в т/год; в скобках предположения на 1980 г.): Канада 54 (54), США 141 (150), Мексика 9(9), Перу 41(45), западноевропейские страны 14(14), Япония 50(54), Австралия 2(2), Фиджи 2(18), всего 312(347) (фиг. 66). Извлечение осуществляется в основном на тех же предприятиях, что Se. Отметим только, что в Канаде в 1978 г. поступление Te-содержащих шламов Cu-заводов сократилось, концентрация Te в них уменьшилась и что в США последние годы были тяжелыми для Te-промышленности – падало производство (в связи с упадком в Cu-промышленности), усилилась за-

вивающихся странах, т

1939	1940	1941	1942	1943	1944	1945	1946	1947	1948
1	1,6	5	5	4	5	–	7	4	5
11	39	102	102	24	28	15	5	27	27
–	–	–	–	–	0,3	0,5	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
12	41	107	107	29	33	16	12	32	32

1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967
17	6	20	35	27	35	35	32	33	33
56	80	123	93	120	91	66	88	90	61
7	29	27	34	23	12	21	16	18	15
0,05	1	6	7	10	6	4	9	10	14
80	116	176	170	180	144	126	146	152	122

висимость от импорта, сократились коммерческие запасы (с 58 т в 1970 г. до 19 т в 1976 г.) и отгрузки производителей. На рафинировании Te в США в 1973 г. было занято 50 чел. Стоимость первичной продукции в 1974 г. 1,6 и в 1975 г. 1,2 млн.долл. В 1976 г. 33 т Te в Японии дали (в т): Mitsubishi Metal Corp. (MMC) 9,8, Nippon Mining 5,6 (в 1972 г. 14), Mitsubishi Metals & Mining 13,3, Asia Bussei Zairyo 3, Sumitomo Metal & Mining, Toho Zinc, Shinkyo Kagaki, Ishihara Industries 1,7. В 1977 г. должно было произойти резкое увеличение выпуска Te за счет полной загрузки производственных мощностей и широкого использования вторичных импортных материалов, включая отходы. Mitsubishi Metal Corp. намечала довести производство до 36 т против 10 т в 1976 г., Sumitomi Metal Mining до 10 т. В Австралии в 1964 г. были получены 1,6 т Te, но с тех пор выпуск его прекращен. На островах Фиджи Emperor Gold Mining Co., Ltd разработала процесс попутного извлечения Te из Au-содержащих руд. В 1975 г. она уже могла на своей установке получать 3,2 т/г. Te и намечала ее расширить. Te-продукция была запродана канадской Noranda Co.

Технический 99,7%-ный (по другим данным, 99-99,5%) содержит в основном примеси Se и Cu, продается обычно в виде порошка – 200 меш., чушек, гранул, таблеток, кусков. Для электроники выпускают 99,95-99,999, 99,9999+%-ный Te. Товарной продукцией являются сплавы Cu–40–50% Te, Fe–50–58% Te.

Длительное воздействие Te и его соединений на организм человека не изучено, все же они считаются токсичными материалами (чесночный запах – показатель избытка Te), хотя в основном и не очень ядовитыми. В больших дозах TeO_2 может вызвать заболевания печени. Соблюдение надлежащих мер предосторожности (вентиляция, респираторы) обеспечивает безопасность. В металлургии проблема решается применением слабо летучего теллурида железа. Серьезные меры предосторожности необходимы в отношении теллуроводорода [533]. Видимое потребление Te в США (табл. 53) в 1926 г. = 0,4 т, в 1960-1970 гг. оно колебалось в пределах 60-190 т/г. и в 1967-1970 гг. составило в среднем 132 т/г. (фиг. 67). Резкий перепад между 1971 и 1972 гг. обусловлен тем, что в потребление включен, видимо, экспорт. Падение в 1975 г. – результат кризиса в Cu-промышленности. В 1977 г. Te стал в США остродефицитным материалом, но это, вероятно, временное явление. Структура потребления (в %): легирование чугуна и стали 70 (> 100 т/г), легирование Cu 19, химическая промышленность 6, другие отрасли (включая производство резины) 5. Географически оно составляло в 1977 г. (в %): США 71 (в 1975 г. ~80), страны "Общего рынка" 17, Япония 12. Вторичное использование Te за счет скрапа и лома, вероятно, значительное, во всяком случае в Японии, но конкретных цифр нет.

Таблица 53

Основные показатели по теллуру в США, т

Год	Производство	Импорт	Отгрузки	Коммерческие запасы	Потребление	Цена, долл./кг
1957	114	0,001	96	...	...	3,64(5,71)
1958	56	0,032	72	...	...	3,64(5,62)
1959	80	7	117	...	...	3,64(5,51)
1960	123	7	103	...	...	6,61(9,88)
1961	93	...	105	...	...	8,8(13)
1962	120	...	106	...	...	13,2(19,3)
1963	91	0,001	61	...	...	13,2(19)
1964	66	2,7	55	73	59	13,2(18,8)
1965	88	8	66	96	74	13,2(18,4)
1966	90	8	98	88	106	13,2(17,9)
1967	61	41	78	84	104	13,2(17,3)
1968	55	32	91	71	100	13,2(16,7)
1969	106	51	83	80	148	13,2(15,9)
1970	72	29	95	58	123	13,2(15,1)
1971	74	14	74	53	86	13,2(14,4)
1972	117	66	123	46	189	13,2(13,8)
1973	110	32	130	25	162	13,3(13,3)
1974	87	74	73	39	147	18,3(16,6)
1975	60	44	74	25	118	20,4
1976	48	93	...	20	132	22,7
1977	...	78	...	...	...	37,7
1978	...	82	...	...	...	44,0

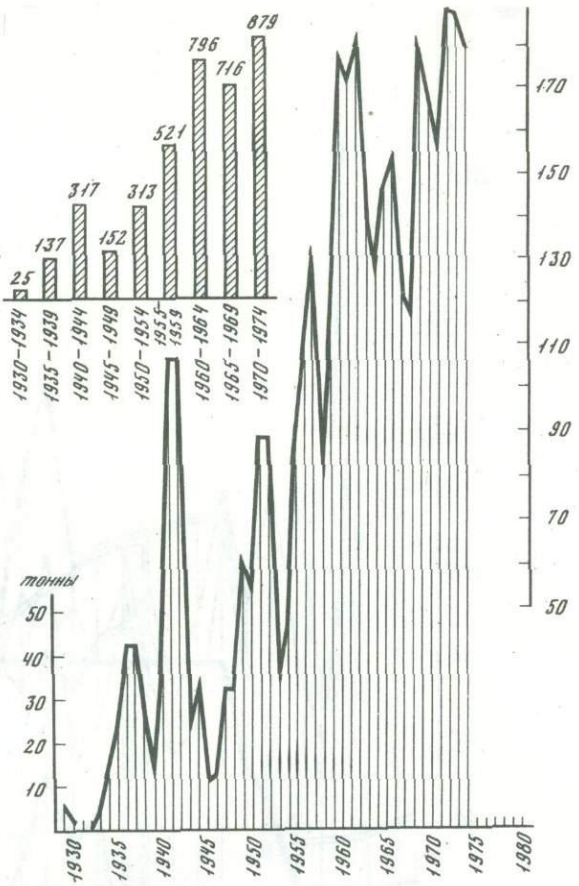
Примечание. Производство включает и вторичный Te; импорт – только для потребления; отгрузки – потребителям; запасы – у потребителей на конец года; кроме рафинированного Te, у них имелись еще Te-содержащие сырье и промежуточные продукты; цены – среднегодовые справочные номинальные на 99,7-99,9%-ный Te, в скобках в пересчете по курсу доллара в 1973 г.

В ИК-детекторах для теллуридов нет достойных заменителей и, несмотря на миллионные затраты, не найдены другие материалы со столь эффективными свойствами. В черной металлургии ему противостоят Se, S, Cu, Ca, но их способность улучшать обрабатываемость сталей гораздо ниже. Возможные другие заменители Te: Se – в стеклах, Se, S – в резине и химических процессах, Se и Ge – в электронике. Несмотря на резкое повышение цен в 1977-1978 гг. (см. ниже), спрос на Te оставался активным – это убедительное свидетельство того, что замена его в обычных условиях явно нежелательна. Однако в случае острой дефицитности замена станет вполне реальной.

В 1962-1973 гг. цена на Te (табл. 53) держалась стабильно на уровне 13,2 долл./кг, в 1974 г. она поднялась и пиковых величин достигла в 1977 и 1978 гг. (37,7 – 44 долл./кг). Причина этого – дефицитность Te, превышение спроса над предложением.

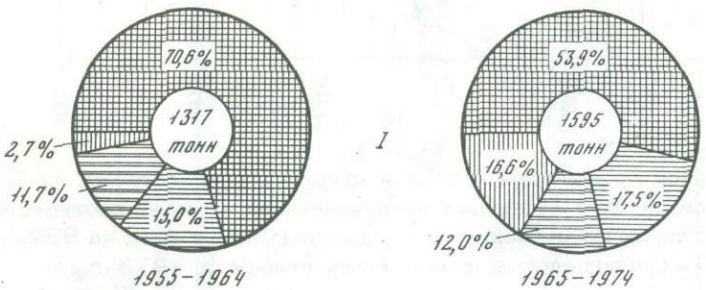
США – главный импортер Te за рубежом. За 1963-1977 гг. они ввезли всего 569 т, а в среднем (в т/г.): 1964-1977 гг. 40, 1965-1969 гг. 28, 1970-1977 гг. 53. В импорте преобладают отходы, скрап, необработанные материалы, небольшие количества приходятся на соли и соединения, стоимость его в 1975 г. = 1136 тыс. долл. Главные поставщики – Канада, Перу, Бельгия. В 1976-1977 гг. Япония также стала сильно ориентироваться на ввоз отходов и скрапа.

Фиг. 65. Динамика производства теллура в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах, т

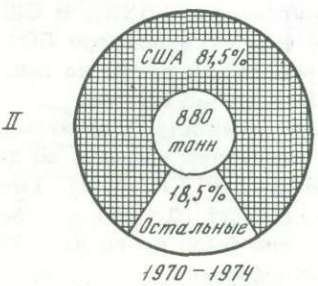


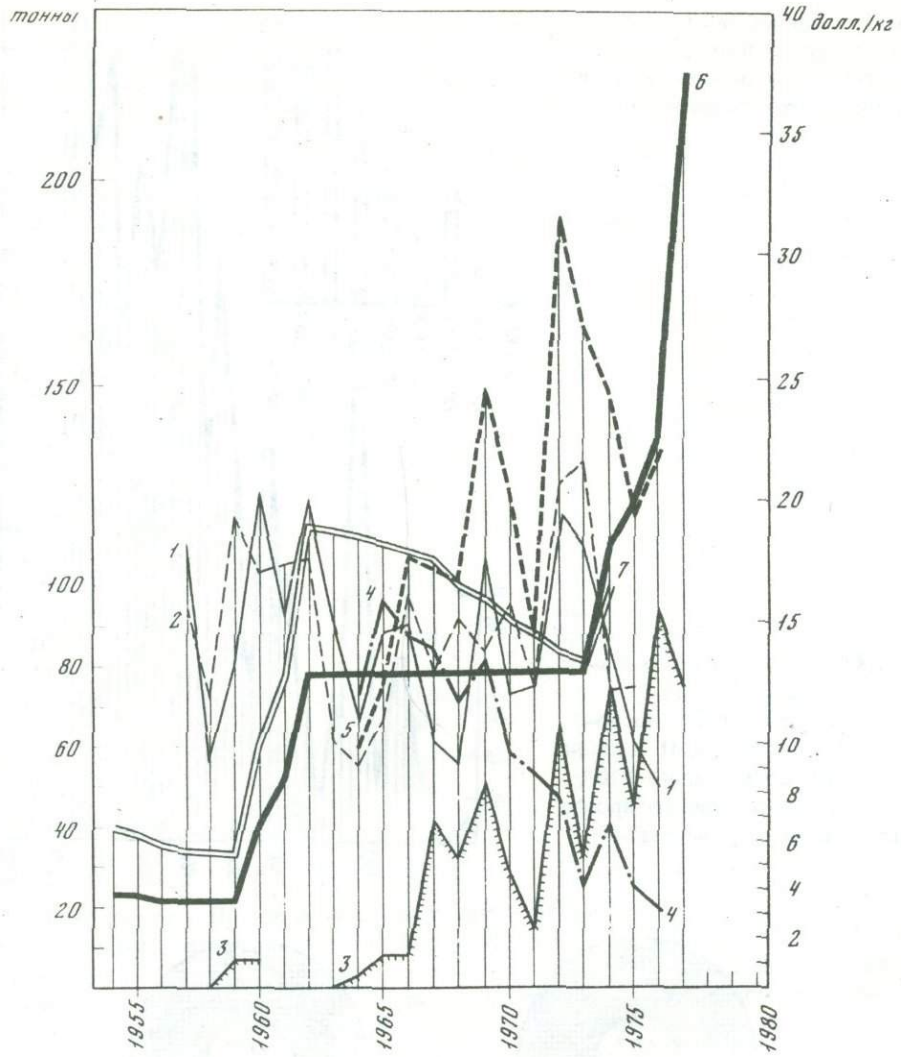
Фиг. 66. Некоторые показатели по теллуру

I – распределение производства по странам; II – промышленное потребление США по отношению к общему производству всех промышленных стран, %



Годы	США	Канада	Перу	Япония
1955 – 1964	70,6	15,0	11,7	2,7
1965 – 1974	53,9	17,5	12,0	16,6



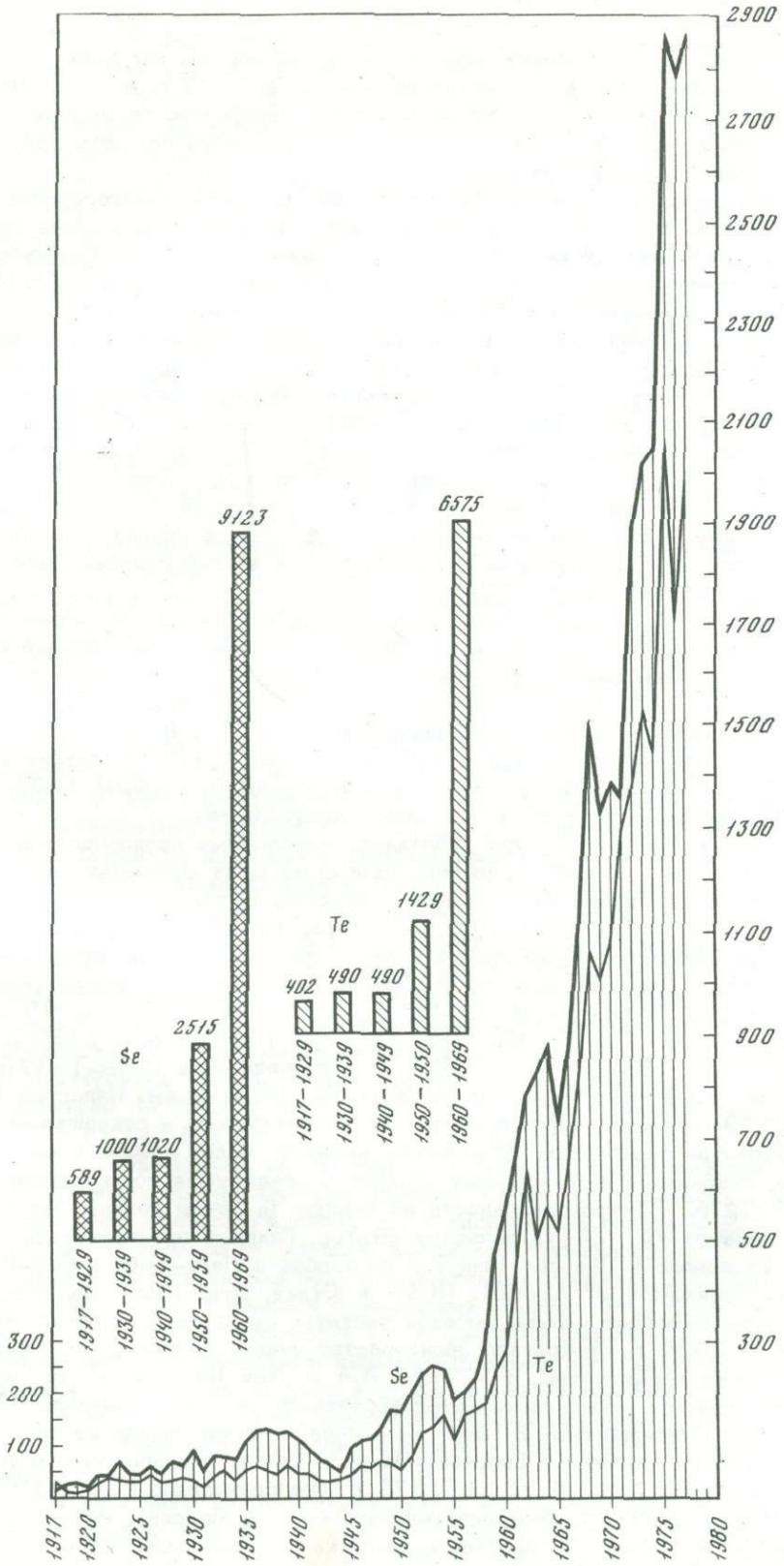


Фиг. 67. Теллур в США

1 – собственное производство, т; 2 – отгрузка потребителям, т; 3 – импорт для потребления, т; 4 – запасы у производителей на конец соответствующего года, т; 5 – видимое потребление, т; 6 – среднегодовые цены на 99%-ный металл, долл./кг; 7 – среднегодовые цены по курсу доллара в 1973 г., долл./кг

Te не подлежит хранению в стратегических резервах США, поскольку для производства непосредственно военной техники, в том числе ИК-излучателей и детекторов, необходимые небольшие количества (~7 т в 1970 г.) могут быть всегда обеспечены. Отмечалось, однако, что в связи с расширением применения в электронике и термоэлектрических генераторах он может стать критическим или стратегическим материалом [533]. В США разрешены правительственные субсидии частным фирмам в размере 50% от объема их затрат – на поиски новых источников Te. Пошлины на импорт необработанного Te = 4%, соединения его и соли – 5% ad valorem.

Количество учтенных Chemical Abstracts печатных научных публикаций по Te особенно увеличилось за последнее время и по десятилетиям составляло: 1928–1937 гг. 448; 1938–1947 гг. 459, 1948–1957 гг. 1143, 1958–1967 гг. 4915, 1968–1977 гг. 14641 – увеличение против 1958–1967 гг. в 3 раза (в 1977 г. оно было всего на 29% меньше, чем по Se). Такой быстрый рост научных исследований – залог предстоящих промышленных успехов Te (фиг. 68).



Фиг. 68. Динамика научных публикаций по селену и теллуру, учтенных Chemical Abstracts

В 1920-х годах In оставался еще сугубо лабораторным металлом (в 1924 г. общее количество его в мире составило 1 кг, а в 1926 г. в США было получено 8 кг). В категорию полупромышленных материалов он перешел в 1930-1940-х годах, но и сейчас далеко не перешагнул ее, хотя производство его намного увеличилось.

Сколько-нибудь внушающей доверия статистики современного производства In за рубежом нет, и все наши попытки дать его динамику в более или менее достоверном виде оказались тщетными. Можно лишь констатировать, что выпуск металла в 1970-х годах колебался в пределах 45-52 т/г. Падение вызывалось уменьшением спроса, понижением концентрации In в сырье, сокращением производства Zn вследствие экономического кризиса и забастовок рабочих. В этот период в течение ряда лет предложение In превышало *спрос на него, но в 1977 г., видимо, положение резко изменилось* – In стал остро дефицитным. Производство металла в 1970 г. определялось в 49,5 т, в том числе (в т): Канада 23,3, США 8,1, Перу 1,1, ФРГ 3,7, Бельгия 2,3, Нидерланды 1,1, Италия 0,6, Япония 9,3. Для 1973 г. объем выпуска без США оценивался в 44,8 т, в том числе (в т): Канада 21,2, Перу 3,5, ФРГ 1,56, Бельгия 3,9, Нидерланды 1,0, в других западноевропейских странах 1,6, Заире 1,24, Японии 6,2, в других странах Азии 1,56, других – неучтенных странах 3,1.

В 1973-1974 гг. производственные мощности по металлическому In за рубежом оценивались в 112 т, а к 1980 г. возможно их расширение до 145 т. По странам они распределяются так (в т; в скобках 1980 г.): Канада 34 (40), США 18,7 (28), Мексика 6,2 (9), Перу 6,2 (9,3), ФРГ 3,8 (3,9), Бельгия 4,7 (4,7), Нидерланды 1,6 (1,6), Италия 0,6-1,0, другие западноевропейские страны 6,8 (8,6), Заир 3,1(3,1), другие страны Африки 3,9 (6,2), Япония 7,8 (14), другие страны 13 (16,6) [495]. По-видимому, цифры по ряду стран и в целом преувеличены.

Комбинат в Трейле (Канада) обладает наибольшими производственными мощностями по In (34 т/г.), но они никогда не были полностью загружены. Выпуск продукции оценивается разными авторами (в т): 1969 г. 10, 1970 г. 28, 1975 г. 6,2-7,0, 1976 г. 6,1-7,8-9,3, 1977 г. 5,6. Помимо металла здесь производятся соединения и сплавы, изделия – диски, проволока, полоски, листы, порошки, шарики. В США производство составляло (в т): 1941 г. 0,22, 1942 г. 0,65, 1943 г. 1,85, 1944 г. 2,57, 1945 г. 1,78, 1946 г. 0,3, 1947 г. 0,435, 1948 г. 0,38, 1949 г. 1,7, 1950 г. 3,9, 1951 г. 4,77, 1953 г. 10, 1956 г. >3, в среднем за 1958-1967 гг. ≃7,15. За последующие годы сведения фирмами засекречены. Известно лишь, что в 1970-х годах In-производство резко колебалось и сокращалось вследствие закрытия нескольких Zn-заводов, наличия более дешевого импортного металла, накопления коммерческих запасов в предыдущие годы, переориентации с 1972 г. Zn-промышленности на бедные In руды долины Миссисипи вместо богатых им Zn-руд западных штатов. Главные производители – Asarco на заводе в Денвере (ранее и на заводе в Перт-Амбое, Нью-Джерси) и Indium Corporation of America (ICA) в Ютике, штат Нью-Йорк. Десятки других фирм получают металл высокой чистоты, соединения, сплавы, готовые изделия. В 1969 г. прекратила производство индия Anaconda Co. из-за неблагоприятной конъюнктуры. В 1977 г. ICA и New Jersey Zinc Co. заключили соглашение о произведстве рафинированного металла на заводе NJZ в Палмертоне, Пенсильвания. В Перу In – один из компонентов комплексного производства на комбинате Серро-де-Паско в Оройя. Извлечение его колеблется в пределах 2,4-3,5 т/г., в 1975 г. оно составляло 3,1, в 1976 г. 2,5 т. Нет сведений об объеме производства In в Мексике, Африке, Западной Европе. В Англии In-продукцию выпускают в основном Mining Chemical Products и Johnson Matthey, но неизвестно в каких количествах. Япония занимает видное место в производстве In (в т): 1964 г. 7,1, 1965 г.

8,7, 1966 г. 8,5, 1967 г. 17,5, 1973 г. 8,7, 1974 г. 9,5, 1975 г. 6,2, 1976 г. 6,9–9,3 1977 г. ~ 7. В зависимости от конъюнктурных условий на внутреннем и внешнем рынках выпуск расширяется или сокращается. Производят его Nippon Mining Co., Dowa Mining и должны были возобновить выпуск Toho Zinc Co., Mitsui Mining & Smelting Co., Mitsubishi Metal Corp. после приостановки его в 1972–1973 гг. вследствие падения спроса. Nippon Mining имеет мощности по In 8,4 т/г. В Австралии In извлекался Broken Hill Associated Smelters Pty., Ltd. и потенциально возможно его извлечение на Cu-заводе в Порт-Кембле Electrolytic, Refining & Smelting Co. of Australia Ltd.

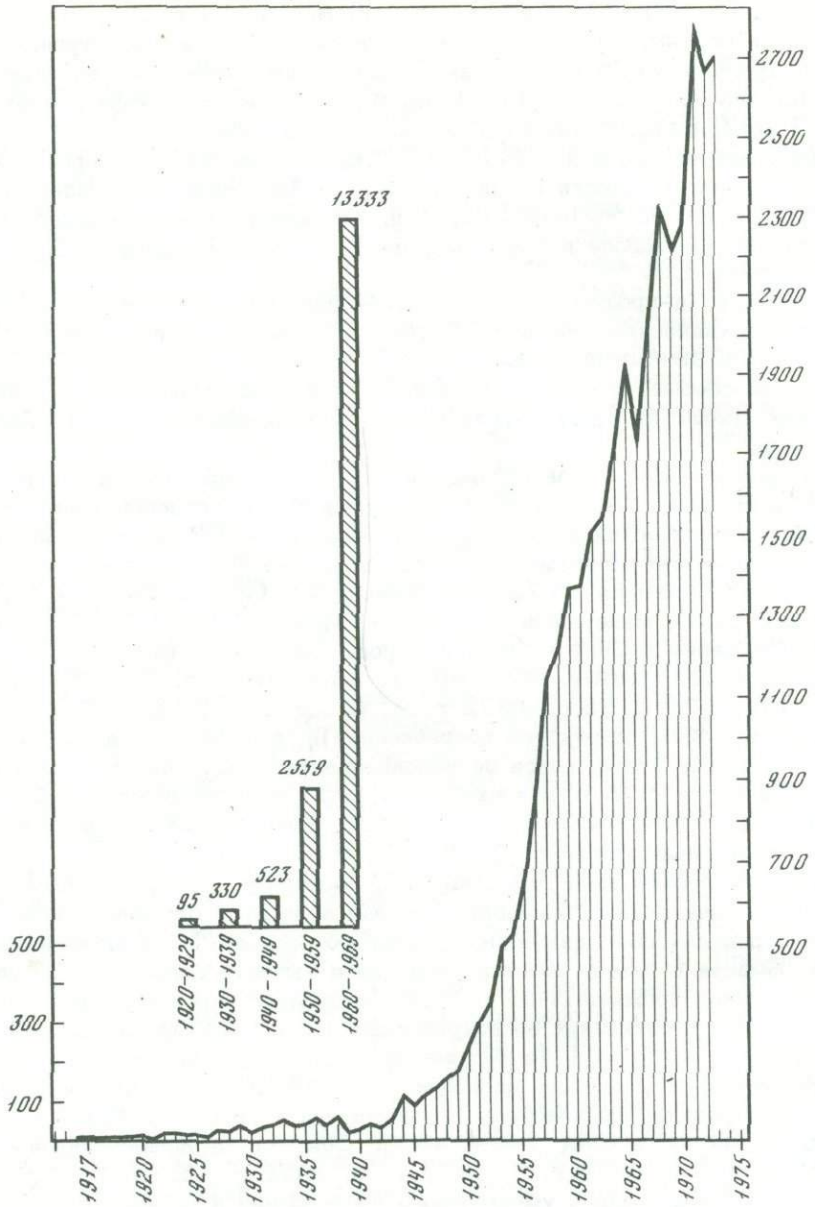
Ассортимент In-продукции давно стабилизировался. Отметим еще только, что техническим считается 99,9–99,97+%-ный, а высокой чистоты – 99,999 –99,9999+%-ный металл.

Ничего не сообщается о токсичности In и никаких специальных требований в этом отношении не предъявляется к In-производству и к In-содержащим отходам.

Общее потребление In за рубежом в 1970 г. оценивалось в 51 т, из них (в т): в припоях и сплавах 15,6, подшипниках 14, исследовательских работах 6,2, электрических лампах 5, полупроводниках 4,7, других областях 5,5. По странам оно распределялось так (в т; в скобках удельный вес, в%): США 17 (33,5), Англия 14 (27,5), Япония 7,8 (15,3), ФРГ 4,7 (9,2), Бельгия 2,2 (4,3), Нидерланды 2,2 (4,3), Франция 0,9 (1,8), другие 2 (3,9). Потребление в США в отдельные годы составляло (в т): 1964 г. 12,8, 1965 г. 23, 1966 г. 22, 1967 г. 15,6, 1968 г. 17, 1969 г. 17, 1970 г. 17, 1971 г. 15,6, 1972 г. 21,6, 1973 г. 34,5, 1974 г. 25,7. Приводимая в [495] структура потребления In в США весьма сомнительна, в 1972 г. он как будто вовсе не использовался в АТ, сплавах и для покрытий. По [464] в 1975 г. и в скобках в 1977 г. приходилось (в %): на электронику 18 (10), инструменты 30 (30), припои, сплавы и покрытия 30 (40), контрольные стержни ЯР 6 (...), другие области 16 (20). Показатели по электронике явно преуменьшены, поскольку In-припои также используются в электронных приборах. Падение доли этой отрасли в значительной мере определялось уменьшением удельного расхода In в электронных приборах. Вместе с тем в 1978 г. отмечался высокий спрос на него со стороны электронной промышленности. Чтобы продемонстрировать неточность и разнобойность в публикациях по потреблению In в США, приведем еще и данные за 1975 г. [496] (в %): электроника 9, припои, сплавы и покрытия 44, инструменты 27, научные исследования и АТ 20. Есть прямые указания, что электроника (транзисторы, выпрямители и другие приборы) – главный потребитель In в США [494, 496]. Сбыт In в Японии составлял (в т): 1973 г. 14, 1974 г. 9, 1975 г. 6, 1976 г. 9,5, 1977 г. 7. Отставание в 1977 г. объяснялось уменьшением потребления в производстве Ge-транзисторов, недостаточно быстрой заменой Cd на In в припоях и контактах, сокращением удельного расхода In в дисплеях на основе жидких кристаллов благодаря усовершенствованию технологии производства.

In могут заменить: карбид бора в контрольных стержнях ЯР, Ga – в ряде сплавов, для которых неважен стоимостной фактор, Si – в транзисторах (вместо Ge–In). Однако стоимость In в конечных изделиях мизерная и гораздо важнее его функциональные качества, поэтому об этих заменителях не вставал вопрос, не возник он даже и в обстановке, когда цена In резко возросла (см. ниже), и это лучший показатель особой его эффективности. Некоторая часть In возвращается в производство в виде Ge-In-отходов электронных предприятий.

Среднегодовые цены на In технический – 99,9%-ный держались в 1954–1963 гг. стабильно в пределах (долл./кг): 72,3, в 1964 г. повысились до 77,2, в 1965 г. до 88,4, затем в 1969–1972 гг. понизились до 56,9, но с 1974 г. поднялись до 142, 1975 г. 182, 1976 г. 258, 1977 г. 316, 1979 г. 402. Это необычайное подорожание (в 7,1 раза по отноше-



Фиг. 69. Динамика научных публикаций по индию, учтенных Chemical Abstracts

нию к 1972 г.), сравнимое с ростом цен на нефть, явилось результатом дефицитности In.

Импорт In в США одно время был очень значительным, но в последние годы сокращался (в т металла; в скобках металл по содержанию в Zn-концентратах): 1964 г. 7,43 (4,3), 1965 г. 11,3 (5,5), 1966 г. 9,14 (5,4), 1967 г. 9,45 (5,9), 1968 г. 8,8 (6,6), 1969 г. 8,8 (5,6), 1970 г. 12,4 (1,6), 1971 г. 12,1 (2,1), 1972 г. 19,5, 1973 г. 25,2, 1967 г. 15,3 (1,6), 1975 г. 3,2 (0,6), 1976 г. 9 (0,6), 1977 г. 8,7 (0,47). Ввозятся в основном нерафинированный металл, отходы, лом, о чем свидетельствует недорогая стоимость (суммарно за 1973–1975 гг. всего 3,6 млн. долл.). Основные поставщики – Канада, Перу, Англия, хотя их роль время от времени меняется. Япония экспортировала в 1974 г. 7 т

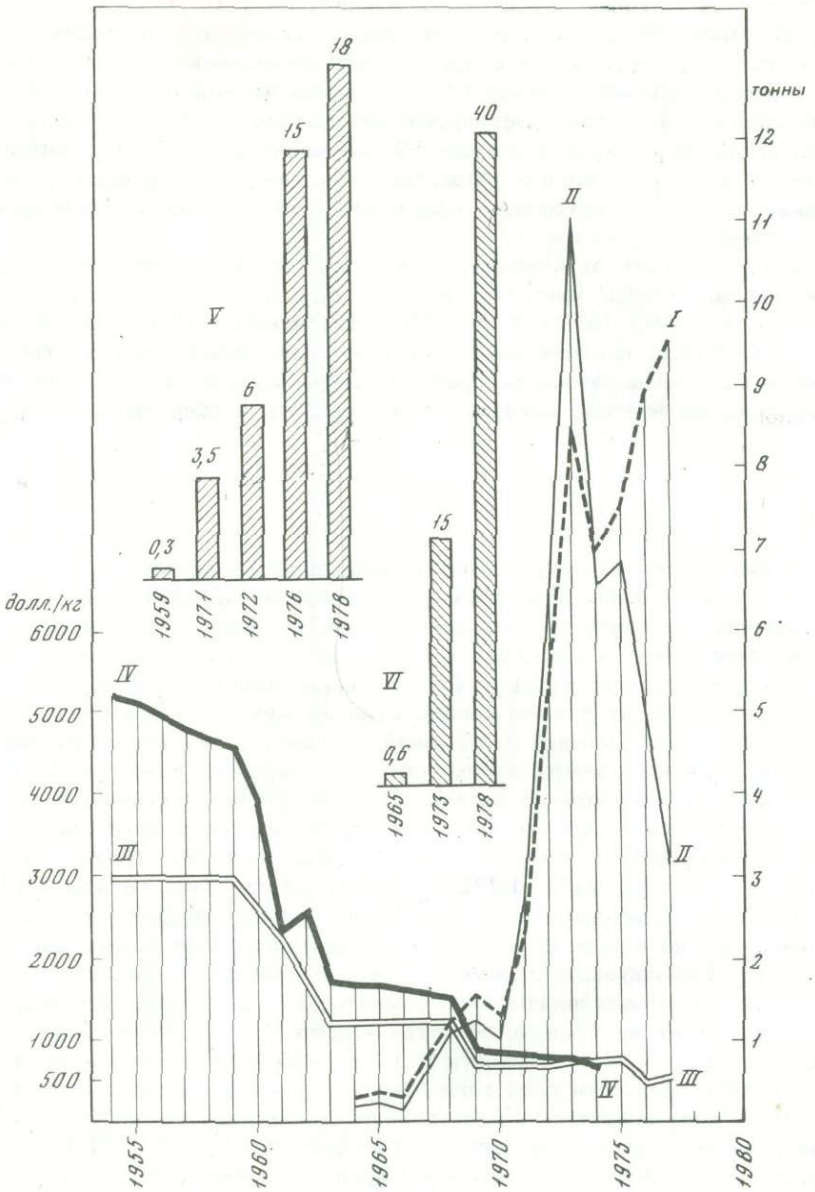
и в 1975 г. 1 т металла, в том числе в США, но в 1976 и 1977 гг. вывоза его не было совсем. Официальных правительственных программ по In в США не предусмотрено, как и в других капиталистических странах. Нет хранения его в федеральных резервах США. Пошлина на импортируемый в США из несоциалистических стран рафинированный металл = 9% ad valorem, необработанный металл, скрап и отходы 5%, временно до 1978 г. разрешался беспошлинный импорт скрапа и отходов, вероятно, для стимулирования их ввоза. Скидка с налога на истощение недр составляет как для отечественных, так и зарубежных источников 14%.

Учитываемые Chemical Abstracts печатные научные публикации по In росли весьма интенсивно (фиг. 69): в 1950 г. 86, 1960 г. 645, 1970 г. 1715, 1976 г. 2665 (в 1976 г. 155% относительно 1970 г.). Очень характерно, что в США систематически сравнительно большое количество In расходуется на исследовательские работы, направленные на усовершенствование технологии извлечения, изучение новых свойств и сфер применения.

ГАЛЛИЙ

В течение ряда десятилетий происходили поиски путей полезного использования Ga, но они оставались мало обнадеживающими и нереализованными. Положение было пессимистическим и казалось безысходным. Но свершилось чудо – были обнаружены полупроводниковые свойства соединений Ga и молниеносно для них нашлись прикладные функции первостепенной важности. Ga открыл еще одну страницу в электронике, стал ее жемчужиной и столь же ценным материалом, как кремний и германий, а возможности его дальнейшего продвижения в данной области далеко еще не исчерпаны, конца им не видно.

Статистические сведения по производству Ga в США скрываются фирмами, а по другим странам не публикуются или отрывочны. Ориентировочно считается, что выпуск металла составлял (в т): 1957 г. 0,25, 1959 г. 0,3, 1971 г. 3,5 ("год галлия"), 1972 г. 7, 1976–1977 гг. по 15, 1977 г. 14–20. В 1975 г. он сократился вследствие резкого упадка в электронной промышленности, но вскоре положение восстановилось и производство стало увеличиваться. Публикуемые данные о производственных мощностях по Ga очень запутаны, противоречивы иногда явно сомнительны, например, содержание Ga в перерабатываемых во Франции бокситах выдается за наличие производства, по Швейцарии указываются мощности в 15 т, в действительности же имеются, вероятно, в виду мощности всех глиноземных заводов, входящих в систему Alusuisse. По нашим ориентировочным подсчетам, производственные мощности по металлу за рубежом составляли в 1965 г. 0,6, 1973 г. 15 и 1978 г. 40 т (Канада 2–3, США 15, Западная Европа 18, Япония 5 т), но цифры эти, понятно, весьма приблизительные (фиг. 70). Загружены мощности примерно на 50% и все же продолжается их расширение (модернизация и новое строительство) в расчете на предстоящий рост спроса. Главными интерметаллическими Ga-соединениями для электроники являются GaAs и GaAsP, но сейчас происходит крен в сторону GaP. Исходную Ga-продукцию производят в США Aluminium Company of America (Alcoa) на глиноземных заводах в Боксайт (Арканзас) и Мобил (Алабама) и Eagle-Picher Industries, Inc. на заводе в Куапо (Quapan, Оклахома) из отходов Zn-производства и поступающего извне скрапа. Разные другие фирмы производят соединения Ga, в том числе из импортных материалов. В последние годы в целях ослабления зависимости от импорта производство было значительно расширено на заводах Alcoa, должно было начаться и извлечение Ga из отходов переработки фосфоритов. В Ga-производстве США было занято в 1975 г. 15 и 1977 г. 20 чел. Очень больших масштабов достигла в США промышленность электронных приборов из GaAs, GaAsP, GaP, причем ведущие электронные фирмы располагают собственным производством этих соединений, что обеспечивает их независимость и конкурентоспособность. В Западной Европе производством Ga



Фиг. 70. Некоторые показатели по галлию

I – потребление металла в США, т; II – импорт в США для потребления, т; III – среднегодовые номинальные цены в США на технический металл, долл./кг; IV – цены в пересчете по курсу доллара в 1973 г., долл./кг; V – мощности по металлу в США, т/г; VI – производственные мощности по металлу во всех капиталистических странах, т/г.

располагают Норвегия (рафинирование Al), Англия (бокситы), Бельгия, Нидерланды, ФРГ (бокситы), Швейцария (бокситы), Франция (бокситы), Италия (Zn-руды и бокситы). В Японии Ga получают из Zn-руд и бокситов Dowa Mining Co., Mitsubishi Mining, Nippon Light Metal, Sumitomo Metal & Mining, Toho Zinc. Новая фирма Sumitomo Alusuisse Gallium Ltd., организованная Sumitomo Chemical Co. и швейцарской Swiss Aluminium Ltd. (Alusuisse), построила в Ниихама завод стоимостью в 2,5 млн.долл. на 2,0–2,6 т/г. Ga сверхвысокой чистоты. Быстро расширяется производство GaAs, GaAsP и особенно GaP для прекращения зависимости от импорта, разработаны собственные технологические процессы получения указанных материалов.

О движении Ga-промышленности в последние годы дают представление такие (не исчерпывающие) факты. Продажа GaAsP в США в 1972 г. для оптоэлектроники возросла до 14,5 млн.долл. против 10,5 млн.долл. в 1971 г., в 1972 г. Aluminium Company of America (Alcoa) утроила производственные мощности по Ga; продажа Ga-продукции для оптоэлектроники в 1973 г. = 25 млн. долл. и была на 4,5 млн.долл. больше, чем в 1972 г.; Alcoa построила в 1974 г. новую Ga-установку стоимостью в 1 млн. долл.; Atomergic увеличила в 1973 г. производственные мощности по эпитаксиальному GaAs и осуществляла обширную программу по кристаллам GaAs, а Monsanto Co. многомиллионную программу расширения производства электронных материалов, включая удвоение мощностей по $A^{III}B^{V}$-материалам; National Semiconductor Corp. начала производство Ga-транзисторов и других электронных приборов; считалось, что сбыт GaAsP-устройств в 1974 г. должен был достигнуть 130 млн.долл; Litronix увеличила мощности по производству эпитаксиальных GaAsP-вафель. В 1973 г. в Японии Sumitomo построила упомянутый Ga-завод в Ниихама, о-в Сикоку; Dowa Mining Co., Ltd. в 1972 г. ввела в строй Ga-установку на Zn-заводе в Косака, префектура Акита, а в 1973 г. собиралась довести производство Ga до 360 кг, а затем до 2400 кг/т. Stanley Electric Co. освоила промышленное производство СИД, обладающих на 30% более высокой яркостью свечения, фирмой Sumiko Alusuisse Gallium организовано производство 2,6 т/г. Ga, а также его соединений, Sumitomo Metal Mining намеревалась утроить выпуск монокристаллических шайб GaP; Hitachi, Ltd. увеличила производство GaP на заводе в Musashi (пригород Токио), в 1975 г. производство GaP намеревалась начать Shin-Etsu Handotai, а массовое производство эпитаксиальных GaP-вафель - Showa Denko K.K. на основе собственной технологии; в 1976 г. освоен метод, позволивший значительно снизить затраты на производство GaP и открывший ему широкую дорогу в производстве СИД; три фирмы ассигновали 800 млн.иен на создание новых производственных мощностей по GaP на заводе в Itami; Sumitomo Metals & Mining прилагала большие усилия по конкурентной борьбе в области GaP. В ФРГ установка по извлечению Ga из алюминатных растворов построена на глиноземном заводе Vereinigte Aluminium Werke (VAW) в Шварндорфе. В Англии создана новая модель установки Malverin, позволяющая выращивать крупные монокристаллы GaP с повышенными характеристиками. В Швейцарии в 1976 г. Alusuisse организовала производство Ga-Gd-граната. Происходил стремительный рост спроса на СИД.

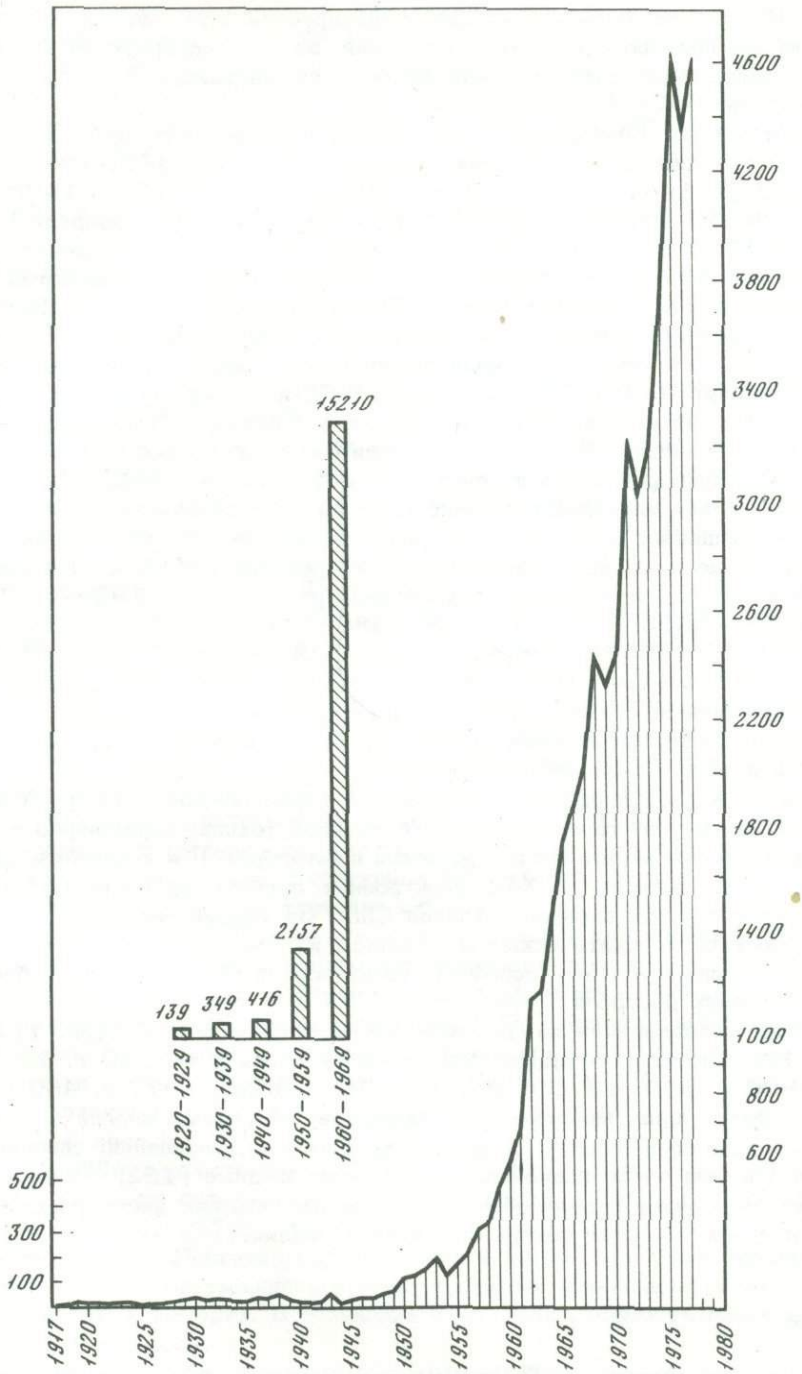
Следующие примеры характеризуют мероприятия по кооперированию и экспансии в Ga-производстве за рубежом. Канадская Cominco имеет постоянный филиал - Electronic Division of Cominco American Inc. в Спокане, Вашингтон, для реализации своей продукции. В США в 1973 г. Atomergic расширила мощности по эпитаксиальному GaAs при участии британской BDH Chemicals Inc. Dialight (США), производящая миниатюрные СИД на GaAsP зеленого и желтого свечения, представлена во Франции Société Electronique. Litronix поставляет СИД на GaAsP в Японию, имеет заводы в Малайзии и других странах. В ФРГ для производства Ga создана International Gallium GmbH (Ingal) на паритетных началах Vereinigte Aluminium Werke и нидерландской Kawecki Billiton Metallindustrie, в свою очередь являющейся филиалом (50:50) Kawecki Berylco Industries (США) и Billiton (Нидерланды). Английская Metals Research Ltd., специализировавшаяся на выращивании кристаллов GaP, имеет свои филиалы во многих странах. На территории Японии создана объединенная японо-швейцарская фирма Sumiko Alusuisse Gallium, построившая завод по производству Ga и его соединений. Японская Shin-Etsu Handotai организовала выпуск GaP для люминесцентных устройств при содействии Siemens A.G. (ФРГ), три крупные японские фирмы Sanyo Electric, Tokyo Shibaura, Sharp объединили свои усилия в производстве GaP и на 70-80% захватили производство СИД на его основе. Японские фирмы закупили технологическое оборудование у британской Metals Research, которое позволило сократить производственные затраты.

Ga и его соединения признаны в США сравнительно нетоксичными материалами, не нуждающимися, с точки зрения охраны окружающей среды, ни в каких ограничениях при производстве и применении. Однако перевозка их считается связанной с риском и во избежание его предусмотрена специальная внутренняя и наружная упаковка [464].

Согласно американским данным, попутное получение Ga на Al- и Zn-заводах ввиду гомеопатического его содержания и весьма низкой степени извлечения пока никак практически не сказывается выгодно на экономике основных производств. Но на заводах Al_2O_3 при утилизации Ga происходит очистка щелочных растворов, благодаря чему они могут быть возвращены в производственный цикл. Экономия GaAsP в производстве индикаторных цифровых устройств достигнута применением увеличительных пластмассовых линз. В СССР разработан исключительно эффективный способ извлечения Ga из щелочных растворов, получаемых, например, при комплексной переработке бокситов и нефелинов и содержащих алюминаты, карбонаты, силикаты, фосфаты, ванадаты, хроматы, сульфаты, хлориды, цинкаты щелочных металлов. Окупаемость затрат на установку производительностью 10 т/г. Ga = 1,0-1,5 годам. Разработана и внедрена также технология сорбционного извлечения Ga из щелочных растворов Zn-производства по низкой себестоимости при окупаемости капитальных затрат за один год. Впервые в мире на Кировабадском Al- заводе внедрена новая технология комплексной переработки алунитовых руд на Al_2O_3, K_2SO_4, H_2SO_4, V_2O_5 и Ga, дающая экономию 8 млн.руб./г., схема в целом и отдельные ее узлы и оборудование запатентованы в США, Италии, Франции, ФРГ, Японии, Мексике и других странах [172, 381, 394]. В ЧССР усовершенствована технология извлечения Ga из промежуточных растворов глиноземного производства и разработана установка, сравнительно простая, автоматизированная, легко встраивающаяся в существующий производственный цикл, экономящая материалы и энергию [428].

Хотя производство Ga имеется в ряде стран, его потребление было вначале сконцентрировано только в США (в 1974 г. 83% общего зарубежного потребления). Теперь солидными его потребителями стали Япония и западноевропейские страны. В США потребление составляло (кг): 1964 г. 305, 1965 г. 373, 1966 г. 313, 1967 г. 764, 1968 г. 1217, 1969 г. 1561, 1970 г. 1297, 1971 г. 2289, 1972 г. 5076, 1973 г. 8496, 1974 г. 6940, 1975 г. 7493, 1976 г. 8880, 1977 г. 8790, 1978 г. 8500. Рост его был интенсивным (в 1968 г. в 4 раза по сравнению с 1964 г. и в 1977 г. в 7,8 раза против 1968 г.). Более 90% расходуется в электронике (50 фирм) в качестве полупроводниковых соединений. Структура потребления в 1977 г. была такова (кг): GaAsP эпитаксиальные слои для красных СИД – в Японии 870-1050, США ~17400, Западная Европа ~700, всего 19300, GaAsP эпитаксиальные слои в фотодиодах – в Японии 35-53; GaAs-подложки в ИК излучающих диодах – в Японии 70-140, США 140-210, всего 210-350; GaAs-подложки в микроволновых приборах – в Японии 30-40, США – 100-120, всего 130-160; CaAs-подложки n^+ (малодислокационный) в лазерах – Японии 10-15, США 20-30, всего 30-45; GaAs -подложки (полуизолирующий) для транзисторов с полевым эффектом – в Японии 60-80, США 120-150, Западной Европе – 20-30, всего 200-260, GaAs -эпитаксиальные слои для красных СИД – в Японии 300-400, США 140-200, Западной Европе 140-200, всего 580-800; GaP – эпитаксиальные слои для зеленых СИД – в Японии 60-100, США 60-100, Западной Европе 60-100, всего 180-300; GaAsP эпитаксиальные слои для оранжевых и желтых СИД – в Японии 10-12, США и Западной Европе 80-100, всего 90-112. Следует учесть, что технологические усовершенствования привели к резкому уменьшению размеров цифровых индикаторных устройств и удельного расхода Ga на производстве каждого из них, например, в 1974 г. затраты GaAsP уменьшились в шесть раз.

В электронике Si, Ge и более дешевые жидкие кристаллы (в СИДах) могут быть альтернативами полупроводниковым соединениями Ga, но замеча-



Фиг. 71. Динамика научных публикаций по галлию, учтенных Chemical Abstracts

тельные свойства последних дают им возможность успешно противостоять этим *заменителям*. Наоборот, в некоторых случаях Ga-заменитель дефицитного In. Вообще же стоимостной фактор при использовании Ga в электронике не имеет весомого значения ввиду ничтожно малого удельного его расхода. В США три компании перерабатывают Ga-скрап. Новый способ получения 99,9999%-ного Ga из скрапа и отходов производства GaAs и GaP реализован Scienti-

fic Gas Production. В общем в США утилизируется 25% Ga, расходуемого в производстве полупроводниковых соединений, за счет возврата брака. В Японии из отходов электротермической дистилляции на заводе Toho Zinc Co. в г. Fujioka извлекаются Fe, Cu, Zn, Ga.

Импорт в США Ga-продуктов (необработанного металла, отходов, скрапа) составлял (кг, очевидно по содержанию Ga): в 1964 г. 189, 1965 г. 236, 1966 г. 145, 1967 г. 645, 1968 г. 1070, 1969 г. 1206, 1970 г. 1005, 1971 г. 2679, 1972 г. 6066, 1973 г. 11124 (на 2,7 млн.долл.), 1974 г. 6536, 1975 г. 6830, 1976 г. 4920, 1977 г. 3100. Сокращение ввоза, начавшееся в 1974 г., определялось ростом внутреннего производства. Крупным импортером Ga, а также GaAs, GaP, GaAsP, ранее являлась Япония, теперь ее зависимость от ввоза этих продуктов резко сократилась. Экспортируют Ga-продукты Канада и западноевропейские страны. Традиционно поставляла на экспорт 99,9 и 99,99%-ный Ga КНР, но в последние годы он сокращался. Англия вывозит в разные страны установки по выращиванию кристаллов Ga-соединений. Продаются лицензии на новые способы изготовления электронных приборов на соединениях Ga, в больших масштабах производится внешняя торговля электронными приборами на этих соединениях. СССР и ЧССР предлагают лицензии на упомянутые ранее новые способы извлечения Ga [381].

Усредненные цены на металлический Ga претерпели в США следующие изменения (долл./кг, в скобках по курсу доллара 1973 г.): 1954-1959 гг. 3000 (5160-4550), 1960 г. 2600 (3890), 1961 г. 2250 (2320), 1962 г. 1750 (2550), 1963-1968 гг. 1200 (1730-1510), 1969-1973 гг. 700 (840-630), 1974 г. 750-800, 1976-78 гг. 550, 1979 г. 475. Такое резкое снижение цен - результат улучшения технологии, роста производства и конкуренции. Резко снизились также цены на GaAs, GaAsP, GaP, на СИД и другие Ga-электронные изделия.

Ранее Ga классифицировался как важный стратегический материал по категории IV [189], но теперь его роль в военной технике неимоверно выросла, так что он вполне может быть перечислен в категорию II - исключительно важных химических элементов. Хотя электронные приборы на GaAs, GaAsP, GaP широко используются военной техникой США, Ga официально не значится ни стратегическим, ни критическим материалом и в федеральных резервах он не хранится. Объясняется это наличием возможностей обеспечить потребности за счет внутренних ресурсов.

Научные исследования по Ga росли фантастически быстро (фиг. 71) - учтенные РЖ Chemical Abstracts публикации составили в 1940 г. 27, 1950 г. 122, 1960 г. 645, 1970 г. 2420, 1976 г. 4330, 1977 г. 4620. По Ga изданы десятки книг, монографий и сборников, проведены многие и продолжают проводиться специальные совещания, конференции, заседания, симпозиумы, семинары, в том числе национальные и международные [192]. Работы по Ga-тематике проводятся в разнообразных исследовательских институтах, лабораториях и вузах. Ga стал фаворитом науки и техники.

ТАЛЛИЙ

Достоверной статистики по Tl -промышленности за рубежом нет, только умозрительно производственные ее мощности оцениваются в 30 т/г. (при загрузке ~40%), а производство в 1973 г. 12-15 т. По странам они распределяются соответственно (т, по содержанию металла): Канада 3,6 (1,8), США 5(4), Мексика 0,7(0,3), Перу 1,1 (0,45), ФРГ 10(0,3), Бельгия 1,5 (0,27), другие западноевропейские страны 3,6 (1,8), страны Африки 0,45 (0,32), Япония 1,36 (0,66), Австралия 1,36 (0,95), другие страны 1,5 (1,0). В течение последних десятилетий не произошло никаких особенных положительных сдвигов в Tl -производстве, количественно оно стабилизировалось, а в 1970-х годах сокращалось (см. ниже). Как исключение, США по Tl не занимают за рубежом ведущего положения. Исходные Tl-продукты по-

лучаются единственно на заводе в Денвере, Колорадо, фирмы Asarco. Здесь на Tl-установке занято 5 чел. (в 1973 г. 15, 1974 г. 10 чел.). Другие фирмы, производящие Tl-продукцию, используют импортные исходные материалы. Неиспользуемые Tl-содержащие полупродукты складируются в расчете на лучшее будущее. Главная продукция – металл чистотой 99,90–99,9999+% в кусках, слитках (весом 454 г и 15 кг) и в виде проволоки. Сульфат производится в виде порошка и кристаллов.

Tl – ядовитый металл. Быстро ассимилируясь организмом, который ошибочно принимает его за K, и попав в него, он проникает в живые клетки, нарушая действие витамина B, ферментов и метаболизм Ca и Fe. В США в 1956–1964 гг. в среднем регистрировалось по шесть случаев отравлений пестицидами и один из них был смертельным. Противоядий пока не найдено, но считается, что в руках опытных химиков Tl-соединения безопасны и что производственные отравления происходят редко, поскольку хорошо налажена техника безопасности. Заявляется также, что для локальной экологии сравнительно небольшое и контролируемое производство их представляет назначительную угрозу или вовсе не представляет ее, что максимальное извлечение Tl должно, наоборот, способствовать сведению к минимуму проникновения его в атмосферу и что следует ожидать увеличения спроса в тех областях, где токсичность не препятствует применению.

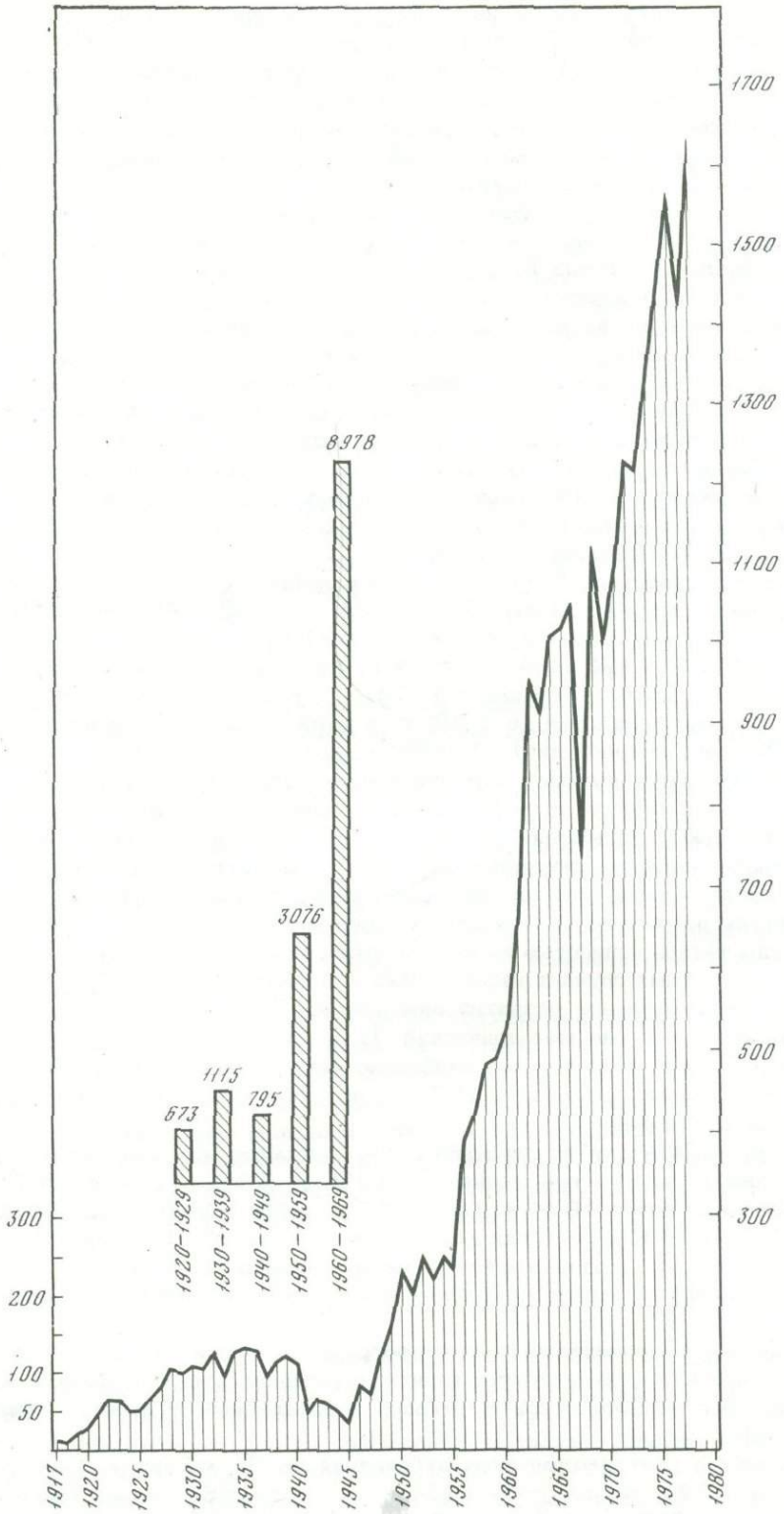
Годовое потребление Tl в США по содержанию металла во всех продуктах составляло (в кг): 1964 г. 5582, 1965 г. 4260, 1966 г. 2850, 1967 г. 2430, 1968 г. 3755, 1969 г. 4108, 1970 г. 2806, 1971 г. 1790, 1972 г. 1117, 1973 г. 635, 1974 г. 816, 1975 г. 816, 1976 г. 844, 1977 г. 816. Резкое падение с 1973 г. – результат запрещения применять Tl в сельском хозяйстве (в 1965 г. в этой отрасли использовано 2192 кг *или 51% всего потребления*). *В 1976 г. потребности удовлетворялись благодаря* возросшему импорту и реализации коммерческих запасов. В 1976–1977 гг. 60% общего потребления приходилось на электронику, ~10% на фар*мацевтическую промышленность и остальные 30% на производство стекла,* легкоплавких сплавов, низкотемпературных термометров, ртутных ламп, ИК-приборов, тяжелых жидкостей для флотации минералов и др. Относительно масштабов *и структуры потребления* Tl *в других странах сведений не встречено.* В США Tl-пестициды теперь полностью заменены органическими препаратами. Возможна замена Tl в частных случаях в электронике и сплавах, но пока к ней не прибегают. Вообще же интенсивное развитие заменителей Tl считается нежелательным.

Цена (долл./кг) на металлический Tl равнялась в 1953–1957 гг. 12,50, а с 1958 г. и до сих пор она стабильно составляет 16,50 долл./кг, несмотря на девальвацию доллара (в 1974 г. по курсу доллара 1973 г. эта цена равнялась 6,8 долл.).

Импорт в США для потребления резко снижался, как это видно из следующих данных (в кг по содержанию Tl): 1970 г. 1312, 1971 г. 967, 1972 г. 998, 1973 г. 860, 1974 г. 610, 1975 г. 560, 1976 г. 352, 1977 г. 79, 1978 г. 136. Поставки осуществляются из ФРГ, Бельгии, Франции и других стран. Tl, содержащийся в импортируемых Zn-концентратах, не фиксируется (скрытый импорт). В денежном выражении стоимость импорта за 1975 г. = 13 тыс.долл.

Специальных правительственных программ по производству и резервированию Tl нет ни в США, ни в других капиталистических странах. Импорт в США необработанного металла, скрапа, отходов и соединений облагается пошлиной в 5% ad valorem.

Количество печатных научных публикаций по Tl, учтенных Chemical Abstracts (фиг. 72), увеличилось с 2388 за 1948–1957 гг. до 7821 в 1958–1967 гг. и 13075 в 1968–1977 гг., по другим РЭ рост публикаций был гораздо интенсивнее.



Фиг. 72. Динамика научных публикаций по таллию, учтенных Chemical Abstracts

РЕНИЙ

Открытие Re состоялось в 1925 г., следовательно, он один из самых молодых промышленных металлов. После этого около двух десятилетий он находился в эмбриональном состоянии, но после войны нашел ответственное применение в изготовлении термопар, электроконтактов, нитей накаливания, нагревательных элементов и разных других деталей, которые широко используются в электровакуумных, электротехнических и электронных приборах, атомной и АРКТ. Они очень важны для промышленности и военной техники, так как часто определяют параметры и длительность работы дорогостоящих конструкций, улучшают их технические характеристики, увеличивают сроки службы, повышают надежность. Однако удельный расход Re на эти миниатюрные изделия весьма незначителен, даже максимальное развитие их производства не могло вызвать большого спроса на Re. Положение изменилось с 1969 г., когда быстрыми темпами началось внедрение Pt–Re -катализаторов в процесс крекинга нефти. Возник "рениевый бум", сделавший Re знаменитостью. Быстро разворачивалось производство, цены подскочили выше, чем на Pt. Внедрение Re в нефтекрекинг дало действительно колоссальный эффект, но и здесь его количественные возможности оказались ограниченными, тем более что он служит без износа долгое время. В зарубежных странах объем производства Re увеличился в 1970-х годах в 6-7 раз, но сейчас рост его затормозился. Приходится ждать новых поворотных событий, может быть, за счет других катализаторов или электроники, но больше всего надо надеяться на разработку специальных прецизионных сплавов особо ответственного назначения.

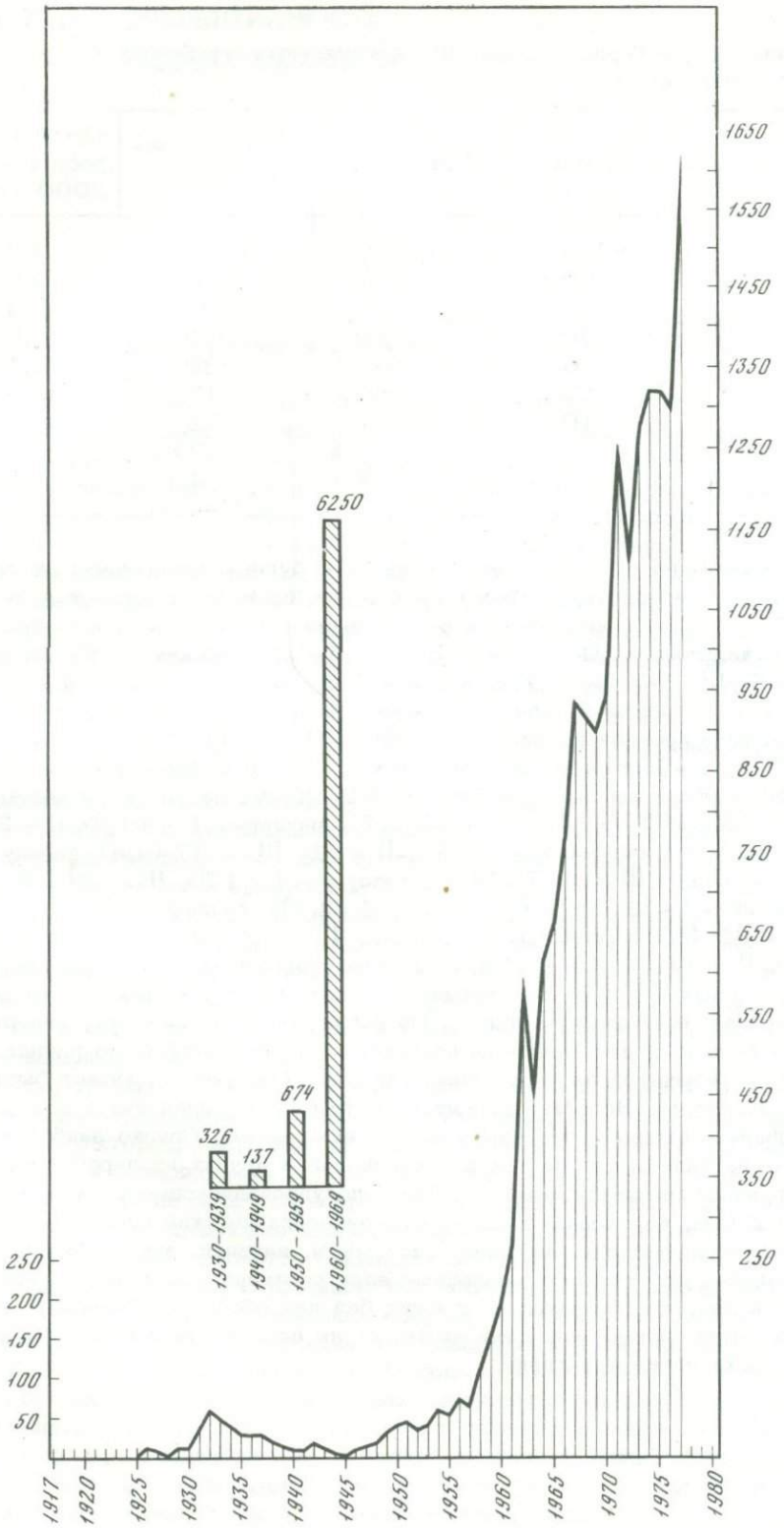
Добыча Re в сырье за рубежом оценивалась в 1973 г. в 5,4 т (из них в США 3,2, Канаде 1,0 в Чили 1,1 т). В 1974 г. она составила 5,6, 1975 г. 4,7 и 1976 г. 3,8 т и распределялась таким образом (в т за 1976 г.; в скобках 1975 г.): Канада 0,9(0,9), США 1,4 (0,9), Перу 0,2 (0,2). Чили 1,3(1,3). По другим данным, добыча равнялась в 1975 г. 3,4, 1976 г. 5 и в 1977 г. 4,9 т. Производственные мощности перерабатывающих предприятий гораздо больше и составляли в 1973 г. (в т; в скобках предположения на 1980 г.): США 6,8(7,7), Чили 1,4(3,6), Швеция 0,5(0,7), ФРГ 1,7(1,8), Бельгия 0,2(0,3), Франция 0,01 (0,014), всего 10,8(14,3). Канада получает Re -содержащие Mo-концентраты из Cu -порфировых руд Ванкувера (Британская Колумбия) на предприятии Island Copper Mine of Utah International Inc. Они направляются для переработки в США и Западную Европу, а оттуда возвращаются указанной фирме в виде NH_4ReO_4. В США производство по содержанию Re составляло (в кг): 1964 г. 454, 1965 г. 544, 1966 г. 735, 1967 г. 612, 1968 г. 1089, 1969 г. 1588, 1970 г. 2676, 1971 г. 3289, 1972 г. 2767, 1973 г. 3175, 1974 г. 2268, 1975 г. 907, 1976 г. 1996, 1977 г. 1814. Падение было вызвано закрытием цеха на заводе в Гарфидде (Юта) Kennecott Copper Corp. Сейчас Re -продукцию выпускают: M&R Refractory Metals, Inc., Shattuck Chemical Co., Molybdenum Corp., Inc. Потенциально США могут производить 8-11 т/г. Re, но большее количество Re -содержащих концентратов не используется, поскольку конъюнктурные условия не способствуют этому. О застое в Re -промышленности в стране свидетельствуют следующие данные об увеличении коммерческих запасов (в кг, на конец года): 1967 г. 408, 1968 г. 1343, 1970 г. 2812, 1974 г. 10886, 1977 г. 9072. В Чили налажена переработка Re -содержащих Mo-концентратов. В 1975 г. было приступлено к строительству Mo-Re-завода на 3,3 т/г. Re в солях и предполагалось его закончить в 1978 г. Сырьевое обеспечение намечалось за счет расширения добычи Cu -руд в Чукикамата. Перу полностью экспортирует свои Re -содержащие концентраты. Страны Западной Европы имеют мощности по производству Re-продуктов в 2,6 т в расчете на металл, но дали они в 1976 г. 2,27 т. Швеция , Бельгия, Англия и Франция работают на импортном сырье, в основном южноамериканском и африканском.

В США в 1964–1968 гг. потребление Re (в расчете на металл) равнялось в среднем 510 кг/г. Затем оно составляло (в кг): 1969 г. 1474, 1970 г. 2313, 1971 г. 3447, 1972 г. 2177, 1973 г. 1996, 1974 г. 2041, 1975 г. 2722, 1976 г. 3765, 1977 г. 2268. Падение вызвано тем, что установки крекинга нефти уже достаточно обеспечены Pt–Re –катализаторами, кроме того, в связи с мероприятиями по охране внешней среды сокращается использование тех сортов бензина, в производстве которых применяются эти катализаторы. В 1977 г. в общем потреблении Re в США на крекинг нефти приходилось 91%, производство рентгеновских и вакуумных трубок, металлопокрытий и исследовательские работы 7%, изготовление термопар, термометров, нагревательных элементов 2%. Теоретически возможными заменителями Re могут явиться: в катализе Ir, Ga, Ge, In, Se, Si, Sn, W, V; в покрытиях на Cu–мишенях в рентгеновских трубках – Co, W; в высокотемпературных термопарах – Rh, Rh–Ir; для покрытия электрических контактов – W, Pt–Ru; в эмиттерах электронных устройств – W, Ta. В США поступление Re из скрапа сплавов Mo–Re и W–Re незначительное, в целом вторичное его использование небольшое. В СССР отмечены два способа, которые позволяют регенерировать 90% Re из содержащих его отходных сплавов [280]. Гидрометаллургический способ разделения отходов производств Ni–Re –сплавов в HNO_3 обеспечивает перевод в раствор 92–93% Re.

С 1959 по 1969 г. среднегодовая цена на 99,98%–ный Re порошковый держалась в пределах 1270–1500 долл./кг. В 1970 г. она поднялась до 2200 и в 1971 г. до 2640 долл./кг, на "свободном" же рынке до 3960 долл./кг и выше. С прекращением ажиотажа цена снижалась (в долл./кг): 1973 г. до 1980, 1974 г. 1650, 1975 г. 1320, 1976 г. 1155, 1977 г. 1045 и в 1978 г. до небывало низкого уровня – 770 на 99,98%–ный металл. Надо при этом еще учесть девальвацию доллара и инфляцию.

Импорт в США Re–продуктов по содержанию металла составил в 1964–1967 гг. в среднем 98 кг/г., но затем он возрос и составлял (в кг): 1968 г 293, 1969 г. 1225, 1970 г. 469, 1971 г. 1729, 1972 г. 913, 1973 г. 2030, 1974 г. 1509, 1975 г. 465, 1976 г. 1873, 1977 г. 2722. Среди поставщиков в среднем за 1973–1976 гг. были (в %): ФРГ 57, Швеция 21, Чили 19, другие 3. В США нет стратегических резервов Re. Пошлина на импорт составляет ad valorem (в %): на необработанный металл, отходы и скрап 5, обработанный металл 9, перренат аммония 4. Ряд исследований, в том числе технологических, проводится за государственный счет. Количество научных публикаций по Re, учтенных по Chemical Abstracts (фиг. 73), возрастало таким образом (в среднем за год): 1931–1940 гг. 32, 1941–1950 гг 17, 1951–1960 гг. 83, 1961–1970 гг. 700, 1971–1977 гг. 1315. В 1973–1976 гг. оно держалось на одном уровне ~1300, но в 1977 г. увеличилось до 1620. Надо полагать, что это показатель усиления интереса к Re.

Несколько слов о перспективах. В США среднегодовые темпы прироста потребления за предыдущие годы составляли (в %): по кадмию – в 1950–1960 гг. 0,3, 1961–1970 гг. –0,7, 1971–1974 гг. 8,1; висмуту – в 1950–1960 гг. –0,2, 1961–1970 гг. 2,1, 1971–1974 гг. 1,4; германию –1961–1970 гг. –2,7, 1971–1974 гг. 2,4; селену – в 1950–1961 гг. –3,7, 1961–1970 гг. 3,8, 1971–1974 гг. 9,1; теллуру – в 1950–1961 гг. 8,1, 1961–1970 гг. 2,7, 1971–1974 гг. 4,6; индию – в 1950–1960 гг. 9, 1961–1970 гг. 6,3, 1971–1974 гг. 10,7; галлию – в 1950–1960 гг. 32, 1961–1970 гг. 4,2, 1971–1974 гг. 50; таллию – в 1950–1960 гг. –4,8, 1961–1970 гг. 8,1, 1971–1974 гг. –35; рению – 1961–1970 гг. 20, 1971–1974 гг. 4,1. В указанные периоды имели место падения по кадмию в 1961–1970 гг., висмуту в 1950–1960 гг., германию в 1961–1970 гг., селену в 1950–1960 гг. и таллию в 1950–1960 гг. и 1971–1974 гг., подъемы по селену в 1971–1974 гг., теллуру в 1950–1960 гг., индию в 1950–1974 гг. и особенно



Фиг. 73. Динамика научных публикаций по рению, учтенных Chemical Abstracts

Таблица 54

Прогнозная оценка Горным бюро США перспектив потребления в 2000 г. металлов-спутников, т.

Металл	Минимум	Максимум	Наиболее вероятное	Среднегодовой рост в 1975-2000 гг., %
Кадмий	8440	15600	11500	2,7
Висмут	1400	2130	2040	0,6
Германий	23	51	37	2,4
Селен	800	1810	1370	4,0
Теллур	170	320	230	2,1
Индий	31	60	47	2,9
Галлий	10,5	43	32	8,6
Таллий	0,4	1,1	0,6	
Рений	1,4	11,3	4,1	2,4

резкие подъемы по галлию и рению в связи с бурным внедрением их соответственно в электронику и крекинг нефти. На ближайший отрезок времени - до 1985 г. прирост потребления в США оценивается следующим образом (в %): по кадмию - 2,0-3,1, висмуту - 1,4-5,1, германию - 2,7-2,9, селену - 2,7-4,0, теллуру - 1,2, индию - 1,6, галлию - 6,1, таллию - 2,6, рению - 3-5. В общем, темпы роста умеренные, но по таллию - минусовые.

Дальнейший прогноз на 2000 г. (табл. 54) предусматривает потребление в США (в т, I - минимум, II - максимум, III, наиболее вероятное, в скобках среднегодовые темпы роста за 1975-2000 гг. по III в %): кадмия - I - 8440, II - 15600, III - 11500 (2,7); висмуту - I - 1400, II - 2130, III - 2040 (0,6); германию - I - 23, II - 51, III - 37 (2,4); селену I - 800, II - 1810, III - 1370 (4,0); теллуру - I - 170, II - 320, III - 230 (2,1); индию - I - 31, II - 60, III - 47 (2,9); галлию - I - 10,5, II - 43, III - 32 (8,6); таллию - I - 0,4, II - 1,1, III - 0,6; рению - I - 1,4, II - 11,3, III - 4,1 (2,4). В этих прогнозных оценках радужны только перспективы галлия, и то в довольно скромных размерах, фактически он будет продвигаться более интенсивно. По рению произошел скачок, теперь и сырьевая база и промышленность подготовлены для следующего раунда; он несомненно свершится за счет новых сплавов, электроники, может быть, новых катализаторов. Нельзя согласиться с тем, что таллий так и застынет в современном состоянии, что ничто его не всколыхнет. Однако наиболее ошибочно - не видеть перспектив халькогенидов и других из перечисленных элементов в нарождающейся технике. Новые полупроводниковые стекла, оптоэлектроника в целом, волоконная оптика, элементоорганические соединения, легкие сплавы, сверхпроводники, лазерные системы и, наконец, энергетика (солнечные элементы, орбитальные солнечные электростанции, химические источники тока) в текущем столетии не смогут без них обойтись. Возникнут и неожиданные сферы применения, они не могут не возникнуть в нашу эпоху бурного расцвета науки и техники.

Глава XIII. ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Обоснование научно-технической, экономической, в целом - народнохозяйственной эффективности применения РМ - задача колоссальная как по объему, так и по сложности.

Реально существуют уже десятки тысяч потребителей РМ-продуктов, но лишь немногие учитывают их эффективность и в еще меньшей степени сведения об этом проникают в печать. В превалирующем большинстве случаев РМ участвуют в производстве или в НИОКР не обособленно, а совместно с другими материалами - коллективно, поэтому далеко не всегда можно выкристаллизовать их индивидуальный вклад в достигаемые результаты. Многие работы по РМ экспериментальные, притом относятся к исследованиям будущего - грядущей, только нарождающейся техники, и о конкретных показателях здесь, понятно, не приходится говорить. Да и вообще эффективность не всегда имеет денежный эквивалент, не всегда может быть переведена на язык цифр. Кроме того, и методика подсчетов эффективности не единая, разные авторы оперируют разными принципами. Различается еще эффективность условная и фактическая. Конечная эффективность должна учитывать не только сферу производства, но и потребления.

В этой главе сделана попытка в самой начальной стадии осветить вопрос об эффективности РМ. Фактически же материалов по данному вопросу - неисчерпаемое количество, и в целом он требует самостоятельной разработки. В главе приводятся лишь выборочные данные. Отдельные примеры дают представление об экономии в сотни рублей и сотни миллионов рублей, тысячи долларов и миллиарды долларов, но превалируют в тексте качественные показатели. Порядок изложения таков: вначале даются факты по отдельным элементам, затем по разной их совокупности, а в конце по проблемным темам. Следует учесть, что в советских марках сталей буквами Б обозначается наличие ниобия, Ф - ванадия, Ц - циркония.

Основные традиционные сферы применения лития - в консистентных смазках, стекольно-керамической промышленности, кондиционировании воздуха, щелочных аккумуляторах, сварочных флюсах и военной технике (учтите незаменимость Li - T в термоядерном оружии) настолько укрепились и зарекомендовали себя, что уже не задается вопрос об их эффективности. Можно лишь напомнить и отметить следующие единичные факты: в годы минувшей войны производство военных самолетов буквально зависело от снабжения LiF для сварки Al, а LiOH служил источником водорода для спасательных средств при авариях на море; жизнь американских астронавтов одного из "Аполлонов", не долетевшего до Луны и вынужденного повернуть обратно на Землю, была спасена благодаря наличию запасного баллона с LiOH (очистка воздуха от CO_2); пирокерам обладает способностью выдерживать многократные резкие смены температур; зеркала для гигантских телескопов почти ювелирно изготовляются из Li-ситалла; на базе Li-солей создана "вечная" смазка для автомобилей "Жигули" (одноразовой смазки трущихся частей хватает на все время службы); удельный вес Li-консистентных смазок в общем выпуске консистентных смазок еще в 1960-х годах достиг в США, Японии и западноевропейских странах 50-56%; применение LiBr в системах кондиционирования воздуха дает экономию электроэнергии и в условиях энергетического кризиса особенно поощрялось в Японии. В совсем новой, на наших глазах возникшей

области применения, – в электролизе Al– эффективность Li нашла четкое выражение. Добавки его в электролизные ванны обеспечивают экономию электроэнергии и реагентов, увеличение выхода по току, уменьшение выделения фтора на 25–50% (следовательно, улучшение санитарно-гигиенических условий), снижение производственных затрат. Li – почти идеальный компонент химических источников тока (хитов), а элемент Li-тионилхлорид обладает самой высокой, рекордной удельной энергией из всех известных в настоящее время хитов. У экспериментальной Li–сульфидной батареи с рабочей температурой 400–450° удельная емкость на 0,45 кг веса = 75 Вт·ч, а у обычной Pb–Zn- батареи лишь 12 Вт.ч. Стимуляторы сердечной деятельности (спейсмейкеры) на Li имеют наибольший срок службы (7–10 лет) и могут подзаряжаться без хирургического вмешательства. Миниатюрные Li-батарейки (Li-Б) широко внедряются в ЗУ, наручные электронные часы, карманные калькуляторы, фотоаппараты, слуховые аппараты. Их преимущества – возможность зарядки после полной разрядки, стабильность мощности при различных температурах, долговечность (после 10 лет хранения они все еще обладают 75% емкости), сверминиатюрные имеют толщину 2,5 мм. Созданный в Японии карманный телевизор при потребляемой мощности 1,5 Вт работает на двух Li-Б непрерывно 3 часа. Считается, что промышленное производство Li-Б даст возможность сэкономить огромные количества нефти и предохранить окружающую среду от загрязнения [495]. Министерство энергетики США финансирует разработку топливных элементов второго поколения с электролитом из расплавленного Li_2CO_3, который должен обеспечить к.п.д. электростанций 45–50% [404]. Дешевые Li-элементы с CuO- катодом имеют достаточно стабильные характеристики и после шести месяцев хранения отдают 95–100% первоначальной емкости [334]. Радиационная стойкость солнечных элементов, служащих источником энергии для ИСЗ, значительно повышается при легировании их добавками Li . Получены СЭ с концентрацией 10^{15} $см^{-3}$ Li, имеющие мощность 66 мВт, а оптимизация параметров позволяет увеличить мощность до 70 мВт с сохранением высокой радиационной стойкости [334]. Разработанные в СССР абсорбционные бромистолитиевые холодильные установки БЛУГО–250 с газовым обогревом, утилизирующие тепло отбросных дымовых газов, по сравнению с серийно выпускаемыми агрегатами удешевляют производство искусственного холода и при двухступенчатой регенерации раствора снижают в 1,6–1,7 раза затраты тепла на производство холода и на 25% расход охлаждающей воды [228]. На одном из предприятий производственного объединения "Нижнекамскнефтехимия" дал продукцию самый мощный и самый экономичный в мире холодильный агрегат, использующий бросовое тепло. В 1977 г. было изготовлено 40 машин АБХА–2500, сберегающих в год вместе с установленными ранее теплоиспользующими холодильными машинами 75000 т условного топлива и 405 млн. кВт·ч энергии и дающие эффект 28,5 млн. руб. Сконструирован агрегат небывалой мощности – 5 млн. килокалорий в час или 6000 кВт. В "Нижнекамскнефтехимии" холодильная станция из пяти новых машин дает 1,4 млн. руб. экономии, высвобождает 13–14 млн. кВт·ч энергии и до 8000 т топлива в сезон. Этот сверхмощный Li-Br-холодильный агрегат поступил в серийное производство [351].

Металлургия сейчас на пороге крупных событий в производстве сверхлегких Al–Li- и Mg–Li-сплавов. Дерзания многих исследователей, в первую очередь советских, упорно добивавшихся этого, приносят уже реальные плоды. Разработанный на основе открытого в СССР эффекта старения в сплавах системы Al–Mg–Li сплав 01420 на 10–12% легче классических дюралюминов при одинаковой прочности и имеет на 7–8% больший модуль упругости и хорошую коррозионную стойкость [419]. В США Lockheed California Co., форсирующая финансируемые правительством работы по новым авиационным Al-сплавам, полагает, что внедрение методов порошковой металлургии и введение в эти сплавы Li обеспечит увеличение прочности и усталостной стойкости на 20%, снижение удельного веса на 10–15% и повышение сопротивления растрескиванию и коррозии, уменьшение веса больших конструкций на 25% (самолета

[.-1011 на 600 кг). Повышенная стоимость новых сплавов будет компенсирована их достоинствами, в том числе увеличением сопротивления коррозии, которая обходится сейчас авиакомпании в 100 млн. долл./г. Предполагается применение этих сплавов в сверхзвуковых самолетах вместо Ti, при этом вес 270-местного пассажирского лайнера снизится минимум на 8200 кг [466]. Эффект отбеливания у гипохлорита лития значительнее, чем у других гипохлоритов, а дезинфицирующее действие характеризуется высокой бактерицидной и спорицидной активностью [211].

Миллионы Cs- и Rb-фотоэлементов несут свою незаметную, но исключительно полезную, иногда и очень ответственную службу практически во всем мире для самых разнообразных целей. О замене или вытеснении их даже и речи нет, более того, диапазоны их использования непрерывно расширяются. Очень важная роль принадлежит Cs- и Rb-фотоэлектрическим и электронно-лучевым приборам, особенно в АРКТ, службе быта, научных исследованиях [195]. Rb- и Cs-фотокатоды открывают возможности создания малогабаритных приемников излучения. Использование экранов из монокристаллического Cs в рентгено-телевизионном интроскопе для дистанционного обнаружения и *фиксации местоположения внутренних дефектов в сварных соединениях позволяет* увеличить производительность труда в 5-6 раз и дает значительный экономический эффект [117]. Неоценима роль Cs^{137} и Cs^{134} в технике и медицине. Только на одном из предприятий на опробовании товарных Pb-Zn-руд на Pb γ-установка "Скат" на Cs^{137} дает эффект 118 тыс.руб/г. [100]. Квантовые стандарты частоты применяются в системах единого и точного времени, метрологии, радионавигации, предупреждения столкновения самолетов, *прецизионном измерении различных физических величин во многих отраслях* науки и техники, космических исследованиях. Наиболее признаны среди них Cs- и Rb-эталоны частоты. В СССР за эталон времени принят один период колебаний излучения атомов Cs, определенный с точностью до 11-го знака. За 1 сек Cs^{133} успевает совершить 9192631770 "колебаний". Cs-репер частоты - сердце точности. По нему ориентируются сотни миллионов часов (только за 1976 г. в СССР выпущено их ~60 млн. штук), и в 80 странах мира люди узнают время по советским часам. Cs -репер, используемый в составе государственного первичного эталона, - один из лучших в мире. Погрешность хода эталонных часов страны невообразимо мала - ошибка в 1 сек. накопится за 300000 лет. Введение солей Rb, Cs в состав V-катализаторов окисления SO_2 улучшает их кинетические характеристики, и температура окисления сдвигается в область более низких температур; это важно ввиду того, что работа при высоких температурах сокращает срок службы катализаторов и ухудшает их экономические показатели [271]. Активированная легированная электродная проволока для сварки в CO_2 применяется с целью уменьшения разбрызгивания - основного недостатка сварки открытой дугой. Нанесение ионизирующего покрытия, содержащего соли Cs, Na, K, на ее поверхность обеспечивает стабильность процесса и сокращение потерь металла [365].

Только в США в год производится около 10 тыс. т Be-бронз и из них миллионы деталей и изделий разнообразных типоразмеров (величиной даже с ноготок), которые находятся в работе в самых различных агрегатах начиная от домашних инструментов и кончая оружием, самолетами, ракетами и КК. Достигаемый при этом эффект или не поддается подсчету или не сообщается. Нельзя, например, подсчитать, какую экономию дают искрящие инструменты из Be-бронзы в деле предохранения от возникновения пожаров или взрывов в производственных цехах, складах вооружения или на пороховых заводах. Во всяком случае, неоднократные попытки вытеснить эти материалы не оправдались и в общем они выдержали все такие испытания. Комплекс превосходных свойств (хорошая электро- и теплопроводность, прочность, твердость, стойкость против коррозии и истирания) придает особое значение Be-бронзам в электрических и электронных системах, способствуя их миниатюризации и удлинению срока службы. Металлический бериллий и его сплавы еще молодые конструкционные материалы, но благодаря своим особым и выдающимся свойствам

они уже в ряде случаев прекрасно себя зарекомендовали в АРКТ. В качестве заменителей других материалов они дали экономию в весе: рулей направления истребителя "Фантом" в пять раз и тормозных дисков его колес на 23,5 кг, в тормозных системах транспортного самолета С-А5 - на 907 кг, корпусах верхних ступеней ракет - до 35%, в ракетах "Минитмен" и "Аджена" они также способствовали уменьшению веса ряда деталей. Использование Be взамен Mg РН "Аджена Д", несмотря на более высокую исходную стоимость (380 долл. против 13,2 долл./кг), дала экономию в 44 долл./кг полетного веса при сохранении идентичных прочностных характеристик. Обычные метеорологические ИСЗ рассчитаны на продолжительность работы в 180 дней, если же применяется Be, то при одинаковом стартовом весе количество горючего может быть увеличено на 50%, а продолжительность полета на 90 дней. В шестилетней программе запусков таких ИСЗ в США предусмотрена экономия в 60 млн.долл., даже при цене Be-деталей в 5000 долл./кг. Чрезвычайно заманчивым считается применение Be в самолетостроении для несущих конструкций, корпусов компрессоров, лопаток и мотора, поскольку это позволит снизить вес самолета и увеличить отношение тяговой силы к весу и к.п.д. двигателя без увеличения его веса. Стоимость вывода КК на орбиту при использовании в нем Be уменьшается в два раза, на 1100 долл./кг полетного веса [193]. В обзоре материалов для спутников связи констатируется, что при использовании Be вместо Al масса уменьшается на 27,2 кг и что в конусе двигательных установок масса Al-оболочки 2,7 кг, а эквивалентная масса Al-оболочки 8 кг и Mg-оболочки 6,5 кг; вновь констатировалось, что высокая исходная стоимость Be-материалов в КЛА в сравнении с обычными материалами с избытком компенсируется уменьшением массы конструкций и увеличением полезной нагрузки [449]. В элементах замедлителей и отражателей Be увеличивает капитальные затраты на строительство ЯР, но благодаря получающейся при его использовании экономии в балансе нейтронов стоимость топливного цикла снижается [115]. При сварке Al-сплава 01420 предпочтение отдается присадочным проволокам 1557 (0,21% Zr, 0,0021% Be) и Св-АМг-5 (0,0032% Be), поскольку они существенно повышают пластические характеристики сварных соединений без снижения прочности и обеспечивают стойкость их к коррозионному растрескиванию [266]. ВВС США испытывали бортовую инерциальную систему (ИНС) SPN/GEANS, обеспечивающую точность 0,2 км/час, или в 10 раз выше, чем у обычных ИНС; основной датчик ее - гироскоп с полой Be-сферой [294]. Вообще же Be-детали позволяют значительно уменьшить вес и габариты гироскопов.

В 1960-х годах, когда в США была обнаружена недопустимо повышенная радиация цветных телевизоров, положение казалось трагическим. В 1967-1969 гг. этот вопрос неоднократно рассматривался Сенатом, Палатой представителей, Министерством здравоохранения, Национальным центром по защите от радиации. Стронций явился "якорем спасения" (SrO поглощает рентгеновское излучение в 30-40 раз интенсивнее, чем BaO), не будь его, пришлось бы существенно перестроить систему цветного ТВ и затратить на это большие средства. Более высокие свойства, достигаемые благодаря замене в керамических ферромагнитах Ba на Sr, находят свое выражение в уменьшении веса и размеров электромоторов, их удешевлении, увеличении надежности и работоспособности (особенно актуально для военной техники). В качестве модификатора чугуна с пластичным и шаровидным графитом Si-Sr значительно более эффективен, чем модификаторы на Si-основе, эти Sr-модификаторы могут не содержать Al, что позволяет избежать брака отливок по газовой сыпи. При дополнительном введении Sr и Y в сплав для легирования и модифицирования количество газов в обрабатываемом чугуне снижается на 30-40%, а содержание S - на 40-60%, повышаются его физико-механические свойства [348]. Лигатура с Ba и Sr для конечного раскисления при выплавке стали 35ГЛ улучшила механические свойства металла всех плавок и особенно хладностойкость. Сплав Al-Si с добавкой менее 1% Sr повысил прочность деталей автомобилей "Жигули" в 20 и более раз, и может дать экономию в автомо-

бильной промышленности в 1,0–1,5 млн.руб. $LaSrCo_2O_8$ предложен как катализатор для ионизации O_2 и при $\geqslant 150^0$ он по своим свойствам превосходит электроды с Pt–катализатором, что обойдется значительно дешевле [334]. Поступившие в продажу в 1970 г. в США синтетические бриллианты на основе соединений Sr, внешне неотличимые от естественных бриллиантов, вызвали ажиотаж на ювелирном рынке. Спрос на них был неслыханным, и хотя они продавались в 50 раз дешевле настоящих бриллиантов, прибыли ювелирной промышленности благодаря Sr были несомненно очень крупными. В разультате многолетних теоретических и практических работ Ю.Г.Штейнберг решена проблема исключения токсичных соединений Pb и дефицитных соединений B из составов глазурных стекол и эффективной замены их Sr–Ca–Mg–бессвинцовыми соединениями. Последние внедрены на многих фаянсовых и майоликовых заводах и заводах радиокерамики и художественной керамики. В итоге к 1967 г. было сэкономлено $\sim$5 тыс. т Pb–сурика и >15 млн. руб. [438]. На Таллинском заводе строительной керамики циркониевое Sr–Mg–покрытие 7К с ситалльно–ликвационной структурой применяется для покрытия майоликовых изделий из красножгущейся глины; благодаря высокому качеству эти изделия пользуются широким спросом [438].

Только в США внедрение РЗ–цеолитов в промышленность каталитического крекинга газойлей дало экономию в 250 млн.долл. в год и способствовало значительному уменьшению расхода сырой нефти. Соединения La, Ce, смеси Nd и Pr в сочетании с окислами переходных металлов успешно заменили в процессе конверсии выхлопных газов автомобильных двигателей катализаторы с Pt. Значительная экономия достигается при замене Pt–содержащего катализатора на $La_{0,7}Pb_{0,3}MnO_3$ при окислении CO в CO_2. В 1973 г. в США среди лучших новых продуктов находились Ce– и La–фосфатные катализаторы производства синтетического крезола и ксиленолов; они снижают стоимость эксплуатации, устраняют коррозию и загрязнение окружающей среды [471, 496, 507]. Триумфальное внедрение РЗМ в металлургию чугуна и стали – неоспоримый показатель их эффективности. Применение добавок РЗМ дает возможность создавать материалы с заданными свойствами, при этом диапазон свойств может быть настолько расширен, что позволит использовать их для замены многих традиционных материалов [471]. В отличие от обычных низколегированных сталей прокатку микролегированных сталей можно проводить без регулируемого режима, при сварке ее достигается экономия расхода электроэнергии на 10%, хотя продолжительность ее на 10% больше, возможно применение точечной сварки; используются эти стали в автомобилестроении, изготовлении труб, газгольдеров, емкостей для хранения пропилена при низких температурах, крупногабаритных конструкций. Особым свойством РЗМ является увеличение стойкости против истирания чугунных (коленчатые валы) и стальных деталей, таких, как ковши экскаваторов, шары размольных мельниц, траки тракторов и других машин, за счет модифицирования структуры и очистки от неметаллических включений границ зерен. При модифицировании чугуна Ce–модификатором проявляются по сравнению с Mg–модификатором такие преимущества: отсутствие пироэффекта, полное обессеривание, отсутствие черных пятен, глобулярная форма графита и высокие механические свойства, удобство при поточной технологии, увеличение срока службы. Эффект при замене стальных кованых валов литыми чугунными, модифицированными РЗМ, составлял вначале 44 коп./вал + экономия 10 кг металла, а в 1971 г. при массовом производстве (20000 валов) 1 р. 75 коп. За внедрение этого мероприятия Институту металлургии АН СССР был присужден диплом ВДНХ СССР и авторам – серебряные медали и премия Президиума АН СССР [335–357]. Скорость изнашивания чугунов, модифицированных Ce, после нормализации при работе в условиях трения, на 3–4 порядка ниже, чем у литого немодифицированного серого чугуна [134]. Трудоемкость процесса изготовления из высокопрочного сугуна (ВПЧ) с шаровидным графитом (ЧШГ) деталей погружных электронасосов, взамен производимых литьем из стали и с помощью сварки, снижается до 5,83 вместо

20,16 нормо-часов [407]. Получение ВПЧ без отбела и с измельченной эвтектической структурой за счет применения комплексных модификаторов с 1,96% РЗМ – 1,75% Ce и регулирования скорости кристаллизации является важным резервом повышения свойств этого конструкционного материала [146]. Экономическая эффективность от перехода на выпуск компрессоров с коленчатыми валами из ВПЧ с ШГ, модифицированным ЖКМК-5 (FeCe), только за счет снижения трудоемкости изготовления на заводах Главкомпрессормаша превышает 1 млн.руб. Модифицирование чугуна сплавом ЖКМК-7 (0,039% Ce) обеспечило высокую работоспособность коленчатых валов для дизелей и одновременно устранило отжиг отливок перед изометрической закалкой, оно внедрено на Рижском дизелестроительном заводе [8]. С помощью КМ с 1-2% РЗМ в обычных вагранках можно получать не подверженный тепловому охрупчиванию чугун с высокими пластичными свойствами и ударной вязкостью, пригодный для деталей машин, работающих в условиях значительных знакопеременных и ударных нагрузок [348]. На заводе "Водоприбор" разработана и внедрена в производство простая и стабильная технология получения ВПЧ модифицированием синтетического чугуна (СЧ) 0,1-1,0% лигатуры Ce–SmMM для изготовления арматурных отливок деталей водопроводных и канализационных сооружений. Достигнуто снижение веса изделий за счет повышения свойств металла, замены серого чугуна на ВЧ, снижение металлоемкости отливок в среднем на 15-20%, в отдельных случаях на 50%. Завод получил возможность решать главные задачи десятой пятилетки по повышению эффективности и качества продукции. Более 30% продукции, имеющей литые изделия, аттестовано Государственным Знаком качества, металлоемкость сократилась более чем на 3000 т в год при выпуске 16,5 тыс.т отливок, экономическая эффективность плавки СЧ, в том числе ВЧ, составила 35 руб./т [198]. На заводах "Гомсельмаш" модифицирование чугунов марки от СЧ 18-36 до СЧ 28-48 лигатурой "Снитмаш-1", содержащей не менее 25% РЗМ, способствовало уменьшению брака по газовым раковинам, спаям и пористости [121]. При механической обработке чугунных отливок на автоматических линиях значительно возрастают требования к точности литой заготовки, к ее базовым установочным размерам, обрабатываемости. На Таллинском заводе "Вольта" наиболее эффективными графитизирующими модификаторами признаны РЗ-модификаторы совместно с Al; они обеспечивают получение тонкостенных отливок с минимальным отбелом или без него [98]. Ce, La и особенно Y признаны идеальными модификаторами чугунов. Применение Y позволило повысить их прочностные свойства в 2-3 раза, пластические свойства до 20%, износоустойчивость в 3-4 раза по сравнению с чугуном, легированным Ni и Cr. Y рекомендован в качестве модификатора чугунов при производстве ответственных деталей и специального инструмента в машиностроении [370]. Экономия от внедрения добавок 0,06% Si – MM для модифицирования серого чугуна составила ~50000 руб. в год [370]. По другим данным, Y-чугун повышенной прочности и износостойкости успешно заменяет Cr–Ni–Mo-чугун в производстве быстроизнашивающихся шарикоформирующих дисков в подшипниковой промышленности, стойкость дисков увеличивается в 3-3,3 раза, производительность труда при их эксплуатации повышается на 26%. На Государственном подшипниковом заводе (ГПЗ-3) годовая программа обкатки шариков из Y-чугуна снизилась с 200 до 60 т, что дало экономию в 120 тыс. руб. в год (в том числе 10 тыс.руб. по зарплате), высвободило в шариковом цехе более 10 обкатных станков и до 60 $м^2$ производственной площади, снизило материалоемкость. При обкатке 1000 шариков дисками из Y-чугуна экономится до 46 т чугуна и 38,8 тыс.кВт.ч. В 1975 г. такими дисками было обеспечено по кооперации 9 шарикоподшипниковых заводов, а всего 11 предприятий, и обкатка до 42000 т шариков должна была предоставить отрасли экономию в 1423 тыс. руб. в год [435]. Замена Ni–Mg–TR-лигатуры комплексным модификатором (КМ) Ca–Mg–TR–Si–Fe обеспечила высокое качество отливок коленчатых валов и позволила снизить затраты на обработку 1 т жидкого чугуна на 35% [239]. За счет модифицирования РЗМ струк-

туры чугуна и стали и очистки от неметаллических включений границ зерен увеличивается стойкость чугунных коленчатых валов, стальных ковшей экскаваторов, шаров размольных мельниц, траков тракторов и деталей других машин [355].

В США Ce широко применяется в производстве ковкого чугуна. Установлено, что он эффективно нейтрализует влияние примесных металлов, задерживающих образование сфероидального графита. Применение Ce взамен Mg дает экономию в среднем 1 долл./т чугунного литья [93]. ВПЧ широко заменяет поковки и сварные конструкции из проката, отливки из стали, серого и ковкого чугуна [239]. В Японии выдан патент на литейный чугун с Ce, более дешевый и содержащий значительно меньше Ni, чем известный жаропрочный чугун "Ni-Резист". Отмечается, что чугуны, модифицированные РЗМ или КМ с РЗМ, отличаются повышенными показателями прочности, твердости и износостойкости, высокой пластичностью и высокой ударной вязкостью (важно для деталей машин, работающих в условиях значительных знакопеременных и ударных нагрузок), повышенной абразивной износостойкостью (для деталей почвообрабатывающих машин), износостойкостью и термостойкостью (для отливки прокатных валков), жаростойкостью (литые детали колосников агломашин, труб рекуператоров, коробов и подставок отжигательных печей и др.) (РЖМет., 1976, 7 И514 П; 1977, 8 И567 П, 8 И570 П, 8 И577, 8 И583 П, 1978, 1 И409 П, 1 И414 П).

В СССР для получения сталей и сплавов с повышенными показателями вязкости и хладностойкости внедрена лигатура с содержанием Y 20-40, La 20-35, Ce 4-12, Ca 8-10, условный экономический эффект от ее использования составляет 100 тыс. руб. в год [237]. Комплексные модификаторы с TR существенно повысили пластичность при высоких температурах, усталостную прочность, износостойкость и коррозионную стойкость большой группы сталей разных марок. Опытно-промышленная проверка на Запорожском моторостроительном заводе им. 50-летия Великой Октябрьской социалистической революции и Бакинского завода нефтепромыслового машиностроения подтвердила стабильность положительного влияния КМ на свойства стали и повышение качества отливок. Например, они обеспечили значительное повышение гидроплотности сложных корпусных отливок нефтяных насосов, что позволило повысить рабочее давление до 800-900 ат. РЗМ и КМ с их участием предложены для выплавки разных марок сталей (литые детали, выдерживающие большой износ, литые сложные детали с повышенными механическими свойствами и уменьшенной склонностью к трещинообразованию, увеличение пластичности и ударной вязкости перлитной и аустенитной сталей в среднем в два раза) [328]. Ростовским-на-Дону институтом сельскохозяйственного машиностроения разработана упрощенная технология получения отливок из графитизированной стали, модифицированной РЗМ. Износостойкость кулачков из нее возросла более чем в 100 раз, она рекомендуется также и для других деталей, работающих в условиях трения [147]. Толстолистовая конструкционная сталь 20ЮЧ, раскисленная "Сиимиш-1", характеризуется высокой стойкостью к коррозионному растрескиванию в сероводородсодержащих средах и обладает требуемым комплексом прочностных и вязких свойств. Она рекомендована для широкого промышленного опробования [110]. УкрНИИспецсталью установлено, что микролегирование стали 15Х18Н12С4Т10 Ca и РЗМ снижает сопротивление деформации и существенно повышает ее технологическую пластичность [240]. На ХТЗ им.С.Орджоникидзе модифицирование стали 110Г13Л РЗМ признано перспективным технологическим процессом. Регулированием гидродинамического напора, площади сечений реакционных камер, степени дисперсности модификатора, а также используя литниковую систему, можно существенно повысить свойства стальных отливок, в том числе при минусовых температурах [84]. Введение в сталь 40Х малых добавок РЗМ улучшает макроструктуры литой заготовки, увеличивает скорость кристаллизации стали в зоне столбчатых дендритов, уменьшает загрязненность неметаллическими включениями (сульфидами и оксидами), улучшает пластические свойства [444].

Добавки РЗМ привели к уменьшению количества неметаллических включений (в особенности сульфидных) в котельных сталях 20К и 12Х1МФ, изменяют их природу, форму и распределение, повышают прочность границ кристаллов (зерен) как при высокой, так и при комнатной температуре [353]. Малые присадки РЗМ, особенно La, могут быть успешно применены в производстве тонкостенного литья или литья в кокиль в тех случаях, когда требуется получение высокой прочности и пластичности металла отливки при относительно низкой твердости, обеспечивающей хорошую обрабатываемость заготовки резанием [69]. При микролегировании РЗМ улучшаются эксплуатационные и технологические характеристики конструкционных сталей: повышается пластичность и вязкость, снижается склонность к хрупкому разрушению, увеличивается усталостная прочность [136]. Сталь 40 с добавкой РЗМ отличается высокими механическими свойствами, ее ударная вязкость при -80° в 3 раза выше, чем у такой же стали без РЗМ [348]. Для изготовления деталей машин, работающих на Крайнем Севере, рекомендуются стали 40ЛС, 40ХЛС, 30ХНМЛС 1Х18Н9ЛС, 110Г13ЛС, выплавленные и обработанные в жидком виде РЗМ [348]. ЦНИИЧермет разработана сталь 10Х18Н18Ю4Д (ЭП841) с 0,030% Ce, предназначенная для деталей, подвергающихся длительному при 900–1150° и кратковременному при 1190–1250° воздействию различных газовых сред; применение ее взамен Ni-сталей позволяет экономить до 600 кг/т Ni-стали и 200 тыс.руб/г. [383]. Инструмент из литой стали Р18, модифицированной 0,005–0,03 % РЗМ (Y, Ce, Pr, Nd), обладает повышенными режущими свойствами [370]. Микролегирующие присадки 0,07 % FeCe и 0,07% FeCe + 0,05 % FeNb способствуют значительному повышению качества слитка высокохромистой ферритной стали Х25Т и увеличивают выход годного [370]. Микролегирование стали 1Х17Н2 присадками 0,05 % FeCe приводит к повышению механических свойств металла и к увеличению длительной прочности при 500° [370]. В производстве сталей в северном исполнении присадка Y-лигатур, несмотря на их нынешнюю высокую стоимость, целесообразна [370]. Небольшую, но все же реальную лепту внесли РЗМ в разрешение одной из актуальнейших проблем – создание особых сталей для нефте-газопроводов большого диаметра, работающих в суровых условиях Крайнего Севера. В коррозионностойких Cr–Ni-сталях аустенитно-ферритового (типа 15Х18Н12СЧТЮ) класса РЗМ и щелочноземельные металлы проявляют себя как весьма сильные ферритообразующие элементы, превосходящие на два порядка действие Cr. Данный эффект может быть использован для повышения в 3–4 раза технологической пластичности, что позволит, например, производить горячую деформацию слитков прокаткой вместо обычно применяемой ковки с соответствующим повышением выхода годного и снижением затрат на передел, улучшением условий труда в сталеплавильном цехе [175]. Присадка РЗМ примерно вдвое увеличивает надежность и срок службы сталей для котельных труб и существенно улучшает качество рельсовой стали [138]. На предприятиях Главреммашцветмета внедрена сталь, обладающая повышенными механическими свойствами благодаря легированию 0,02–0,05 % Ce и 0,03–0,07% Ti [283]. Микролегирование РЗМ стали 30СГЛ обеспечило повышение прочности и уменьшение веса изготовляемых из нее соединительных звеньев литых якорных цепей [348]. Добавка Ce увеличивает пластичность высокопрочных сталей для автомобилей в два раза [122]. Эксплуатация напольно-завалочных машин в промышленных условиях мартеновского цеха Коммунарского металлургического завода показала, что срок службы хоботов из стали, обработанной добавками FeCe, в 1,5 раза больше, чем из обычной стали 38ХА [311]. Ввод 0,2 % РЗМ в виде FeCe или мишметалла улучшает пластические, вязкие характеристики сталей 20ХМФЛ и 20ХМЛ, снижает их склонность к хрупкому разрушению [120]. Значительный эффект дает использование углеродистой стали, легированной РЗМ, в автомобилестроении при изготовлении тяжелонагруженных деталей. Изготовление на Московском автомобильном заводе им. Лихачева оси блока шестерен коробки перемены передач автомобиля ЗИЛ-130 из стали марки 55ПП, легированной FeCe, позволило

заменить длительный и трудоемкий процесс нитроцементации высокопроизводительным процессом поверхностной закалки в поточной линии, ликвидировать межцеховые перевозки, гарантировать стабильное получение высокой твердости рабочей поверхности деталей. В результате себестоимость изготовляемой детали снизилась на 30%. Сделан вывод, что применение РЗМ в производстве качественной стали обеспечивает высокую экономию общественного труда. Специальное исследование экономической эффективности улучшения качества сталей и сплавов за счет легирования их РЗМ было проведено Московским институтом управления, Центральным институтом повышения квалификации руководящих работников и специалистов МЧМ СССР. Им было установлено, что в результате присадок РЗМ заметно улучшается пластичность металла ряда марок при горячей деформации. "Это приводит к резкому сокращению таких дефектов поверхности заготовок, как трещины и рванины, а следовательно, и потерь металла при обдирке. В результате уменьшения отходов металла со стружкой увеличивается выход годной продукции. Кроме того, повышение пластичности металла позволяет в ряде случаев заменить дорогостоящий передел – ковку – более дешевой прокаткой слитков. В частности, такой комбинированный эффект применения РЗМ при производстве трубной заготовки из стали марки ОХ23Н18 на Златоустовском металлургическом заводе позволил снизить себестоимость указанной продукции на 543,64 руб./т, или на 32,4%" [163, стр. 16]. В целом по группе сталей, микролегирование которых РЗМ способствует повышению пластичности металла, эксплуатационные и капитальные затраты снижаются также непосредственно на металлургических заводах. Получаемая при этом экономия на приведенных затратах колеблется в пределах 9,17–686,72 руб./т, составляя 1,4–35,2% от указанных затрат. В ряде случаев непосредственно на металлургических заводах РЗМ не дают эффекта, а иногда вызывают дополнительные эксплуатационные затраты, но с учетом преимуществ использования металла у потребителей народнохозяйственная эффективность также становится несомненной. Изучение материалов Первоуральского новотрубного завода показало, что применение заготовки из стали Х17Н13М2Т, легированной РЗМ, способствует резкому сокращению (с 35 до 11%) брака готовых труб по внутренним пленам. При этом экономия на приведенных затратах составляет 30 руб./т труб. По данным Северодонецкого химкомбината, применение РЗМ способствует увеличению коррозионной стойкости и длительной прочности труб. Срок службы труб в агрессивных средах повышается в среднем в 2,5 раза, а народнохозяйственная эффективность составляет при этом около 3200 руб./т труб улучшенного качества.

Стендовые испытания некоторых металлургических заводов показали, что срок службы сплавов высокого омического сопротивления возрастает в результате присадок РЗМ в среднем в 1,8 раза, а народнохозяйственная эффективность превышает 5000 руб./т нагревательной проволоки.

По данным института электросварки им. Е.О.Патона, при использовании в сварочном производстве электродной проволоки ϕ 2 мм из стали марок ЭП245 и ЭП439, легированной FeCe, отпадает надобность в специальном покрытии электрода, защищающем сварной шов от окисления. При использовании такой проволоки защитную роль выполняет содержащийся в ней Ce. Это преимущество позволяет механизировать процесс сварки, так как исчезает необходимость постоянного приутствия сварщика для приодического удаления образующегося из защитного покрытия шлака. Производительность труда при этом возрастает в 2,5–3,0 раза, снижаются удельный расход электродов, затраты на электроэнергию и заработную плату. Экономическая эффективность замены обычной сварочной проволоки проволокой с РЗМ составляет (сталь ЭП439) 830 и 1680 руб./т для нижнего и верхнего положения сварки соответственно, по стали ЭП245, применяющейся для сварки строительной арматуры, 1300 и 1600 руб./т проволоки.

По данным автомобильного завода им. Лихачева, углеродистая сталь пониженной прокаливаемости (марки 55ПП с Ce) при производстве тяжелонагруженных деталей автомобилей может заменить более дорогую сталь 25ХГМ,

а также значительно упростить технологический процесс изготовления деталей. Народнохозяйственная эффективность составляет при этом 63 руб./т металла. "Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что несмотря на некоторое увеличение затрат на предприятиях черной металлургии в связи с введением РЗМ по ряду марок стали и сплавов применение их в конечном счете дает значительный народнохозяйственный эффект" [163].

На состоявшемся в Москве в 1975 г. Всесоюзном семинаре "Опыт производства и применения лигатур с РЗМ при выплавке стали и чугунов" было констатировано, что в СССР испытаны и применяются в металлургической и машиностроительной промышленности различные типы лигатур и КМ с РЗМ для повышения качества и физико-механических свойств стали и чугуна. Промышленный опыт при производстве изложниц, прокатных валков, автомобильно-тракторного и машиностроительного литья, а также ряда конструкционных и специальных сталей показал большую перспективность и экономическую эффективность широкого их использования в различных отраслях народного хозяйства. Семинар рекомендовал распространение этого опыта и широкое внедрение РЗМ в производстве стали и чугуна с целью улучшения их физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств [89].

Зарубежными исследователями установлено, что РЗМ могут понижать содержание растворимого O_2 и S в жидких сталях намного ниже уровня их известного содержания в промышленной и лабораторной практике. Добавки 0,1–0,2% La или Ce значительно улучшают механические свойства (за исключением ударной вязкости) высокопрочных сталей и в результате они вполне отвечают требованиям авиастроения. В США низколегированные высокопрочные стали с добавками РЗМ используются в автомобильной, вагоно- и судостроительной промышленности; штампуемость листов из сталей с Ce возрастает одновременно с увеличением прочности и вязкости [93]. Другими работами показано, что стойкая к окислению сталь 15–40 Ni15–28Cr2–4,5Si0,01–0,6Mn·0,02–0,5TR0,01–0,15C по термоэлектрическим свойствам сопоставима со сталями 80Ni20Cr или 65Ni15Cr, но может быть получена более экономично; сплав на Fe-основе с < 1% РЗМ (в основном Y, Ce) обладает высокими износо- и коррозионной стойкостью, сталь с 0,01–2% Ce обладает стойкостью против точечной коррозии, сталь с 0,005–0,2% Ce отличается высокой коррозионной стойкостью при высокой температуре, десульфурация стали микродобавками РЗМ или Ti, Zr значительно улучшает ее деформируемость и эксплуатационные характеристики, нержавеющая сталь с Mn, N и Ce отличается высоким сопротивлением коррозии и с успехом может заменить сталь 18–9–Ti, кроме того, Ce способствует измельчению зерна; стали HSLA, легированные РЗЭ, уменьшают вес некоторых автомобильных деталей на 30% [496]. Благодаря добавкам РЗМ или их участию совместно с другими добавками достигаются: повышение износо- и коррозионной стойкости Fe-сплава (выше, чем у высокохромистых и высоконикелевых сталей и чугуна); значительное улучшение свойств стали 48А; увеличение в два раза пластичности и ударной вязкости перлитной стали 40ХНМЛ и аустенитной стали 10Х18Н9ТЛ; малое тепловое расширение Fe-сплава для точного приборостроения; повышение сопротивления окалинообразованию и растрескиванию аустенитных нержавеющих сталей для деталей системы выхлопа автомобиля; повышение трещиноустойчивости и механических свойств стали, значительное удаление газов и неметаллических включений (главным образом сульфидов, оксидов, оксисульфидов) из сталей 40ЛС, 40ХЛС, 30ХНМЛС, IX18Н9ЛС, предназначенных для изготовления деталей машин, работающих в условиях Крайнего Севера; уменьшение склонности к трещинообразованию стали для литых сложных деталей; улучшение сцепления в окалине; очень хорошее сопротивление окислению нержавеющих сталей 18–6Ti–Ce, 18–4–10Ce; повышение антикоррозионной стойкости стали, работающей в печах для сжигания мусора, содержащих в атмосфере и золе активные коррозионные агенты (РЖМет., 1975, 6 И601, 12 И573 П; 1976, 2 И523 П, 2 И534 П, 4 И725 П, 11 В311; 1977, 3 И463 П, 3 И489 П, 8 В215 П, 8 И533 П, 8 И665 П, 8, И688, 8 И707, 8 И711).

Дуговая сварка сталей ферритного класса проволокой, легированной РЗМ, хорошо зарекомендовала себя при сварке броневых сталей и особенно широко применяется сейчас при механизированной сварке открытой дугой. В СССР присадочная проволока, легированная Ce и Zr, заменила ранее применявшиеся проволоки для сварки в заводских и монтажных условиях, в крупноблочном домостроении, вызвала она значительный интерес и за рубежом. При сварке в CO_2 проволокой, легированной РЗМ и другими РМ, уменьшается разбрызгивание, обеспечивается высокая стабильность процесса, существенно сокращаются потери металла, резко повышается производительность сварки тонкого металла, а переход на прямую полярность увеличивает коэффициент наплавки примерно на 30% [365]. Микролегирование сплава 06ХН28МДТ 0,9–1% Ce и 0,6–0,7% Y способствует значительному увеличению характеристик пластичности и вязкости наплавленного металла швов при сохранении практически неизменной прочности [3]. Модифицирование Ca, Y, Ce улучшает структуру и повышает механические свойства металла сварных швов при сварке хладостойких литых углеродистых и низколегированных сталей. При содержании 0,1... 0,2% Ca, 0,15... 0,20% Ce, 0,04... 0,1% Y измельчается зерно, уменьшается загрязненность наплавленного слоя неметаллическими включениями [14]. В пределах одного предприятия дополнительные расходы, связанные с использованием РЗМ в производстве стали и сплавов, не всегда окупаются или даже вызывают удорожание продукции. Зато в народном хозяйстве в целом достигается большой положительный результат. Так, в процессе применения сварочной электродной проволоки, легированной РЗМ, производительность труда увеличивается в несколько раз, уменьшается удельный расход материалов и электроэнергии, себестоимость сварных работ снижается на 14–55%, годовая экономия даже при незначительных масштабах (потребление всего лишь 500 т в год указанной проволоки) составляет около 1 млн.руб./г. [370].

В 1978 г. на Восьмом пленарном заседании семинара "Сталь и неметаллические включения" отмечалось, что внепечное модифицирование лигатурами силицидов РЗМ и щелочноземельных металлов может существенно повысить комплекс свойств, включая и коррозионную стойкость. Семинар рекомендовал организовать разработку надежной промышленной технологии ввода РЗМ в низколегированную сталь для устранения вредного влияния сульфидных включений [141]. Особе значение в последнее время придается однородности свойств стали вдоль и поперек направления прокатки, форме, распределению и содержанию в ней неметаллических включений, а также чистоте по содержанию серы, газов и других вредных примесей. В связи с этим жидкую сталь подвергают обработке РЗМ [50].

По новым зарубежным данным добавка 0,15–0,2% мишметалла (ММ) снижает хрупкость высокопрочных сталей, обусловленную включением H_2, и способствует сфероидизации графита в автоматных сталях с 0,2–0,9% C, придавая им хорошие анизотропные свойства, способность к обработке в горячем состоянии, а тем более к горячей прокатке [492]. Лигатуры Mg–Nd широко используются для легирования авиационных жаропрочных сплавов, повышая их служебные характеристики; для этой же цели эффективны и сплавы Mg–Y [117]. Добавки Ce в количествах до 1% повышают предел прочности Al почти в 2 раза; при этом удельное электросопротивление практически не меняется. От применения такого сплава можно получить на 1 км линии электропередачи в сельской местности экономию в 150 руб. [357].

Повышенная стойкость против истирания окислов РЗМ, особенно CeO_2, определила высокие качества РЗ–политов для полировки стекла и признанную их особую эффективность в данной области. Использование Ce-концентрата в производстве бутылочного стекла для обесцвечивания и стабилизации удешевило производство и улучшило его санитарные условия. Благодаря добавкам La_2O_3 в оптические стекла фирмам США и ФРГ удалось существенно уменьшить размеры фотообъективов и улучшить качество съемок. За разработку и внедрение на многих предприятиях процессов окрашивания и обесцвечи-

вания стекла и хрусталя с помощью TR_2O_3 и концентратов Ce, Pr, Nd, Eu группе специалистов присуждена Государственная премия за 1970 г. [117]. На Голынском заводе "Стеклоприбор" в 1977 г. работали 35 установок по выращиванию кристаллов иттрий-алюминиевых гранатов и создан такой цех. Экономия от усовершенствования технологии их производства составляет 5 млн. руб. При этом отмечается, что нельзя в рублях оценить тот эффект, который был получен в результате действенных связей науки с производством - научных сотрудников Института кристаллографии АН СССР и завода, стимулирующих и творческую отдачу исследователей и рост профессионального мастерства заводских специалистов.

Люминофоры на основе оксисульфида иттрия, активированного окислами некоторых РЗЭ, позволили повысить выход годных кинескопов, ликвидировать такие виды брака, как цветные точки, цветовые пятна, неравномерность свечения экранов и др. Применение самария улучшило технологию производства активаторов стартеров для люминесцентных источников света, уменьшило количество сварок и в несколько раз увеличило срок службы стартеров [117].

Westinghouse Electric Corp. создана дуговая лампа высокой эффективности на иодидах Ce, Cs, Sm; она дает на 60% больше света на Вт энергии, чем флюоресцентные лампы, и имеет светоотдачу 130 лм/Вт. Лампа для облучения растений "ЛОР-1000", заполненная парами РЗЭ, испускает световой поток, оптимальный для процессов фотосинтеза. Под лучами этого искусственного "солнца" в закрытых помещениях можно выращивать до четырех урожаев овощей в год. Лампы из Nd-стекла производят волшебные превращения: выцветшие от времени краски как бы восстанавливаются, приобретают яркие оттенки. Эти "чудо-лампы" особенно полезны для освещения театральных сцен, выставочных залов, картинных галерей, витрин магазинов и найдут применение во многих отраслях хозяйства. Лампы "Неодим" снижают интенсивность желтого светового потока и наилучшим образом воспроизводят "дневной свет" [2].

Стартеры с лантанированным самарием для зажигания люминесцентных ламп имеют срок службы до 10000 включений и стабильные электрические характеристики, хорошо свариваются с Ni и слабо окисляются, благодаря им возможна унификация систем зажигания ламп мощностью 4-20 Вт, увеличивается производительность труда. Ортованадат иттрия, активированный Eu, позволил повысить световую отдачу ламп ДРЛ-400 до 55 лм/Вт [370]. Разработанная в США новая флуоресцентная лампа на РЗ-люминофорах признана важнейшим техническим достижением 1977 г. Ее применение обещает экономию на стоимости энергии 10 млн. долл. в год [471]. По другим данным, в числе 100 новых продуктов-победителей 1977 г. значились: фосфоры хлорапатит стронция с добавками Eu^{2+} и оксид иттрия с добавкой Eu^{3+}, обладающие наиболее близким человеческому глазу светоизлучением [507]. Люминофоры (ЛФ) с Gd и La для медицинских рентгеновских экранов на 87% сократят продолжительность рентгеновского облучения пациентов. Их внедрение считается самой значительной разработкой после создания красных ЛФ в середине 1960-х годов [507].

ЗУ на ЦМД ознаменуют революцию в ЭВМ, их миниатюризацию. Им противопоставлялись полупроводниковые (ПЗУ) ЗУ, но теперь уже установлено, что мощность, потребляемая ячейкой на ЦМД, примерно в 100 раз ниже требуемой для управления зарядом в полупроводнике. Это и может явиться решающим условием для широкого применения ЦМД. Предстоящие выгоды от широкого внедрения РЗМ-Co-магнитов пока еще трудно предвидеть, но в общих чертах некоторые из них таковы: уменьшение размеров и веса аппаратуры и деталей автомобилей, резкое сокращение расхода энергии, экономия Pt (за счет замены Pt-Co-магнитов), создание новых аппаратов и приборов с характеристиками, которые сейчас недостижимы. Одна из британских фирм уменьшила размеры и вес производимых электродвигателей на 25% при увеличении их мощности на 50%, по данным другой британской фирмы, мощность двигателей при неизменной стоимости повышается вдвое, магнит из РЗМ-Co

весом в 5 г может поднять и удержать груз весом в 1 кг; в тахометрах авиационных двигателей удалось устранить подшипники, что дало экономию веса на 30%, повысило надежность, увеличило срок службы; уменьшение веса и размеров деталей автомобилей и разнообразной аппаратуры должно резко сократить потребление энергии; среди 100 новых продуктов, признанных в США победителями 1977 г., находились РЗ-магниты, заменившие соленоиды в контрольных клапанах магнитных двигателей [507]. Считается, что РЗМ-магниты произведут революцию в моторах постоянного тока, "вывернут наизнанку" эти двигатели. Благоприятное сочетание магнитных свойств и более высокая технологичность сплава Тикональ с 0,1% Sm позволили рекомендовать его для промышленного производства постоянных магнитов, весьма перспективным представляется его применение для изготовления многополюсных роторных магнитов, служащих для возбуждения электрических машин малой мощности [25]. Поистине нет цены РЗЭ в лазерной технике, следовательно, и во всей экономике. К сказанному уже по этому поводу [189] добавим только, что в 1977 г. физиками АН АрмССР установлено, что Lu-Al- гранат с добавками Er способен решить одну из актуальных задач – получение излучения на волне длиной около 3 мкм; в гранат можно вводить также Ho, Tm, Yb, и в зависимости от этого кристалл дает свет строго определенной частоты, следовательно, открывается заманчивая перспектива создания наборов лазеров, работающих в заданных точках диапазона ИК-волн [60]. $La_2Ti_2O_7$, по сравнению со считавшимся наилучшим материалом для модуляции лазерного излучения $TaLiO_3$, имеет в 10-20 раз большую допустимую мощность лазерного излучения и в 4 раза лучшую температурную стабильность, при этом в 4 раза дешевле; он может применяться в системах подводной лазерной связи и в мощных лазерных установках для обработки материалов [399]. Советские РЗ-продукты с успехом реализуются за рубежом на многие млн. руб. [117].

Многолетний опыт эксплуатации и производства циркаллоевых твэлов является убедительным подтверждением их работоспособности при выгораниях до 25000-30000 МВт · сутки/т. Такая глубина выгорания обеспечивает высокую экономичность топливного цикла и низкую топливную составляющую современных ЯР [184]. Однозначно сделан также выбор в пользу циркаллоя-2, и для всех ЯР BWR он признан лучшим материалом, обладающим достаточно низкой скоростью поглощения H_2 в кипящей воде [184]. Из Zr-сплавов, прочных и "живучих" при ~300° и больших потоках нейтронов, производятся "живучие" трубы для панельных ЯР [359]. В поисках улучшенных Zr-сплавов, превосходящих циркаллой-2, разработаны и изучаются новые сплавы на основе Zr с содержанием (в %): 0,014-1,12 Nb, 0,026-0,101 Fe, 0,001-0,073 Sn, < 0,01-1,29 Cr, < 0,004-0,280 Mo, < 0,005-0,52 Ni, 0,096-0,135 O_2 [397]. По американским данным, замена нержавеющей стали циркаллоем дала экономию в 1,5 млн. долл. на 1000 МВт АЭС, в целом же по 160 ЯР США сулит – 2,5 млрд. долл., что в десять раз превышает затраты на строительство циркаллоевых заводов [471]. Добавка 0,15% Zr увеличивает пластичность при ползучести низколегированных CrMoWV- сталей, а добавка 0,1% повышает длительную прочность жаропрочных сплавов [323]. Zr существенно повышает сопротивление окислению при высокой температуре и коррозионному растрескиванию под напряжением нержавеющей стали с 15% Cr. Консервные банки из плакированного листа стали с Ti и (или) Zr имеют срок службы в несколько раз выше, чем у банок из используемых в настоящее время сталей; кислотостойкая высокохромистая нержавеющая сталь с низким содержанием Ni и добавками Zr обладает кислотостойкостью значительно более высокой, чем сталь с 25-29% Cr и 5-7% Ni; добавка Zr способствует улучшению свойств низколегированной высокопрочной стали, ферритной жаростойкой стали, стали для зубчатых колес [РЖМет., 1976, 4 И714 П, 8 И624 П, 8И693 П; 1977, 1 И568, 3 И506 П, 4 И731]. Таганрогским металлургическим заводом разработана сталь 18Г2С для производства бесшовных обсадных и бурильных труб из непрерывно литых заготовок, микролегирование Zr и Ti значительно улучшило ее свойства при сохранении на

высоком уровне значения вязкости и пластичности [383]. В Японии налажено производство окалиностойкой ферритной стали 430 Zr, в 15 раз превосходящей по окалиностойкости в обычной атмосфере при 900° аналогичную сталь SUS 430, но без Zr; из новой стали изготовляются тонкий лист и тонкостенные сварные трубы [30]. Cr–Mo–Zr-сталь с высокими показателями механических свойств, износо- и коррозионной стойкостью, свариваемостью и деформируемостью служит для изготовления тяжелонагруженных элементов мостов, например пилонов [189]. Легирование Zr улучшает свойства пружинных сталей общего назначения [114]. Два новых коррозионностойких сплава – N–657(50Ni 48,5Cr1,5Nb) и N–589 (50Ni 48,5Cr 1,5Zr), к тому же обладающие повышенными пределами прочности и ползучести при высоких температурах и хорошей ковкостью, могут эффективно заменить сплавы 50Cr 50Ni в теплотехнике (котлы и турбины ВМС, нефтеперерабатывающие заводы, котлы электростанций и т.д.). Их разработка расширила возможности использования сплавов Ni–Cr в областях, где требуется высокая коррозиестойкость и хорошие прочностные свойства в среде продуктов сгорания мазута при высоких температурах. Длительная прочность сплава Ni–30Cu при добавке 0,2% Zr в диапазоне 430–650° выше, чем у сплава Ni–30Cu, он не только коррозионностойкий материал, но и катализатор реакций восстановления окислов азота в ДВС. Высокой длительной прочностью характеризуется при >1094° сплав Co18–28 Cr7–15 Ni 7–12 Fe 2,5–4,5 W1–4 Mo 2–5 Ta 0,1–0,4 Ti 0,1–1,0 Zr 0,4–0,7C. НАСА США создан сплав Ni–30 Cu 0,2 Zr со сроком службы в 4 раза выше, чем у обычного монеля, он обладает высокими механическими свойствами и является нейтрализатором автомобильных выхлопных газов [96, 97, 166, РЖМет, 1975, 6 И721 П; 1976, 11 И844]. Обработка Ni-сплава ЭИ-607А лигатурой B–Ni–Zr–C приводит к уменьшению в 5–6 раз величины полигонизационных зерен и повышению трещиноустойчивости сплавов в 3–4 раза. Сплав Al с 0,1–0,5% Zr обладает высокой прочностью при повышенных температурах, высоким сопротивлением коррозии, хорошей формируемостью и свариваемостью, его применение взамен других Al- сплавов приводит к экономии энергии, материалов и денежных затрат; улучшение свойств сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu достигается путем введения Zr взамен Cr; добавка Zr повышает пластичность литейного Al-сплава; прочность, удлинение, твердость и пределы ползучести (на 58–68%) сплава Al–Si для деталей ДВС; в сплаве Al–Mn–Cr–Zr сочетаются высокая электропроводность с высокой жидкотекучестью; добавка Zr–N повышает длительную прочность Al-сплавов; сплав Al–6Cu 0,5 Zr обладает сверхпластичностью [РЖМет., 1975, 6И688; 1976, 3И751, 3 И783 Д; 1978, 2 И618 П, 3 И744 П, 3И745 П, 9 Г377 П]. Введение в Cu-сплавы Zr в сочетании с другими добавками и при соответствующих процессах обработки приводит к учучшению обрабатываемости, повышению долговечности, износостойкости, прочности, вязкости, электропроводности, антифрикционных свойств, термической стабильности [РЖМет., 1976, 2 И746 П, 10 А71, 10 Д517 П, 11 И855 П; 1977, 1 Г338, 1 И779, 2 И799, 12 И716 П; 1978, 2 И707 П, 3 И729 П, 5 Г416 П, 5 И727 П, 5 И733 П]. Бронзы Cu–0,4–0,7 Cr 0,2–0,35 Zr характеризуются высокой электропроводностью и пластичностью при умеренной температуре и успешно применяются в электротехнике и других областях техники [133]. Зуботехнический сплав Ag– 50–60Pd 0,1–0,5 In 0,5–1,5 Co 0,1–0,5 Cu 0,1–0,5 Zr 0,001– 0,005 B благодаря добавкам Zr и B обладает улучшенными свойствами (повышенные прочность, твердость, упругость, износостойкость, надежность и долговечность), высокой пластичностью, улучшенной жидкотекучестью, имеет узкий интервал кристаллизации, плотную мелкозернистую структуру, пониженную объемную массу, не вызывает вредных явлений в организме, имеет прочное сцепление с керамическим покрытием, первоначальный цвет которых остается неизменным. Сплав Au–9–17Pd 2–5Cu 0,1–0,5 In 0,5–2,0 Co 0,1–0,5 Zr благодаря повышенным показателям прочности, твердости и упругости обеспечивает минимальную толщину стенок металлического корпуса протеза, не поддающегося деформации во вре-

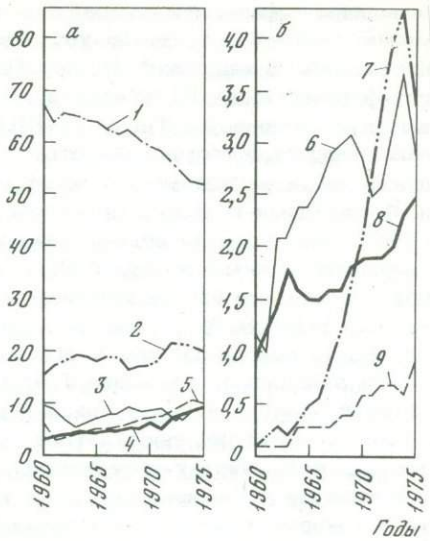
мя нагрузки на керамику, и значительно повышает износостойкость, надежность и долговечность несъемных зубных протезов с керамическими покрытиями [РЖМет., 1978, 2 И695 П, 3 И808 П]. Литейные формы из сплавов TZM и TZC (MoTiZr, MoTiZrC) имеют стойкость до 10000 запрессовок при отливке заготовок с температурой плавления 1250°; полуфабрикаты из этих сплавов поставляются из США в Канаду и Западную Европу [28].

В СССР освоена и рекомендована к внедрению новая высокотехнологичная легированная Si–Mn–Zr-сталь для сварочной проволоки взамен широко применявшейся стали 08Г2С. Использование этой стали исключает трудоемкую операцию по зачистке поверхности сварных соединений и уменьшает потери металла электрода в виде брызг; достигается экономический эффект в 250 руб./т сварочной проволоки [437]. На заводе "Криворожсталь" освоена выплавка Zr-стали для специальных электродов, которыми сваривают металлические изделия, работающие при низких температурах. Новые электроды прошли успешное испытание на стройках Заполярья. В сварочных работах они дают экономический эффект 250 руб./т, а до конца года выплавка ее должна была составить ~10000 т (следовательно, общая экономия 2,5 млн. руб. только за неполный год) [275]. Оптимальные свойства металла при сварке конструкций из Fe-Cu- сплавов достигаются при его легировании и раскислении Mn и Zr [420]. Сплав типа Мц–5А (Cu–0,15–0,35Cr 0,08–0,25 Zr), обладающий сочетанием высокой жаропрочности и электропроводности, особенно рекомендуется для сварки Al-сплавов АМг6 и малоуглеродистых сталей. Многократные испытания в качестве электродного материала подтвердили самую высокую его стойкость и наилучшее поведение при точечной сварке [151]. Проволока из легированной Zr стали Св–0852СЦ позволила стабилизировать процесс механизированной газоэлектрической сварки, исключить необходимость зачистки сварных конструкций, повысить производительность труда сварщиков на 30%, улучшить санитарно-гигиенические условия их работы. Сварка ею углеродистых и низколегированных сталей на Ждановском заводе тяжелого машиностроения и ряде предприятий Минмонтажспецстроя УССР дала экономию 400 тыс. руб./год [143].

В свое время применение Zr-огнеупоров в стекловарочных печах привело к увеличению их производительности и повышению качества стекла. Разработанная УкрНИИО цирконовая керамика обладает повышенными диэлектрическими свойствами, большей плотностью и меньшей пористостью и стойкость тиглей из нее по отношению к бесщелочному боросиликатному стеклу в 3–4 раза выше, чем у корунда. Изделия из этой керамики нашли промышленное применение [140]. Затвор для кинокамер из соединений Zr, Th, Ti, Pb обеспечивает исключительное (фантастическое) быстродействие [183]. Устройство "целокс", в котором гальванический элемент содержат твердый электролит из ZrO_2, применяется на ряде заводов США и Западной Европы для одновременного измерения температуры и активности кислорода в жидкой стали в кислородных конвертерах или разливочных ковшах, что дает возможность быстро рассчитать количество раскислителей или науглероживающих добавок, необходимых для обеспечения оптимального химического состава стали [413]. Из керамического материала Zirox (ФРГ) на основе ZrO_2 можно приготовлять инструменты для волочения всех видов проволоки [83]. Шлифовальная лента "норзон" (США), покрытая Zr-составом, пригодна для шлифования любых металлов, и стойкость ее на 50–250% выше, чем у обычных лент [252]. Новый керамический материал из 97% ZrO_2 (ФРГ) сопоставим по износостойкости с WC, из него приготовляются размольные шары [272]. Наиболее подходящим материалом для протяжки полос из аустенитной листовой стали X5CrNi 189 оказалось соединение 40 ZrO_2 60Mo (Cermothem 2060) [327]. Улучшение режущих свойств твердосплавных пластинок достигается покрытием их слоем ZrO_2 [262]. Металлопроводы из композиционного Zr-содержащего КМ обеспечивают надежную работу машин непрерывного литья Cu [216]. Стандартизованная смесь Al_2O_3 – циркон – AlF обеспечивает возможность получения на огнеупорных заводах шихты заданного состава

(Бакор-33, Бакор-41, Бакор-45 и др.) в виде гранулированного полуфабриката – спека, обладающего высокой механической прочностью и удобного для транспортировки; ее применение позволяет интенсифицировать производство огнеупоров. На заводе "Днепроспецсталь" в Запорожье хорошие результаты дали испытания скоростных обдирочных кругов из Zr-электрокорунда 38А, изготовляемого Челябинским производственным объединением "Абразив"; круги позволяют вести зачистку поверхности заготовок на повышенных скоростях и значительно превосходят по качеству обработки лучшие образцы отечественных и зарубежных изделий, высока и их стойкость. Внедрение новых кругов во всех цехах завода обещает экономию >1 млн. руб. в год [279]. Шары и мелющие тела из ZrO_2 изнашиваются вдвое меньше, чем корундовые, а износоустойчивость к истиранию керамики из ZrO_2 в несколько раз выше, чем у Al_2O_3, наконечники из ZrO_2 при замере температуры Cr–Ni-стали ШХ15 непрерывно в течение 4 час. не подвергалась никаким видимым изменениям. Использование в США цирконовых разливочных стаканов для основных ковшей емкостью 10–210 т позволило повысить качество отливаемого металла и увеличить выход слитков первого сорта. Исключительной стойкостью обладают стаканы из ZrO_2 [181]. Применение обдирочных кругов из Zr-корундов, производимых на заводах "Союзабразива", дает экономию 920 тыс. руб./год. Значительное расширение объемов производства Zr-электрокорунда и инструмента из него позволило существенно повысить технический уровень продукции абразивных заводов [90]. На Кировском заводе строительного фаянса внедрена глазурь с ZrO_2 для производства крупногабаритных санитарно-строительных изделий из шамотированного фаянса: по сравнению с производственной она в 4–5 раз более термостойка и более дешевая; экономический эффект составляет 35 тыс. руб. в год [31]. В силикатной промышленности использование циркона вместо кварцевого песка резко снижает заболевание рабочих силикозом. Полирующая смесь ZrO_2 и основного сульфата Zr сокращает в 2 раза продолжительность обработки "твердых" марок стекла, особенно типа СТК9, и исключает дополнительную операцию шлифовки [445]. Об огромной прибыльности фианитов [6, 189] и говорить не приходится. Кислородосодержащий газ в современных плазменных установках – обыкновенный воздух. Долгое время его на удавалось использовать из-за низкой стойкости W-катодов. Маленький кусочек Zr-проволоки, запрессованный в Cu-обойму и вставленный в корпус катода, обеспечивает работу плазмотрона на воздухе при токе 400 А в течение 24 час., а затем может быть заменен в 2–3 мин. [131].

Мировое литейное производство стало крупным потребителем циркона в качестве футеровочных и противопригарных материалов. Достигаемый при этом эффект (получение чистых – гладких поверхностей) весьма значителен. Чистота поверхности отливок, чаще всего определяемая наличием пригара, является показателем оценки качества литья. Затраты труда на удаление пригара с поверхности составляют 15–40% от общей трудоемкости обрубных и очистных работ и требуют применения очень тяжелого ручного труда. В СССР на ряде заводов производятся огнеупорные (в том числе цирконовые) детали для скользящих затворов, применение которых улучшает условия труда при подготовке припаса и позволяет механизировать процесс разливки при снижении расхода сталеразливочных огнеупоров почти на 30% [171]. В кислородно-конвертерном цехе № 2 Новолипецкого металлургического завода лучшую стойкость и надежность при разливке стали показали обожженные цирконовые стаканы диффузорного типа [209]. Увеличение срока службы и снижение удельного расхода огнеупоров у потребителей обеспечиваются широким использованием для производства огнеупоров бадделеита и циркона, ZrO_2. Строительство нового огнеупорного завода в Казахстане было обусловлено потребностью новых технологических процессов черной металлургии и других отраслей народного хозяйства в наиболее стойких алюмосиликатных и специальных огнеупорах на основе корунда, кварца и циркона [30]. Одним из достижений огнеупорной промышленности к 60-летию СССР явилась поставка для новых



Фиг. 74. Ассортимент огнеупоров в Японии (доля в производстве, %)

1 – шамотные и полукислые; 2 – основные; 3 – динасовые; 4 – высокоглиноземные; 5 – остальные, в том числе: 6 – легковесные; 7 – цирконистые изделия; 8 – карбидокремниевые; 9 – графитсодержащие. Четко выделяется стремительный рост цирконистых изделий в 1965–1975 гг.

металлургических процессов тысяч тонн цирконовых и цирконографитовых стаканов [72]. Улучшение архитектурного оформления зданий во многом зависит от ассортимента керамических плиток. На Глебычевском эесперимептальном заводе освоен выпуск глазурованных художественно-декоративных плиток 192×192×10 мм. Применяемые в процессе производства флюсы по одному из вариантов содержат 15,6% циркона [331]. За рубежом в последние 3–4 года получили широкое распространение датчики с твердым электролитом из ZrO_2 для мгновенного определения окисленности стали, регулирования величины добавки Al в сталь, контроля процесса дегазации, содержания O_2, а также для повышения точности анализа на C [299]. Расширяется использование в производстве огнеупоров окислов, включая ZrO_2; одна из фирм США специализировалась на изготовлении специальной керамики на основе стабилизированной Y_2O_3 или TR_2O_3 [516] (фиг. 74).

НИР по пьезокерамическим и конденсирующим материалам охватывают соединения со многими РЭ, особенно выделяются по высоким качественным характеристикам $PbTiO_3 - PbZrO_3 - PbM_1M_2O_3$; титанаты, цирконаты, станнаты (танталатов) ниобатов, титаносиликатов различных металлов; лучшие диэлектрические свойства получены на

$Pb_{0,75}Sr_{0,25}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0,375}Ti_{0,375}Zr_{0,25}O_3$; $Pb(W_{0,5}Ni_{0,5})_{0,15}Ti_{0,435}Zr_{0,415}O_3$

с добавками Ta_2O_3; $Pb_{0,925}Sr_{0,075}(W_{0,5}Ni_{0,5})_{0,125}Ti_{0,415}Zr_{0,46}O_3$ с Ta_2O_3;

$Pb(Fe_{1/2}Sb_{2/3})_{0,02}Ti_{0,47}Zr_{0,5}O_3$; $Na_{0,03}Sr_{0,05}Pb_{0,92}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0,375}Ti_{0,315}$

$Zr_{0,31}O_3$; $Sr_{0,7}Li_{0,3}(Li_{0,175}Nb_{0,825})O_3$; $(Ba_{0,7}Na_{0,3})(Na_{0,175}Nb_{0,825})O_3$;

$(Li_xNa_{1-x})NbO_3 - M_1TiO_3$ (M_1 Zn, Ca, Sr, La, Mg); $BaTiO_3 - BaZrO_3 - CaZrO_3$ ($CaTiO_3$) [261].

Разработанный в Англии стеклокерамический цемент на основе $SiO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2$ для уплотнения кладки протока в печи для варки стекломассы обеспечил съем ее в объеме ~ 200 тыс. т., или в два раза больше по сравнению с кампанией печи на традиционных материалах [477]. Цирконоцеолитсиликатный катализатор МИНХЦЦСК обладает активностью по выходу бензина ~51 пункта, обеспечивает повышенный выход олефинов в газах крекинга, имеет высокий насыпной вес, большую термо- и термопарастабильность и хорошую регенерационную активность по выгораемому коксу. Служит для крекинга легких и тяжелых нефтяных фракций с целью получения высокооктановых бензинов, высококачественных дизельных топлив и олефинов для нефтехимического синтеза [338].

В главе VIII уже сообщалось, что все атомные силовые установки подводных лодок США и ПЛ некоторых других зарубежных стран давно и неизменно

оснащены гафниевыми стержнями поглощения тепловых нейтронов. Этот факт можно считать достаточно убедительным. В 1970 г. 52 таких стержня были поставлены французской Usine –Kuhlmann Аргентине для ее АЭС [11]. В лампах–фотовспышках Hf оказался гораздо эффективнее Zr, несмотря на более высокую стоимость. Тигли из HfO_2, стабилизированной 8% (мол.) CaO, обладают высокой термостойкостью, выдерживают несколько нагревов до 2500°, практически не взаимодействуют с плавленными тугоплавкими материалами и W- деталями прибора. Проведено их внедрение на Опытном заводе УССР [390]. На подходе новые высокоэффективные сверхтвердые соединения и сверхжаропрочные сплавы с Hf и на его основе. Только один пример из данной области: стойкость режущих инструментов с покрытием из нитрида Hf толщиной 2 мкм в 3 раза выше, чем у твердых сплавов с другими покрытиями, и в 5 раз выше, чем у обычных ТС.

По заявлению академика Г.К. Борескова, создание и применение V–катализаторов явилось крупной вехой в развитии контактного производства серной кислоты. Их преимущества (повышенная каталитическая активность и стойкость к большинству контактных ядов) в сравнении с Pt–катализаторами способствовали усовершенствованию контактного процесса и увеличению мощности установок и аппаратов. Pt –катализаторы были полностью вытеснены [63]. V – признанный массовый катализатор в мировой практике. В производстве глицидола (перспективное сырье для получения продуктов органического синтеза и эпоксидных смол) на основе аллилового спирта и алкилароматических гидроокисей эпоксидирование производилось в присутствии $VOCl_2$. Достоинствами процесса являются: высокий выход целевых продуктов, возможность получения глицидола весьма высокой чистоты, отсутствие коррозионноактивных веществ, сточных вод и газовых выбросов в атмосферу [414]. Во Франции разработан новый катализатор на основе V_2O_5 для окисления SO_2 в SO_3 в производстве H_2SO_4, работающий при 480–530°. Его стоимость значительно ниже, чем других известных катализаторов [333]. Внедренный на Усть–Каменогорском Pb–Zn комбинате способ насыщения V–катализатора БАВ дает экономический эффект 2,7 млн. руб. в год [345]. Новый метод окисления SO_2 в жидкой фазе на основе комбинированного катализатора с V_2O_5 позволяет получать H_2SO_4 при низкой температуре – 0–100°, оптимально 20–70°, исходным сырьем могут быть продукты сгорания S, H_2S, тяжелых фракций нефти и угля, отходящие газы металлургических заводов и бумажных фабрик, хвостовые газы сернокислотных производств [289]. Нейтрализация окиси азота в отбросных автомобильных и промышленных газах успешно производится с помощью V–катализатора, взамен платинового, кроме того, он в 10 раз дешевле и в 12 раз эффективнее [64].

Главный потребитель V – черная металлургия. Только на Брянском заводе ирригационных машин износостойкие комплекснолегированные V-Cr-Mn –чугуны дали экономию ~450 тыс. руб. [361]. Эксплуатационные испытания поршневых колец из легированного Cu, W, V чугуна подтвердили их высокую износостойкость, обеспечивающую значительное повышение производительности тяжелых компрессоров за счет увеличения межремонтных сроков службы [178]. Нитроцементация флюсообразующего литейного, штампового инструмента и оснастки из сталей 3Х2В8Ф и 40ХСМФА в продуктах пиролиза универсального карбюризатора осуществляется в серийных цементационных печах и агрегатах и не требует дополнительных газоприготовительных установок; эффект = 3500 руб./г. на каждые 8–10 наименований инструмента и оснастки [391]. Стойкость бурового инструмента (пик пневматического бетонолома) из стали 35Х2АФ (0,14% V) превышает стойкость пик из стали 40ХН2МА в четыре раза, и внедрение ее в 1976–1977 гг. дало экономию ~1,2 млн. руб. [309]. Широкое опробование на ряде промышленных предприятий подтвердило высокие качества сталей ДИ37 и ЭП761 с V в качестве материала штампового инструмента; они выгодно заменяют W–сталь Р18 и дают экономию 6000–10000 руб./т стали вследствие резкого увеличения стойкости инструмента, сокращения расходов на его изготовление и снижения затрат от просто-

ев при переналадке оборудования (особенно важно в крупносерийном и массовом производстве) [199]. *Освоение производства серебрянки* из экономнолегированной быстрорежущей стали (БС) Р6М5К5 с 1,7–2,1% V на заводе "Днепроспецсталь" снизило коэффициент расхода металла на 7% по сравнению с Р18; стойкость инструмента (фрез, сверл, разверток, зенкеров, метчиков) в 1,5–2 раза выше, чем из сталей Р18 и Р6М5, а экономия от применения инструмента, изготовленного из 100 т серебрянки, составит 380 тыс. руб. [330]. В достижениях УкрНИИспецстали по созданию и улучшению инструментальных сталей (ИС) отмечается, что основными БС повышенной производительности для резания на форсированных режимах (со скоростями >30 м/мин), обработки жаропрочных, нержавеющих и других специальных сталей и сплавов признаны V-содержащие стали Р6М5ФКФ, Р12М3Ф2К8, Р12Ф4К5, Р6М5Ф3, Р6М5К5, Р12Ф3, Р9М4К8, а также сталь 10Р6М5К5. Стойкость инструментов из них в 1,5–2 раза выше, чем из ранее применявшихся сталей; результаты внедрения: сэкономлено значительное количество FeW, стойкость режущих инструментов возросла на 14%, производительность труда – на 3,5%, высвобождено 25 тыс. станочников для использования на других работах, получена экономия ~40 млн. руб. [313]. Эффективность от внедрения *ножей из стали* 4Х3М2ВФГС *только на двух размерах* = 4,7 тыс. руб./г. [389]. Нитридоупрочненные стали 14Г2АФД и $15Г2АФ_{пс}$ в нормализованном состоянии по прочности, пластичности, сопротивлению усталости и хладоломкости рекомендованы для применения в мостостроении (сварные пролетные строения), в том числе и для северных районов. Новая БС повышенной производительности CPM REX 76 (США) благодаря большому содержанию C, V, Co приобретает повышенную стойкость к истиранию и максимальную красноломкость [101]. В США, Японии при строительстве подводных сооружений и прибрежных мостов широко применяют низколегированные стали, модификации которых содержат 0,02–0,1% V, экономия при постройке одного сухогрузного судна составила >860 т веса, а на мощности машин и стоимости топлива – 87 тыс.долл./г. [189]. Внедрение нового режима измельчения зерна аустенита в крупных поковках из стали 25ХН3МФА (0,14–0,17% V) дало экономию ~1 млн. руб [47]. Легирование стали 30Н9К4 добавками Mo, V, N повышает ее стойкость против отпуска и прокаливаемость, уменьшает склонность к росту зерна, сталь с добавками Mo и V после закалки и высокого отпуска обладает высокими прочностными и вязкими свойствами [119]. Раскисление стали в ковше *комплексным сплавом* FeSiCaV *резко снижает загрязненность* строчечными неметаллическими включениями, и повышает прочностные характеристики ее как в горячекатаном, так и термообработанном состоянии. Опробование на автомобильных заводах процесса поверхностного упрочнения (в смеси с 5% V) пресс-форм для литья под давлением Al-сплавов из стали 4Х5В2ФС и штампов холодного и горячего деформирования из сталей Х12М, 3Х2В8Ф, 5ХНМ показало, что стойкость пресс-форм повышается в 15 раз, а штампов в 3–4 раза. Только на ЗИЛе возможный эффект определялся в 200 тыс. руб./г. [182]. Для литья под давлением Al-сплавов наибольшей стойкостью обладают формы из стали 4Х5МФС [168]. V-содержащие стали внедряют в производство отливок шестерен, крановых колес, соединительных и трефовых муфт прокатных станов и других деталей металлургического и горнорудного оборудования, из них сталь 30ХГСФЛ с 0,11% V по механическим свойствам не уступает стандартным сталям 35ХНЛ и 35ХМЛ, содержащим дорогостоящие и дефицитные Ni и Mo, замена их дала за счет снижения себестоимости экономию в 30–50 руб./т отливок. Общий объем производства отливок из V-содержащих сталей в СССР должен к 1980 г. возрасти в 3 раза [130]. Диффузионное насыщение сталей V приводит к *значительному повышению твердости* и износостойкости изделий, в частности, работающих в условиях абразивного износа и повышенной влажности [59]. Комплексный сплав с 0,2–15% V обеспечивает повышение качества стали за счет снижения загрязненности ее оксидными и неметаллическими включениями, снижения газонасыщенности и других факторов [348]. Технология выплавки сталей 45Л и 20Г2СЛ с легированием

присадки V–шлака улучшила качество металла и повысила прочностные свойства отливаемых деталей для работы при минусовых температурах [51]. На четырех машиностроительных заводах ПНР внедрена и на двух машиностроительных заводах выплавляется сталь SW3S2 с 3% W и 2% V; эффект – 200 млн. злотых [95]. Экономическая эффективность внедрения стали 3Х3М3Ф для форм литья под давлением латунных деталей топливной арматуры автомобилей выразилась в снижении суммарной трудоемкости изготовления форм на 30%; повышении производительности труда на 35%; условном высвобождении металлообрабатывающего оборудования на 35%; сокращении расхода электроэнергии и затрат по амортизации, содержанию, текущему ремонту высвобождаемого оборудования; снижению затрат на материалы до 50% за счет снижения их расхода и стоимости; снижению себестоимости 1 т годного литья до 5% [316]. Созданная в БНР V–сталь "Карат" пригодна для строительства мостов, трубопроводов, эстакад, контейнеров, дымоходных труб; вес конструкций из нее снижается на 40%, а образующаяся на поверхности прочная пленка предохраняет их от коррозии. Диффузионное хромирование наружной поверхности повысило срок службы котельных труб из стали 12Х1МФ на крупных энергоблоках, работающих на пылевидном угольном и мазутном топливе, в среднем в в 2,5–3 раза, по прочности – не менее чем в 4 раза [315]. Немагнитная сталь ЭП–769 (15% V) обладает высокими значениями ударной вязкости, сопротивления трещинообразованию, усталостной прочности, способна исправно работать в интервале от + 600 до –190°. Рекомендована для различных прессованных и катаных заготовок, штампованных изделий самой сложной конфигурации как для тяжелонагружаемых деталей, так и тонких конструкций электроники [249]. Изготовление козловых кранов из термически обработанной стали 12ГН2МФАЮ экономит >50% металла, а применение в различных экскаваторах высокопрочных толстолистовых сталей этой марки стали 14Х2ГРМ и стали повышенной прочности 16Г2АФ обеспечивает экономию металла до 38%. Использование этих сталей, стали 10Г2Б, но также и сталей без V и Nb в указанных и других изделиях машиностроения и заводов металлоконструкций обеспечивает экономию 43–52 тыс. т металла, а народнохозяйственный эффет при этом составит > 5 млн. руб. [398]. На Горловском машиностроительном заводе при замене стали 35ХГМЛ для отливок корпусной группы сталью 35ФАЛ (0,08–0,15% V) получена экономия 70 тыс. руб. [385]. Применение в кузнечном производстве поковок из стали 4Х4МВФС вместо 3Х2В8Ф обеспечило повышение стойкости инструмента почти в два раза; достигнут значительный экономический эффект [291]. Освоенная на Павлодарском тракторном заводе технология легирования V стали, выплавляемой в дуговых печах с кислой футеровкой, обеспечила экономию > 98 тыс.руб./г. [395]. Сталь 75ХСМФ оказалась высокоэффективной для рабочих валков 20–валковых станов. Она обеспечивает получение поверхностной твердости по классу А при одновременно лучшей ее технологичности и меньшей повреждаемости рабочего слоя. В среднем достигается стабильное повышение стойкости валков в 1,5 раза [102]. Использование сталей и сплавов с V в производстве валков горячей прокатки предчистовых клетей крупносортных и рельсобалочных станов дало фактическую экономию 810 тыс. руб./г. [94]. Долговечность цельнокованых опорных валков широкополосных станов горячей прокатки повышена при замене стали 75ХМ сталями 9Х и особенно 9ХФ [417]. Применение в строительных конструкциях электросварных труб ϕ 219–426 мм из стали 16Г2АФ позволяет сэкономить 30% металла и получать экономический эффект ~1,5 млн. руб. [395]. При приготовлении опытно–промышленных партий бурильных и насосно–компрессорных труб из сталей ТБНК, НКБ–1 и 18Х1Г1МФ выход годного составлял 96%, а народнохозяйственный эффект определялся в 92 тыс. руб. [125]. Внедрение на Челябинском трубопрокатном заводе дорнов из стали 30Х2МФ взамен 50ХН дало экономию 89,9 тыс. руб. [430]. На Алексинском заводе "Тяжпромаппаратура" из стали 08ГДНФЛ разработана конструкция шарового крана для работы в качестве затворного устройства газопровода на Крайнем Севере. Полученный эффект – 50000 руб./г. [366].

Применение низколегированной стали 16Г2САФ взамен стали 14ХГС позволило изготовить и использовать трубы с меньшей толщиной стенки для магистральных газопроводов; экономия металла составила около 15%, существенно снизились затраты на сооружение газопроводов [392]. В результате внедрения стали 45ФЛ на ряде заводов долговечность литья деталей ходовой части трактора повышена на 15–30%, в среднем на 25% дольше служат различные детали горно-металлургического оборудования [79].

Контактно-усталостные повреждения – продольнонаклонные и поперечные трещины в головке рельсов – в настоящее время основная причина преждевременного износа их, приводящая к тому, что ежегодно с пути снимаются 50–60% от общего числа одиночно изъятых рельсов. Изменение технологии раскисления рельсовой стали с заменой Al в качестве конечного раскислителя, Ca- и V-лигатурами устранило строчечные включения глинозема и повысило прочностные свойства и эксплуатационную стойкость рельсов на 25–30%. Приведенные затраты на производство V-сталей для одного железнодорожного вагона на 18–87 руб. больше, чем из традиционных, но в сфере эксплуатации эти затраты на 250–254 руб. меньше. Конечный эффект использования V-сталей в вагоностроении на каждой четырехосный полувагон = 132–205 руб. (в зависимости от оценки FeV). В общем V-сталь обеспечивает значительную эффективность эксплуатационных затрат на железнодорожном транспорте [138]. Применение на этом транспорте автосцепки из V-стали взамен углеродистой привело к значительным улучшениям и экономии в 1,3 млн.руб./г. [66]. И еще отмечается, что микродобавки (0,06–0,12%) на 15–30% упрочняют стали различных классов, что стойкость рельсов из V-стали в 1,3 раза выше, чем из рельсовой стали стандартного состава, и что эксплуатация их на дорогах страны дает ~ 1 млн. руб. экономии [210].

Уральским НИИчерных металлов созданы V-содержащие стали и предложен способ их производства путем прямого легирования с применением дешевого конвертерного V-шлака. Эти стали нашли широкое применение, они экономят Ni и Mo, экономический эффект от их внедрения в народное хозяйство составляет >5 млн. руб./г. [21]. Работа "Повышение качества сталей для отливок за счет легирования ванадием с использованием конвертерного V-шлака и их внедрение в промышленное производство" удостоена премии Ленинского Комсомола [35]. Разработанные Уральским научным центром АН СССР стали с карбонитридным упрочнением, достигаемым добавками V в сочетании с другими элементами, не только обладают высокой хладностойкостью, но и повышенной прочностью; их внедрение позволяет увеличить надежность машин и сооружений на Севере и в перспективе сулит экономию в сотни миллионов рублей [87]. В строительном и дорожном машиностроении значительное количество быстроизнашивающихся деталей упрочняют наплавкой, и для комплексной механизации всего этого процесса разработано совершенное оборудование, но для его эффективного осуществления выявилась необходимость в создании порошковых электродов (ленты и проволоки) для наплавки открытой дугой. Оптимальной оказалась лента порошковая ПП-У30Х20С2Ф3РА с 2,4–2,8% V; в состав шихты введена лигатура ЖКМК-7 с РЗМ. Получена экономия 500 руб./т порошкового электрода [335]. Сварные соединения стали 15Х2НМФА с 1,95% Cr и ~0,13% V в процессе отпуска имеют высокую устойчивость к образованию трещин [415]. Применение порошковой проволоки ПП-100ХНМФ повысило износостойкость наплавленного металла валков в два раза по сравнению со сталью 3Х2Р8 [354]. Полуспокойные стали $15Г2АФД_{пс}$ и $18Г2АФ_{пс}$ средней прочности для сварных конструкций по технологическим и служебным характеристикам, в особенности по хладностойкости, значительно превосходят спокойные стали 10ХСНД, 10Г2С1, 15ХСНД [173]. Введение V и Ti в сварные соединения из стали 0Х18Ф2Т1 оказывает благоприятное влияние на свариваемость; в ряде случаев эта сталь может успешно заменить дорогую Cr-Ni-сталь типа 18–8 [300]. В 1974 г. в США было установлено, что V значительно улучшает прочность сварки металлов [471].

Решением XXV съезда КПСС в текущей пятилетке предусмотрено значительное наращивание экономического потенциала восточных районов СССР, роль которых в народном хозяйстве быстро растет. В связи с поисками эффективных металлов для этих районов получена листовая сталь 17Г2АФ толщиной 17 мм с показателями хладностойкости, значительно превосходящими таковые для стандартных марок стали. Считается, что должны получить развитие перспективные для строительства сварных конструкций стали типа Г2АФ с нитридным упрочнением и термоупроченные 12ГН2МФАЮ и 12Г2СМФ [247].

Американская печать констатировала, что введение небольшого количества V (< 0,1%) значительно повышает прочность сталей, сокращает расход стали на изготовление трубопроводов, мостовых ферм и других конструкций, используемых в строительстве и на транспорте. Уменьшение веса конструкций и расхода материалов на их изготовление способствует экономии энергии и исходных материалов, а также повышает производительность предприятий сталелитейной промышленности [492].

Обширные материалы по V-сталям и их эффективности освещены в сборниках [65, 210, 443], но ограничиваемся выдержкой из работы В.И. Сырейщиковой. По ее данным, за последние 15 лет в связи с освоением технологии комплексной переработки V-содержащих руд Качканарского месторождения существенно увеличилось производство сталей с V в нашей стране. Наряду с традиционными областями применения для легирования специальных сталей расширилось его использование в производстве сталей широкого круга назначения для строительства, транспорта, машиностроения и др. Использование низколегированных сталей типа 15ГФ, 15Г2СФ взамен углеродистых для строительных металлоконструкций позволяет экономить до 20% металла и обеспечивает снижение себестоимости конструкций на 10–15%. Стали с нитридным упрочнением типа 15Г2АФ, 14Г2САФ находят широкое внедрение для производства труб магистральных газопроводов в северных районах страны. Их использование взамен стали 14ХГС обеспечивает повышение хладостойкости и экономию металла за счет уменьшения толщины стенки с 11 до 9 мм. Применение конструкционных легированных сталей 30ХЭМФ, 40Х2АФ, 35ХГФ взамен Ni-содержащих (40ХН, 40ХНМА) позволяет экономить 12–15 кг никеля на 1 т металла. Легирование V рельсовой стали в количестве 0,03–0,07% приводит к повышению стойкости рельсов в пути в 1,3 раза. Эффективное использование малых его добавок для легирования среднеуглеродистых сталей типа Ст. 2, Ст. 3 позволяет повысить их прочность на 10–15% как в горячекатаном, так и термообработанном состоянии. Опытно-промышленные испытания литых деталей из сталей марок 15ФЛ–55ФЛ показывают, что их стойкость увеличивается на 40% по сравнению с углеродистыми. В статье А.А. Бродова и соавторов отмечается, что применение V – один из основных способов повышения качества металла массового производства и что, в частности, он способствует экономии Ni и Mo, играет особую роль в трубных сталях, строительных и машиностроительных сталях. По предварительным данным, толстый лист из стали 18Ф взамен стали 15ХСНД = 14 руб./т. Эффект от применения стали 16Г2АФ = = 4 руб./т. Экономия металла на 1 т V-стали для автомобильных рессор = = 250 кг, а эффективность приведенных затрат – 32 руб. Прочность отливок из сталей 20–45ФЛ на 15–20%, а из стали 15–30ХГСФЛ на 30–40% выше, чем из углеродистой стали при удовлетворительных пластичности и ударной вязкости, срок их службы в 1,5–3 раза больше, экономический эффект = 20 руб./т отливок [443]. Повышение срока службы машин и механизмов, уменьшение их веса, снижение норм расхода запасных частей только в тракторо-, вагоно- и горно-металлургическом машиностроении позволяет ежегодно экономить более 100 тыс. т остродефицитных литых деталей – столько, сколько может производить крупный современный сталелитейный завод. Только в 1977 г. общая экономия от внедрения высокоэффективных V-содержащих сталей составила 10,7 млн. руб. [79]. По заявлению "Тулачермет", использование V-содержащих сталей в народном хозяйстве весьма эффективно, введение только 0,0n% V увеличивает их прочностные характеристики на 20–30%. Подсчитано,

что 1 т V обеспечивает экономию ~250 т проката [244]. Выпущенная объединением "Тулачермет" немногим более чем за один год продукция FeV с лихвой окупила все затраты на сооружение V-комплекса [62]. Организаторы этого комплекса во главе с проф. А.И. Манохиным удостоены Ленинской премии. Американская фирма Long Island Lighting Co. Минеола, Лонг-Айленд (штат Нью-Йорк), извлекающая небольшие количества ванадия из отходов от сжигания венесуэльской нефти, за 12 лет получила 5 млн. долл. прибыли [489].

Ti-V-сплавы твердо вошли в производство, но в основном они – материалы ракет, КЛА, военных самолетов. Преимущества их явные, подтвержденные практикой и тем предпочтением, которое им отдается. В конструкции крупногабаритного самолета С-5 (США) применение Ti-сплавов, в их числе ряда Ti-V-сплавов, позволило сэкономить 1810 кг веса. Новый авиационный сплав Ti-10V2Fe3Al должен быть во многих областях более экономичным, чем известный сплав Ti-6Al4V; его применение приведет к сокращению затрат материалов, труда и энергии. При замене стали на V-сплавы вес турбореактивных двигателей уменьшится на 450 кг. Изготовление из Ti-6Al4V лопастей вертолета позволило увеличить его грузоподъемность на 1590 кг [157]. Фазовый переход металл-полупроводник (ФПМП) обнаружен более чем в 20 соединениях переходных и Р3-элементов, но наиболее ярко он проявляется в окислах ванадия. Значительные изменения электрических и оптических свойств, происходящие в VO_2 и V_2O_3 при фазовом переходе, намечено использовать для целей автоматики и контроля (критические терморезисторы, термические реле на пленках), в микроэлектронике (переключающие элементы, управляемые током индуктивности, ячейки электронной памяти), оптоэлектронике (запись голограмм, элементы оптической памяти, двухцветные табло) [429]. На основе окислов ванадия в СССР создан новый материал – фтирос (фазово-трансформационный интерференционный реверсивный отражатель света), способный отображать и хранить оптическую информацию. Ему предстоит применение в голографии – для записи и обработки информации [152].

Ниобий – один из наиболее действенных карбидообразователей, и это его свойство сыграло выдающуюся роль в предохранении нержавеющих Cr-Ni сталей типа 18-8 от межкристаллитной коррозии, которая до того была бичом для самолетов, химической аппаратуры и других машин. В годы второй мировой войны сплавы, легированные Nb, помогли решить проблему жаропрочных материалов для двигателей реактивных самолетов. W, Mo, Nb, Ta – "четыре кита", на которых зиждутся сверхжаропрочные материалы для АРКТ. Огромный эффект достигнут в создании сталей с добавками Nb для нефте- и газопроводов, а в некоторых марках трубных сталей, предназначенных для эксплуатации в сложных и суровых условиях Арктики, он практически незаменим. Добавка Nb повышает удельную прочность и сталей HSLA (на 50%) и пластичность малоуглеродистой стали для машино- (в том числе автомобиле-)строения, благодаря чему сокращается число операций по изготовлению из нее деталей и достигается их удешевление. Сталь 03Х21Н21М4ГБ обладает повышенной коррозионной стойкостью в агрессивных средах и применяется для плакирования при изготовлении химической аппаратуры [122]. Создание технологичных сплавов для работы при высоких температурах и напряжениях в условиях длительного воздействия агрессивных сред – одна из задач, от решения которых зависит дальнейшее успешное развитие современного машиностроения и нефтехимии. Структурно-стабильный коррозионностойкий жаропрочный сплав 02ХН40МБ с 0,4-0,7% Nb благодаря высокой структурной стабильности обладает высоким уровнем свойств и рекомендован для длительной работы при высоких температурах [236]. На Никопольском котлотрубном заводе разработан оптимальный режим термической обработки труб из стали ЭП184 с 0,6-1,0% Nb. Высокая коррозионная стойкость стали обусловлена большой устойчивостью карбонитридов и нитридов Nb при нагреве до высоких температур. По разработанному режиму было произведено 44 тыс. т труб [76]. Высокие характеристики имеет сплав 70НХБМ10 (Ni-Nb-Cr-), предназначаемый для упругих чувствительных элементов, работающих при повышенных температурах в

контакте с агрессивными средами [306]. Ni–сплавы, упрочненные $Ni_3(Nb, Al)$, обладают высокими жаропрочностью и технологичностью и рекомендованы для применения в сварных изделиях с рабочей температурой до 800°. На Кременчугском автомобильном заводе для пола платформы автомобиля вместо углеродистой стали марки Ст3сп и низколегированной стали марки 09Г2 предложены стали с Nb – 12Г2Б и 18Б. Листовая сталь 12Г2Б на 22% прочнее, чем 09Г2, поэтому вместо листа толщиной в 7 мм может применяться лист в 6 мм, что дает 77 кг экономии металла на каждую машину и снижение эксплуатационных затрат на 0,4 руб./т. Народнохозяйственный эффект – 4,6 руб./т [362]. На Сумском машиностроительном заводе им. Фрунзе в 1973 г. внедрен электрод для сварки коррозионностойких нержавеющих сталей, состоящий из легированного стержня и покрытия, в состав которого введены 0,5–1,5% Nb. При сварке таким электродом повышается коррозионная стойкость металла шва. Высокопрочные и технологические сплавы на основе ниобия для электровакуумной промышленности в диапазоне рабочих температур 1100–1200° оказались в 5 раз прочнее, в 10 раз формоустойчивее Та. Листы и тонкостенные сварные капиллярные трубки из этого сплава РН8 не только заменили в электронной технике Та–трубки, но и дали экономию в 570 руб./т ленты [356]. В Канаде ведутся разработки ЯР Candu с Th–циклом, демострация которого рассчитана на начало 1990–х годов. В этих ЯР сплав Zr–2,5% Nb вместо циркаллоя–2 должен повысить реактивность на 0,5%. Ниобий занял ведущее положение среди сверхпроводниковых материалов, и его соединения сейчас являются основой сверхпроводниковой техники. Значение этого факта трудно переоценить. Сошлемся хотя бы на то, что при передаче электроэнергии на дальние расстояния в современных линиях передачи потери ее составляют 20%, в сверхпроводниковых же линиях передачи они будут стремиться к нулю. Прокладка подземной линии электропередачи из Лонг–Айленда в Нью–Йорк из сверхпроводников Nb_3Sn обойдется в два раза дешевле, чем обычной подземной линии [494]. На эффекте Джозефсона, в основе которого тоже сверхпроводимость, создается новая, более совершенная диагностическая медицинская техника. Скорость резания твердым Nb–сплавом Ucon в 2–4 раза выше, чем твердосплавными пластинками; он выдерживает не менее 10 нагревов до белого каления с последующим охлаждением в воде, производительность обработки увеличивается на 300% [290]. Введение в стекло Nb_2O_5 значительно повышает коэффициент преломления и химическую стойкость, улучшает кристаллизационные свойства [117].

За отсутствием конкретных цифровых примеров по Та ограничимся несколькими общими соображениями. Стоимость Та–химической и металлургической продукции в США составила в 1977 г. 178 млн. долл., а затраты на все виды импортного сырья, пошедшего на ее производство, едва ли превысили 10–15 млн. долл.; помимо этого, дополнительная реализация только Та–конденсаторов дала еще примерно 80 млн. долл. (156 млн. долл. за вычетом стоимости самого Та). Всего лишь за пять последних лет цены на Та–сырье повысились в четыре раза (на 400%), но и это испытание оно выдержало. На одном из хлорных заводов фирмы "Дюпон" в штате Техас трубы, насосы, задвижки и другие детали, футерованные танталом, хорошо противостоят высокой агрессивности среды. В результате значительно увеличилась продолжительность рабочего цикла вследствие уменьшения количества и длительности ремонтов, и Та себя экономически вполне оправдал [34]. Композитный материал с температурой плавления 3740° и весьма стойкий в отношении знакопеременных тепловых нагрузок получен из графитовых нитей в оболочке из Та [520].

Большой срок службы и надежность химического оборудования из Та компенсирует его высокую стоимость. Использование Та в качестве покрытий более дешевых и менее коррозионностойких материалов ведет к существенной экономии капиталозатрат при изготовлении химически стойких аппаратов, и его высокая стойкость обеспечивает чистоту получаемых продуктов и исключает побочные химические реакции. В производствах высокоагрессивных химичес-

ких продуктов оборудование с Та-покрытием дает ощутимый экономический эффект за счет того, что исключается необходимость в техническом обслуживании аппаратов, сокращаются простои установок и, следовательно, потери продукта, а капиталозатраты на такое оборудование незначительно выше, чем на оборудование без покрытия. Установленные на хлорном заводе фирмы "Дюпон" аппараты, плакированные Та, обладают надежностью, долговечностью, не требуют ухода и сократили простои производства [263]. Та-конденсаторы на 20 пФ практически не изменяют емкость при дозе радиоактивного облучения до 10^{15} нейтр./см^2 (отклонение <1%)[22]. Для катодной защиты стальных конструкций от коррозии наиболее ценными характеристиками обладают аноды с подложкой из Ti, Nb, Ta, нанесение беспористого слоя Pt приводит к еще большему их усовершенствованию. В этом случае сравнительно тонкие слои покрытия приняты для анодов в очень агрессивных условиях эксплуатации конструкций с обеспечением высокой долговечности [514]. Реализация Та и Nb при комбинированной технологии обогащения РМ-Sn-руд одного из предприятий обещает экономию 420 тыс. руб./г. [348].

Непрерывно разрабатываются и совершенствуются новые Cd-аккумуляторные батареи (АБ) и разнообразится их использование в промышленности. В Канаде для ИСЗ создаются Ni-Cd-АБ на 14 лет эксплуатации, в США такие батареи для запуска самолетов не теряют емкости при температуре на 35° ниже обычной. В Англии сбыт аккумуляторов для промышленности (автопогрузчики, резервные источники питания на электростанциях, в больницах и т.д.) составляет 68 млн.ф.ст./г., из них на Ni-Cd-аккумуляторы приходятся 12 млн. ф. ст. Внедренное в производство кадмирование деталей в сернокислом электролите дает экономию 4500 руб./г., а на Сумском насосном заводе увеличение срока службы такого электролита путем регенерации – 941 руб./г. [169]. Bi сыграл выдающуюся роль в физике твердого тела. Интерес этот обуславливают его уникальные электронные свойства: малая концентрация носителей тока ~10^{-5} электрон/атом; малые эффективные массы ~10^{-2} m_e (m_e - масса свободного электрона); большая диамагнитная восприимчивость ~10^{-5}; большая диэлектрическая проницаемость ~100; большое значение g - фактора, достигающее ~200. Благодаря этим свойствам исследования висмута сыграли особую роль в физике металлов. Достаточно сказать, что на Bi впервые были обнаружены сильное магнитосопротивление, эффект де Гааза-ван Альфена и Шубникова-де Гааза, осциллирующая магнитострикция, циклотронный резонанс в металлах, незатухающие СВЧ волны, были сделаны первые детальные измерения магнитных поверхностных уровней, геометрических осцилляций ультразвука. Без преувеличения можно сказать, что изучение перечисленных явлений обусловило прогресс, достигнутый в физике металлов к настоящему времени [440, стр. 257]. Рижским НИИ радиоизотопного приборостроения созданы на Ge блоки детектирования рентгеновского излучения в качестве чувствительного элемента. Только за счет снижения себестоимости анализа геологических проб экономятся 10-20 тыс.руб./г. на один прибор [36]. Министерством обороны США разрабатывается система наведения FLIR с использованием ИК-излучения, которая должна позволить самолетам, вертолетам и танкам обнаруживать цели в ночное время и сквозь дымовую завесу; для нее должно потребоваться ~50 т Ge [515]. В Институте физики АН АзербССР разработаны высоковольтные Se-выпрямители с большой плотностью тока, применение которых в первый же год позволило сэкономить около 1 млн. руб. Se-диоды В250С75 могут использоваться как выпрямители до 10^{15} нейтр./см^2 [22]. Se вошел в число реальных микродобавок в корм для поросят, свиней, овец, цыплят, индюшек, он предотвращает авитаминоз, защищает от ряда болезней, инъекции его могут эффективно способствовать откорму мелкого скота. Обнаружен новый эффект: резкое увеличение световой чувствительности глаза после введения животному подкожно соединений Se. Добавки Se и Te врозь или совместно улучшают обрабатываемость стали. Скорость резания стали с 0,11% Se возросла в 1,2-1,8 раза, и стойкость инструмента при этом повысилась более чем вдвое [306].

В автомобилестроении срок службы пружин из стали с присадками Te и Se на 50–70% выше, чем у пружин из стали без этих присадок [50]. Ассортимент легкообрабатываемых Se- и Te-содержащих сталей и чугунов все более расширяется [РЖМет., 1976, 2 И671 П, 4 И584, 4 И679 П, 4 Н830 П, 7 И517 П, 7 И546, 7 И547; 1977, 1 И623 П, 3 В369 П; 1978; 4 Д 526 П]. На Полтавском тепловозоремонтном заводе благодаря внедрению Te-краски полностью ликвидирован брак цельнолитых поршней [363]. HgTe – полупроводник с нулевой запрещенной зоной является перспективным прикладным материалом. Приборы на его основе должны иметь крайне низкие значения питающих и управляющих напряжений, он может служить для получения чрезвычайно важного сплава $Cd_xHg_{1-x}Te$ (фотоприемники на его основе успешно используются для обнаружения ИК-излучения в диапазоне 1–35 мкм) [32]. Сплав Pd– 15 Ag 1,51In 0,2 Y признан весьма перспективным для диффузионных фильтров H_2 – в нем сочетаются хорошие эксплуатационные свойства, высокая экономичность (исключены дефицитные компоненты), при 600–300° его водородопроницаемость на 230–400% выше, чем у сплава Pd – 10Ag5Ni [РЖМет., 1977, 12 И733]. В СССР освоена судовая In-амальгамная люминесцентная лампа ЛБА-15 с катодом из сплава W-Re и замена ею ламп ЛБА-15-Т повысила к.п.д. и надежность работы осветительных установок в широком диапазоне окружающих условий [16]. Pb-Ag подшипники с In-покрытием широко распространены в авиационных и автомобильных двигателях (In придает им пластичность) и обладают пятикратно увеличенным сроком службы [269]. Ga-припои оправдали себя для пайки разнородных металлов, сплавов, неметаллических материалов; полученные с их помощью при низких температурах припои работоспособны до температур распая 900–1000°. На основе Ga создан новый тип кислородомеров, значение которых непрерывно возрастает для различных отраслей народного хозяйства в связи с усилением контроля за качеством воды [117]. In–Ga-радиационный контур 4-й очереди Ново-Воронежской АЭС предназначается для модификации низкосортной древесины (замена ценных твердых пород), сшива полипропилена и полиэтилена в изделиях и стерилизации медицинских материалов. По проекту дополнительные капиталовложения в этом контуре должны были быть возвращены в 3-летний срок, а чистый доход от всей радиационно-химической продукции составить ~80% себестоимости произведенной за этот период электроэнергии [359]. Создание мощных и эффективных эксимерных лазеров в видимой области считается делом ближайшего будущего, и один из вариантов – лазеры на TlHg [223]. Установлено, что широкое применение сплава на Pb-основе с /%/ 0,4–0,5 Ag, 0,7–1,0 Tl, 0,1 Ca существенно уменьшит при электролизе Zn расходы на легирующие металлы, увеличит срок службы анодов, снизит содержание Pb в катодном Zn, облегчит обслуживание анодов в электролитных цехах [185]. С помощью слаборадиоактивного Tl^{201} производится ранняя диагностика и предупреждение развития болезней сердца и сердечных приступов; метод на 20% эффективнее ЭКГ. В профилактических целях Tl^{201} используется для обнаружения участков, в которые поступает недостаточное количество крови [260]. Re – единственный металл, дающий с W и Mo уникальные по механической прочности при высоких температурах, но пластичные при обычных температурах и свариваемые сплавы ("рениевый эффект"). Сплавы Re–W и Re–Ta– самые жаропрочные из всех известных сплавов, а сварной шов на Mo-Re-сплаве повышает твердость, износоустойчивость и надежность работы кернов (опор) особо точных приборов при вибрации и повышенных нагрузках. Термопары из Re-W-сплава для постоянного контроля температур широко внедрены в СССР и за рубежом. Re и его сплавы – превосходные электроконтактные материалы, стойкие к вибрации, атмосферной, тропической и морской коррозии, они незаменимы в центробежных регуляторах двигателей, магнето для подвесных моторов, автоматических электрореле, используются в автомобильных двигателях. Re менее, чем W, подвержен распылению и влиянию остаточных газов, и катоды из него работают в мощных генераторных лампах и других электровакуумных приборах. Применение Re и его сплавов позволило в

десятки раз увеличить срок работы или создать совершенно новые по качеству и надежности типы электровакуумных приборов. Re-подогреватели увеличивают срок службы ТВ-трубок в 5-10 раз; сплав с Re для торсионов в микронных сечениях имеет рекордные характеристики по прочности и упругости [357]. В крекинге нефти добавка Re резко повысила стабильность катализаторов, что позволило работать в жестких условиях - при пониженном давлении водорода, уменьшенной кратности рециркуляции H-содержащего газа, более высоких температурах, повысился выход ароматики, углеводородов C_5 с высоким октановым числом, стало возможным перерабатывать более тяжелые фракции [114]. Рассчитано, что экономический эффект применения Re-содержащих сплавов в электронной промышленности достигает 300-5000 руб/кг Re, на установках получения высокооктанового бензина >30000 руб и получения ароматических углеводородов ~100000 руб./кг Re [19]. На 1 т Re это составляет соответственно 300000-5000000, > 30000000 и ~100000000 руб.

К числу новейших достижений черной металлургии относится создание высокопрочных низколегированных сталей (ВНС) с микродобавками Nb, V, TR, Ti и сталей, легированных V, Nb, Ta, TR, Se, Te, Bi для работы при низких температурах. На международном симпозиуме "Микролегирование-75" в Вашингтоне было констатировано, что применение ВНС способствует повышению коэффициента использования металла, надежности и долговечности машин и конструкций при снижении их металлоемкости (вследствие уменьшения веса на 30-40%), а также экономии мировых ресурсов сырья. Из таких сталей налажено производство рам грузовых автомобилей, крупных штамповок для железнодорожных вагонов, холоднодеформируемых профилей для облегчения конструкций, судовых конструкций, труб разного назначения, они пригодны и для изготовления железобетонных конструкций [50]. Микролегированные V, Nb, TR стали признаны прогрессивным материалом конструкций и деталей тракторов, сельскохозяйственных машин, автомобилей, судостроения и оправдывают себя в других отраслях машиностроения, когда необходимо снизить массу и одновременно повысить долговечность; они начинают уже широко применяться повсеместно [23]. В Швеции ВНС, некоторые с Nb и V для изготовления бамперов, картеров задних мостов, несущих конструкций грузовиков позволили уменьшить вес изделий на 20-30% [286]. Другие сообщения свидетельствуют о том, что добавки Nb, Zr сохраняют мелкозернистость инструментальной стали (ИС), улучшают прочность (на 20-25%), теплостойкость и ковкость; стойкость фрез из стали Р1Ф2К5М3 с Ce, Zr, Ti, Ni в 1,5-2 раза выше, чем из такой же стали без этих добавок; при обработке труднообрабатываемых материалов инструментом из ИС Р6М5К5 (1,7-2,2% V), Р9М4К8 (2,1-2,5% V) стойкость его повышается в 3-4 раза по сравнению с инструментом из Р18 и в 1,5-2 раза из Р9К5 и Р10К5Ф5; принципиально новым инструментальным материалом, помимо литого сплава Ucon (50% Nb), является его разновидность Co50Cr25W15-20 с присадками Nb, Ta и др., позволяющая повысить скорость резания на 50-100%. Микролегирование томасовской стали Nb или V устраняет вредное влияние N_2 на ее механические свойства. Введение Ta, Ti, Hf в состав модификатора для железоуглеродистых сплавов повышает прочностные и жаропрочностные свойства последних. Срок службы футеровочных плит из Cr-Mn-чугуна с 0,2% V и 0,012% Ce выше в 6-7 раз, чем из цементируемой стали 20Х и срок службы лопаток в 3-5 раз, чем из хромистого чугуна с перлитной матрицей. При увеличенном количестве модификаторов (Al+V, V+Nb и т.д.) может быть при одинаковых скоростях нагрева получено зерно аустенита № 14-15 и соответственно измельчение структуры мартенсита, что является дополнительным резервом увеличения конструктивной прочности тяжелонагруженных ответственных деталей машин. Стали, легированные Cr, Mo, V, Nb, Al, Cu, рекомендованы для работы в H_2S-содержащих средах. Легирование высокоуглеродистой Mn-стали V, Nb, N повышает ее прочностные свойства, добавки V, V и N_2, Nb и N_2 измельчают аустенитное зерно и повышают ударную вяз-

кость после прокатки. Сопротивление ползучести и длительная прочность жаропрочных Cr–сталей с B и Mo значительно увеличивается при легировании V и Nb. Предложенная "УкрНИИспецсталь" и заводом "Днепроспецсталь" технология получения сутунки 80×140 мм из А11Р3М43Ф2 (2,1–2,7% V, 0,05–0,2% Nb) с заменой стали Р6М5 позволяет экономить 323 тыс. руб. [395]. В результате производства на отдельных заводах спиральношовных труб из стали 17Г2СФ взамен 17Г1С достигнута экономия металла 10% и эффективность 3 руб./т труб, двухслойных труб из стали 08Г2ФБ, соответственно, 18% и 30 руб./т, спиральношовных термически упрочненных труб из стали с V и B – 18% и 28,6 руб./т. Внедрение стали 36Г2СФ взамен Cr-Ni–стали в производстве высокопрочных бурильных и обсадных труб дало экономию 90 руб./т, а стали с V и Nb –> 300 руб./т [443]. На Златоустовском металлургическом заводе усовершенствование режима термической обработки коррозионностойких теплостойких сталей 13Х14Н3В2ФР, 09Х16Н4Б, 14Х17Н2 и 20Х17Н2 дало экономию > 23000 руб./г. [227]. Применение стали 40Х2АФЕ вместо 45Х увеличивает на 3,8% предел усталости коленчатых валов высоконагруженных тракторных двигателей, а дополнительное введение Se значительно улучшает механическую обрабатываемость этих валов [27]. Новая жаропрочная нержавеющая сталь Х12НМФБ (0,05–0,15% Nb, 0,15–0,3 V и 0,02% Ce) предназначается для деталей и узлов, работающих с длительным ресурсом до 600°, она обладает высокими технологическими свойствами, пригодна для глубокой штамповки, хорошо сваривается методом плавления, при приготовлении сварных напряженных узлов сложной конфигурации, не склонна к образованию трещин. Комплексное легирование сплава ХН65ВБМЮ малыми добавками B, Ce, Zr повышает в 1,5–2 раза термостойкость литых колес турбин турбокомпрессоров и увеличивает срок службы форсированных двигателей. Характеризуются высокими показателями и нашли применение в автомобилестроении листовые горячекатаные высокопрочные стали шести марок, легированные порознь или совместно Nb, V, Zr. Освоенная промышленностью новая теплопрочная подшипниковая сталь 8Х4М4В2Ф1–Ш с 0,9–1,2% V и до 0,1% Ce позволила сократить расход W и снизить стоимость подшипников, эффект ~100 руб./т стали. Производство на Азербайджанском трубопрокатном заводе высокопрочных насосно–компрессорных труб из стали 17Г2СФБ с 0,06–0,1% V и 0,02–0,04 Nb дает экономию ~50 руб./т [5, 50, 224, 319].

В обзоре достижений прикладного металловедения к 60–летию Советской власти отмечалось, что свойства пружинных сталей общего назначения улучшаются микролегированием поверхностно–активными элементами – B, Ti, Zr и др.; микроприсадка Zr в Cr-Mn –углеродистые стали повышает предел упругости на 30 ксм/мм^2 и теплоустойчивость, уменьшая релаксацию напряжений в три раза; сталь 55С2ГФ успешно применяется для изготовления рессор автомобилей и тракторов; свойства широко применяемой пружинной стали 50ХФА после динамической обработки значительно улучшаются, а ее релаксационная стойкость увеличивается в 10 раз; рост требований в отношении тепло– и коррозионной стойкости привел к разработке пружинного сплава 70НХМБЮ; в качестве электропроводного пружинного материала созданы Be–бронзы, легированные Mg, например, БрБНТМ$_г$ с повышенными эксплуатационными свойствами; из стали 00Х21Н21М4Б изготовляется сварное оборудование для производства фосфорных удобрений, находящееся в контакте с P_2O_5 и F; большие перспективы для изготовления сварных изделий и существенный экономический эффект показали деформируемые коррозионностойкие сплавы типа ОН70МФ; новая сталь Р6М5К8Ф2 повышенной производительности предназначена для обработки аустенитных жаропрочных сталей, а дисперсионнотвердеющие сплавы типа ЗВ20К20Х4Ф, В18К20Х3Ф – для резания особо труднообрабатываемых материалов; из ряда конструкционных материалов, способных длительное время работать при температурах >1000° в электронных системах, ядерной энергетике, авиации, ракетах, наиболее изучены сплавы на Nb–основе; расширение областей применения жаропрочных сплавов на основе Cr, Nb, V, Mo, W, Ta будет способствовать преодолению ряда серьезных технологических трудностей

[114]. В связи с перспективами повышения долговечности деталей в тракторном и сельскохозяйственном машиностроении, исходя из решений Пленума ЦК КПСС (июль 1978 г.), отмечалось, что изготовление шестерен конечной передачи трактора Т-40 из стали 25ХНТЦ дало экономию ~50 руб./т металла; по сравнению со сталями 20ХН3А и 20ХГНР она подвергается минимальной деформации; широко опробываются новые высокопрочные прогрессивные стали 40Х2АФЕ и 45ГРФЕ для изготовления коленчатых валов форсированных двигателей тракторов; двухслойный прокат 65Г – Х6ФЛ используется для изготовления самозакаливающихся дисков лущильников [167].

Укажем еще на следующие, но не исчерпывающие вопрос рефераты, в которых освещается эффективность РЭ в металлургии чугуна и стали: РЖМет., 1976, 2 И521 П, 2 И525 П, 2 И530, 2И531, 2 И533 П, 2 И555П, 2 И536 П, 2 И572, 4 И756, 4 И800, 7 И559 П, 8 В350 П, 8 И597, 8 И618 П, 8 И621 П, 8 И623 П, 8 И655 П, 11 И604 П, 11 И633, 11 И636 П, 11 И643, 11 И651, 11 И655, 11 И667 П; 1977, 1 И620 П, 1 И628 П, 3 И421 П, 3 И520 П, 3 И574, 4 В227 П, 4В233 П, 8 И577, 8 И637, 8 И644 П, 8 И646, 8 И660 П, 8 И735, 8 И739, 8 И672; 1978, 2 Г188 П, 2 И413 П, 3 И272, 4 И438 П, 5В280 П, 5В281 П, 6 И622 П, 7 И612, 7 И1107, 7 И1119, 8 И537, 8 И538, 8 И540, 8 И541 П, 8 И543, 9 Г377 П, 9 В405, 9 В406, 9 И584 П, 9 И587 П, 9 И798, 9 Н1027, 9 Н1029, 10 В324 П, 10 В330 П; экспресс-информации "Черметинформация" новости черной металлургии 1970, №90-И; 1973, №24-И; 1974, №№27-И, 69-И, 1977, №79-И; 1978, №№7-И, 17-И, 22-И, 27-И, 30-И, 32-И; 1979, №№ 7-И, 9-И.

В результате нанесения покрытий из карбидов Cr, Ti, Nb, Zr, V на поверхность стальных изделий стойкость последних увеличивается в 2–5 раз по сравнению со стойкостью изделий без покрытий при равных условиях эксплуатации [243].

К 60-летию Великой Октябрьской социалистической революции сделан обзор достижений в использовании неорганических материалов в народном хозяйстве. Он пестрит набором РЭ, почти всеми [277]. Богат и разнообразен РЭ обзор, посвященный электронной промышленности (ЭП) в канун 60-летия Октября. В нем находим такие заявления: из разных материалов, широко используемых ЭП, важнейшими являются сапфир, полупроводниковые (ПП) соединения A^3B^5 и Ga–Gd -гранат; на основе монокристаллического GaAs изготовляются многие виды приборов СВЧ-диапазона (туннельные и лавинно-пролетные диоды, генераторы Ганна, полевые транзисторы, приборы с барьером Шоттки, СИД ИК-диапазона); GaAs перспективный материал и для ИС. Номенклатура используемых в ЭП монокристалов ПП-соединений A^3B^5 непрерывно расширяется. Использование InP привело к увеличению частотного диапазона, кроме того, приборы на InP отличаются работоспособностью при высоких температурах – вплоть до 300°. Для создания приборов с зарядовой связью, функция которых – преобразование и статическая обработка видеоизображений в ИК- и видимой области спектра, разработаны новые виды структур InSb, InP, GeN. Исследуются возможности создания одномерных сверхрешеток на основе слоев $Bi-Bi_2S_3$.

Ведется поиск новых электролюминесцентных материалов InP, GaP для создания p-n переходов с излучательной рекомбинацией. Эпитаксиальные структуры GaAlAs позволяют создать солнечные батареи с к.п.д. в 1,5–2 раза выше, чем у кремниевых. Большое внимание уделяется исследованию эпитаксиальных слоев феррит-гранатов, выращенных на бездефектных подложках из Gd–Ga-граната. ИС на ЦМД с высокой степенью интеграции служат элементарной базой для построения твердотельных ЗУ большой емкости. Успехи в технологии получения эпитаксиальных слоев GaAs и его соединений, исследовании структур на их основе и в разработке новых методов изготовления приборов обусловили создание принципиально новых функциональных элементов и ИС, а также диодов и транзисторов с более высокими параметрами по сравнению с параметрами приборов, изготовляемых на Ge и Si [434].

Выбор сочетаний сложных веществ, пригодных или перспективных для создания электронных приборов, колоссальный, но, как уже отмечалось, среди них в ПП-системах $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{II}B^{VI}C^{V}$, $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$, $A^{II}B^{IV}C^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{II}B^{III}C^{IV}$, $A^{II}B^{VI}C_2^{V}$ участвуют неизменно Cd, Bi, Ge, Se, Te, In, Ga. Был сделан вывод, что современная радиоэлектроника немыслима без РЭ. Недавно опубликованы результаты работ ученых Молд ССР по тройным ПП, включающих соединения Cd, Bi, Se, Te, Ce, Tl, Ga, In. Материалы типа $A^{II}B^{IV}C_2^{V}$ могут значительно расширить области применения ПП для создания новых приборов – солнечных батарей, терморезисторов, фоторезисторов, электроннооптических модуляторов, светофильтров и т.д., они весьма перспективны для нелинейной оптики [337]. В оптоэлектронике особый интерес приобретают многокомпонентные ПП-твердые растворы соединений $A^{III}B^{V}$ при участии In, Ga, Se, Te, Cd. По заявлению академика А.М. Прохорова, до появления гетеролазеров ПП-лазеры не могли работать в непрерывном режиме при комнатной температуре, что резко ограничивало их использование. "Мы должны гордиться, – сказал он, – что в Физико-техническом институте впервые в мире были созданы гетеролазеры". На основе гетероструктур можно создавать и солнечные батареи, выдерживающие плотности солнечной энергии в 2000 раз бóльшие, чем существовавшие ранее. Значение их для электронной техники очень велико [7]. Из GaP, GaAs, GaAsP, GaN изготовляют миллионы, возможно, и десятки миллионов светодиодов красного, зеленого, оранжевого, желтого, зелено-голубого свечения для разных приборов, включая электронные часы. Они оказались идеальными для замены миниатюрных и сверхминиатюрных лампочек накаливания, особенно, когда требуется высокая надежность. Эпитаксиальная структура из GaAsP обеспечивает в оптоэлектронных системах MON – 400 минимальный или более высокий уровень яркости и пониженное потребление тока при эксплуатации цифровых электронных часов. Халькогенидные полупроводниковые стекла (ХПС), содержащие один или несколько халькогенидов (S, Se, Te) при взаимодействии с одним или несколькими из элементов Ge, Si, Bi, Sb, As особенно перспективны для оптоэлектроники, в частности, в качестве регистрирующей среды голографических ЗУ памяти; технология их изготовления относительно проста, дешева, а сами материалы отличаются высокой радиационной стойкостью и по ряду основных параметров превосходят другие материалы для таких ЗУ [17]. Открытие ХПС перевернуло существовавшие в науке представления о стекле, и ему предсказывается огромная роль в системах хранения памяти [386]. Выдающееся значение в разных ветвях электроники приобрели кристаллы $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$. Идея использования ЦМД в качестве носителей информации в ЗУ перешла уже в стадию реализации, к их выпуску приступили несколько фирм в США и Японии. Напомним, что материалами для ЦМД служат ферриты-гранаты общей формулы $TR_3Fe_5C_{12}$, где TR любой РЗЭ [39]. Благодаря высокому быстродействию, сохранению содержимого памяти при отключении питания и высокой надежности ЦМД скоро придут на смену современным ЗУ в аппаратуре КЛА, авиационных систем обнаружения и управления, ракет, надводных и подводных кораблей. Будучи сравнимы по стоимости (0,01 цента/бит) с ЗУ на магнитной ленте, они обладают более длительным сроком службы [156].

Поразительная способность света передавать информацию, распространяясь по тонким, почти невесомым стеклянным волокнам, открывает особые перспективы в обработке сигналов, отображений информации и средствах массовой коммуникации. Волоконно-оптические линии связи (ВОЛС) характеризуются высокой помехозащищенностью, экономией цветных металлов (Cu, Pb), небольшой массой и малыми габаритами и низкой стоимостью. Возможности их применения в будущем грандиозные, и считается, что оптическая электроника произведет эффект, аналогичный тем, которые получили транзисторы в 1950-х и ИС – в 1960-х годах. В стеклянных системах для ВОЛС применяется Ge, источниками света служат гетеропереходы, лазеры, СИД с участием Ga, In, Te [312]. В США и Англии начато оснащение светодиодами боевых самолетов,

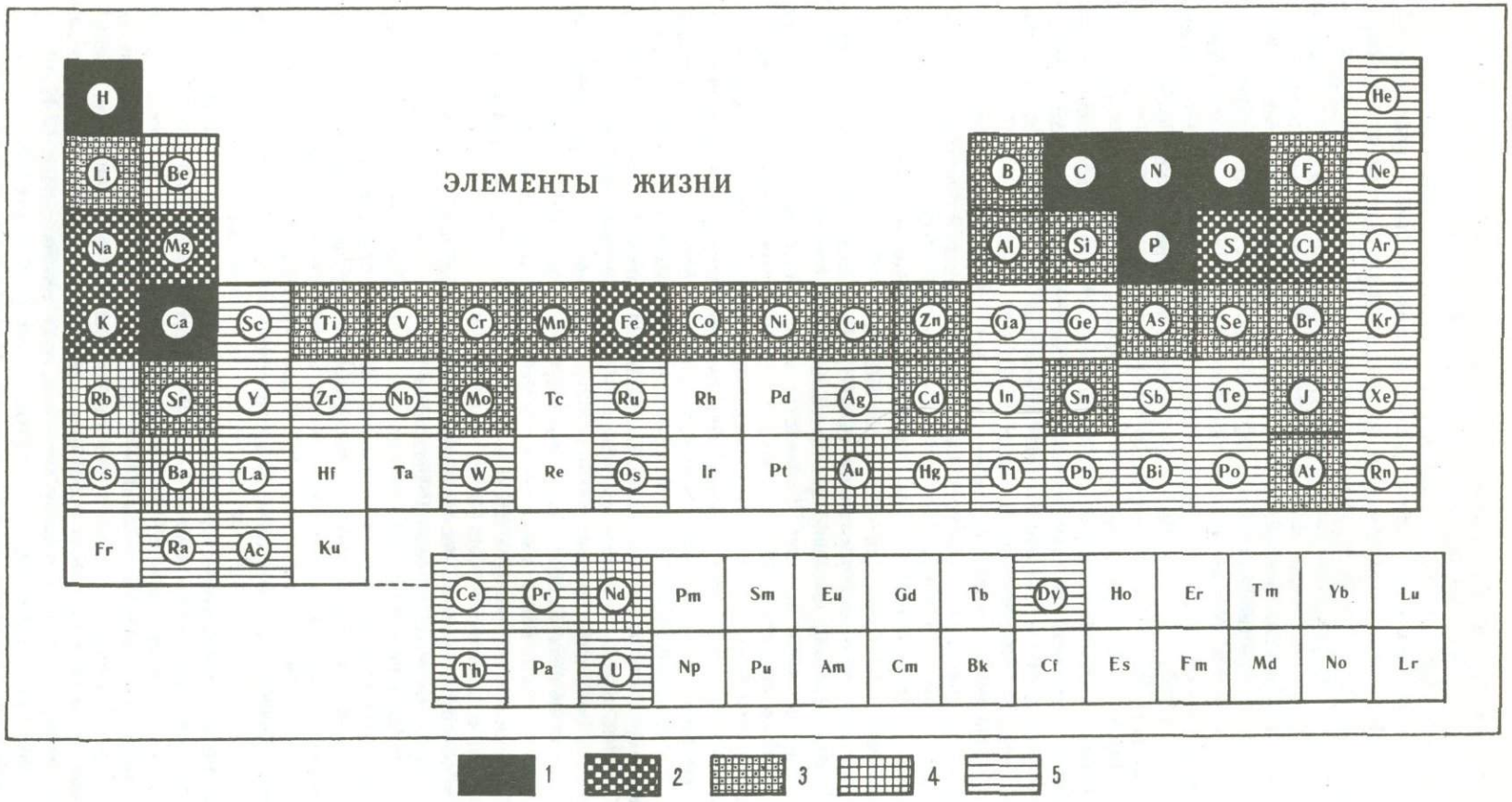
на каждом кг электрических кабелей будет сэкономлено 2000 долл. В США разработаны волокно-оптические волноводы на TeBr – TlBrJ.

Интегральная оптика (ИО), родившаяся в 1969 г., – новая область, но успевшая уже вовлечь в свою орбиту тысячи исследователей. Улучшение стабильности и эффективности, получаемое за счет миниатюризации оптических элементов и изготовления их на общей подложке, должно оказаться очень полезным в связи и других областях техники. В будущем многие новые службы (ТВ-доступ к информационным запасам, центрам образовательных запасов, библиотекам, медицинским центрам и т.д.) станут доступными на работе и дома. Пока GaAs – единственный материал, в котором могут быть осуществлены все операции ИО – генерация, распространение излучения по волноводу, ввод и вывод из него, модуляция и переключение и детектирование. В волноводах испытываются Ta_2O_5, $LiNbO_3$, GaAs, Cd [609]. Материалы оптической керамики включают MgF_2, MgO, ZnS, ZnSe, CdS, CdTe, BaF_2, CaF_2, $PbCl_2$, PbJ_2, CsJ, Y_2O_3, La_2S_3, от их внедрения в оптические средства переработки информации в качестве рабочей среды быстродействующих многоканальных модуляторов и формователей страниц для голографических систем ожидается *большая эффективность – увеличение быстродействия на 3–4 порядка по сравнению* с жидкокристаллическими ячейками [86].

Колоссальный размах получили работы по прямому преобразованию тепловой и химической энергии в электрическую, в них участвуют почти все РЭ – Li, Cs, TR, Zr, Hf, Nb, Ta, Cd, Bi, Se, Te, Ge, In, Ga. Особенно много внимания уделяется соединениям Cd, In, Ga, Se, Te в качестве материалов солнечных элементов (СЭ) как для снабжения энергией КЛА, так и для будущих солнечных космических электростанций (СКЭС). Созданы СЭ на GaAs с к.п.д. преобразования 22–25%, имеющие значительные преимущества перед Si-СЭ и оправдывающие их более высокую стоимость; энергетические установки такого рода будут также сравнимы по стоимости с АЭС и установками на природном газе. СКЭС с использованием СЭ на GaAs могут войти в эксплуатацию к концу века, а срок службы таких станций на полупроводниках превысит 100 лет. Bi_2Te_3 в настоящее время один из наиболее широко используемых в термоэлектричестве материалов. Тонкопленочные СЭ системы $CdS-Cu_2S$ считаются наиболее перспективными для наземного использования. Для крупномасштабных СКЭС очень важна проблема снижения веса СЭ на единицу вырабатываемой мощности. *Большие перспективы в этом направлении имеет развитие технологии* тонкопленочных батарей на основе Si, GaAs либо CdS, позволяющей в десятки раз снизить вес и себестоимость фотопреобразующих устройств [67]. В США большие средства ассигнованы на разработку материалов для фотоэлементов, в частности CdS [388].

Из всех фотопроцессов на бессеребряных материалах наиболее бурно развивается электрофотография, базирующаяся на Se, Se с Te, CdS. Ксероксы и их огромная польза нам хорошо известны. По их принципу в Литовской ССР создан электрорентгенограф – рентгеновский аппарат, дающий снимок не на пленке, а на Se-пластинке, с которой изображение передается на обычную бумагу без помощи реактивов. Отпечаток более контрастен, изобилует деталями, процесс удешевляется, не требуется дефицитное Ag. Одна Se-пластинка выдерживает более 1000 рентгенограмм, рентгеновской же пленки для этого потребовалось бы минимум 100 $м^2$. Se-пластинки для рентгенограмм производятся в промышленных количествах и предназначаются для лечебной и промышленной диагностики, техники "моментальной печати" и других областей [137]. В БНР создан способ получения фотоизображений на основе нового светочувствительного *слоя из дешевых соединений – сульфидов* Pb, Tl *или* As *без применения* даже крупицы Ag; метод особенно удобен для получения прямых копий с оригиналов – полярографических позитивов и фотографий, рентгенограмм; позитивы имеют более широкую гамму оттенков, чем традиционные [24].

К тому, что уже говорилось о сверхпроводимой (СВП) технике, грандиозных масштабах, необъятных возможностях и ожидаемых революционных сдвигах в технике [189], добавим лишь сообщение о том, что использование



Фиг. 75. Элементы жизни [88]

1 – макробиогенные; 2 – олигобиогенные; 3 – микробиогенные; 4 – возможнобиогенные; 5 – биогенные, но роль еще не выяснена

явления свехпроводимости позволяет уже сегодня создавать крупные сверхпроводящие магнитные системы (СМС) с индукцией магнитного поля до нескольких десятков кГс и запасенной энергией до сотен МДж. При этом капитальные затраты на сооружение СМС, как правило, не больше затрат на создание аналоговых систем из обычных проводников, а эксплуатационные затраты – в сотни раз ниже. Построенный недавно СВП-магнит "Гиперон" значительно расширяет возможности экспериментальных работ в важнейших отраслях науки и техники, позволяет, например, наиболее экономичным путем получать нужные частицы такой интенсивности, какой пока не удалось достигнуть ни на одном ускорителе мира [426]. СВП-системы и устройства дают возможность на качественно более высоком уровне решить многие проблемы современной техники, а в ряде случаев найти к ним принципиально новый подход [270]. В целом эффективность СВП-техники, когда она войдет в жизнь во всем своем многообразии, будет многомиллиардной, и в значительной степени это заслуга РЭ.

Новые поиски в области люминофоров (ЛФ) сконцентрировались вокруг РЭ и в ряде случаев они увенчались выдающимися или уникальными успехами. Ранее отмечалось, что разработка "красных" люминофоров с высокой яркостью свечения на основе РЗЭ выделяется как крупное событие в светотехнике и новый этап в развитии цветного ТВ [189]. Дополнительные НИОКР привели к созданию многих других высокоэффективных ЛФ на базе РЭ; выборочно отметим несколько примеров. В рентгеновских аппаратах применение La- и Gd-ЛФ сократило на 87% продолжительность облучения и значительно уменьшило ее дозу. Их внедрение считается самой значительной разработкой после создания красных ЛФ в середине 1960-х годов. Создаются Cd-люминесцентные лампы низкого давления, световая отдача которых при наличии соответствующих ЛФ, может превысить световую отдачу Hg-ламп на 20–25%. Благодаря добавкам Na, Tl, In продолжительность горения металлогалогенных ламп на 400 и 2000 Вт увеличена до 6000 и 1500 час, соответственно, а НИР показали возможность повышения световой отдачи на 10–20% и увеличения продолжительности горения на 30–50% [10, 358]. Созданная в США дуговая лампа высокой эффективности на Ce, Cs, Sm дает на 60% больше на Вт энергии, а новая флуоресцентная лампа на РЗ–ЛФ признана важнейшим техническим достижением 1977 г. Применение ее обещает экономию 10 млн. долл./г.

На конференции "30 лет производства и применения изотопов в СССР" говорилось о массовом характере и высокой эффективности их использования во многих областях народного хозяйства, науки и техники. В промышленности радиоизотопные приборы стали обычным средством контроля и автоматизации, медицина не может без них обойтись. Более 300 источников тепловой и электрической энергии на Sr^{90} проработали ~9 млн ч. и в автоматических радиометеорологических станциях, расположенных в районах с суровым климатом, зарекомендовали себя как единственно приемлемые и надежные источники питания [220].

На основании приведенных, далеко не исчерпывающих примеров можно легко убедиться в высокой эффективности редких металлов. В черной металлургии они ознаменовали новый качественный скачок, способствуют улучшению качества металла, созданию сплавов высшей категории, экономии дефицитных материалов. В машиностроении – сердцевине индустрии – их использование приводит к снижению металлоемкости, улучшению свариваемости, увеличению срока службы, повышению надежности, долговечности, коэффициента использования металла, в целом – к экономии сырья, стали, затрат труда и средств. Они служат и борьбе с коррозией, злейшим, по выражению академика Б.Е. Патона, врагом металла. Экономические расчеты показали, что внедрение средств квантовой электроники в технологические процессы приносит 4–5 руб. дохода на каждый вложенный рубль [219], в определенной мере здесь и заслуга РМ. Только в Канаде положительный вклад атомной промышленности в платежный баланс страны составляет 335 млн. долл. в год, а производство 500 ГВт

электроэнергии за счет АЭС позволяет экономить ~30 млрд. долл. в год [177], конечно, не без содействия РМ. В 2000 г. 10–15% электроэнергии будет вырабатываться солнечными электростанциями, и эффективное участие в них РМ бесспорно. Космическая техника приносит уже доход 1 млрд. долл. в год, в 2000 г. он возрастет до 10–20 млрд. долл. часть этого дохода несомненно принадлежит и РМ. Ожидается, что объем мирового рынка сверхновых волоконно-оптических систем к 1990 г. превысит 1,6 млрд. долл., и, конечно, не обойдется это мероприятие без участия РМ. Ставшее непременным атрибутом нашего времени телевидение во многом обязано РМ, точно так же нельзя недооценить их роль в автоматизации, которая пронизывает все и вся, является знаменем современной экономики.

В 1978 г. за рубежом ванадий реально стал эффективным заменителем более дорогого молибдена в сталях для нефте- и газотрубопроводов, а редкоземельные металлы заменили дефицитный кобальт в магнитных материалах. Росло применение легированных ниобием сталей для транспорта (легковые автомобили, грузовики, товарные платформы, вагоны), что привело к экономии энергии, эксплуатационных расходов и капитальных затрат [471].

Редкие металлы стали вездесущими и повседневными в нашей жизни и деятельности. Они не только в упомянутых телевизорах, космических аппаратах, машинах, лазерах, АЭС, средствах автоматики и телемеханики, но и в эталонах времени, кинотехнике, электронных часах, радиоприемниках, телефонных будках, больших ЭВМ, настольных и "карманных" калькуляторах, самолетах, лампах уличного освещения, нефте- и газопроводах, стекле, керамике, хрустале и майолике, надводных и подводных кораблях, железнодорожных рельсах и вагонах, многоразличных инструментах и станках, тяжелом оборудовании, строительных конструкциях и их архитектурном оформлении, высотных зданиях, комбайнах, тракторах, молотилках, автомашинах, бульдозерах, горных машинах, мостах. Как начинает выясняться, они и "элементы жизни" в буквальном смысле, так как входят в состав ДНК и в число олигобиогенных, микробиогенных и, возможно, биогенных элементов (фиг. 75).

Итак, констатируем, что редкие металлы стали жизненно важными материалами НТР, экономики развитого социализма и займут выдающееся место в коммунистической технике; затраты на их изучение и освоение окупились сторицей и в будущем принесут еще больше пользы; скупиться на них, имея в виду исследования и развитие промышленности, неразумно и недопустимо; необходимо максимально усилить дальнейшее их изучение и освоение; геологам и технологам следует проникнуться важностью предстоящих больших задач по расширению и всемерному качественному улучшению редкометальной сырьевой базы и промышленного производства РМ, поскольку новой технике конца текущего и начала будущего столетия потребуются огромные их количества [189]. Всемерное удешевление РМ как за счет сырья, так и более рациональных способов его переработки на всех стадиях – задача первостепенной важности.

Редкие металлы отпущены нам природой в микро- и ультрамикроколичествах, отсюда и их предназначение – улучшать качество основных материалов и технологических процессов, легировать, облагораживать их. И уже не подлежит сомнению, что эти функции они выполняют весьма успешно.

Преимущества социалистической плановой системы создают наиболее благоприятные условия для широкого и разностороннего использования великолепных, уникальных свойств РМ, обеспечивающих высокое качество и высокую эффективность. Редкие металлы достойно заслужили и заслуживают того, чтобы их развитию в нашей стране были предоставлены опережающие темпы.

ЛИТЕРАТУРА

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

АС – Автоматическая сварка
АТЗР– Атомная техника за рубежом
АЭ – Атомная энергия
БИКИ – Бюллетень иностранной коммерческой информации
БИНТИ ТАСС – Бюллетень научно-технической информации ТАСС
ВАН – Вестник Академии наук СССР
ВМ – Вестник машиностроения
ВТ – Внешняя торговля
ГиСР – Геология и сырьевые ресурсы редких элементов в СССР (Тезисы докладов на Втором Всесоюзном совещании, г. Апатиты 22–26 апреля 1974 г. Апатиты, 1974).
ЖВХО – Журнал Всесоюзного Химического общества имени Д.И. Менделеева
ЖТФ – Журнал технической физики
ЗРЭ – Зарубежная радиоэлектроника
ЗЭТ – Зарубежная электронная техника
Кр. сообщ. – Краткие сообщения Цветметинформации
ЛП – Литейное производство
Мин. ресурсы – Минеральные ресурсы промышленно развитых капиталистических и развивающихся стран. Издание Всесоюзного геологического фонда
МиТОМ – Металловедение и термическая обработка металлов
НиЖ – Наука и жизнь
НиТ – Наука и техника
НЧМЗР – Новости черной металлургии за рубежом. ЭИ Черметинформации
НЧМ СССР – Новости черной металлургии в СССР. ЭИ Черметинформации.
ОМП – Оптико-механическая промышленность
V Всесоюзная – V Всесоюзная конференция по химии и технологии редких щелочных элементов. Тезисы докладов. "Наука, 1977
РиОН – Разведка и охрана недр
РЭСЭ – Редкие элементы. Сырье и экономика. Издание ИМГРЭ
СИ – Социалистическая индустрия
СиК – Стекло и керамика
СП – Сварочное производство
ТиН – Техника и наука
УФН – Успехи физических наук
ХиЖ – Химия и жизнь
ХП – Химическая промышленность
Цв.мет-гия – Цветная металлургия. Бюллетень Цветметинформации
ЦМ – Цветные металлы
ЧМ – Черная металлургия. Переводной журнал
ЧМБ – Черная металлургия. Бюллетень научно-технической информации Черметинформации
ЭИ – Экспресс-информация
AMM – American Metal Market
CMJ – Canadian Mining Journal
EMJ – Engineering and Mining Journal
IM – Industrial Minerals
MB – Metal Bulletin
MJ – Mining Journal

1. Абрамов М.А. – СП, 1977, №12, с. 6–8.
2. "Айран" предлагает. – СИ, 28 марта 1974.
3. Александров А.Г. и др. – АС, 1976, № 1, с. 40–42.
4. Александров А.П. – XXV съезд Коммунистической партии Советского Союза. Стенографический отчет. Политиздат, 1976, с. 215–222.
5. Алексеенко М.Ф. и др. – МиТОМ, 1978, № 12, с. 51–52.
6. Алова Г. – Известия, 22 апреля 1978.
7. Алферов Ж.И. и др. – ВАН, 1978, № 4, с. 31–35.
8. Альбинский В.А. и др. – МиТОМ, 1978, № 1, с. 61–62.
9. Андрошин А. Мир точных измерений. – Правда, 31 марта 1977.
10. Андрюшина М.Б. и др. – ЦМ, 1977, № 5, с. 47–48.
11. Аргентина. – ЭИ ЦНИИатоминформ., 1970, № 18474.
12. Баженов М.Ф. и др. Цветные металлы. Свойства, сортамент, применение, "Металлургия", 1973.

13. Байбеков М.К. – ЦМ, 1977, №10, с. 42–44.
14. Байрамов Б.И. и др. – ЧМБ, 1978, № 21, с. 32–33.
15. Бакуменко Т.Т. и др. Каталитические свойства веществ. Киев, "Наукова думка", 1975.
16. Балакирев А.И. – Светотехника, 1978, № 12, с. 19.
17. Бандровская И.К. и др. – ЗЭТ, 1976, № 7, с. 38–57.
18. Баранов Ю.Е. – Мин. ресурсы, 1972, с. 327–332.
19. Бардин В.А. и др. – V Всесоюзная, с. 111–112; ЦМ, 1976, № 7, с. 53.
20. Барханова И.Г. Токсичность порошков металлов и их соединений. Киев, "Наукова думка", 1971.
21. Басов Н.Г. – Знание – сила, 1977, № 11, с. 44–45.
22. Баттисти С. – АТЗР, 1977, № 10, с. 43–48.
23. Бегиджанова А.П. и др. – Тр. Гос. союз. н.-и. тракт. ин-та, 1976, № 245, с. 32–42.
24. Без крупицы серебра. – СИ, 22 февраля 1979.
25. Безуглов А.А. – МиТОМ, 1976, № 12, с. 22–24.
26. Белевитин В.В., Славиковская И.М. – РЭСЭ, 1968, № 1, с. 89–96.
27. Беленький Б.З. и др. – ЧМБ, 1978, № 5, с. 43–44.
28. Белов В.М. – ЛП, 1978, № 4, с. 28–31.
29. Белов К.П. и др. – Акустич. ж., 1976, 22, № 5, с. 768–769.
30. Белогрудов А.Г. – Огнеупоры, 1978, № 6, с. 7–9.
31. Белостоцкая Н.С. и др. – СиК, 1977, № 4, с. 21–22.
32. Берченко Н.Н., Пашковский М.В. – УФН, 1976, 119, № 2, с. 223–255.
33. Бериллий и его сплавы. – ВТ, 1976, № 11, с. 30.
34. Берлин Н.К., Вайсенберг А.И. – В кн.: "Металлургия цветных и редких металлов". Т. 10 (Итоги науки и техники). М., ВИНИТИ, 1977, с. 37–72.
35. Бирюков В. – Знание – сила, 1977, № 11, с. 49.
36. Блоки детектирования. – НиТ, 1977, № 2, с. 5.
37. Бобченок Б.В. и др. – Цв. металлургия, 1977, № 5, с. 45–48.
38. Бойко Т.Ф. Металлоносность поверхностных вод и рассолов. "Наука", 1966; РЭЭС, 1974, № 10, с. 126–128.
39. Боков В.А., Смоленский Г.А. – Микроэлектроника, 1978, 7, № 3, с. 195–211.
40. Болдырев В.В. – Знание – сила, 1977, № 1, с. 8–11.
41. Бондаренко С.С., Валашов Л.С. и др. – ГиСР, с. 56–57.
42. Бондарук Л.И. и др. – Электрохимия, 1975, 11, № 9, с. 1325–1327.
43. Борисенко Л.Ф. Ванадий. "Недра", 1973; РЭСЭ, 1970, № 4, 1970, № 5, 1973, № 8, 1977, № 12.
44. Борисенко Л.Ф. Перспективы расширения производства ванадия за счет повышения комплексности использования минерального сырья. М., ВИЭМС, 1974.
45. Борисенко Л.Ф. Скандий. Изд-во АН СССР, 1961; РЭСЭ, 1976, № 11.
46. Борисов Г.Б., Савельев В.Ф. – АТЗР, 1978, № 8, с. 23–27.
47. Борисов И.А. – МиТОМ, 1978, № 2, с. 2–5.
48. Бородин Л.С., Лапин А.В. – РЭСЭ, 1972, № 7, с. 68–86.
49. Бразилия. – Глюкауф, 1975, № 16, с. 3.
50. Брик С.Д. – ЧМБ, 1971, № 11, с. 12–20; 1976, № 15, с. 26–39; 1978, № 3, с. 3–22.
51. Бровков В.А. и др. – ЧМБ, 1978, № 7, с. 27–28.
52. Брыкин А.В. – Бики, 1978, №108.
53. Бугаев А.А. и др. – Письма в ЖТФ, 1975, 1, № 5, с. 209–212, 1976, 2, № 8, с. 341–346.
54. Буллаф Р. и др. – АТЗР, 1978, № 5, с. 31–41.
55. Бурков В.В. Минерально-сырьевая база стронциевой промышленности в капиталистических и развивающихся странах. М., ВИЭМС, 1975.
56. Бурков В.В., Коган Б.И. Стронций. – Мин. ресурсы, 1972, с. 305–312.
57. Бурмин Б.А. – РИОН, 1975, №7, с. 17–19.
58. Быковская А.С. и др. Современное состояние производства неорганических высокочистых продуктов для оптических сред в ведущих зарубежных фирмах. М., НИИТЭХИМ, 1977.
59. Бякова А.С. и др. Защита металлов, 1976, № 5, с. 552–553.
60. В арсенал лазеров. – Известия, 3 мая 1977 г.
61. В поисках суперчастиц. – Известия, 3 марта 1979; СИ, 4 марта 1979.
62. Валов Е. Тульские умельцы. – Известия, 6 апреля 1976.
63. Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты. М., Госхимиздат, 1963.
64. Ванадий вместо платины. – ТиН, 1977, № 11, с. 47.

65. Ванадийсодержащие стали в строительстве и машиностроении. Свердловск, 1975.
66. Ванадийсодержащие стали для отливок в вагоностроении. ВДНХ СССР, 1978.
67. Ванке В.А. и др. – УФН, 1977, 123, № 4, с. 633–655.
68. Варэн В.В. – Горный ж., 1977, № 12, с. 5–8.
69. Вашуков И.А. и др. – ЛП, 1974, № 2, с. 36–37
70. Великий Н.М. и др. – Природа, 1978, № 9, с. 139–141.
71. Великобритания. Франция. – ЭИ ЦНИИатоминформ., 1976, №25356, 26785.
72. Великому празднику – достойную встречу. – Огнеупоры, 1977, № 10, с. 2–5.
73. Величко Е.А. и др. Современное состояние освоения прибрежных морских россыпей зарубежных стран. М., ВИЭМС, 1974
74. Венецкий С. – Металлург, 1976, № 4, с. 42–44, № 11, с. 43–45.
75. Веселовский А.Н. и др. – ЛП, 1975, № 3, с. 37.
76. Вильямс О.С. и др. – ЧМБ, 1978, № 20, с. 53.
77. Виноградов В.Н. – Промышленная оценка рассеянных элементов в комплексных рудах. М., "Недра", 1972.
78. Виноградов В.Н. Экономическая оценка комплексного минерального сырья. "Недра", 1978.
79. "Витамин" для стали. – СИ, 2 июня 1978.
80. Власов К.А., Коган Б.И. Проблема редких земель. – Правда, 21 августа 1957.
81. Власов Ю.Г. – ЖПХ, 1977, 50, № 11, с. 2628.
82. Влияние ванадия. – НЧМЗР, 1978, № 57–И.
83. Волочильные инструменты. – Кр. сообщ., 1974, VI – 41.2.
84. Волощенко М.В. и др. – ЛП, 1978, № 6, с. 40–41.
85. Вольфкович С.И. Материалы к биобиблиографии ученых СССР. "Наука", 1966.
86. Волынец Ф.К. – ОМП, 1978, № 11, с. 39–41.
87. Вонсовский С.В. Сталь для Сибири. – Известия, 1 сентября 1977.
88. Воронков М.Г. – ХиЖ, 1977, №9, с. 43–47.
89. Всесоюзный семинар... – НЧМ СССР, 1975, № 8.
90. Вторая Всемирная выставка металлообрабатывающего оборудования. Раздел VII. М., НИИМАШ, 1978.
91. Высокопроизводительные инструментальные материалы. М., НИИЭинформэнергомаш, 1977.
92. Выплавка высокопрочной трубной стали. – ЧМБ, 1979, № 3.
93. Высокопрочные низколегированные стали. – НЧМЗР, 1973, 24–И.
94. Высокоуглеродистые стали и сплавы с добавками V. – ВДНХ. 1978.
95. Вышковски Е. – МиТОМ, 1978, № 9, с. 30–33.
96. Гавриш Д.И. и др. – Огнеупоры, 1977, № 10, с. 2–7.
97. Гавриш Н.М. – Цв. мет–гия, 1974, № 7, с. 52–53.
98. Гайдуков А.А. – Электротехнич. пром–сть, 1977, № 11, с. 1–3.
99. Гамма–облучение семян. – Известия, 7 мая 1978.
100. Гамма–установка. – Кр. сообщ., 1978, I – 47.3.
101. Гарина И.М. – ЧМБ, 1978, №5, с. 58–59.
102. Гедеон М.В. и др. – МиТОМ, 1978, № 4, с. 69–71.
103. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. "Металлургия", 1975; МиТОМ, 1977, № 10, с. 36–41.
104. Геология и промышленные месторождения Палабора. – РЖГео, 1976, 10Ж56.
105. Герман С.И. и др. – МиТОМ, 1977, № 12, с. 47–48.
106. Гертман Е.М. – ЖВХО, 1979, № 1, с. 63–65.
107. Гильдербранд Е.И. – Тр. Ин–та катализа и электрохимии АН Каз. ССР, 1977, 14, с. 143–161.
108. Гинзбург А.И. – РиОН, 1977, № 12, с. 8–13; в кн.: "Атлас минералов и руд редких элементов." "Недра", 1977.
109. Голованенко С.А. и др. – МиТОМ, 1978, № 1, с. 2–14.
110. Голованенко С.А. и др. – ЧМБ, 1978, № 1, с. 36–38.
111. Головин И.Н. – Цв. мет–гия, 1974, № 2, с. 44–47.
112. Головин И.С. – АТЗР, 1978, № 3, с. 3–16.
113. Голограмма помнит все. – Труд, 18 февраля 1976.
114. Гольденберг А.А. – ВМ, 1977, № 11, с. 26–30.
115. Гольцов В.П. Радиационное материаловедение бериллия. Минск, "Наука и техника", 1977.
116. Гохман И.С. – ЧМБ, 1973, №20, с. 13–24.
117. Грибов А.И., Матвеев В.С. – ЦМ, 1977, № 10, с. 39–42.
118. Громов О.Г. и др. – V Всесоюзная, с. 110.

119. Гуляев А.П. и др. – МиТОМ, 1977, № 3, с. 2–7.
120. Гурашев В.И. и др. – ЛП, 1970, № 6, с. 35.
121. Гуревич Я.П. – ЛП, 1976, № 9, с. 38.
122. Давыдова Н.М. и др. – ЧМБ, 1976, № 3, с. 62–63, 1978, № 1, с. 13–22, 1979, № 3, с. 3–14.
123. Дарвойд Т.И. и др. – Таллий и его применение в современной технике. М., Цветметинформация, 1968.
124. Дворниченко Д.И. и др. – ЦМ, 1975, № 1, с. 81.
125. Девятисильный В.И. и др. – Сталь, 1978, № 9, с. 839–841.
126. Дегунин Ю. – ТиН, 1978, № 11, с. 27–29.
127. Денисова Л.В. и др. – ЦМ, 1977, № 2, с. 44–46.
128. Дежилье Е. – АТЗР, 1970, № 2, с. 35–41.
129. Добросельская Н.П. и др. – ЦМ, 1978, № 2, с. 20–23.
130. Довгопол В.И. и др. – ЛП, 1976, № 7, с. 1–2.
131. Долгополов Н.Н., Фридман В.И. Плазменная технология. "Знание", 1975.
132. Дорофеев Г. Впервые в отрасли. – СИ, 14 января 1979.
133. Дорофеева А.С. и др. – ЦМ, 1974, № 2, с. 64–65.
134. Дриц М.Е. и др. Сверхлегкие конструкционные сплавы. "Наука", 1972, МиТОМ, 1975, № 4, с. 70–72.
135. Дробашева Т.И. и др. – V Всесоюзная, с. 105.
136. Дубинский В.Н. и др. – Изв. вузов. Черная мет-гия, 1974, № 4, с. 102–104.
137. Дублер фотопленки. – Известия, 16 мая 1978, НиЖ, 1978, № 9, с. 106.
138. Дубров Н.Ф. и др. – ЧМБ, 1964, № 18, с. 22–24; Изв. вузов. Черная мет-гия, 1971, № 10, с. 176–179.
139. Дьяков В.Е. и др. – ЦМ, 1974, № 8, с. 22–23.
140. Дырда Н.Г. и др. – СиК, 1978, № 5, с. 32–33.
141. Евтюхина И.А. – Сталь, 1978, № 21, с. 1010–1014.
142. Еланский А.Н. и др. Месторождения цветных металлов континентального шельфа. Ч. 2. М., Цветметинформация, 1974; Цв. мет-гия, 1978, № 6, с. 22–25.
143. Елинек И.И. и др. – ЧМБ, 1978, № 16, с. 3–22.
144. Ефимова З.И. и др. – АТЗР, 1974, № 1, с. 33–42.
145. Жабин А.Г. – РЭСЭ, 1978, №15.
146. Жуков А.А. и др. – ВМ, 1973, № 9, с. 65–67.
147. Жураковский В.М. и др. – ЛП, 1978, № 1, с. 36.
148. Зазубин А.И. и др. – V Всесоюзная, с. 90–91, 94–95.
149. Залетаева Р.П. и др. – Сплавы для тепловой энергетики М., НИИЭинформэнергомаш, 1977.
150. Залинова И.М. – ЛП, 1977, №1, с. 34–35.
151. Захаров М.В. – В кн. "Сплавы цветных металлов". "Наука", 1972, с. 198–204.
152. Захарченя Б.П. и др. – Письма в ЖТФ, 1975, I, № 1, с. 8–11.
153. Зверев Л.В. и др. – V Всесоюзная, с. 95–96, 99.
154. Зимина Л.Н. и др. – МиТОМ, 1977, № 11, с. 2–7.
155. Зотова З.А. Современное состояние технологии переработки цирконовых концентратов за рубежом. М., Цветметинформация, 1976; Цв. мет-гия, 1978, № 6, с. 51–54.
156. ЗУ на ЦМД. – БИНТИ ТАСС, 1977, № 41, с. 32–33.
157. Зуева Т.И. – РЭСЭ, 1977, № 13, с. 61–63, 64–66.
158. Зуева Т.И., Коган Б.И. – РЭСЭ, 1976, № 11, с. 111–141.
159. Иванов В.В. – ГиСР, с. 7–11.
160. Иванов В.В. Геохимия рассеянных элементов в гидротермальных месторождениях. "Недра", 1966.
161. Иванов В.В., Поплавко Е.М., Горохова В.Н. Геохимия рения. "Наука", 1969.
162. Иванов В.Е. и др. – Вопросы атомной науки и техники. Серия: Топливные и конструкционные материалы, 1977, № 1(6), с. 32–41.
163. Иванов И.Н. – Металлург, 1976, № 8, с. 16–18.
164. Индия. – ЭИ ЦНИИатоминформ., 1977, № 26349.
165. Исследование и применение сплавов рения. "Наука", 1975.
166. Исследования сплава. – Кр. сообщ., 1975, VII – 9. I.
167. Исхаков С.С. – МиТОМ, 1979, № 2, с. 2–10.
168. Ительман В.М. – МиТОМ, 1978, № 10, с. 66–67.
169. Кадмирование деталей. – Электротехн. произ-во, 1974, № 4, с. 25.
170. Казаков Б.И. – ХиЖ, 1966, №4, с. 61–65.
171. Казанец И.П. и др. – ЧМБ, 1977, № 20, с. 51.
172. Казанцева Е.И. и др. – Цв. мет-гия, 1975, № 3, с. 30–31.
173. Казимиров А.А. – СП, 1978, № 1, с. 14–16.

174. Калугина В.П. и др. – V Всесоюзная, с. 85.
175. Камардин В.А. и др. – ЧМБ, 1978, № 13, с. 53–54.
176. Камочкина Т.И., Коган Б.И. – РЭСЭ, 1970, №4, с.106–134.
177. Канада. – ЭИ ЦНИИатоминформ., 1974, № 23280, 1975, №24375, 28135.
178. Капелюх В.В. – ЛП, 1978, №12, с. 18–19.
179. Капустин Ю.Л. – ГиСР, с. 44–46.
180. Капустинский А.Ф. – В кн.: Д.И. Менделеев – великий русский химик. "Советская наука", 1949, с. 13.
181. Караулов А.Г. Производство и применение огнеупоров из ZrO_2 в черной металлургии. М., "Черметинформация", 1976.
182. Кариман М.Г. и др. – МиТОМ, 1977, № 9, с. 53–56.
183. Керамический затвор. – СИ, 9 февраля 1978.
184. Кипящие водо-водяные реакторы. М., ЦНИИатоминформация, 1972.
185. Кирьяков Г.З. и др. – ЦМ, 1975, № 1.
186. Клаповская Л.И., Топунова Г.А., Рожанец А.В. Геология и экономика редких элементов Канадско-Гренландского щита. "Наука", 1978.
187. Клочихина Г.П. Обзор состояния производства циркония и гафния в капиталистических странах. М., Цветметинформация, 1973.
188. Коган Б.И. Литий. ВИНИТИ, 1960.
189. Коган Б.И. Редкие металлы. Прошлое, настоящее, будущее. "Наука", 1978.
190. Коган Б.И. – РЭСЭ, 1969, № 3, 1970, № 5, 1972, № 6, 1972, № 7, 1977, № 12, 1978, № 15.
191. Коган Б.И. Экономические очерки по редким землям. М., Изд-во АН СССР, 1961.
192. Коган Б.И., Вершковская О.В., Славиковская И.М. Галлий. "Наука", 1973.
193. Коган Б.И., Капустинская К.А., Топунова Г.А. Бериллий. "Наука", 1975.
194. Коган Б.И., Названова В.А. Скандий. Изд-во АН СССР, 1963.
195. Коган Б.И., Названова В.А., Солодов Н.А. Рубидий и цезий. "Наука", 1971.
196. Коган Б.И., Названова В.А. – РЭСЭ, 1974, № 10, с. 4–117, 1979, № 15.
197. Коган Б.И., Скрипка И.П. – РЭСЭ, 1973, № 8, с. 3–57.
198. Коган Л.Б. – ЛП, 1978, № 4, с. 16–17.
199. Ковальчук А.В. и др. – Технол. электротехнич. производства, 1977, № 7, с. 3–6.
200. Кожевников О.К. – РиОН, 1973, № 8, с. 4–7.
201. Козин Л. Сверхчистый металл. – Красная Звезда, 9 августа 1978.
202. Козловский Е.А. и др. Минерально-сырьевая база Перу и новые тенденции в развитии горнодобывающей промышленности страны. М., ВИЭМС, 1975; ЭИ ВИЭМС, Эконом. минер. сырья и геол.-разв. работ, 1975, № 5, с. 1–24.
203. Козырев А.С. – Кабельная техника, 1977, № 4, с. 12–13.
204. Коленкова М.А., Крейн О.Е. Металлургия рассеянных и легких металлов. "Металлургия", 1977.
205. Колосова Э.Л. и др. – ЧМБ, 1978, № 20, с. 39.
206. Колотухина С.Е., Григорьева Л.А., Клаповская Л.И. и др. Геология месторождений редких элементов Южной Америки. "Наука", 1968.
207. Колотухина С.Е., Елаповская Л.И. и др. Геология и экономика месторождений редких элементов Индии и Шри Ланка, "Наука", 1975.
208. Колотухина С.Е., Клаповская Л.И., Рожанец А.В. Геология и экономика месторождений редких элементов Австралии. "Наука", 1974.
209. Колпаков С.В. – ЧМБ, 1978, № 23, с. 3–17.
210. Комплексная переработка железных руд. Тр. НИИЧерн. металлов, 28. Свердловск, 1976.
211. Корженяк И.Г. и др. – ХП, 1978, № 10, с. 49–54.
212. Королев В.И. – Кабельная техника, 1976, № 12, с. 4–6.
213. Королюк В.Ф. и др. – Технол. электротехнич. пр-ва, 1976, №8, с. 1–3.
214. Кожемякин В.А. – ЦМ, 1978, № 2, с. 44–46.
215. Коутски Я. – МиТОМ, 1977, № 11, с. 27–29.
216. Коэмец Н.А. и др. – Огнеупоры, 1977, № 4, с. 38–39.
217. Кременецкий А.А. и др. – ГиСР, с. 40–41.
218. Кривцов В.А. – ЦМ, 1978, № 8, с. 93–94.
219. Крохин О. Свет учится работать. – Известия, 21 сентября 1976.
220. Круглов А.К. – АЭ, 1979, 46, № 1, с. 61–63.
221. Крылов В.И. – БИКИ, 1978, №53.
222. Кудрин В.А. – ЧМБ, 1978, №17, с. 17–31.

223. Кудрявцев Ю.А. – ЗРЭ, 1978, № 4, с. 106–122.
224. Кузнецов Г.П. – МиТОМ, 1978, № 10, с. 65–66.
225. Кузнецов К.Ф. и др. – РЭСЭ, 1968, № 1, с. 56–68, 69–78; Тр. ИМГРЭ, 1963, № 10.
226. Кузнецов К.Ф., Калиш Е.А. – Рудная геохимия и геология. Изд. ИМГРЭ, 1977.
227. Куприянова Р.И. и др. – ЧМБ, 1978, № 14, с. 48–49.
228. Курилов Г.В. и др. – Пром. энергетика, 1976, № 4, с. 54–56.
229. "Лазерный снег". – За рубежом, 1977, № 12, с. 20.
230. Лайнер А.И. и др. – Огнеупоры, 1975, № 5, с. 45–48.
231. Ланская К.А. – Сталь, 1976, № 7, с. 649–653.
232. Лапин А.В., Бородин Л.С. и др. – ГиСР, с. 48–49.
233. Лауреат Золотой Медали имени М.В. Ломоносова – С.И. Вольфкович. – ВАН, 1977, № 6, с. 20–21.
234. Лебедев К.Б. Рений. М., Металлургиздат, 1963.
235. Лебедева Л.И. – ГиСР, с. 38–39.
236. Левин Ф.Л. и др. – МиТОМ, 1978, № 11, с. 58–59.
237. Лигатура для сталей и сплавов. – Информ. листок Цветметинформации № 056–78, серия 09А–09.
238. Лискович В.А. и др. – ЦМ, 1973, № 7, с. 38–41.
239. Литовка В.И., Терещенко Н.Я. – ЛП, 1978, № 1, с. 46–47.
240. Лобарев М.И. – ЧМБ, 1978, № 1, с. 39–40.
241. Ломако П.Ф. Комплексно – это выгодно. – Правда, 11 сентября 1978.
242. Ломашев И.П., Лосев Б.И. Германий в ископаемых углях. М., Изд-во АН СССР, 1962.
243. Лоскутов В.Ф. – ВМ, 1978, № 4, с. 73–75.
244. Лукин В.Я. и др. – Сталь, 1977, № 7, с. 668–669.
245. Лукин Е.С. – Огнеупоры, 1973, № 3, с. 40–45.
246. Лучкин В.С. – ЛП, 1978, № 12, с. 28.
247. Лякишев Н.П. – Сталь, 1979, № 1, с. 2–3.
248. Ляшенко А.Г. – Горный ж., 1978, № 5, с. 64–65.
249. Малиничев Г. – ТиН, 1976, № 11, с. 6.
250. Мартьянов Н.Н. – V Всесоюзная, с. 57.
251. Масленникова Г.Н. – V Всесоюзная, с. 106.
252. Материалы для шлифовальных лент. – ЧМ, 1973, № 24, с. 39.
253. Машурек Дж. – АТЗР, 1972, № 12, с. 3–5.
254. Медали имени М.В. Ломоносова. – Правда, 12 февраля 1977.
255. Международный коллоквиум. – ЧМ, 1978, № 9, с. 24–25.
256. Меркулова М.Е. – Мин. ресурсы, 1977, с. 140–147.
257. Меро Дж. Минеральные богатства океана. – "Прогресс", 1969.
258. Металл на аноде. – НиЖ, 1977, № 4, с. 43.
259. Мешков Е.И. и др. – Цв. мет-гия, 1977, № 24, с. 24–25.
260. Методы диагностики. – БИНТИ ТАСС, 1975, № 25, с. 59, 1977, № 31, с. 63, 1978, № 5, с. 53.
261. Методы получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических материалов и сырья для них. Харьков, 1975.
262. Механизм улучшения режущих свойств. – Кр. сообщ., 1975, VI–31.I.
263. Миловидова Л.Н. – Хим. промсть зарубежных стран, 1977, №2, с. 44–67.
264. Минеев Д.А. Лантаноиды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений. "Наука", 1974.
265. Минцер Э.Ф. – Мин. ресурсы, 1973, с. 249–257.
266. Мироненко В.Н. – СП, 1977, № 12, с. 33–34.
267. Мирзаханов М., Глазковская А. – Неделя, 1975, № 31, с. 4; Известия, 29 августа 1977.
268. Людоговский Г.И. Ванадий. М., Госгеолтехиздат, 1960.
269. Молдавер Т.И. – ХиЖ, 1968, № 10, с. 17–21.
270. Морохов И. Сверхпроводники – гости из будущего. – Правда, 23 января 1979.
271. Мухленов И.П. и др. – Химич. пром-сть, 1976, № 3, с. 46–47.
272. На выставке... – Кр. сообщ., 1974, VI–10.2.
273. Навныко П.П. и др. – ЧМБ, 1977, № 9, с. 37–38.
274. Неваева Л.М. Комплексное использование медно-цинковых руд за рубежом. М., Цветметинформация, 1976.
275. Неклюдов М. – Днепропетровская правда, 7 июня 1978.
276. Некрасова Г.А. и др. – АТЗР, 1978, № 3, с. 17–27.
277. Неорганические материалы – на службу народному хозяйству! – Неорганич. материалы, 1977, 13, № 11, с. 1933–1940.
278. Нестерова Т.Е. Производство In, Tl, Ga за рубежом. М., Цветметинформация, 1976.

279. Неумывако В. Хороши круги, да мало. – СИ, 24 июня 1978.
280. Никитин В.Н. и др. – Сталь, 1975, № 2, с. 168–170; Никитина Л.С. Переработка отходов тугоплавких металлов. М., Цветметинформация, 1977.
281. Новая сталь. – ЧМБ, 1978, № 1, с. 47–48.
282. Новое производство. – СИ, 23 января 1979.
283. Новомейский Ю.Д. и др. – Авт. свидет., № 376476, 1973.
284. Новые быстрорежущие стали. – МиТОМ, 1973, № 6, с. 39–40.
285. Новые процессы. – Кр. сообщ., 1978, V–5.2.
286. Новые стали и сплавы. Ч. 1 и 2. М., Черметинформация, 1972.
287. Новые стали и сплавы. – НЧМЗР, 1978, № 76–И.
288. Новым металлургическим процессам... – Огнеупоры, 1978, № 7, с. 1–4.
289. Новый метод окисления SO_2. – Кр. сообщ., 1977, XVII–10.1.
290. Новый режущий материал. – Кр. сообщ., 1974, VI–40.1.
291. Норицын М.А. и др. – ВМ, 1977, № 3, с. 69–72.
292. О разработке блока "Спейслэб". – БИНТИ ТАСС, 1978, № 25, с. 11–13.
293. Обзор. – Кр. сообщ., 1977, V–33.2; 1978, V–5.2; 1976, V–45.3; 1978, V–31.1.
294. Обзор журнала "Флайт". – БИНТИ ТАСС, 1977, № 18, с. 21–22.
295. Овчинников Г. Заводской эффект. – СИ, 4 марта 1977.
296. Овчинников Л.Н., Солодов Н.А. – ГиСР, с. 3–7.
297. Овчинников Л.Н., Солодов Н.А. – РЭСЭ, 1977, № 12, с. 6–18.
298. Огнеупорные изделия на 1 января 1978. М., Черметинформация, 1978.
299. Огнеупоры из ZrO_2. – ЧМБ, 1979, № 2, с. 60.
300. Одесский Д.А. и др. – СП, 1977, № 7, с. 28–30.
301. Окалиностойкая сталь. – НЧМЗР, 1977, № 67–И.
302. Оксенфельд В. – АТЗР, 1969, № 1, с. 15–19.
303. Орловский Я.А. – Потребление огнеупоров за рубежом. М., Черметинформация, 1977.
304. Основные технико-экономические показатели зарубежных цинкоэлектролитных заводов. – М., Цветметинформация, 1972.
305. Основные технико-экономические показатели работы предприятий цветной металлургии капиталистических и развивающихся стран. Издания 1–6. М., Цветметинформация, 1972–1978.
306. Островская Т.В. – ЧМБ, 1972, № 23, с. 8–12, 1976, № 19, с. 14–20.
307. Остроушко Ю.А. – АЭ, 1977, 43, № 4.
308. Павленко В. Чтоб сияла радуга. – Рабочая газета (Киев), 31 марта 1978.
309. Панфилова Л.М. и др. – ЧМБ, 1978, № 22, с. 39–40.
310. Патон Б. Дума о металле. – Известия, 25 января 1979.
311. Переворогаев Н.М. и др. – ЛП, 1975, № 2, с. 45.
312. Передача информации с помощью световых волн. – УФН, 1978, 126, № 4, с. 609–656.
313. Петров А.К. – Сталь, 1978, № 9, с. 781–782.
314. Петров Г.Л. и др. – СП, 1977, № 4, с. 9–11.
315. Плышевский А.И. – Сталь, 1979, № 1, с. 57–58.
316. Поволоцкая М.Ф. и др. – ЛП, 1978, № 11, с. 39.
317. Покровская В.Л. – РЭСЭ, 1968, № 1, с. 77–88, 1970, № 5, с. 49–53.
318. Полетаев И.Ф. и др. – V Всесоюзная, с. 96.
319. Полинец В.А. и др. – МиТОМ, 1978, № 11, с. 37–40.
320. Положение. – БИКИ, 1974, №№ 61, 83; 1975, № 27; 1976, № 142; 1977, №№ 15, 55, 97, 106; 1978, №№ 7, 46, 52.
321. Полькин С.И. Обогащение руд и россыпей редких металлов. "Недра", 1967; Обогащение руд цветных и редких металлов. Металлургиздат, 1975.
322. Поплавко Е.М., Иванов В.В. – Геохимия, 1974, № 9, с. 1393–1402; 1978, № 9, с. 1411–1418.
323. Потребление. – НЧМЗР, 1976, № 80–И.
324. Правила безопасности при производстве циркония, гафния и их соединений. "Металлургия", 1976.
325. Преобразование света. Слагаемые света. – Известия, 25 сентября, СИ, 6 февраля 1977.
326. Применение соединений Sr в Японии. – Кр. сообщ., 1978, V–1 БИКИ, 1977, № 83.
327. Применение спеченных твердых материалов. – Кр. сообщ., 1975, VI–27.1.
328. Примеров С.Н. – ЛП, 1977, № 2, с. 10–11, РЖМет., 1976, 2 И534 П, 11 В311; 1977, 1 И628 П.

329. Производство вторичных металлов. Утилизация отходов. Библиография. М., Цветметинформация, 1978.
330. Производство серебрянки. – НЧМ СССР, 1975, № 17.
331. Производство фасадных плиток. – Керамич. пром-сть, 1978, № 12, с. 3–6.
332. Прокат тяжелых цветных металлов. "Металлургия", 1973.
333. Процесс производства катализатора. – Кр. сообщ., 1977, XVII–7.I.
334. Прямое преобразование тепловой и химической энергии в электрическую (ЭИ ВИНИТИ), 1976, № 31, с. 14–19, № 33, с. 7–11; 1978, № 36, с. 28.
335. Путилин В.Г. – СП, 1978, № 4, с. 46–48.
336. V Всесоюзная (см. перечень сокращений).
336а. Пшеничный Б.А. и др. – ЧМБ, 1976, № 21, с. 39.
337. Радауцан С.И. – ВАН, 1978, № 3, с. 14–26.
338. Разработаны в институте. – ВДНХ СССР, 1979, № 1, с. 36.
339. Раковский Ф.С. и др. – Тр. Уральского НИИчерн. мет., 1976, 28, с. 101–106.
340. Ратынский В.М. – РЭСЭ, 1979, № 15.
341. Реактивы редких щелочных металлов. Каталог Техснабэкспорта. М., 1975.
342. Ребров М. Точность атомного анкера. – Красная Звезда, 23 января 1979.
343. Редкие земли в катализе. "Наука", 1972. (Миначев Х.М. и др.).
344. Редкоземельные металлы и сплавы. "Наука", 1971.
345. Резницкий И.Г. – Авт. свидет. № 206553.
346. Ренард Э.В. – АТЗР, 1975, № 3, с. 14–26.
347. Ржавчина против ржавчины. – СИ, 27 апреля 1977.
348. РЖМет., 1974, 10 И659, 1975, 6 И601, 1976, 3 И636, 8 В351 П, 8 В367 ДЕП, 10 Г295 П; 1977, 1 И594 П, 2 Г184ДЕП, 3 В272 П, 8 И727 П, 12 Г181; 1978, 1 И409 П, 5 И803 С, 6 Б76.
349. Рожанец А.В. РЭСЭ, 1972, № 7, с. 161–167; 1977, № 13, с. 48–53, 54–60.
350. Рожанец А.В., Северов Э.А – Мин. ресурсы, 1972, с. 276–282.
351. Розенфельд Л. Из бросового тепла. – Правда, 9 января 1978.
352. Россовский С.Н. и др. – Цв. мет-гия, 1972, № 8, с. 18–20.
353. Рычков А.П. и др. – Сталь, 1973, № 10, с. 930–932.
354. Рюмин Г.В. – СП, 1978, № 11, с. 59–60.
355. Савицкий Е.М. Перспективы развития металловедения. "Наука", 1972.
356. Савицкий Е.М., Зудин И.Ф. – ВАН, 1974, № 10, с. 94–96.
357. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. – В кн. "Обработка легких и жаропрочных сплавов". "Наука", 1976, с. 39–49; Металловедение редкоземельных металлов. "Наука", 1975 г.
357а. Самсонов Г.В. и др. Докл. АН СССР, 1962, 144, № 5.
358. Светотехника в 1977–1978 гг. – Светотехника, 1979, № 1, с. 3–13.
359. Седьмой конгресс. – АЭ, 1968, 25, № 5, с. 361–379.
360. Семенов Е.И., Хомяков А.П. – РЭСЭ, 1972, № 6, с. 77–81.
361. Сильман Г.Г. и др. – МиТОМ, 1978, № 3, с. 74–75.
362. Склокин Н.Ф., Бродов А.А. Эффективность улучшения использования черных металлов. М., Цветметинформация, 1978.
363. Скок М.Е. – ЛП, 1976, № 9, с. 41.
364. Слобцов Л.Е. и др. – ЦМ, 1974, № 7, с. 38–41, 1977, № 6, с. 9–12.
365. Слуцкая Т.М. – АС, 1971, № 10, с. 70–71.
366. Смирнова Е.М. – Химич. и нефтяное машиностроение, 1978, № 3, с. 30.
367. Смирнов Л.А. и др. – Сталь, 1976, № 7, с. 597–601.
368. Смирнов Ю.В. и др. – АТЗР, 1974, №№ 7, 9, 10; 1975, № 1; 1976, № 1.
369. Соболев В.С. и др. – Геохимия, 1977, № 2, с. 311–319.
370. Совещание по редкоземельным металлам, сплавам и соединениям. 7-е, Москва, 1972. Тезисы докладов.
371. Соединения и изделия с радиоактивными изотопами. Каталог М., В/о "Изотоп", 1975.
372. Соколов В. – Эконом. газета, 1978, № 41.
373. Солодов Н.А. и др. – ГиСР, с. 51–52.
374. Солодов Н.А. Минерагения литофильных редких металлов. "Недра", 1978.
375. Солодов Н.А. – V Всесоюзная, с. 45–46; ГиСР, с. 45–58.
376. Солодов Н.А. – РЭСЭ, 1968, № 1, с. 19–27, 1969, № 2, с. 40–45, № 3, с. 91–101.

377. Сорокин И.П. и др. – Цв. мет-гия, 1974, № 10, с. 28–30.
378. Состояние Та-промышленности в Японии. – Кр. сообщ., 1978, V–27.I.
379. Софронов Н.Н. – Светотехника, 1977, № 3, с. 17–27.
380. Спицын В.И. – Комплексное использование мин. сырья, 1979, № 1, с. 38–45.
381. Способ извлечения галлия... – ЦМ, 1976, № 12, обл. 4.
382. Способ получения... – НЧМ СССР, 1978, № 27.
383. Сталь 18Г2С, 10Х18Н18Ю4Д.– НЧМ СССР, 1976, № 30, 1977, № 45.
384. Стайнер. – Тр. Ин-та инженеров по электротехнике и радиоэлектронике, 1975, № 11, с. 38–80.
385. Староверов А.Г.и др.Сталь 35ФАЛ для отливок. – НИИинформтяжмаш, 1972.
386. Стеклянные страницы. – СИ, 16 марта 1979.
387. Сушон А.Р., Соколова Г.Н. – ЭИ ВИЭМС. Экон. мин. сырья и геол.-развед. работ, 1975, № 3, с. 26–33.
388. США. – ЭИ ЦНИИатоминформ., 1976, №№ 24822, 25049, 25236, 25271, 1977, № 26909, 1978, №№ 27033, 27527, 27730, Кр. сообщ., 1975, IX–4. I.
389. Сысоева А.И. – ЦМ, 1975, №2, с. 66.
390. Тарануха Н.М. – Огнеупоры, 1979, № 1, с. 35–40.
391. Тарасов А.Н. – ВМ, 1978, №5, с. 43–45.
392. Тартаковский Г.З. – Сталь, 1978, № 11, с. 1051–1054.
393. Технология извлечения лития. – БИНТИ ТАСС, 1978, № 2, с. 45.
394. Технология комплексной переработки алунитовых руд. – Кр. сообщ., 1977, XVII–2.I.
395. Технология легирования, производства. – НЧМ СССР, 1978, № 28, 43, 49.
396. Техснабэкспорт. – ВТ, 1969, №8, 1970, № 11; 1975, № 8, 1976, № 11, № 12, 1977, № 3, 1978, № 5.
397. Тизак К. и др. – АТЗР, 1978, № 1, с. 22–35.
398. Тимофеев В.П. и др. – ЧМБ, 1978, № 22, с. 3–12.
399. Титанат лантана. – ЗЭТ, 1973, № 2, с. 74.
400. Титановые сплавы. – Технол. легких сплавов, 1977, № 1, с. 77.
401. Тихий океан. Осадкообразование в Тихом океане. Книга 2. "Наука", 1970.
402. Тихова Н.М. и др. – МиТОМ, 1977, № 3, с. 70–71.
403. Тищенко А.Г. и др. – Цв. метгия, 1977, № 22, с. 22–25.
404. Топливные элементы. –БИНТИТАСС, 1978, № 25, с. 41.
405. Трекало А.С. и др. Перспективные материалы в машиностроении. М., НИИинформтяжмаш, 1976, № 30.
406. Трекало А.С. и др. Термообработка крупных роторных поковок за рубежом, М., "ЦНИИинформтяжмаш, 1975.
407. Труба Д.Н. и др. – Химич. и нефтяное машиностроение, 1973, № 10, с. 33–34.
408. Тугоплавкие бориды и силициды. Киев, "Наукова думка", 1977.
409. Тугоплавкие материалы. Каталог. М., Гиредмет, 1970.
410. Тугоплавкие редкие металлы и сплавы. Справочник, "Металлургия", 1977.
411. Тюфтин Е.П. и др. – АТЗР, 1974, № 8, с. 11–26.
412. Указатель отечественных и зарубежных изобретений по черной металлургии. Серия 7, вып. 1, 2. М., Черметинформация, 1972.
413. Устройство "целокс". – НЧМЗР, 1973, № 75-И.
414. Фарберов М.И. и др. – ХП, 1976, № 6, с. 14–16.
415. Федоров А.В. и др. – АС, 1978, № 12, с. 21–24.
416. Фельдман Г.М. Сырьевые ресурсы редких металлов за границей и их использование. М., Металлургиздат, 1940.
417. Фиркович А.Ф. и др. – ЧМБ, 1978, № 5, с. 29–30.
418. ФРГ. – ЭИ ЦНИИатоминформ., 1976, № 25734.
419. Фридляндер И.Н. – член-корр. АН СССР. – МиТОМ, 1977, № 7, с. 78–79.
420. Цветков А.И. и др. – СП, 1975, № 2, с. 27–28.
421. Цветная металлургия. Перспективы и поиски. "Наука", 1977.
422. Цветная металлургия Японии. М., Цветметинформация. 1970.
423. Цицишвили Г.В. и др. – Докл. АН СССР, 1978, 240, № 3, с. 648–650.
424. Челищев Н.Ф. и др. – ГиСР, с. 63–64, 64–65; V Всесоюзная, с. 97–98.
425. Черкашин В.И. и др. – ЦМ, 1978, № 9, с. 43–44, 67–68.
426. Черноплеков Н.Л. – ВАИ, 1978, № 9, с. 48–61.
427. Черняк А.С. и др. – ЦМ, 1974, № 5, с. 43–44.

428. Чехословацкое внешнеторговое объединение предлагает лицензию... – Licensing khow–how, 1976, № 149, p. 17.
429. Чудновский Ф.А. – ЖТФ, 1975, № 8, с. 1561–1583.
430. Чучвага А.П. и др. – ЧМБ, 1978, № 14, с. 44–45.
431. Швецов В. Тульские "секреты". – Правда, 6 марта 1977.
432. Шеберетов В.И., Бородкина М.С. – ВАН, 1975, № 1, с. 43–50.
433. Шепеляковский К.З. – МиТОМ, 1977, № 10, с. 72–77.
434. 60 лет Великого Октября. – Электронная пром–сть, 1977, № 6.
435. Шкребко И.Е. и др. – ЛП, 1976, № 10, с. 38.
436. Шишкин В.Ю., Макурин В.А. – СП, 1978, № 11, с. 36–38.
437. Шнееров Я.А. и др. – ЧМБ, 1976, № 24, с. 39–40.
438. Штейнберг Ю.Г. Стронциевые глазури. М., Стройиздат, 1967; Стекловидные покрытия для керамики. Л., Стройиздат, 1978; Автореферат дисс. докт. техн. наук. Минск, 1967; СиК, 1977, № 4, с. 27–28.
439. Шульте Ю.А. – ЛП, 1973, № 4, с. 2–3; 1977, № 11, с. 23–25.
440. Эдельман В.С. – УФН, 1977, 123, № 2, с. 257–287.
441. ЭИ–7835. – ТиН, 1978, № 11, с. 7.
442. Электрохромные индикаторы. – РЭЭР, 1977, № 23, с. 17–35.
443. Эффективность технического прогресса в черной металлургии. Вып. 3. "Металлургия", 1979.
444. Явойский В.И. и др. – ЧМБ, 1972, № 10, с. 45–46.
445. Яковлева Т.П. и др. – ОМП, 1974, № 1, с. 50–52.
446. Ямпольская М.Я. – ЦМ, 1974, № 11, с. 84–86, 1977, № 6, с. 89–92.
447. Яров Р. – ТиН, 1977, № 3, с. 15.
448. A US stockpile ... – MB, 1978, № 6268, p. 21.
449. Agrwal B.N., Rieger C. – J. British Interplanetary Soc., 1977, 30, № 11, p. 433–440.
450. Alexander J.H. – Mining Engng, 1976, № 3, p. 40–41; 1977, № 3, p. 66; 1978, № 3, p. 135–136.
451. Amli R. – Economic Geol., 1977, 72, № 5, p. 855–859.
452. Beach sand project. – Mining Mag., 1976, 135, № 5, p. 425–433.
453. Boucher M. – CMJ, 1975, 96, № 2, p. 138–146.
454. Boyd J. – J. Metals, 1972, Nov., p. 57.
455. Bristol Minerals. – IM, 1975, № 88, p. 52.
456. Brooks D.B. – Minor Metal Statistics. Wash., 1965.
457. Buchel M. – CMJ, 1975, 96, № 2, p. 138–146.
458. Buttes finds ... – Skillings' Mining Rev., 1976, 65, № 16, p. 27.
459. California. – World Mining, 1975, 28, № 11, p. 71.
460. Cb's modes future. – MB, 1975, № 5969, p. 25–26.
461. Collins A.G. – Oil Gas J., 1966, 64, № 27, p. 112–113.
462. Columbium. – CMJ, 1978, 99, № 2, p. 116.
463. Columbium moving ... AMM, 1978, 86, № 54, p. 11A.
464. Commodity Data Summaries, 1970–1977; Mineral Commodity Summaries, 1978–1979.
465. Cosmac T. a.o. – Planssberichte für Pulvermetallurgie, 1978, 26, № 1, S. 29–41.
466. Craig C. – Aviat. Week, 1978, 109, № 5, p. 14–15.
467. Crowell G.D. – Canad. Mining Metall. Bull., 1971, 64, № 714, p. 48–52.
468. Dias Jaime. – Boletion do departamento, nacional de producao mineral, 1973, № 5, p. 1–20.
469. Edmunds W.M. – Transact. Instit. Mining Metall., Sect. B., 1975, 84, Bull. 822, p. B39–B52.
470. Emsley J. – New Sci, 1978, 79, № 1115, p. 392.
471. Engineering & Mining J., 1950–1979, № 2, № 3 (годовые обзорные №№).
472. Enough Li. – AMM, 1977, 85, № 223, p. 9.
473. Epstein J.A. – Hydrometallurgy, 1976, № 1, p. 1–10.
474. Evans R.K. – Metals & Materials, 1978, April, p. 19–26.
475. Fischer R.P. Vanadium resources in titaniferous magnetite deposits. – Surv. Prof. Paper, 926–B, p. B1–B10.
476. Foote plans to produce ... – AMM, 1977, 85, № 231, p. 8.
477. Hayward P.J. – Glass Technol., 1973, 19, № 2, p. 27–31.
478. Herold R. – Metall, 1972, 26, № 7, S. 748–749.
479. Highveld's V view. – MB, 1977, № 6234, p. 26.
480. Howe A.C.A. – Western Miner, 1968, 41, № 12, p. 39–49.
481. Kaplan D. – Israel J. Chemistry, 1963, 1, № 2, p. 115–120.
482. KBI's Stark deal. – MB, 1976, № 6132, p. 26.
483. Kesler Th. L. – Mining Engng, 1978, № 3, p. 283–284.

484. Khanna V.K. – J. Geolog. Soc. India, 1977, 18, №9, p. 500–502.
485. Komac M.a.o. – РЖ Мет., 1978, 4Г426.
486. Kretzschmar E. – ZIC–Mitteilungen, 1977, №9, S. 1116–1127.
487. Kulcinski G.L. – Engng Policy, 1974, June, p. 104–125.
488. LaRosa C., – Bur. Ships J., 1965, 14, №5, p. 13–17.
489. Lilco. – AMM, 1976, 83, N 133, p. 6.
490. Lithium production. – IM, 1974, №82, p. 37–55.
491. Lithium. – IM, 1977, Now., p. 67–73.
492. Mari A. – AMM, 1977, 85, №216, p. 29, 44.
493. Mazáček I. – Rudy, 1965, №5, S. 146–148.
494. Metal Statistics 1975–1977. – AMM, Published by Fairchild Publications. New York, N.Y.
495. Mineral facts and problems (U.S. Bureau of Mines Bull.), 1960, Bull. №585; 1965, Bull, №630; 1970, Bull. №650; 1975, Bull. №667.
496. Minerals Yearbook, 1920–1975.
497. Mining Annual Rev., 1960–1978, May, June (годовые обзорные №№).
498. Mining J., 1950–1978.
499. Moore J. A. – AMM, 1971, 78, №44, p. 1, 3.
500. NATO holds RE advanced study institute. – Rare Earth Inform. Center News, 1972, 7, №4, p. 1–2.
501. Neste D., E. Van. – CIM Bull., 1977, Aug., p. 173–185.
502. Nissenbaum A. – Chem. Geol., 1977, 19, №2, p. 99–111.
503. 1976 Buyers Guide Issue. – Chem. Week, 1975, Oct. 29.
504. Pirkle E.C. – Econ. Geol., 1970, 65, p. 17–30.
505. Polish offshore programme. – MJ, 1978, 290, №7437, p. 157.
506. Quin's Metals Handbook, 1930–1955.
507. Rare–Earth Information Center News 1970–1978.
508. Rare metals handbook. N.-Y., 1961.
509. Refractory metals ... Strong refractory. – Mater. Engng, 1973, 77, №6, p. 38–41; 1977, 85, №2, p. 36–37.
510. Roskill's Letter from Japan. 1977–1979.
511. Schalas W. – CMJ, 1976, July, p. 10–17.
512. Schiller E.A. – Mining Mag., 1977, 136, №9, p. 245–253.
513. Schreck A.E., Arundale Y.G. Strontium. A Materials Survey. – U.S. Bureau of Mines information circular №7933, W., 1959, 45 p.
514. Shreir Z.Z. – Platium Metals Rev., 1977, 21, №4, p. 110–121.
515. Some 100 000 lb – of Ge. – MB, 1975, №5971, p. 21.
516. Sproule R. a.o. – Steel Times, 1978, 206, №5, p. 463–465.
517. Statistical Summary of the mineral industry, production, exports and imports. 1950–1971.
518. Steel's Metal selector. – Steel, 1968, 163, №16, p. S1–S51.
519. Strontium. – IM, 1973, №74, p. 25–26.
520. Superharter Verbundstoff. – Werkstoffe und Korrosion, 1977, №11, S. 767.
521. Suppliers, by product. – AMM, 1977, Dec. 8, p. 31.
522. Ta/Cb values up. – MB, 1977, №6169, p. 21.
523. Tantalum. – CMJ, 1978, 99, №2, p. 121.
524. Teledyne Wah Chang . . . AMM, 1977, 85, №208, p. 10.
525. The current status and 1970 potential of selected defence metals. – Defense Metals Inform. Center Memorandum, 1963, №183, 43 p. ЭИ Металлов. и термообработка, 1965.
526. The industrial minerals of Japan. – IM, 1977, №118, p. 17–49.
527. Tooling ideas . . . – Metalworking Production, 1976, Oct., p. 155–161.
528. Trace pollutants. – Sci. News, 1973, 104, №3, p. 44–45.
529. Turkey. – IM, 1972, №58, p. 29.
530. U.K. celestite. – IM, 1974, №83, p. 27–33.
531. United States mineral resources, W., 1973, 722 p. (U.S. Geol. Surv. Prof. Paper №820).
532. U.S. Pat. №3841929. Off. Gaz. Pat. Off., 1974, 927, №3 p. 1121.
533. Usage patterns for tellurium. – J. Metals, 1970, 22, №5, p. 39–45.
534. Waller L. – Electronics, 1977, 50, №14, p. 74–75.
535. Williams T.A. – Mining Engng, 1974, 26, №2, p. 114.
536. Worldwide applications of rare earths . . . – S.A. Mining & Eng J., 1977, 88, №4128, p. 61.
537. Wyllie R.J.M. – World Mining, 1978, №3, p. 37–54.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От автора 3

Глава I. ЛИТИЙ (совместно с В.А. Названовой) 9

Глава II. РУБИДИЙ И ЦЕЗИЙ 36

Глава III. БЕРИЛЛИЙ 48

Глава IV. СТРОНЦИЙ 66

Глава V. СКАНДИЙ 84

Глава VI. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ 89

Глава VII. ЦИРКОНИЙ 126

Глава VIII. ГАФНИЙ 160

Глава IX. ВАНАДИЙ 168

Глава X. НИОБИЙ 203

Глава XI. ТАНТАЛ 226

Глава XII. ЭЛЕМЕНТЫ-СПУТНИКИ – КАДМИЙ, ВИСМУТ, ГЕРМАНИЙ, СЕЛЕН, ТЕЛЛУР, ИНДИЙ, ГАЛЛИЙ, ТАЛЛИЙ, РЕНИЙ 253

Глава XIII. ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ. 311

ЛИТЕРАТУРА 345

Борис Иосифович Коган

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ. Состояние и перспективы

Утверждено к печати Институтом минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов

Редактор *М.И. Азизян*. Редактор издательства *Н.В. Знаменская*
Художественный редактор *С.А. Литвак*. Технический редактор *Н.А. Посканная*

ИБ № 16085

Подписано к печати 28.09.79. Т – 13555. Формат 70x108 1/16. Бумага офсетная № 1 Усл.печ.л. 31,2. Уч.-изд.л. 34,0. Тираж 1800 экз. Тип. зак.428. Цена 5р. 60к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90; Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука", 199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

3133