

中国稀土铈元素的利用潜力 ——基于动态物质流方法

张旭¹, 张君华¹, 汪鹏^{2,3*}, 王鹤鸣¹, 王路^{4*}, 岳强¹, 杜涛¹, 陈伟强^{2,3}

1. 东北大学国家环境保护生态工业重点实验室, 沈阳 110819
2. 中国科学院城市环境研究所, 中国科学院城市环境与健康重点实验室, 厦门 361021
3. 中国科学院大学, 北京 100049
4. 中国科学院赣江创新研究院, 赣州 341000

摘要 为了分析铈的全产业链情况, 增加铈的附加值, 建立了铈动态物质流分析框架, 以1990—2018年为时间边界, 以中国大陆为空间边界, 模拟铈在各个环节(开采、冶炼、加工、制造、使用和废物管理)的流动情况, 分析铈的贸易格局。研究表明: (1) 1990—2018年, 中国是铈最大的供应国, 29年间向全球累计供应75万t, 国内累计消费量仅为39万t, 对外累计出口量为22万t, 过剩量为14万t; (2) 铈制品的应用涉及稀土应用的所有领域, 其中催化剂和冶金添加剂是2个最大的应用产品, 1990—2018年累计铈用量分别为12万、10万t; (3) 2010年以来中国铈出口量总体减少, 且产品形式逐渐由冶炼产品向加工产品过渡。建议中国继续增加铈在现有制品中的应用量, 同时加大科研投入, 不断开发铈的新应用领域, 保证市场的稳定性。

关键词 稀土; 铈; 动态物质流分析; 供需关系

由于稀土元素难以替代的特殊性质, 通常被视为关键矿物, 对社会的可持续发展具有重要作用^[1-3]。铈(Ce)是地壳中丰度最高(68 mg/kg)的稀土元素^[4], 在稀土元素总含量中的占比高达20%^[5], 1803年由瑞典科学家 Jöns Jacob Berzelius 和 Wil-

helm Hisinger 首次发现^[6], 命名为铈。铈在自然界中能够以三价、四价的状态稳定存在, 这种独特的电子结构使得铈化合物具有良好的氧化还原性和热性能。通过铈或铈化合物改性的材料被广泛应用于国民经济的各个领域(如存储、物质转换、光、

收稿日期: 2022-06-03; 修回日期: 2022-08-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(52070034, 41871204, 71961147003, 71904182); 福建省科技计划对外合作项目(2020I0039)

作者简介: 张旭, 硕士研究生, 研究方向为物质流分析, 电子信箱: ie.zhangxu@hotmail.com; 汪鹏(通信作者), 副研究员, 研究方向为金属-能源关联系统建模与分析, 电子信箱: pwang@iue.ac.cn; 王路(共同通信作者), 副研究员, 研究方向为关键金属资源环境战略, 电子信箱: lwang@gia.cas.cn

引用格式: 张旭, 张君华, 汪鹏, 等. 中国稀土铈元素的利用潜力——基于动态物质流方法[J]. 科技导报, 2022, 40(21): 44-54; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2022.21.005

电、磁等领域^[7]。在传统领域中,铈能够作为冶金添加剂提高合金的机械性能^[8],也能够作为玻璃添加剂改善玻璃、陶瓷的成色^[9],还能够作为重要成分制作成稀土抛光粉、稀土荧光粉^[10-12],用在各类电器、显示器和照明用具中。在新兴领域中,铈能够作为裂化催化剂和尾气催化剂来提高石油产量,节约贵金属用量^[13-14]。尤其在“双碳”目标下,全世界对燃油车尾气排放标准的制定越来越严苛,燃油车必须加装尾气净化催化装置减少环境污染。但由于三元催化剂(汽车排气系统中最重要的机外净化装置)所需要的金属价格昂贵,而铈的价格相对低廉,因而铈在尾气催化剂中的作用越来越重要。

由于稀土矿物大多为多种元素共存的共生矿产^[15],随着近年来低丰度稀土元素应用量的日益增多,铈也会作为一种伴生产品与其他稀土元素(如镧、镨、钕、铕等)被共同开采出来,因此铈供应不仅受铈产品依赖性影响,也受镧、铕等稀土元素需求量的影响。由于供大于求,目前铈面临大量积压的问题^[16]。为了解决这些问题,需要深入分析铈的全产业链流动情况,追踪铈从自然界到社会经济系统所经历的每个环节(开采、冶炼、加工、制造、使用和废物管理)的流量变化情况,合理平衡铈的应用量,实现可持续发展^[17]。

物质流分析(material flow analysis, MFA)是用于评估特定时间和空间边界条件下物质流量和存量的系统分析方法^[18],主要依据质量守恒原理来分析物质与社会经济系统之间的关系^[19]。物质流分析可以核算出铈从自然系统到社会系统中每个过程的流量与存量,为政策制定者在研究铈的可持续利用方面提供参考^[20-21]。现在,越来越多的学者将物质流方法应用于金属元素(如铁^[22]、铜^[23]、铝^[24-26]、铅^[27]、钴^[28]等)、稀土元素(镧^[29]、钕^[30-32]、铕^[33]等)及其他材料(塑料^[34]、水泥^[35]等)。但现存的文献多是对所有稀土元素进行物质流分析^[36-37],缺乏单独研究铈的物质流分析。特别是,随着新兴产业的发展,部分学者开始注重铈在铈磁体方面的应用研究^[38-39],因此研究铈的全产业链情况对于中国更好地发展新兴产业十分重要。

基于此,本研究建立铈动态物质流分析的基本

框架来深入追踪中国铈的流动过程,核算铈全生命周期流量、存量及贸易量,并分析铈的消费格局和贸易格局。

1 方法与数据来源

1.1 研究方法概述

研究的空间边界为中国大陆,时间边界为1990—2018年。通过模拟铈在社会经济系统中的流动情况,追踪铈的全生命周期变化情况,包括:稀土矿的生产情况、铈制品加工和消费的演化过程、铈存量的变化概况等。构建的中国铈动态物质流核算框架将铈的全生命周期分为6个阶段(图1),包括:稀土采选、冶炼分离、产品加工、产品制造、产品使用和废物管理。

1) 开采阶段:通过开采、浮选/重选/磁选等除杂工序后得到铈精矿。国内铈供应主要来自于内蒙古包头的白云鄂博矿、四川和山东地区的氟碳铈矿、南方离子矿,前两者是轻稀土矿,后者是重稀土矿。

2) 冶炼分离阶段:通过溶解、分离等工序将铈精矿转化为金属铈、铈的氧化物和其他化合物。

3) 产品加工阶段:将铈金属或铈氧化物、化合物加工成铈功能材料,主要包括催化剂、合金添加剂、玻璃/陶瓷添加剂和抛光粉。值得一提的是,铈的加工制品领域几乎覆盖了稀土制品的所有领域^[40-41]。

4) 产品制造阶段:铈功能材料经过加工制造转变为铈最终制品消费。铈最终制品主要涵盖6个领域:交通、合金、日用陶瓷、电子设备、建筑和照明用具。

5) 产品使用阶段:铈最终产品进入社会提供服务,直至达到产品使用寿命。在这一阶段,铈以最终制品的在用存量形式留存于社会经济系统中。

6) 废物管理阶段:铈在各个应用领域的最终制品达到使用寿命后报废的过程。

1.2 资料来源

研究数据由官方数据和调研数据组成。官方数据主要来自于中国统计年鉴、政府勘探报告和稀

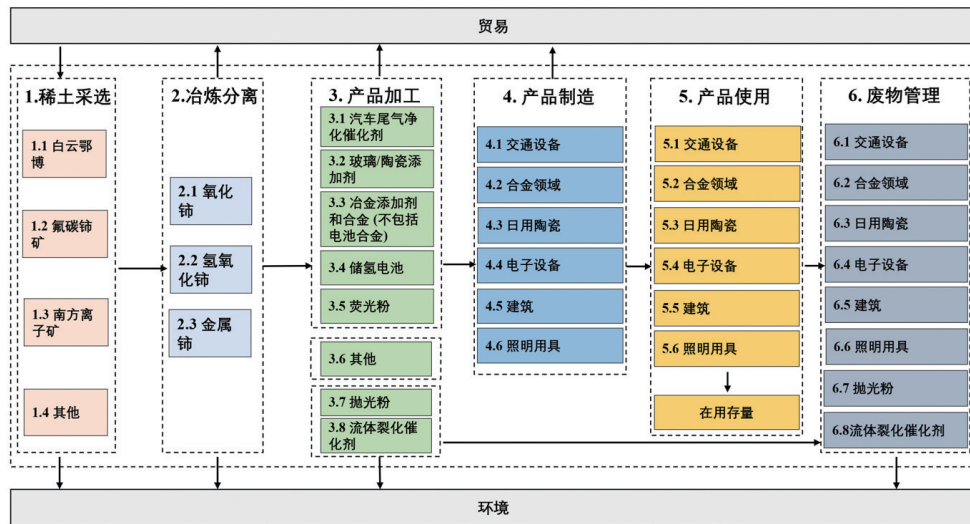


图1 1990—2018年中国稀土铈的全生命周期动态物质流分析框架

土矿运营公司披露的信息(企业年报、公司网站公开信息等)。调研数据主要来自于个人或机构的研究成果,如文献资料、商业数据库、券商报告、咨询公司报告以及新闻报道等。为确保数据准确,优先选取官方数据,对无官方数据的稀土矿点,通过调研数据进行补充,主要方法如下:对不同来源获得的同一矿点数据进行比对、互相验证,从而得到最

新的、较可靠的数据;对于个别年份含铈制品生产量和消费量的缺失数据,先查阅相关报告找出当年铈制品消费结构,再采用线性插值法进行拟合估算。此外,含铈制品的使用寿命和损失率主要根据行业统计调查和文献[42]~[44]确定。具体数据来源见表1,核算系数见表2。

表1 铈动态物质流分析数据来源

数据类型	参考文献
含铈矿产量	美国地质调查局(USGS) ^[45]
含铈制品的生产和消费数据、含量数据、渗透率	《中国统计年鉴》、行业统计报告、文献[46]~[49]
含铈制品的进出口数据	联合国贸易商品统计数据库(UN Comtrade) ^[50]
铈制品消费结构	文献[37]

表2 铈物质流核算系数

铈产品	铈含量系数	铈产品	铈含量系数
汽车尾气净化催化剂	0.7326 g/t	发火合金(打火石)	0.468 t/t
玻璃/陶瓷添加剂	0.53724 g/t	热阻合金(铝合金)	0.14 t/t
抛光粉	0.61107 g/t	球墨铸铁	0.1 kg/t
冶金添加剂和合金(不包括电池合金)	0.42328 g/t	稀土钢	0.052 kg/t
储氢电池	0.07 g/t	笔记本电脑	0.49 g/台
荧光粉	0.08954 g/t	混合动力汽车	0.00126 kg/辆
流体裂化催化剂	0.43 g/t	日用陶瓷	0.01335 g/件
汽油车尾气催化剂	97.2 g/辆	汽车	0.161664 g/辆
柴油车尾气催化剂	780 g/辆	新能源汽车	0.20208 g/辆
摩托车尾气催化剂	48 g/辆	电子计算机	0.020208 g/台
汽车防辐射玻璃	0.017094 kg/辆	手机	0.009094 g/台
汽车玻璃	0.04884 kg/辆	荧光灯	0.234016 g/只
平板玻璃	0.000488 t/万箱	LED灯	0.005359 g/只
电视壳	0.000509 t/万台	显示器	0.00124 kg/台

1.3 计算方法

1.3.1 各阶段铈流量计算方法

基于物质流分析原理,铈的全生命周期的每个阶段都遵循质量守恒原理,计算公式为

$$F_{\text{Outflow}_n} = F_{\text{Inflow}_n} + F_{\text{Import}_n} - F_{\text{Export}_n} - F_{\text{Loss}_n} \quad (1)$$

式中, n 为年份; F_{Outflow_n} 为流出量; F_{Inflow_n} 为流入量; F_{Import_n} 为进口量; F_{Export_n} 为出口量; F_{Loss_n} 为损耗量。

式(1)可表达为:每个阶段的铈流出量等于该阶段的铈流入量加上中国从其他国家的铈进口量减去铈出口量再减去该阶段的铈损失量。

1.3.2 铈在用存量的计算方法

铈最终制品经过消费阶段进入到社会经济系统中,形成了使用阶段的在用存量。研究核算的铈在用存量是从初始年(1990年)到给定年份的累计库存净增量,计算方法为

$$S_{\text{Stocks}_{t_1}} = S_{\text{Stocks}_{t_0}} + S_{\text{Inflow}_{t_1}} - S_{\text{Outflow}_{t_1}} \quad (2)$$

式中, t_1, t_0 分别为给定年份和初始年份(以1990年为基准年); $S_{\text{Stocks}_{t_1}}$ 为 t_1 年的铈在用存量; $S_{\text{Stocks}_{t_0}}$ 为 t_0 年的铈在用存量; $S_{\text{Inflow}_{t_1}}$ 为 t_1 年的流入量; $S_{\text{Outflow}_{t_1}}$ 为 t_1 年的流出量。

2 结果分析

1990—2018年中国铈全生命周期的流量累计图展示了铈的累计生产、消费、损失、贸易量(图2)。在研究期间,中国累计开采77.0万t铈矿,从国外进口4.3万t铈矿。经冶炼分离后,约有75.0万t铈冶炼产品供下游消费和出口,其中39.0万t流入加工环节,22.0万用于对外出口,过剩量高达14.0万t。此外,澳大利亚、美国等国家也具备丰富的轻稀土资源及其开采能力,29年间中国以外地区共生产铈约19.0万t^[45]。可见,中国铈供应量占全球总供应量的80%,为全球新兴产业的可持续发展提供了重要保障。在产品加工环节,铈冶炼产品主要被用于生产添加剂、催化剂、抛光粉等稀土产品。其中,冶金添加剂是产量最大(9.6万t)的铈加工产品,但仅有6.0万t流入下游制造合金产品,3.6万t用于出口。在产品加工环节,约有4.2万t抛光粉被生产,但其净进口量约为2.0万t,因此流入下游的抛光粉为6.2万t。产品加工环节的铈净出口量为4.7万t,主要为汽车尾气催化剂和冶金添加剂。值得注意的是,流体裂化催化剂和抛光粉不进入产品制造环节而是生产后直接进入使用环节。

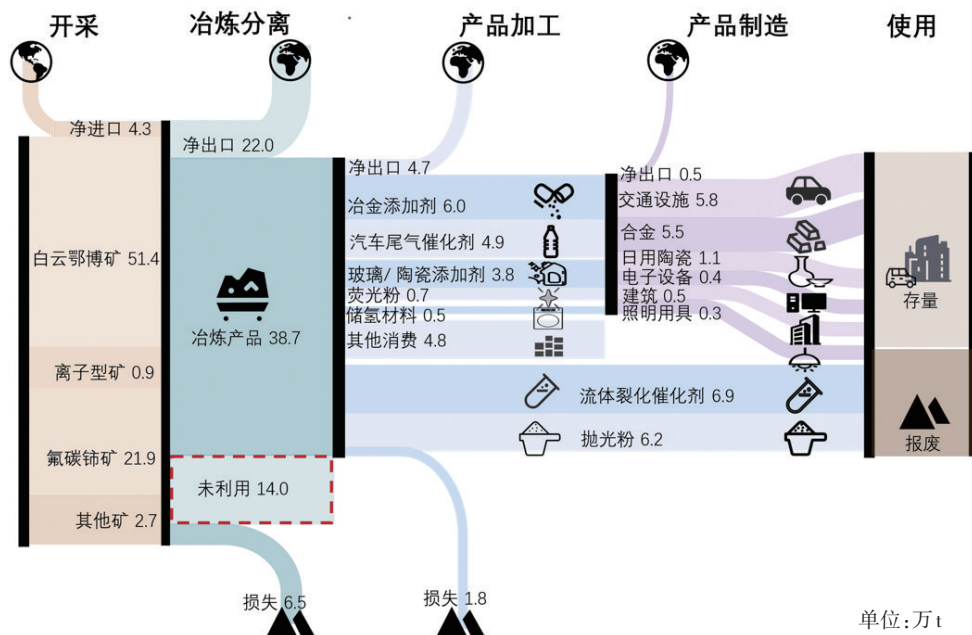


图2 1990—2018年中国稀土铈累计流量

1990—2018年,中国累计净出口 27.2 万 t 铈(包括铈金属及铈氧化物、铈化合物、铈产品中的铈),占国内铈生产总量的 36%。其中,以冶炼产品形式流出的铈为 22 万 t,占整个出口产品的 81%。总体来看,在过去的 29 年里,铈产业链中累计出口最多的产品是不需要深度加工的冶炼产品。这主要是因为中国的铈产业链多集中于产品的上游,也就是通过冶炼分离技术得到的产品较多,但位于产业链下游的合金添加剂等铈制品的开发却较为匮乏,且铈制品中技术密集型产品占比较小。此外,1990—2018 年,铈的累计过剩量为 14 万 t。由于稀土元素在地壳中主要以伴生矿物的形式存在,且镧、铈在稀土资源中的占比高达 70% 以上,而其他

需求量大的与铈伴生的稀土元素的含量较少,这种高配分低需求的特点决定了铈的供需不平衡关系。

2.1 铈上游供应与下游需求的不平衡关系

铈的供应结构包括白云鄂博矿、氟碳铈矿、南方离子矿和其他矿(图 3(a))。中国稀土矿呈现出“北轻南重”的分布格局,而中国铈供应主要来自于北方的轻稀土矿。1990—2018 年位于包头市的白云鄂博矿区中的铈供应量在总开采量中占比达到 66% 以上,氟碳铈矿区中的铈供应量占比达到 28% 以上。南方离子矿的铈供应量在 2013 年之后已经少于 200 t。整体来看,铈开采量呈现上升趋势:从 1990 年的 0.5 万 t 上升到 2018 年的 5.1 万 t,29 年间增长了 10 倍。

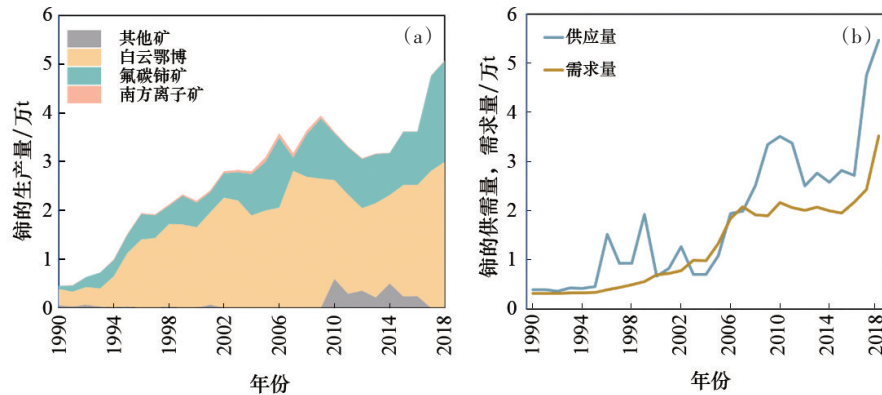


图3 1990—2018年铈的生产结构(a)和供需结构(b)

各类矿区中的铈开采量随着稀土制品需求量和伴生元素开采量的起伏而波动。目前中国铈长期处于供需失衡状态,除在 2000—2007 年,铈的需求量略大于供应量,其余年份的供应量明显大于需求量,研究期间的累计过剩量为 14 万 t(图 3(b))。造成这种现象的主要原因在于铈伴生元素(镧、镨、钆)的需求波动。随着中国新兴科技产业的快速发展,部分稀土元素制品(如镨钆制品—永磁体、镧制品)的需求飞速增长,镧、镨、钆稀土矿物的开采量剧增。而稀土矿产通常以共生矿产的形式存在(如白云鄂博矿中镨、钆、铈配分分别为 4%、14%、40%^[45]),因此作为主要伴生元素的铈会以镧、镨、钆开采副产品的形式被开采出来。这使得被开采出来的铈远超过铈制品的需求量,形成了铈过剩的

局面。这种现象在 2010 年后表现的更为明显:2010 年中国削减了稀土生产配额并在 2012 年颁布了生产指标分配方案^[51-52],这些政策变化引发了镧、镨、钆开采量的剧烈波动,使得被伴生开采的铈也产生了较大的波动量。

2.2 铈消费格局演化概况分析

铈的应用领域几乎覆盖了稀土制品的所有领域,且在各类加工制品中的用量较为平均。从图 4 可以看出,铈的应用量呈现平稳上升的趋势。在加工制品阶段(图 4(a)),铈的加工结构包括汽车尾气催化剂、玻璃/陶瓷添加剂、抛光粉、冶金添加剂、储氢材料、荧光粉和流体裂化催化剂,其中冶金添加剂是累计应用量最大的加工领域。1990—2018 年共消耗了 9.6 万 t 铈,累计消费占比为 24%,且消

费用从1990年的0.2万t(48%)上升到2018年的0.8万t(22%),可以看出铈在冶金添加剂中的消费量虽然略有增加,但消费占比在减少,表明铈的重点应用领域正在发生转移。

此外,铈在催化剂中的应用量也相对较大。铈催化剂分为流体裂化催化剂和汽车尾气催化剂2类。中国原油转化率的提高极大程度上依赖稀土催化剂尤其是铈基催化剂的催化裂化作用。从图4(a)可以看到,2003年以后,铈在汽车尾气催化剂中的应用量逐渐上升,由2003年的0.006万t(5%)上升到2018年的0.6万t(16%)。随着中国经济的发展,汽车的数量越来越多,尾气排放成为环境的一大污染源。作为稀土元素中催化效果最好的元素,铈可以作为载体加入其他贵金属中,利用二氧

化铈的储氧能力,进一步提高催化能力,减少汽车尾气中的有害污染物。1990—2018年,石油催化剂和尾气催化剂对铈的累计需求量分别为7.0万、4.5万t,占总消费量的18%、12%。

1990—2018年,铈的消费格局一直是以交通设备、合金领域为主(图4(b)),累计消费量占比分别为42%、38%。尤其是在2007年之后,交通设备领域中的铈消费量增长飞速,越来越多的汽油车、柴油车需要加装尾气净化催化装置来达到国IV、国V排放标准。1990—2018年,铈在交通设备、合金制品、日用陶瓷、电子设备、建筑和照明用具领域的累计消费量分别为6.0万、5.5万、1.1万、0.7万、0.5万、0.4万t。由此可以看出,目前铈在电子设备、照明用具和建筑方面的消费量较小。

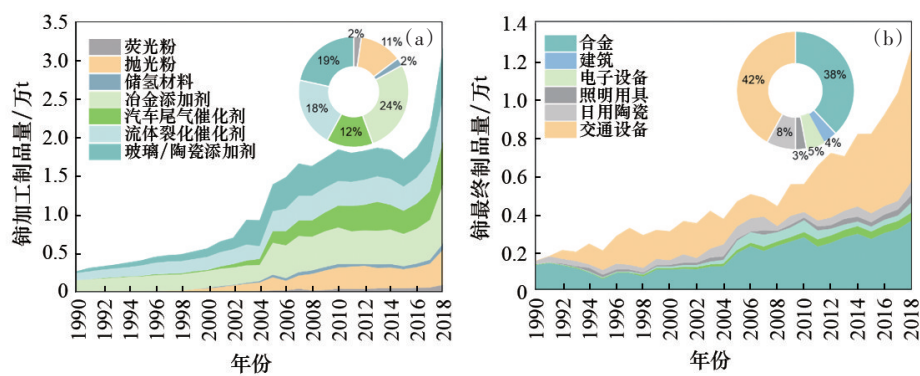


图4 1990—2018年铈加工制品(a)和最终制品(b)使用情况
(饼图为不同铈制品的累计消费占比)

2.3 铈在用存量及报废现状分析

1990—2018年,中国铈的在用存量由1990年的0.2万t上升到2018年的7.0万t,增长飞速(图5(a))。由于铈制品的使用寿命不同,不同领域内的铈存量也在变化。合金是铈在用存量最大的领域,铈合金制品的在用存量占比达到46%。将含有铈的添加剂加入合金中能够很大程度上提高合金性能,而合金的使用寿命较长,因此铈在合金中的在用存量占比较大。交通设备领域中铈的在用存量占比达到38%,仅次于合金领域。铈在交通设备中的应用主要是作为尾气净化装置来减少污染,以及作为玻璃添加剂来降低紫外线辐射。随着国家对燃油车排放标准的修订,交通设备中的铈存量越来

越多。此外,由于照明用具、电子设备中的铈含量少,且使用寿命相对较短,因此铈在这2个领域中的在用存量占比相对较小,尤其是在照明用具中,铈在用存量占比不足1%。

1990—2018年含铈制品总报废量为19.0万t,整体呈现上升趋势(图5(b))。由于流体裂化催化剂和抛光粉属于直接消耗制品,不会以在用存量的形式存在于使用阶段中而是使用后直接报废,因此它们是铈报废量最大的2个产品。在研究期间,铈在各个消费产品:流体裂化催化剂、抛光粉、合金、交通设备、日用陶瓷、照明用具、电子设备和建筑中的累计报废量分别为7.0万、6.0万、3.0万、2.0万、0.6万、0.2万、0.2万、0.02万t。铈制品报废量和存

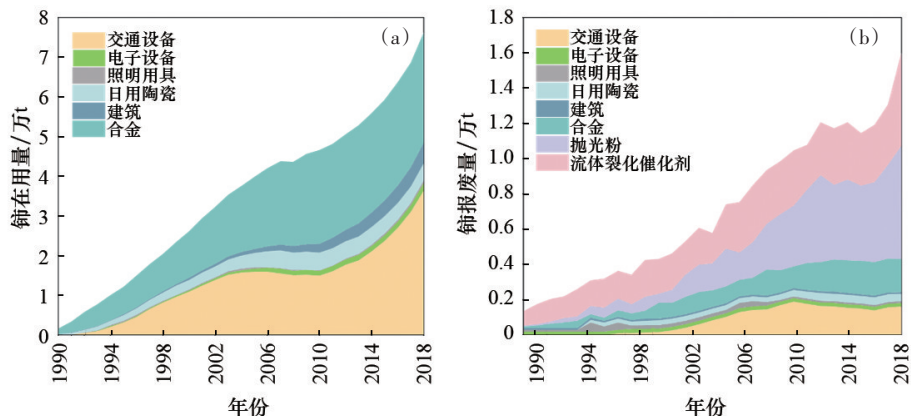


图5 1990—2018年铈使用存量(a)和报废量(b)

量的大小不仅与制品中的含铈量有关,还与铈制品的寿命相关。例如建筑的使用寿命较长(铈在建筑中用作建筑幕墙玻璃遮挡紫外线),因此在研究期间建筑中铈的报废量非常小。

2.4 铈贸易结构变化及其影响分析

1990—2018年,中国稀土铈的贸易结构几乎涵盖了所有种类的含铈制品和铈矿产品(图6)。在铈矿产品的贸易阶段,中国的贸易角色从净出口国转变为净进口国。虽然中国本土有较为丰富的稀土资源,但由于稀土矿开采带来了较为严重的环境问题^[53],因此从2018年开始,中国大量进口稀土矿,导致2018年的铈矿产品进口量增长飞速。目前,中国的铈矿产品累计进口量(4.5万t),已经远远超过累计出口量(0.3万t)。而在铈制品的贸易阶段,中国一直为净出口国,其中出口最多的是铈冶炼产品,其累计出口量占中国铈制品累计出口量的81%。从图6可以看到,冶炼产品的出口量在2005年达到了峰值1.9万t。

随着高新技术材料(抛光材料、发光材料、储氢材料等)的发展,以及铈冶炼分离技术在国际上的领先发展,中国出口的铈制品中技术密集型的加工制品和最终制品的出口量逐渐增大,初级冶炼制品的出口量越来越小。这表明中国正加速迈向工业化进程,高新技术材料正成为撬动中国稀土行业发展的支点。在加工制品阶段,铈的加工制品进口量和出口量都呈现平稳上升的趋势,但出口量的上升幅度明显大于其进口量。在研究期间,铈加工制品

的累计出口量(14.0万t)大于累计进口量(9.5万t),铈最终制品的累计出口量(2.5万t)大于累计进口量(2.0万t),但在某些年份,铈最终制品的进口量大于出口量。这表明中国仍需继续推动铈产品深加工技术进步,增加具有高附加值和高科技铈产品的生产,提高铈产品贸易的资源环境净效益(贸易收益与环境成本的差值)。

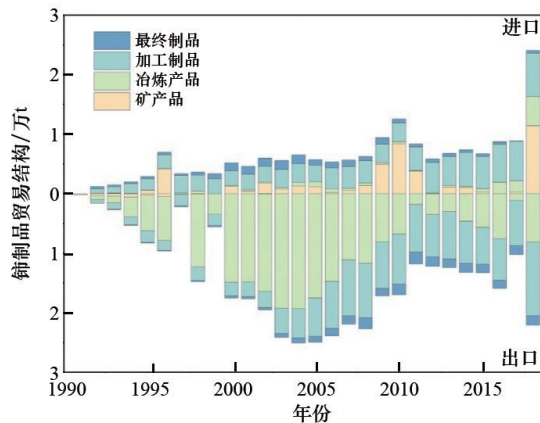


图6 铈制品贸易结构

3 结论

通过对中国稀土铈进行动态物质流分析,模拟了铈全生命周期的流动情况,核算了铈在各个环节流量、存量和进出口量。

1) 国内开采是铈的主要供应来源,1990—2018年,国内累计开采了77万t的铈矿产品,其中95%来自白云鄂博矿和氟碳铈矿。但由于稀土开

采引起了一系列环境问题,中国正加大对铈矿产品的进口量以减少因本地开采带来的生态破坏。

2) 1990—2018年,中国的累计铈消费量为34万t,主要加工制品为催化剂和冶金添加剂,且消费结构正从冶金添加剂转向催化剂;主要应用领域为交通领域和合金领域,报废量产生最多的铈制品是流体裂化催化剂和抛光粉。

3) 1990—2018年,中国一直是铈制品净出口国,尤其在2004年后,出口的铈制品主要为技术密集型产品。1990—2018年,中国累计出口了33万t铈制品,主要以冶炼产品的形式出口,但在2005年,冶炼产品的出口量达到峰值后开始逐渐减少,加工制品的出口量平稳上升。

4) 中国铈呈现出明显的开采过剩问题,1990—2018年累计过剩量为14万t。由于铈的应用量相对较少,每年积压的铈无法被完全应用,导致铈积压量逐渐增大,尤其是在2008年以后,供应矛盾十分突出。目前,铈的累计过剩量占供应总量的19%。

基于上述物质流分析结果,针对中国铈资源发展面临的主要问题,提出以下建议。

1) 提高铈催化剂和抛光粉的回收利用率,设计系统的回收方案。

通过分析铈制品的消费及报废情况,发现铈累计消费占比高达29%的抛光粉和流体液化催化剂是铈报废量最大的2个应用产品,且这2个铈制品的使用寿命极短,属于直接消耗品,因此提高铈催化剂和抛光粉中铈的回收利用有助于铈资源的高效利用。目前,使用后失效的铈抛光粉和催化剂大多以废品的形式堆积成工业废弃物,而从废弃抛光粉和催化剂中回收的氧化铈可以被广泛应用于催化剂^[54]、传感器^[55]、玻璃添加剂^[56]等领域。因此提高对抛光粉和催化剂回收利用的研发投入、技术支持与政策扶持将会极大地节约稀土资源。国内抛光粉和催化剂的稀土资源回收利用仅发展到实验室阶段^[57-58],虽然工艺回收路线较为丰富,但缺乏系统的回收方案及相应的政策支持。

2) 推进催化剂产品的创新研发,加快铈制品行业迈向高新技术领域的步伐。

通过分析铈在下游产品中的应用,发现铈在尾气催化剂中的消费量占比逐渐增大,在合金领域中的消费量占比逐渐减少,这说明铈制品行业正由传统领域向新兴领域过渡。尤其在尾气排放标准逐渐严格的背景下,市场对于具有高活性催化剂的需求将进一步加大。因此建议铈制品行业不断加深铈在现有催化剂产品中的创新研发,如铈锆固溶体及各类含铈改性催化剂(汽车尾气催化处理器中所用催化剂)。此外,由于铈具有较好的氧化还原性和热性能,使得添加铈的电催化剂和光催化剂具有优异的电催化活性和光电性能^[59-62]。因此未来新能源领域的铈催化创新研发具有极大的应用潜力,如,光催化领域(将太阳能直接转换为清洁能源)、电催化领域(固体氧化物燃料电池和聚合物交换膜燃料电池)。

3) 拓展铈的应用领域,合理平衡铈应用量。

通过分析铈的供需关系,发现研究初期铈存在少量的供过于求;但2000—2007年,之前堆积的铈被大量消耗,并且出现了供不应求的现象;2008年以后,铈的供应量又明显大于需求量,尤其是在2017年,供应过剩量达到了峰值——2万t。过剩的铈主要以冶炼分离产物的形态(金属铈和氧化铈)存在,因此为了解决铈供过于求的现状,合理平衡铈的应用量变得至关重要。为了激活铈的应用潜力,应积极延伸铈产业链,将其应用到农业^[63]、医药^[64-65]、纳米材料^[66-67]、发光材料^[68-69]等领域。目前,铈在铈磁体方面的研究受到广泛关注,但铈磁体的核心技术尚未突破,需要相关科研机构加大投入力度来解决技术层面难题,以此来增大铈的应用量。考虑到铈当前的价格较为低廉(不足镨钕的1/10),建议在技术尚未攻克之前,增加铈磁体行业的铈储备。

参考文献(References)

- [1] Watari T, Nansai K, Nakajima K. Review of critical metal dynamics to 2050 for 48 elements[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 155: 104669.
- [2] Cheisson T, Schelter E J. Rare earth elements: Mendeleev's bane, modern marvels[J]. *Science*, 2019, 363

- (6426): 489–493.
- [3] Graedel T E, Harper E M, Nassar N T, et al. On the materials basis of modern society[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015, 112(20): 6295–6300.
- [4] 陈润艳. 稀土污染与环境保护[J]. *金属功能材料*, 2019, 26(5): 60–68.
- [5] 袁赛赛. 二氧化铈光催化剂的合成改性及其机理研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2018.
- [6] Wisniak J. Jns Jacob Berzelius a guide to the perplexed chemistn[J]. *The Chemical Educator*, 2000, 5(6): 343–350.
- [7] Montini T, Melchionna M, Monai M, et al. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(10): 5987–6041.
- [8] Escudero-Escribano M, Malacrida P, Hansen M H, et al. Tuning the activity of Pt alloy electrocatalysts by means of the lanthanide contraction[J]. *Science*, 2016, 352(6287): 73–76.
- [9] Saatchi A, Arani A R, Moghanian A, et al. Cerium-doped bioactive glass-loaded chitosan/polyethylene oxide nanofiber with elevated antibacterial properties as a potential wound dressing[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(7): 9447–9461.
- [10] Zou D, Li H, Deng Y, et al. Recovery of lanthanum and cerium from rare earth polishing powder wastes utilizing acid baking–water leaching–precipitation process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 261: 118244.
- [11] Zhang R, Lin H, Yu Y, et al. A new-generation color converter for high-power white LED: Transparent Ce³⁺: YAG phosphor-in-glass[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2014, 8(1): 158–164.
- [12] 王超. 稀土掺杂 Ba₂AlLa(PO₄)₅(A=Sr,Ca)发光材料的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2016.
- [13] Tian F, Wu W, Jiang Z, et al. Adsorption of sulfur-containing compounds from FCC gasoline on cerium-exchanged Y zeolite[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2005, 26(9): 734–736.
- [14] Trovarelli A. Structural and oxygen storage/release properties of CeO₂-based solid solutions[J]. *Comments on Inorganic Chemistry*, 1999, 20: 263–284.
- [15] 陈玮, 汪鹏, 赵桑, 等. 稀土元素物质流分析研究进展[J]. *科技导报*, 2022, 40(8): 14–26.
- [16] 郭咏梅, 杨丽, 张文灿. 稀土不稀 重在创新应用[J]. *稀土信息*, 2020(7): 10–18.
- [17] 王敏晰, 马宇, 刘威, 等. 生态文明建设与资源循环利用耦合关系[J]. *资源科学*, 2021, 43(3): 577–587.
- [18] Brunner P H, Rechberger H. *Practical handbook of material flow analysis*[M]. Boca Raton: CRC Press LLC, 2004.
- [19] Graedel T E. Material flow analysis from origin to evolution[J]. *Environment Science Technology*, 2019, 53(21): 12188–12196.
- [20] Huang C, Vause J, Ma H, et al. Using material/substance flow analysis to support sustainable development assessment: A literature review and outlook[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2012, 68: 104–116.
- [21] 王路, 王茜茜, 汪鹏, 等. 稀土工艺及产品生命周期评价分析: 技术框架及研究展望[J]. *稀土信息*, 2021(12): 22–28.
- [22] Wang P, Ryberg M, Yang Y, et al. Efficiency stagnation in global steel production urges joint supply-and demand-side mitigation efforts[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1–11.
- [23] Graedel T E, Van Beers D, Bertram M, et al. Multilevel cycle of anthropogenic copper[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(4): 1242–1252.
- [24] Chen W Q, Graedel T E. Dynamic analysis of aluminum stocks and flows in the United States: 1900–2009[J]. *Ecological Economics*, 2012, 81: 92–102.
- [25] Chen W Q. Dynamic product-level analysis of in-use aluminum stocks in the United States[J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2018, 22(6): 1425–1435.
- [26] Chen W Q, Shi L. Analysis of aluminum stocks and flows in mainland China from 1950 to 2009: Exploring the dynamics driving the rapid increase in China's aluminum production[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2012, 65: 18–28.
- [27] 李新, 康欣宇, 林靖, 等. 中国铅资源流动及其循环效率[J]. *资源科学*, 2021, 43(3): 535–545.
- [28] 刘立涛, 赵慧兰, 刘晓洁, 等. 1995–2015年美国钴物质流演变[J]. *资源科学*, 2021, 43(3): 524–534.
- [29] Chen W J, Wang Z H, Gong X Z, et al. Substance flow analysis of rare earth Lanthanum in China[C]//*Materials Science Forum*. Zürich: Trans Tech Publications Ltd., 2017, 898: 2455–2463.
- [30] Nansai K, Nakajima K, Kagawa S, et al. Global flows of critical metals necessary for low-carbon technologies: the case of neodymium, cobalt, and platinum[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 1391–1400.
- [31] Chen W, Nie Z, Wang Z, et al. Substance flow analysis of neodymium based on the generalized entropy in China[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, 133: 438–443.
- [32] Geng J, Hao H, Sun X, et al. Static material flow analy-

- sis of neodymium in China[J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2020, 25(1): 114–124.
- [33] Wang Q, Wang P, Qiu Y, et al. Byproduct surplus: Lighting the depreciative europium in China's rare earth boom[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(22): 14686–14693.
- [34] Wang C, Zhao L, Lim M K, et al. Structure of the global plastic waste trade network and the impact of China's import Ban[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2019, 153: 104591.
- [35] Fang M, Cao M, Li Y, et al. Material flow analysis on cement industry[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 512–515: 3042–3046.
- [36] Du X, Graedel T E. Uncovering the global life cycles of the rare earth elements[J]. *Scientific Reports*, 2011, 1(1): 1–4.
- [37] Du X, Graedel T E. Global in-use stocks of the rare earth elements: A first estimate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9): 4096–4101.
- [38] 谭敏, 冯海波, 李安华, 等. 晶界扩散铈磁体的组织结构与磁性能[J]. *中国稀土学报*, 2019, 37(6): 655–660.
- [39] 朱明刚, 张乐乐, 刘涛, 等. 一种高Ce含量双主相高磁能积磁体及其制备方法: CN113782290A[P]. 2021–12–10.
- [40] Du X, Graedel T E. Uncovering the end uses of the rare earth elements[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 461: 781–784.
- [41] 李振民, 刘一力, 孙菊英, 等. 世界稀土需求趋势分析[J]. *稀土*, 2017, 38(3): 149–158.
- [42] 谢志进, 王文振, 李泽宇. 基于可靠性工程原理进行的节能灯寿命的模拟分析[J]. *计算机产品与流通*, 2019(5): 121.
- [43] 马小森, 韩福荣. 国产电脑品牌寿命分析[J]. *世界标准化与质量管理*, 2007(8): 27–31.
- [44] 王高玲, 汤少梁. 基于报废量预测的手机逆向物流的研究[J]. *科技管理研究*, 2011, 31(18): 204–214.
- [45] U. S. Geological Survey. National minerals information center: Ce balt statistics and information[EB/OL]. [2022–10–20]. <https://www.usgs.gov/centers/nmic/cobalt-statistics-and-information>.
- [46] 中国稀土行业协会. 2019年中国稀土行业协会工作报告[J]. *稀土信息*, 2020(10): 10–18.
- [47] 严方, 高文苗, 罗文平, 等. 原子吸收光谱法测定催化剂中的铈含量[J]. *化学分析计量*, 2008(4): 52–53.
- [48] 蒋小良, 陈琼, 兰丽丽, 等. ICP-AES法测定日用陶瓷浸出液中稀土元素[J]. *佛山陶瓷*, 2017, 27(11): 32–34.
- [49] 任旭东, 聂成宏, 王振江, 等. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定稀土铝中间合金中稀土元素[J]. *冶金分析*, 2020, 40(3): 62–67.
- [50] United Nations Comtrade. International trade statistics database[DB/OL]. [2020–10–20]. <https://comtrade.un.org>.
- [51] 易璐, 郑明贵. 中国稀土开采总量控制政策效应评估[J]. *有色金属科学与工程*, 2021, 12(2): 120–126.
- [52] Shen Y, Moomy R, Eggert R G. China's public policies toward rare earths, 1975–2018[J]. *Mineral Economics*, 2020, 33(1): 127–151.
- [53] 姚玉玲, 代力, 舒荣波, 等. 赣南某未开发离子型稀土矿区土壤环境质量评价[J]. *矿产综合利用*, 2022(4): 152–156, 161.
- [54] Flytzani-Stephanopoulos M, Sakbodin M, Wang Z. Regenerative adsorption and removal of H₂S from hot fuel gas streams by rare earth oxides[J]. *Science*, 2006, 312(5779): 1508–1510.
- [55] Fu X Q, Wang C, Yu H C, et al. Fast humidity sensors based on CeO₂ nanowires[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(14): 145503.
- [56] Gedam R S, Ramteke D D. Influence of CeO₂ addition on the electrical and optical properties of lithium borate glasses[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, 74(10): 1399–1402.
- [57] 龚卫星, 李艳荣. 我国稀土废料回收利用技术与现状[J]. *中国资源综合利用*, 2013, 31(9): 36–38.
- [58] 刘贵清, 曲志平, 张磊. 从废催化剂中回收稀土的现状与展望[J]. *中国资源综合利用*, 2014, 32(6): 27–29.
- [59] Obata K, Takanabe K. A permselective CeO_x coating to improve the stability of oxygen evolution electrocatalysts[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(6): 1632–1636.
- [60] Zhou X, Guo S, Cai Q, et al. Ceria/cobalt borate hybrids as efficient electrocatalysts for water oxidation under neutral conditions[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(9): 3686–3692.
- [61] Grewal S, Andrade A M, Liu Z, et al. Highly active bifunctional oxygen electrocatalytic sites realized in ceria-functionalized graphene[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2020, 4(8): 2000048.
- [62] 于雪. 基于铈基MOF古河光催化剂的制备及其光还原CO₂性能研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2022.
- [63] 高粱, 夏荣基. 稀土的农用原理及其对农业环境影响的研究[J]. *农业环境科学学报*, 1988(4): 7–11, 22.
- [64] 王皓, 姚青, 杨阳, 等. 纳米氧化铈在医药领域中的应用研究进展[J]. *中国现代应用药学*, 2021, 38(17): 2170–2179.

- [65] 宋建林. 稀土在医药上的应用[J]. 金属世界, 2001(2): 11.
- [66] 邹伟欣, 于平平, 董林. 稀土铈基纳米材料在光催化消除环境污染物中的研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(8): 2505–2515.
- [67] 魏媛媛. 基于稀土铈基纳米材料构筑的电化学传感器对重金属离子的检测研究[D]. 合肥: 安徽医科大学, 2022.
- [68] 龚新超. 碳量子点/木材遗态结构氧化铈制备新型光催化材料的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2020.
- [69] 谭勇军. 氧化铈基下转换发光材料的制备、性能及机理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.

Development and utilization of rare earth cerium in China based on material flow analysis

ZHANG Xu¹, ZHANG Junhua¹, WANG Peng^{2,3*}, WANG Heming¹, WANG Lu^{4*}, YUE Qiang¹, DU Tao¹, CHEN Weiqiang^{2,3}

1. State Environmental Protection Key Laboratory of Eco-Industry, Northeastern University, Shenyang 110819, China
2. Key Lab of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
4. Ganjiang Innovation Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341000, China

Abstract To understand the whole industry chain of cerium, expand its application field and increase its potential value, a dynamic material flow analysis (MFA) framework for cerium is established in this study. It takes 1990–2018 as the time boundary and the Chinese mainland as the spatial boundary. The cerium in each link is simulated and the trade pattern of cerium in China is analyzed. The results are the followings. 1) from 1990 to 2018, China was the largest supplier of cerium and the cumulative supply to the world was 750000 t; the cumulative domestic consumption was only 390000 t and the external cumulative export volume was 220000 t, there is a surplus of 140000 t. 2) the application of cerium products involved all kinds of rare earth products, of which catalysts and alloys were the two largest application sectors, and the cumulative consumption between 1990 and 2018 was 120,000 and 96000 t, respectively. 3) since 2010 China's cerium export volume has generally decreased and the export form has gradually transitioned from smelted products to processed products, therefore, China should continue to increase investment in scientific research to develop new applications of cerium to ensure market stability continuously. The research results may provide a reference for sorting out the whole industrial chain of cerium, identifying the contradiction between supply and demand, and expanding the application field.

Keywords rare earth; cerium; dynamic material flow analysis; supply and demand ●



(责任编辑 刘志远)