

进展评述

稀土萃取分离技术研究

贺亚飞¹ 弓爱君^{2*} 孙金娥^{3,4}¹北京科技大学天津学院基础部 天津 301830; ²北京科技大学化学与生物工程学院 北京 100083;³北京科技大学天津学院材料科学与工程学院 天津 301830; ⁴北京科技大学新材料技术研究院 北京 100083)

摘要 稀土在工业诸多领域中发挥着关键作用,在增材制造材料和介电材料等高新技术领域均显示出可期的应用前景。稀土元素的分离是衔接稀土资源与高性能稀土功能材料的关键过程,所以高效提纯稀土元素变得尤为重要。本文梳理了化学沉淀法、离子交换与吸附法、萃取色层法、溶剂萃取法、液膜分离法这些经典方法和化学气相传输法、氧化还原法、萃取沉淀法、微生物法、非平衡溶剂萃取法这些新技术方法的优缺点和适用性,侧重分析了这些技术在节能减排方面的最新研究情况,并展望了稀土分离提纯领域的重点发展方向,以期对稀土资源的绿色高效开发利用提供依据和借鉴。

关键词 稀土元素 萃取分离 提纯技术

Study on the Extraction Separation Methods of Rare Earth Elements

He Yafei¹, Gong Aijun^{2*}, Sun Jine^{3,4}¹ Department of Foundation Courses, Tianjin College, University of Science and Technology Beijing, Tianjin,301830; ² School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing,Beijing, 100083; ³ School of Materials Science and Engineering, Tianjin College, University of Scienceand Technology Beijing, Tianjin, 301830; ⁴ Institute for Advanced Materials and Technology,

University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083)

Abstract Rare earth (RE) plays a key role in many industrial fields and has promising application prospects in high-tech fields such as additive manufacturing materials and dielectric materials. The separation and purification of RE are key processes to connect rare earth resources with high-performance rare earth functional materials, so the efficient purification of RE is particularly important. In this paper, the advantages, disadvantages and applicabilities of classical methods such as chemical precipitation, ion exchange and adsorption, extraction chromatography and solvent extraction, liquid membrane separation and new methods such as chemical vapor transport, oxidation-reduction method, extraction precipitation, microbial method, non-equilibrium solvent extraction method are reviewed. The latest research of these technologies and methods in terms of energy saving has been emphatically analyzed. The key development directions in the field of rare earth separation and purification are prospected. It is expected to provide a reference for the green and efficient utilization of rare earth resources.

Keywords Rare earth elements, Extraction separation, Purification technics

稀土一词起源于 18 世纪,前后经历了近两个世纪的时间,稀土元素才全部被发现^[1-3]。这 17 种稀土元素分别是原子序数为 21 的钪(Sc)和 39 的钇(Y)以及原子序数为 57~71 的 15 种镧系元素(镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、

钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu))^[4-6]。稀土元素常用 RE 或 REE 来表示,它们常常共生于稀土矿中,又因为“镧系收缩”的作用,各种稀土元素的性质非常相似,所以很难分离提纯^[7,8]。

* 联系人,弓爱君 男,博士生导师,教授,主要从事稀土分离、清洁生产等研究。E-mail: gongaijun@ustb.edu.cn

天津市教委科研计划项目——自然科学基金项目(2021KJ065)和天津市大学生创新训练项目(202213898008)资助

2022-09-07 收稿,2022-12-10 接受

稀土被誉为“21世纪的战略元素”，是高精尖产业必不可少的关键物质。稀土功能材料的主要类别如图1所示^[9-11]，我国稀土功能材料产量占世界总产量的70%以上。稀土因其特有的物理化学性质，在新材料领域和新型介电功能材料领域均有极高的应用价值。近年来，利用激光束扫描和熔化铺好的金属粉末后逐层凝固再堆积冷却成形来合成新材料的激光增材制造技术加工铝合金及其复合材料得到不断发展和应用^[12]。钪(Sc)元素在增材制造技术中被广泛应用于铝合金改性，生成的AlSc相能够促进非均质形核。稀土元素Sc应用于铝合金的激光送粉增材制造也引起了国内外学者的广泛关注^[13,14]。

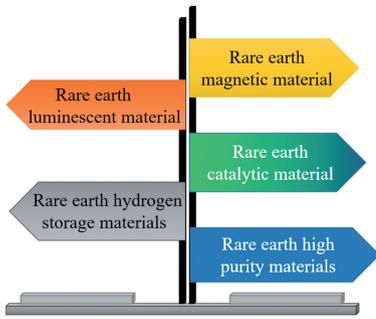


图1 稀土功能材料的主要类别

Fig. 1 The main RE functional materials

随着工业领域对稀土需求量的不断增加，稀土资源的消耗量也随之增加，环境污染也比较严重^[15-17]。因此，为实现稀土行业的可持续发展，研发和应用稀土分离的绿色高效技术势在必行。本文介绍了稀土分离提纯的各种技术方法的优缺点和适用性，侧重介绍了稀土工作者在稀土资源的合理利用和保护生态环境方面所做出的努力。针对备受关注的环境污染问题，提出稀土分离提纯的重点发展方向。

1 稀土分离提纯的经典方法

稀土矿在经过浸矿剂处理后可得到稀土浸出液，然后再进行分离提纯。经典的稀土分离提纯方法有化学沉淀法、离子交换与吸附法、萃取色层法、溶剂萃取法、液膜分离法等(表1)^[18]。

1.1 化学沉淀法

早期分离提纯稀土最常用的是分步法，它包括分级结晶法和分步沉淀法，它将稀土矿物浸出液经反复加热浓缩后使一部分稀土离子结晶或沉淀出来。分级结晶法的结晶过程复杂，难以得到单一高纯稀土，所以逐渐被化学沉淀法代替^[19,20]。根据沉淀剂不同，可将化学沉淀法分为经典沉淀工艺和新沉淀工艺。

表1 稀土提纯经典技术比较

Tab. 1 Comparison of classical methods for rare earth purification

技术方法	原理	适合元素	优点	缺点
化学沉淀法	根据稀土在溶剂中的溶解度的不同而进行分离	La、Ce等	设备简单，易操作	成本高，分离率低，环境污染大
离子交换与吸附法	稀土元素能被吸附在树脂上和树脂中的萃取剂发生反应而分离	除了Pm以外的所有稀土元素	分离效果好、纯度高、污染小	周期长、处理量小、成本高
萃取色层法	稀土元素因在固液两相不同分配系数而分离	Sc、Tm、Yb、Lu等	设备简单，选择性好，效率高	耗酸量大，萃取剂易脱落
溶剂萃取法	利用萃取剂的作用，使稀土在水相和有机相的溶解度或分配系数不同而分离	Y、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Tb、Dy、Er、Lu等	选择性好、处理量大、纯度高，流程连续	成本高、能耗高、部分溶剂毒性大
液膜分离法	经选择性透过膜进行萃取和反萃取	La、Ce、Dy、Nd、Eu、Lu等	效率高、方法简便、节能	膜肿胀、易渗漏

1.1.1 经典沉淀工艺

经典沉淀工艺中常用草酸沉淀法和碳酸沉淀法，它们分别以草酸和碳酸氢铵为沉淀剂，与稀土浸出液反应时，前者生成白色稀土草酸盐沉淀，后者为泥状的稀土碳酸盐沉淀^[19]。草酸沉淀法的沉淀颗粒大且易析出，分离效果好，较为实用^[20]，但缺点是草酸沉淀剂本身有毒性，价格高；而且，工业上为提高浸取率常加入过量的草酸，沉淀后母液中草酸含量太高反而会影响后续流程中稀土浸出率。因此，冯健等^[21]设计了草酸沉淀法的循

环工艺，如图2所示。他们以风化壳淋积型稀土矿为例，筛选了去除母液残留草酸的钙类去除剂(CaCl₂、Ca(OH)₂、CaCO₃)的用量和陈化时间，最终得出Ca(OH)₂对母液中草酸的去除率最高。当Ca(OH)₂与草酸的物质的量之比为2:1，陈化时间为3h，回浸液循环利用后，稀土的浸出率达93%以上。此工艺通过循环利用草酸提高了草酸沉淀法的经济效益。虽然碳酸铵沉淀法分离稀土能形成晶型沉淀，但是此法存在产生氨氮废水污染的问题。因此，周晓宏^[22]把碳酸钠共沉淀法推

广到中重稀土领域来替代碳酸氢铵沉淀法。实验得出在最优沉淀剂的浓度和温度下,采用共沉淀或者正沉淀法既能得高纯度、低杂质的晶型碳酸钆沉淀,又能保证收率在 95% 以上。此方法不仅经济适用,且对环境影响较小。碳酸沉淀法的沉淀剂虽然价廉、无毒,但沉淀颗粒和稀土负载量均较小。

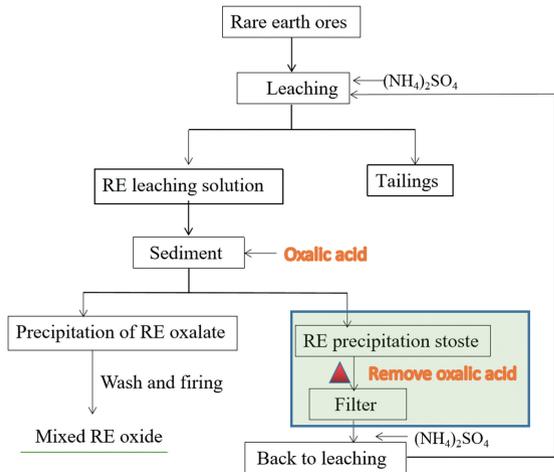


图 2 草酸沉淀法循环工艺

Fig. 2 The process flowchart of precipitation by oxalate

在经典沉淀工艺中,目前研究方向多为开发草酸和碳酸沉淀的绿色环保工艺,提高稀土纯化率的同时,也考量此工艺的经济适用性及环保性。

1.1.2 新沉淀工艺

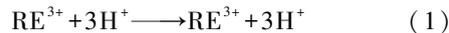
为了不断改进沉淀工艺,新型无氨沉淀剂如氧化钙、氧化镁、氢氧化镁被广泛关注和研究^[23,24]。张臻悦等^[25]以氧化镁为沉淀剂分离稀土,实验表明在同条件下氧化镁制成浆液比其粉末的沉淀率更高。在优化条件下稀土沉淀率达 94.12% 以上。张衍伟等^[26]采用氧化钙沉淀工艺获得稀土沉淀产物,当稀土沉淀产物和碳粉的质量比为 1:0.4 时,焙烧获得的混合稀土氧化物纯度为 95.19%。碳焙烧稀土沉淀产物向环保绿色提取稀土又迈进一步。

化学沉淀法常应用在稀土的简单分离、粗分组加工和稀土回收领域。目前镁/钙盐体系作为沉淀剂是化学沉淀法的热门发展方向,更多新型绿色环保的沉淀剂和绿色沉淀工艺也在研发当中。

1.2 离子交换与吸附法

离子交换法在 20 世纪 50 年代被广泛用于分离稀土,其本质是固液分离。稀土矿浸出液中的稀土离子被离子交换树脂吸附,之后被淋洗剂解吸至液相,从而实现稀土元素的分离。常用树脂有酚醛树脂、聚苯乙烯树脂等,常用淋洗剂有乙二

胺四乙酸 (EDTA)、2-羟乙基乙二胺三乙酸 (HEDTA)、柠檬酸、乳酸、磷酸钠等^[19]。离子交换法的工艺过程如图 3 所示,它主要包括树脂吸附交换和淋洗剂 (配合剂) 解吸两个过程。树脂的活性基团 (例如 H^+ , NH_4^+) 与稀土离子 (RE^{3+}) 的交换反应可用下式表示:



式中,底部加双横线的为树脂相,其余为水相。淋洗剂 (如 Y^{4-}) 的解吸过程如下式所示:



此过程表示稀土离子从阳离子树脂上脱附,形成配阴离子。稀土分离效果主要取决于淋洗剂与各稀土元素所形成的配合物的稳定性及元素间的差异,原子序数大、配合物稳定性高的元素先从树脂上脱附^[27]。离子交换法萃取稀土的提纯度较高,对于稀土伴生矿的除杂质工作有重要意义。

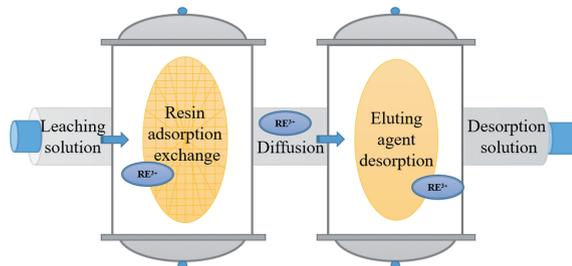


图 3 离子交换法工艺示意图

Fig. 3 The process flowchart of Ion exchange and adsorption

周骏宏等^[28]使用离子交换法对稀土伴生磷矿溶解液进行分离和富集,选用 001×7 型强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂吸附、淋洗剂 pH 为 9.0, EDTA 浓度为 0.02mol/L 的条件时,树脂对稀土一次吸附率达到 50%,稀土一次洗出率最高达到 94% 以上,有效实现了对稀土的提取。除此之外,离子交换法可用于二级资源回收稀土, Hajmohammadi 等^[29]将离子交换法应用于铜矿开采的萃余液来提取 Sc,用 Purolite C100Na 树脂进行离子交换,在室温和 pH 为 1.5 的条件下,碳酸钠对 Sc 的洗脱率最高。最终将铜萃余液中 3mg/L 的 Sc 富集为 186mg/L 的富 Sc 溶液,浓缩比达到 60:1。研究表明,铈吸附模型等温线符合 Freundlich 型吸附,此研究为稀土资源的回收利用提供了理论和数据参考。

离子交换色层法是上世纪 50 年代唯一一种制备高纯单一稀土化合物的方法。从 20 世纪 40 年代的羧酸类淋洗剂到 20 世纪 50 年代的胺基羧酸淋洗剂,再到采用多级交换或循环吸附等工艺,

稀土提纯率在不断提高。离子交换法可以分离除钷(Pm)以外的所有稀土元素,但耗时长,费用高,逐渐被溶剂萃取法取代^[30]。

1.3 溶剂萃取法

溶剂萃取法广泛应用于稀土的分离和富集,它是利用稀土离子(RE^{3+})在互不相溶的溶剂之间的溶解度或分配系数差异性,经过多次反复萃取富集提取稀土的方法,即液-液萃取法。当浸出液中的 RE^{3+} 在水相和有机相的分配过程达到平衡时:

$$K_D = \frac{[RE^{3+}]_o}{[RE^{3+}]_w} \quad (3)$$

其中, K_D 表示平衡常数, $[RE^{3+}]_o$ 和 $[RE^{3+}]_w$ 分别表示在有机溶剂和在水中 RE^{3+} 的平衡浓度。由于 RE^{3+} 与有机溶剂发生解离、聚合等化学反应,可用分配比表示 RE^{3+} 在两相中的溶质的总量:

$$D = \frac{C_o}{C_w} \quad (4)$$

其中, D 表示分配比, C_o 和 C_w 分别表示 RE^{3+} 在有机溶剂和在水中的总浓度。在实际工作中, D 和 K_D 常不相等,萃取结果可用下式衡量:

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_o}{V_w}} \times 100\% \quad (5)$$

其中, E 表示萃取效率, V_o 和 V_w 分别表示有机溶剂和水溶液的体积。一般萃取1个 RE^{3+} 需置换3个 H^+ 至水相中,萃取效率会随着水相中 H^+ 浓度的增大而降低,实际生产中常加氨水或液氨来皂化有机相,去除 H^+ 的同时也会产生氨氮废水^[31]。

根据萃取体系组合方式不同,溶剂萃取法可以分为经典萃取体系、协同萃取体系以及络合萃取体系等^[32,33]。

1.3.1 经典萃取体系

根据萃取剂的化学性质不同,主要分为酸性萃取体系、中性萃取体系、碱性胺类萃取体系和离子液体体系。

(1)酸性萃取体系。工业中普遍应用的酸性萃取剂有较好的萃取分离性能,主要有二(2-乙基己基)磷酸酯(HDEHP或P204)、2-乙基己基磷酸2-乙基己基酯(P507)和Cyanex272、羧酸类萃取剂CA12、CA100和环烷酸。

稀土工业生产常采用氨水皂化的P507萃取体系,在萃取稀土过程中,水容易进入有机相中,导致乳化现象产生,对生产造成影响。曾阳庆

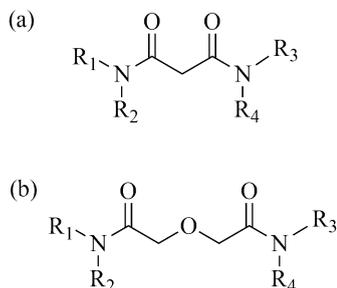
等^[34]研究了水对皂化P507萃取稀土的影响,得出改变酸度和提高相比可避免乳化现象发生。用皂化P507萃取分离稀土时,最适宜的实际生产条件为有机相与水相体积比控制在(3~5):1范围内,且控制较低的酸度,P507皂化率在30%左右。此研究为高效节能分离稀土提供理论依据。在酸性萃取剂中,P204主要分离提纯轻稀土,P507主要分离提纯重稀土^[19],CA12和环烷酸萃取分离回收钇等。Cyanex272选择性优于P204和P507,同时反萃更容易,但是Cyanex272萃取量小、易乳化^[15]。P507-HCl体系萃取分离法是目前应用最广泛的稀土分离提纯工艺。

(2)中性萃取体系。中性萃取体系包括中性磷类萃取剂、中性含氧类萃取剂、中性含硫类萃取剂和取代酰胺萃取剂,其中较常使用磷酸三丁酯(TBP)、Cyanex921和甲基膦酸二(1-甲基庚基)酯(P350)^[35]。这类萃取剂通过分子中的 $P=O$ 、 $P=S$ 、 $S=O$ 、 $C=O$ 等与稀土离子结合形成化学键,从而分离稀土。为提高稀土萃取效率,中性萃取剂常与其他类型萃取剂结合使用。Zhang等^[36]用二乙基己基磷酸(HDEHP)-P350体系不皂化萃取轻稀土离子,P350的加入降低了HDEHP的萃取能力和反萃取所需的酸度浓度,萃取剂不易乳化,对不皂化的轻稀土有较好的分离系数。中性萃取剂也可用于二级资源回收稀土,涂盛辉等^[37]用中性磷氧萃取剂三正辛基氧化磷(TOPO)和疏水性离子液体六氟磷酸1-丁基-3-甲基咪唑鎓($[BMIM][PF_6]$)体系萃取钕铁硼磁铁滤液中的 Nd^{3+} 和 Pr^{3+} ,在优化萃取时间、pH、温度、体积比等条件下, Nd^{3+} 萃取率为97.8%, Pr^{3+} 的萃取率为94.2%。此工艺对缓解稀土矿过度开采有重要借鉴意义。

(3)胺类和酰胺类萃取体系。19世纪中叶,科学家开始将有机磷类、胺类等试剂用于分离物质。目前此类萃取剂在稀土分离工业均有很好的应用。此类萃取剂是以氮原子为萃取功能基的稀土萃取剂的总称。胺类中常用的有伯胺(N1923)、仲胺、叔胺和季胺盐类,它们的萃取容量、选择性、稳定性都很高^[38,39]。稀土矿浸出液中共存杂质会影响稀土元素的提纯率,李翠翠等^[40]用伯胺N1923萃取分离稀土与共存杂质铝(Al),采用N1923-煤油-异辛醇有机相体系从离子吸附型稀土矿浸出液中直接萃取稀土。将有机相中的稀土经3mol/L NH_4Cl 溶液反萃($O/A =$

2:1), 再将摩尔浓度比为 $c_{Al}/c_{RE} = 8.443$ 的含铝稀土浸出液经过萃取、洗涤和反萃处理后得到 $c_{Al}/c_{RE} = 0.0023 \sim 0.0027$ 的稀土溶液, 稀土收率达 96% 以上, 有效实现了 RE^{3+} 和杂质 Al^{3+} 的分离。

酰胺类萃取剂主要分为单酰胺类、双酰胺类、酰亚胺类、酰胺醚类等^[18]。其中酰胺类萃取剂和酰胺醚类化合物 (DGA) 的结构如图式 1 所示。



图式 1 酰胺类 (a) 和酰胺醚类 (b) 萃取剂的结构式
Scheme 1 Structural formula of amide (a) and amide pod ether (b) extractants

这两类物质的分子中只有 C、H、O、N 四种元素, 所以均可以完全燃烧, 且 $C=O$ 基团极性很强, 对金属离子有较强的萃取能力^[41,42]。相比于酰胺类, 酰胺醚类的分子中不仅有 $C=O$ 可以配位, 醚氧键 ($-O-$) 的孤对电子也可以参与配位, 同时由于醚氧键的可旋转性, 使烷基长链克服空间位阻效应与稀土离子进行配位, DGA 分子活性增加, 萃取配合物的稳定性和萃取分离的性能也大幅提高^[43]。弓爱君等^[44]合成了一种酰胺醚类稀土萃取剂, 并探索了优化的淋洗工艺和柱层析分离条件。在 $1cm \times 150cm$ 的层析柱装入一种应用键合相技术制备的 $0.1mm$ 级球形填料, 此球形填料的表面键合基团和微观结构用红外光谱 (IR)、扫描电镜 (SEM) 等表征后均符合要求, 然后在实验室中成功实现了 16 种稀土离子的萃取分离。为稀土离子柱层析的工业化分离奠定了基础。虽然 DGA 这种开链分子结构的萃取剂在酸性条件下对稀土金属离子有很高的分配比, 但是在萃取体系酸度较高或其他物质浓度较大时易生成第三相使萃取率降低, 这是酰胺醚类萃取剂的不足之处^[43]。

(4) 离子液体体系。离子液体是指在常温下完全由离子组成的有机液体物质, 其组合方式可以是有机阳离子与无机阴离子, 也可以是有机阳离子和有机阴离子。离子液体在稀土分离中可以作为萃取剂或稀释剂使用。根据其中阳离子的化

学结构不同, 可分为季铵盐类、季磷盐类、咪唑类、吡啶类等^[45,47]。咪唑类离子液体应用最早, 在稀土萃取中作稀释剂使用。目前国内外科技工作者开发了多种萃取体系^[48,49], 如图 4 所示, 离子液体从惰性离子液体、功能性离子液体, 发展到双功能性离子液体同时, 其性能和萃取效率也在不断被优化, 离子液体分离效果常用分离系数 (β) 表示。 β 为两元素的分配比之比, β 越大, 稀土分离效率越高。

$$\beta = \frac{V_A}{D_B} \quad (6)$$

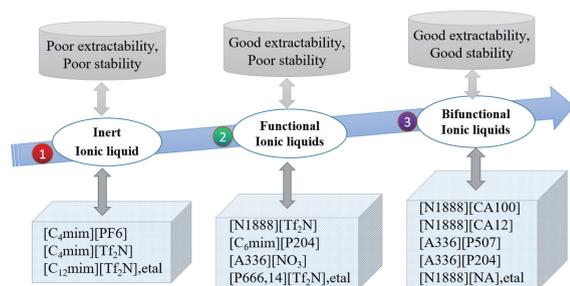


图 4 离子液体萃取剂演变示意图

Fig. 4 The evolution diagram of ionic liquid extractant

Maria 等^[50]对四种功能化离子液体: 1-丁基-3-甲基咪唑-二(2-乙基己基)-氧氨酸 ($[C4mim][DEHOX]$)、二辛基二甘醇酸四辛铵 ($[N8888][DODGA]$)、油酸四辛铵 ($[N8888][OL]$)、和二(2-乙基己基)-氧氨酸四辛铵 ($[N88888][DEHOX]$) 在水溶液中对镧系元素的萃取和选择性分离进行研究。考察了离子液体金属比、相间接触时间、pH、离子强度、反萃取和重复使用率等因素, 得出 $[N8888][DEHOX]$ 的分离效果最好, 其分离系数 $\beta_{Yb/Ce}$ 接近 80。离子液体热稳定性高、可燃性低, 萃取容量高, 是一种高性能萃取剂。闫俊俊^[51]合成了两种功能性离子液体 $[N1888][CA12]$ 和 $[N1888][NA]$, 其中 $[N1888][CA12]$ -正庚烷体系对 Al/Gd 的分离系数 $\beta_{Al/Gd}$ 最大为 15.35; $[N1888][NA]$ 体系对 Al/Gd 的分离系数为 21.74, 并且离子液体经 5 级连续萃取后的损失率小于 0.2%。同时, 从试剂损耗、用电损耗、钷损耗、人工成本等经济因素考虑, 离子液体 $[N1888][CA12]$ 萃取法比草酸沉淀法更节约成本, Gd_2O_3 年处理量为 100 吨的前提下, 约节省成本 130 万元/年。为离子液体法精制稀土钷 (Gd) 除杂质铝的工业化生产提供参考数据。

离子液体是一类新型的软介质体系, 它萃取

效率高、选择性好,但离子液体的阳离子或阴离子进入到水相后使得萃取体系重复利用率低,而且成本也较高。目前用离子液体体系萃取分离稀土元素仍处于实验室研究阶段,研究的侧重点是改变阴阳离子结构,克服有机萃取剂易乳化、难反萃、高污染等缺点来提高离子液体性能。在开发出绿色高效、环境相容性高的离子液体萃取剂的同时,更要不断优化升级萃取工艺、萃取设备以及成套技术来将离子液体应用于稀土工业化生产中。

1.3.2 协同萃取体系

在体系中加入两种或两种以上的萃取剂,通过不同萃取剂之间的协同作用来提高稀土萃取能力。通常有二元协萃体系和三元协萃体系,目前工业生产中常用二元协萃体系,如 P204+P507、CA12+Cyanex272、P204+TBP、P507+Cyanex272、P507+N923、P507+N235 等^[52,53]。

目前协同萃取体系分离稀土是热门研究方向,众多稀土工作者进行了相关研究工作。魏海琴^[54]研究了酸性膦萃取剂 HEHHAMP 和 Cyanex272 的混合体系从盐酸溶液中萃取分离重稀土。结果表明此混合体系对重稀土 Ho~Lu 具有明显的协同萃取效应,且相邻重稀土之间的分离系数高于单一 HEHHAMP 或 Cyanex272 体系。辜芳等^[55]以 Cyanex272-P204 为混合萃取剂,当 Cyanex272 与 P204 的体积分数之比为 3:4 时,能有效实现混合稀土和杂质铁、铝的分离。张馨予等^[56]用 P204 和 P350 组成的二元协同萃取体系萃取氯化铈稀土料液,在体系的振荡时间 9min、相比 1:1、稀土离子浓度为 0.1mol/L 时,萃取率可达 71%。武志伟等^[57]用 P507 和 N235 组成的协同萃取体系萃取氯化钆和氯化钷的混合稀土料液。当 P507 与 N235 的体积比为 1:1、振荡时间 10 min、相比 3:1 时,萃取率可达 90%。协同体系在提高稀土萃取率的同时,由于体系组成比例容易改变,不利于工业化的连续生产。

1.3.3 络合萃取体系

络合萃取是借助某种络合剂的促进或抑制作用来提高稀土萃取率的方法。常用络合剂有 EDTA、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)、酒石酸、柠檬酸、乳酸^[58,59]等。张峰^[60]在有机萃取剂 P507 中加入酒石酸,发现 P507 萃取四种轻稀土的饱和容量随酒石酸浓度的升高也逐渐增大,当料液酸度 pH 为 1.0、酒石酸浓度和稀土浓度均为 0.25mol/L、P507 浓度为 1.5mol/L 时,分配比以

及分离系数达到最大,比单一盐酸体系提高约 50%。由于 P507-HCl-酒石酸体系无需皂化,所以减少了氨氮废水产生量。Scal 等^[61]研究显示,加入络合剂乳酸时,D2EHPA 和 P507 对轻稀土(La, Pr 和 Nd)的分离效果优于经皂化的 D2EHPA 和 P507,且对环境污染较少。络合体系中络合剂与稀土离子结合形成稳定性高的螯合物,提高了稀土萃取效率,但是络合剂的循环回收工艺还有待提高^[15]。

综上所述,溶剂萃取法用萃取剂进行多级萃取,分离工艺十分成熟,可自动化生产。目前全球约 90%的稀土产品都是通过该方法得到的^[62]。

1.4 萃取色层法

萃取色层法在 20 世纪 70 年代被广泛应用,它是基于稀土离子在固液两相中的分配系数不同而实现分离的一种方法。此方法是在溶剂萃取法和离子交换法基础上发展起来的一种工艺,它结合了两种方法的优点,既有萃取剂的优良选择性,又有色层分离的多级性。主要依靠萃取配合物性质的差别分离稀土,目前工业上最常用的工艺有 P507 萃淋树脂萃取色层法和 Cyanex272 萃淋树脂萃取色层法^[63-66]。

萃取色层技术相当于级数非常高的多级萃取法,所以分离效率比溶剂萃取高,也避免了乳化作用和有机溶剂的毒性,能有效节省固定相用量。董秋实^[67]对比了两套工艺(浸渍树脂法和多级萃取法)从混合稀土富集物中分离富集镧的优劣性。两种方法均采用未经纯化的 Cyanex272 为萃取剂,多级逆流萃取法对镧的提取率大于 85%,浸渍树脂法对镧的提取率大于 90%,且 Cyanex272 浸渍树脂可以循环使用十次以上,显然浸渍树脂法效果更好。浸渍树脂法虽然可以得单一高纯稀土,但是分离效果的稳定性会随萃取次数增多而降低,因此合成高效且吸附力强的稀土萃取专用色层树脂是一大趋势^[68]。

萃取色层法适用制备高纯稀土,而且在相邻稀土间的分离效果也较好,但是,受萃取剂在载体上容量的限制,萃取色层法在制备大批量高纯稀土产品还存在一定的局限性。目前萃取色层法已经应用于稀土工业中来生产和制备高纯稀土。

1.5 液膜分离法

液膜分离技术是在液膜的两侧发生萃取和反萃,由低浓度向高浓度选择性渗透扩散来实现稀土离子的富集分离。它有多种液膜类型,如整体

液膜(BLM)、支撑液膜(SLM)、乳化液膜(ELM)等。BLM体系由相对较厚且不混溶的几种流体组成,再将料液相与解析相分开,如图5(a)所示,由于BLM的大块液膜的界面平稳,稀土离子的迁移接近一种稳态过程。SLM体系的支撑体多用惰性多孔膜,液膜相的物质可以浸于孔内,如图5(b)所示,SLM中的载体可以与稀土离子发生的络合、解络合的可逆反应,从而在液膜两侧能主动传输物质^[69,70]。ELM是由不相溶的水相(W)和油相(O)形成乳化液膜,然后再分散在外水相(W)或外油相(O)中而形成的,如图5(c)所示,即乳化液膜可形成W/O/W液膜体系或O/W/O液膜体系,液膜法的萃取和反萃可同时进行。

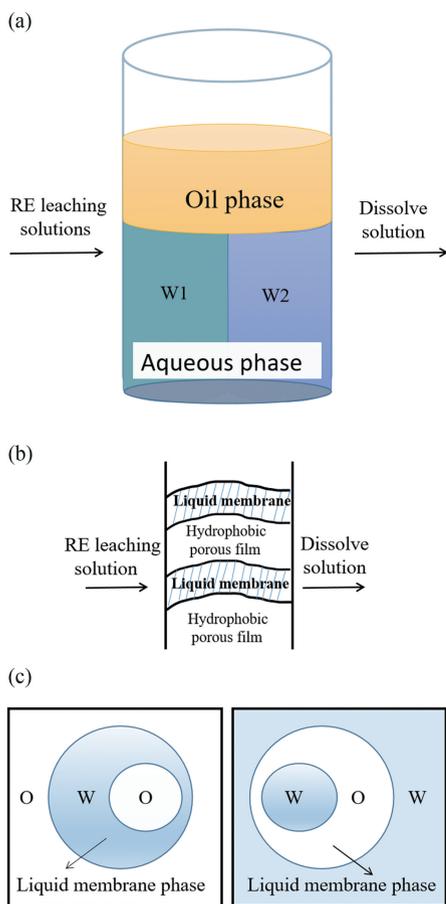


图5 BLM(a)、SLM(b)和ELM(c)示意图

Fig. 5 The diagram of BLM(a), SLM(b) and ELM(c)

刘安荣等^[71]用乳状液膜工艺在磷矿盐酸浸出液中提取稀土,用Cyanex272-N205-HCl-磺化煤油组成的液膜体系提取稀土,优化条件下提取率为91.6%。Özevci等^[72]采用SLM直接萃取La(III),疏水性PVDF膜作为支撑体,以磷酸三丁酯(TBP)作为载体,离子液体[C4mim][Tf2N]作

为稀释剂,反萃剂为蒸馏水,在pH=5,载体与[C4mim][Tf2N]体积比为1:1,La(III)初始浓度为150mg/L时,La(III)的迁移率为 $38.15\% \pm 0.16\%$ 。在ELM体系中,液膜的厚度约为1~10 μm 之间,因而物质在液膜内传输速度非常快,可高效萃取稀土离子。Yadav等^[73]在聚丙烯作为支撑材料的中空纤维支撑液膜体系中,以P507作为萃取剂,HNO₃作为反萃剂,对含有La(III)、Gd(III)、Tb(III)的混合溶液进行分离,Tb(III)的迁移率高于95%。稀土离子在液膜中的扩散通量(J_R)常用式(7)来表示。

$$J_R = \frac{D}{L}(R_1 - R_2) \times 100\% \quad (7)$$

式中, D 为 RE^{n+} 的扩散系数, L 为液膜厚度, R_1 和 R_2 分别为 RE^{n+} 穿过液膜两端界面时的浓度^[74]。从式(7)中可以看出, RE^{n+} 的浓度梯度越大,扩散通量就越大。SLM和ELM在稀土分离工业上已有应用,目前我国乳化液膜技术分离效率高、扩散通量大,工业相当成熟,但是需要制乳、提取与破乳等复杂工序,而且还存在液膜稳定性和循环性差等一系列问题。

综上所述,稀土提纯分离的经典方法中,大多数已经应用于工业化生产中,尤其是溶剂萃取法是工业生产采用的主要方法。目前开发绿色、高效的新萃取方法和新工艺体系也是研究热点。

2 稀土分离新技术

稀土分离的新技术方法有化学气相传输法、氧化还原法、萃取沉淀法、微生物法、非平衡溶剂萃取法等,相关情况见表2。

2.1 化学气相传输法

化学气相传输法根据稀土元素之间气态配合物生成和分解时的热力学行为差异而将稀土分离^[75],属于火法冶金,它将挥发性很小的稀土氯化物与其他氯化物(如 AlCl_3)在高温时反应生成易挥发的气态配合物 $\text{REAl}_n\text{Cl}_{3n+3}$ 或 REAlCl_4 ,然后被载气传输至低温区分解而将稀土氯化物分离。于锦等^[76]将稀土氯化物和KCl按摩尔比为1:1混合后进行化学气相传输反应实验,结果表明四种单一稀土氯化物化学气相传输均是在高温区沉积量较大,在650~800 $^\circ\text{C}$ 的温度范围内稀土沉积量为 $\text{PrCl}_3 > \text{NdCl}_3 > \text{LaCl}_3 > \text{CeCl}_3$ 。此工艺没有工业废水产生,较为环保。王育红等^[77]用化学气相传输法制备了纯度较高的无水 LnCl_3 ,如图6

表2 稀土元素分离新技术一览表

Tab. 2 The new technologies of rare earth elements separation

技术方法	原理	适合元素	优点	缺点
化学气相传输法	稀土元素气态配合物的热力学行为存在差异由载气运输分离稀土	Pr、Nd、La、Ce、Sc、Y、Dy、Ho等	工艺流程简单,环境污染小	耗时较长
氧化还原法	通过电化学等使稀土元素价态改变,再由性质差异而分离。	Eu、Yb、Ce、Sm等	工艺简单,分离率高	只适用于可变价稀土元素
萃取沉淀法	萃取-沉淀剂定量萃取稀土离子生成萃合物沉淀	La、Nd、Pr、Sm等	沉淀颗粒大、负载量和反应速率大、提取率高	萃取-沉淀剂合成困难
微生物法	微生物与稀土离子发生交换、氧化、还原或络合等反应来分离稀土	Ce、La、Nd、Pr、Y、Sm、Dy等	吸附速度快、选择性强、无污染	浸出率较低,实际应用少
非平衡萃取溶剂法	稀土因萃取速度不同而进行分离	La、Nd、Y、Ho、Er等	能耗低、操作简单,分离效果好	周期较长

所示,以稀土氧化物(LnO_3)为原料,传输介质用无水 AlCl_3 ,在 CD 段得到无水 EuCl_3 、 ErCl_3 和 LuCl_3 。

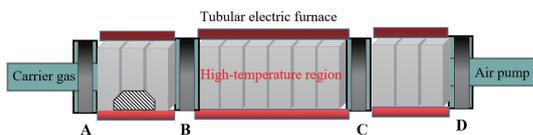
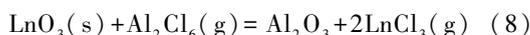


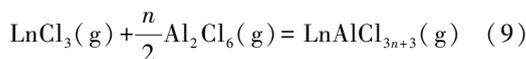
图6 化学气相传输反应装置

Fig. 6 Chemical vapor phase transfer reaction equipment

在 AB 段发生的化学反应式为:



在 BC 段高温区发生的化学反应式为:



在 CD 段的低温区, LnAlCl_{3n+3} 分解为稀土氯化物,产物收率 >90%,纯度 >99.5%,表明此工艺具有较好的分离效果。何鹏^[78]用化学气相传输法分离稀土混合物,以 KCl 为传输介质来分离 Y_2O_3 和 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 和 Er_2O_3 等稀土混合物,得出最大分离系数为 15.28,并总结出沉积规律:原子序数小的稀土元素在高温区优先沉积,原子序数大的稀土元素在低温区优先沉积。

化学气相传输法可处理稀土氧化物、稀土氯化物的混合物,也可从稀土二级资源或废屑中提取回收稀土元素,但是该方法提纯效率低且处理量小,目前仍处于实验室研究阶段。

2.2 非平衡萃取溶剂法

非平衡萃取是相对平衡萃取而言的,平衡萃取是两相充分混合达到热力学平衡态后,根据稀土分配比差异提纯稀土。非平衡萃取是控制两相接触时间,利用萃取速率的差异而分离稀土,此工艺是在非平衡条件下,加入萃取溶剂,以 V_A 和 V_B 表示稀土离子 A 和 B 的萃取速率,能够分离 A 和

B 的必要条件是 $V_A \geq V_B$ ^[79]。

工业上应用溶剂萃取法分离稀土一般将两相充分混合达到热力学平衡状态后再实现稀土分离,但是此法对于分离系数小的体系的萃取效果较差。隋娜等^[80]研究非平衡态萃取分离 Er 和 Tm(如图 7 所示),控制 P507 浓度为 0.05mol/L,15%的皂化度,水相 pH 为 3,有机相注入时间为 60min 时,通过控制水油两相接触反应时间,Tm/Er 的分离系数可达到 2.35,比传统平衡萃取分离系数(1.2~1.7)要高。非平衡萃取溶剂法也可用于稀土与共存杂质的分离。赵龙胜等^[81]研究了离子吸附型稀土矿浸出液中的 RE-Al 共存体系中两者的萃取动力学行为,结果表明,P507-硫酸体系非平衡萃取富集轻稀土,初始时萃取速率 $V_{\text{Nd}} \geq V_{\text{Al}}$,但是 Al-P507 的稳定性高于 Nd-P507 萃合物,所以 Nd^{3+} 被 Al^{3+} 置换下来, $\beta_{\text{Nd/Al}}$ 先减小后增大,采用离心萃取可使得分离系数 $\beta_{\text{Nd/Al}}$ 、 $\beta_{\text{Gd/Al}}$ 、 $\beta_{\text{Y/Al}}$ 均高于 40。随着萃取反应时间延长,稀土和 Al 的萃取率以及 $\beta_{\text{RE/Al}}$ 均逐渐增加,表明适当延长萃取反应时间可以提高轻稀土与杂质 Al 的分离系数。

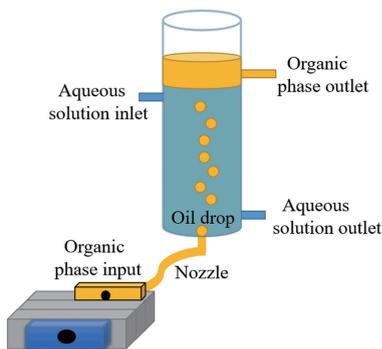


图7 非平衡萃取装置示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the non-equilibrium extraction

非平衡溶剂萃取利用化学动力学规律分离提纯稀土,这是对经典提纯方法的优化升级,也是新

的发展方向。目前报道的非平衡溶剂萃取分离稀土均有良好的分离效果,但是这项新技术的研究工作还不多,也尚未进行工业化生产,所以进行稀土萃取动力学的相关研究是十分有意义的。

2.3 氧化还原法

氧化还原法是利用变价稀土与其他稀土元素之间化学性质(溶解性)的差异而实现分离的方法^[16]。刘志强^[82]用电解还原法制备高纯氧化铈,以稀土氯化物溶液为阳极液,阳极液的 H^+ 在电场作用下可通过离子交换膜进入阴极液中,阴极室得到还原后的二价铈,氧化铈收率近 100%,其废水排放量也达标。张玻等^[83]用电解还原方法从铈、镱、镱硫酸盐溶液中分离提纯铈(图 8)。在硫酸体系中,以钨铈钛合金网和汞分别为阳、阴电极,由于阴极室中可能同时发生析氢反应和铈还原反应,且溶液中的 H^+ 可将 $Yb(II)$ 氧化成 $Yb(III)$,因此,当阳极和阴极的表面积分别为 150 和 50 cm^2 ,阳极和阴极与离子交换膜的距离分别为 2 和 0 cm 时,电解过程的电解电流最大,能够达到较高的还原率, $YbSO_4$ 的稀土纯度可达 99.5%。该方法只针对少数变价稀土(如铈、镱、铈、钆等),因此适用性较小,目前此方法还处于实验室研究阶段。

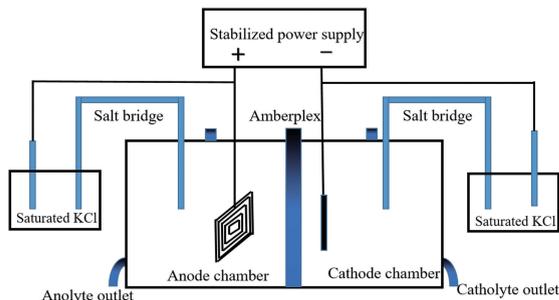


图 8 氧化还原法实验装置图

Fig. 8 Diagram of REDOX device

2.4 萃取沉淀法

萃取沉淀法是用萃取-沉淀剂直接从稀土矿浸出液或稀土料液中定量萃取稀土离子并生成萃合物沉淀而分离稀土的方法,此工艺的优点是生成的萃合物沉淀通过反萃可再生为萃取-沉淀剂,可实现萃取剂的循环使用。胡轶文等^[84]采用羧酸类萃取-沉淀剂从浸液中萃取分离稀土和钍,在优化条件下,稀土和钍萃取-沉淀率分别为 19% 和 90%,可有效分离稀土和钍。萃取沉淀法结合了溶剂萃取法和化学沉淀法的优势,既可以反萃及循环使用,也不需要使用挥发性有机溶剂作稀释

剂,不产生乳化现象,但分离效果依赖所合成的萃取-沉淀剂性能的优劣^[20]。

2.5 微生物法

微生物法是用微生物来促进稀土离子的溶解富集,这些微生物主要是一些真菌、细菌及藻类等。稀土离子(RE^{3+})与微生物细胞的作用机制如图 9 所示,主要过程包括生物吸附和生物累积作用,生物吸附过程主要依靠微生物自身的代谢作用从环境中吸收稀土离子并积累在体内。稀土离子还可以通过静电作用、离子交换、表面络合及沉淀反应等与细胞表面的羧基、氨基、磷酸基等基团进行渗透结合,微生物形成有机酸或无机酸(例如柠檬酸、硫酸)使稀土离子吸附溶出,可通过控制外界条件如添加络合剂(氰化物等)来促进稀土从细胞表面分离^[85-87]。Homayoun 等^[88]研究发现异养-自养共培养对独居石中稀土的生物性浸出具有协同作用,自养嗜酸氧化亚铁硫杆菌和异养产气肠杆菌共培养比单独培养效果更好,两种杆菌溶解稀土元素(Ce、La、Nd、Pr 和 Y)累计浓度为可达 40mg/L。Muddanna 等^[89]用氧化亚铁酸硫杆菌从废流体催化裂化催化剂(SFCCC)中浸出稀土元素,La 和 Ce 浸出率最高分别为 83% 和 23%。氧化亚铁酸盐的 La 浸出效率高于相同条件下的有机溶剂萃取剂的浸出效率,La 和 Ce 的生物浸出量是迄今为止 SFCCC 报告的最高的,生物浸出法从 SFCCC 中回收 La 有很强的竞争优势。

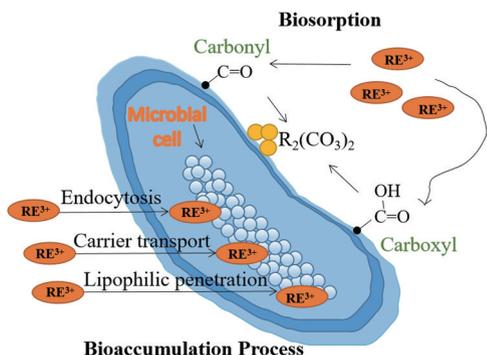


图 9 稀土元素的微生物作用机制^[85]

Fig. 9 Microorganism effect mechanism of rare earth elements^[85]

目前对微生物浸出稀土元素的代谢机理和实际应用研究较少,矿石成分、浸出环境、稀土的富集与提取方式等还需要进一步研究,与化学制剂浸取稀土相比,微生物浸取率较低。微生物法的重点研究方向是提高微生物浸出效率及发展原位生物浸出。

3 结论和展望

随着稀土需求量和环境保护力度的增大,合理利用稀土资源和践行清洁生产要求显得尤为重要。稀土的绿色高效开发利用还要关注以下几方面内容:

(1)稀土分离提纯的技术方法众多,因分类的依据和侧重点不同,归类方式也会不同,比如化学气相传输法、非平衡萃取溶剂法、化学沉淀法和氧化还原法均可以归为化学分析法。

(2)稀土分离的任务主要有两方面,一是17种稀土元素间的分离,二是稀土元素与非稀土元素的分离,其中稀土与放射性元素的分离难度也很大。要结合稀土产品的纯度要求和分离难度系数等多方面的因素来选择合适的稀土分离方法。

(3)在稀土分离的经典方法中,溶剂萃取法仍是当前稀土分离提纯的最主要的方法,化学沉淀法次之。在新技术方法中的化学气相传输法、氧化还原法、微生物法、非平衡溶剂萃取法等因其自身局限性,多数仍在实验室研究阶段。

(4)随着大众环保意识增强,萃取分离稀土逐步走向绿色化发展道路。要研发绿色高效的稀土分离技术,实现全流程清洁生产,需要在稀土生产各个环节(如开发绿色浸矿技术、新型环保萃取剂开发、生产工艺升级、“三废”处理等)开展新的研究工作。要提高稀土资源的综合利用率,一是开发绿色高效萃取剂,二是从二级资源和废物流中提取稀土元素等,如从稀土元素的低品位矿石、废电子电气设备等均可回收稀土元素。

(5)应该重视用生物技术冶炼分离稀土,国内外研究表明,生物技术冶炼稀土因其反应条件温和、低成本、零排放等诸多优点在稀土金属资源综合利用中具有重大应用潜力,可在提高浸出率、代谢机理和实际应用等方面寻求突破。

(6)只有加快稀土绿色高效提纯工艺研发,才能更好地服务于高新技术产业,更快促进稀土功能材料的更新升级。在具有优良的“磁、热、光、电”等特性的稀土功能材料领域不断创新,有力促进战略性新兴产业发展和加快科技发展步伐。

参 考 文 献

[1] Da Costa T B, Da Silva M G C, Vieira M G A, et al. *J. Rare Earths*, 2020, 38(4): 339~355.
[2] 张博, 宁阳坤, 曹飞, 等. 矿产保护与利用, 2018(4): 7~12.
[3] 李俊, 李怀仁, 冀成庆. 云南冶金, 2015, 44(3): 33~36.

[4] 任军平, 张航, 古阿雷, 等. 地质通报; 1~24 [2022-12-27].
[5] 麻华贤. 冶金与材料, 2019(5): 154~155.
[6] 张苏江, 张立伟, 张彦文, 等. 无机盐业, 2020, 52(1): 9~16.
[7] Aide M T, Aide C. *ISRN Soil Sci.*, 2012; 783876.
[8] Hiskey J B, Copp R G. *Hydrometallurgy*, 2018, 177: 21~26.
[9] Sharma V K, Kumar V, Joshi R S. *J. Mater. Res. Technol.*, 2019, 8(4): 3504~3516.
[10] 王春梅, 刘玉柱, 赵龙胜, 等. 中国材料进展, 2018, 37(11): 841~847.
[11] 胡家乐, 薛冬峰. 应用化学, 2020, 37(03): 245~255.
[12] 宋博宇, 韩永全, 于天硕. 焊接技术, 2022, 51(01): 12~17.
[13] Kürnsteiner P, Bajaj P, Gupta A, et al. *Addit. Manuf.*, 2020, 32: 100910.
[14] Kapustka K, Klimecka-Tatar D, Ziegmann G. *System Safety: Human-Technical Facility-Environment*, 2019, 1(1): 77~84.
[15] 王哲, 赵莹晨, 骆逸飞, 等. 环境科学, 2021, 42(03): 1503~1513.
[16] 张文杰, 童雄, 谢贤, 等. 中国稀土学报, 2022, 40(01): 24~37.
[17] Masmoudi-Soussi A, Hammas-Nasri I, Horchani-Naifer K, et al. *Hydrometallurgy*, 2020, 191: 105253.
[18] 冯宗玉, 王猛, 赵龙胜, 等. 中国稀土学报, 2021, 39(3): 469~478.
[19] 许晓芳, 谭全银, 刘丽丽, 等. 环境污染与防治, 2019, 41(7): 844~851.
[20] 胡铁文, 王丽明, 曹钊, 等. 矿产保护与利用, 2020(4): 151~160.
[21] 冯健, 余军霞, 吴晓燕, 等. 武汉工程大学学报, 2021, 43(2): 163~180.
[22] 周晓宏. 福建冶金, 2022(1): 22~25.
[23] 孟祥龙, 冯宗玉, 黄小卫, 等. 稀有金属, 2018, 42(10): 1114~1120.
[24] 黄小卫, 冯宗玉, 王猛, 等. CN: 103382034A, 2012.
[25] 张臻悦, 席银龙, 李丹, 等. 有色金属(冶炼部分), 2022(5): 45~50.
[26] 张衍伟, 贺强, 张乾, 等. 中国稀土学报, 2022, 40(05): 834~843.
[27] 杨华. 稀土, 2004(02): 65~69.
[28] 周俊宏, 蔡先金, 阮代钺, 等. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(05): 11~15.
[29] Hajmohammadi H, Jafari A H, Nasab M E. *T. Nonferr. Metal. Soc.*, 2020, 30(11): 3103~3113.
[30] Qi D Z. *Hydrometallurgy of Rare Earths Separation and Extraction*. Elsevier, 2018.
[31] Ren P, Wang C Z, Tao W Q, et al. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(19): 14218~14228.
[32] Surampally R, Batchu N K, Mannepalli L K, et al. *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 2012, 43(6): 839~844.
[33] Polyakov G E, Sibilev S A. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2016, 50(4): 607~612.

- [34] 曾阳庆, 冉俊铭, 利天军, 等. 湿法冶金, 2019, 38(03): 191~194.
- [35] Kuang S T, Liao W P. *China Technol. Sci.*, 2018, 61(9): 1319~1328.
- [36] Zhang W J, Feng D X, Xie X. *J. Rare Earth*, 2022, 40(02): 328~337.
- [37] 涂盛辉, 张志文, 张超, 等. *化学工业与工程*, 2020, 37(05): 22~30.
- [38] 刘瑞金, 赵治华, 桑晓云, 等. *稀土*, 2015, 36(4): 132~137.
- [39] Sengupta A, Musharaf Ali S, Shenoy K T. *Polyhedron*, 2016, 117: 612~622.
- [40] 李翠翠, 杨丽芬, 王悦, 等. *中国稀土学报*, 2019, 37(03): 351~360.
- [41] 刘栎锷, 吕洪彬, 张虎, 等. *原子能科学技术*, 2020, 54(S1): 96~105.
- [42] 苏哲, 何喜红, 曹智, 等. *核科学与工程*, 2021, 41(06): 1310~1316.
- [43] 魏征. 不对称酰胺类配体 DMDODGA 对 Re(VII) 和 U(VI) 的萃取分离行为研究. 哈尔滨工程大学博士学位论文, 2020.
- [44] 弓爱君, 李晶瑞, 邱丽娜, 等. 酰胺类柱层析分离稀土离子//中国稀土学会 2020 学术年会暨江西(赣州)稀土资源绿色开发与高效利用大会摘要集, 2020.
- [45] 王道广, 王均凤, 张香平. *化工学报*, 2020, 71(10): 4379~4394.
- [46] 唐悦, 叶国华, 胡渝杰, 等. *矿冶*, 2021, 30(06): 54~62.
- [47] Yang F, Kubota F, Baba Y, et al. *J. Hazard. Mater.*, 2013, 254(1): 79~88.
- [48] Chen J. *Application of Ionic Liquids on Rare Earth Green Separation and Utilization*, Heidelberg: Springer, 2016.
- [49] Wang L Y, Guo Q J, Lee M S. *Sep. Purif. Technol.*, 2019, 210: 292~303.
- [50] Maria L, Cruz A, Carretas J M, et al. *Sep. Purif. Technol.*, 2020, 237: 116354.
- [51] 闫俊俊. 离子液体法精制稀土钪除铝技术研究. 郑州大学硕士学位论文, 2021.
- [52] Sun X Q, Waters K E. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, 2(12): 2758~2764.
- [53] 左文娟, 胡艳宏, 李梅, 等. *湿法冶金*, 2020, 39(3): 203~211.
- [54] 魏海琴. DEHHAMP 及其衍生物的合成与在稀土和钪萃取分离中的应用研究. 中国科学技术大学博士学位论文, 2019.
- [55] 辜芳, 李银, 李浩林, 等. *化学工程*, 2020, 48(05): 31~36.
- [56] 张馨予, 孙志. *湖南有色金属*, 2022, 38(01): 33~36.
- [57] 武志伟, 孙志敏. *四川冶金*, 2021, 43(02): 10~13.
- [58] Kumari A, Panda R, Manis K, Jha M K, et al. *Comptes Rendus-Chimie*, 2018, 21(11): 1029~1034.
- [59] 芮子, 童雄. *矿冶*, 2022, 31(03): 41~49.
- [60] 张峰. P507-HCl-酒石酸体系萃取分离轻稀土元素的基础研究. 天津大学硕士学位论文, 2015.
- [61] Seal M L W, Seruff L A, Vera Y M. *Miner. Eng.*, 2020, 148: 106200.
- [62] 李艳玲, 廖伍平. *中国科学: 化学*, 2020, 50(11): 1473~1485.
- [63] İnan S, Tel H, Sert S, et al. *Hydrometallurgy*, 2018(181): 156~163.
- [64] Kabay N, Jose Luis Cortina J L, Trochimczuk A, et al. *React. Funct. Polym.*, 2010, 70(8): 484~496.
- [65] Liu Y, Chen J, Chen L. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, 2017, 35(1): 9~18.
- [66] 王雁鹏, 李玉武, 殷惠民. *湿法冶金*, 2008, 27(1): 605~608.
- [67] 董秋实. 粉煤灰酸浸液中镧的分离富集技术研究. 吉林大学硕士学位论文, 2016.
- [68] 索永喜. *中国高新技术*, 2021(01): 151~152.
- [69] Thakur A. *Polytechnica: Innovative Engineering for Global Challenges*, 2019, 2(3): 62~76.
- [70] 呼逸夫, 周羽, 矫彩山, 等. *膜科学与技术*, 2020, 40(05): 151~160.
- [71] 刘安荣, 聂登攀, 王在谦, 等. *化工矿物与加工*, 2015, 44(10): 11~15.
- [72] Özevci G, Sert S, Eral M. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2018, 140: 1~11.
- [73] Yadav K K, Singh D K, Kain V. *Sep. Sci. Technol.*, 2019, 54(9): 1521~1532.
- [74] 严忠, 孙文东. *乳液液膜分离原理及应用*. 北京, 化学工业出版社, 2005.
- [75] 何鹏, 苍大强, 宗燕兵, 等. *稀土*, 2005(01): 53~56.
- [76] 于锦, 董四清, 张渝, 等. *稀土*, 2011, 32(03): 55~59.
- [77] 王育红, 王林山. *中国稀土学报*, 2000(01): 74~75.
- [78] 何鹏, 苍大强, 孙艳辉. 化学气相传输法分离稀土混合物//2004 年全国冶金物理化学学术会议专辑, 2004: 500~503.
- [79] 马荣骏. 有色金属(冶炼部分), 1985(05): 38~41.
- [80] 隋娜, 苗书凯, 崔凯辉, 等. *中国有色金属学报*: 1~17 [2022-09-21].
- [81] 赵龙胜, 黄小卫, 冯宗玉, 等. 离子型稀土矿低浓度浸出液非平衡萃取过程杂质分离行为研究//中国稀土学会 2021 学术年会论文摘要集 2021: 57.
- [82] 刘志强. 电解还原法制备高纯氧化镨的关键技术与示范. 广东省稀有金属研究所, 2015-12-31.
- [83] 张玻, 贾江涛, 廖春生, 等. *中国稀土学报*, 2005(05): 597~601.
- [84] 胡轶文, 曹钊, 王志超, 等. *矿冶工程*, 2020, 40(06): 82~86.
- [85] Ni S, Wu C, Wang Y, et al. *Hydrometallurgy*, 2019, 187: 63~70.
- [86] 刘晓璐, 赵子希, 桂子郁, 等. *工程科学学报*, 2020, 42(01): 60~69.
- [87] Brisson V L, Zhuang W Q, Alvarez-Cohen L, et al. *Biotechnol. Bioeng.*, 2016, 113(2): 339~348.
- [88] Homayoun F, Hackett M J, Khaleque H N, et al. *Bioresour. Technol. Rep.*, 2018, 3: 109~118.
- [89] Muddanna M H, Baral S S. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, 9(1): 104848.