稀土萃取剂研究进展

李艳玲^{1,2}, 廖伍平^{1,2,3*}

1. 中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022

2. 中国科学技术大学应用化学与工程学院, 合肥 230026

3. 中国科学院江西稀土研究院, 稀土材料与化学研究所, 赣州 341000

*通讯作者, E-mail: wpliao@ciac.ac.cn

收稿日期: 2020-07-15; 接受日期: 2020-08-17; 网络版发表日期: 2020-10-21

国家重点研发计划(编号: 2019YFC0605003)资助项目

摘要 稀土分离是衔接稀土资源与高性能稀土功能材料的关键过程, 目前主要采用溶剂萃取技术. 稀土萃取剂的性能是决定溶剂萃取过程中稀土提取与分离效率的关键. 本文简要评述了近10年来我国新型稀土萃取剂, 如二烷基膦酸类、含胺基有机膦类以及羧酸类萃取剂等的研究进展.

关键词 稀土元素, 萃取剂, 萃取分离, 进展

1 引言

稀土因其独特的光电磁性质, 被誉为新世纪高科技和功能材料的宝库, 是涉及国家安全的战略资源和高科技材料^[1-3]. 稀土由化学性质非常相似的钪、钇和镧系元素组成, 稀土分离包括稀土与稀土、稀土与非稀土的分离, 是稀土高性能应用的前提. 溶剂萃取法是稀土分离的主要方法, 目前全球约90%的稀土产品都是通过溶剂萃取法得到的.

早在1949年, Warf成功地采用磷酸三丁酯(TBP)从硝酸溶液中萃取Ce⁴⁺, 使它与三价稀土分离^[4]. 8年后, Peppard等^[5]报道了二(2-乙基己基)磷酸(P204)萃取稀土元素. 20世纪70年代初, 中国科学院上海有机化学研究所在工业规模上成功地合成了2-乙基己基磷酸单2-乙基己基酯(P507)^[6], 并在稀土分离方面得到广泛应用. 萃取能力优于磷酸三丁酯(TBP)的中性萃取剂甲

基膦酸二甲庚酯(P350)^[7]、在硫酸体系中萃取性能较好的伯胺萃取剂N1923^[8]、结构与P350相似且轻中稀土分离选择性能优于P350的2-乙基己基膦酸二(2-乙基己基)酯(P503)^[9]、不含酯氧原子的二(2-乙基己基)膦酸(P229, PIA-8)以及空间位阻较大的异丙基膦酸单(1-己基-4-乙基)辛基酯(PT-2) (图1)也被开发出来, 其中P229和PT-2的pK_a值比P204和P507的高, 且P229萃取稀土离子所需的酸度更低, 反萃更加容易^[10]. 同时, 他们开发了性能优于环烷酸的羧酸萃取剂^[11], 其中仲辛基苯氧基取代乙酸(CA-12)^[12]、仲壬基苯氧基取代乙酸(CA-100)^[13]可用于高纯氧化钇的制备. 这些稀土萃取剂的开发推动了我国稀土分离研究的发展, 促进了稀土分离工业的进步.

从20世纪中期开始, 美国Cytex公司开发了系列Cyanex萃取剂. 由于分子结构中不含P—O—C键, Cyanex系列的中性膦萃取剂如Cyanex921、Cyanex923和

引用格式: Li Y, Liao W. Progress in developing the novel extractants for rare earths. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1473–1485, doi: 10.1360/SSC-2020-0141

图1 典型稀土萃取剂的结构

Figure 1 Structures of some classic extractants for rare earths.

Cyanex925^[14]对三价稀土的萃取能力比TBP和P350更强, 其中Cyanex923萃取三价稀土的研究稍多一些^[15,16]. Cyanex272应用于稀土萃取分离方面的研究较多^[17], 其选择性明显高于P507和P204体系. 但Cyanex272存在萃取容量小、易乳化、价格高等不足. 为弥补Cyanex272的不足, 研究人员开展了其与其他萃取剂对稀土和相关金属离子的协同萃取研究. 张灿等^[18]研究了Cyanex272和P507在盐酸介质中对钇的协同萃取性能, 发现当P507/Cyanex272摩尔比为1:1时, Cyanex272和P507混合体系对Y的最大协萃系数为2.94, 萃取机理为阳离子交换. Shaeri等^[19]研究了硝酸介质中Cyanex272和TBP协同萃取钆的性能. Cyanex272-TBP混合萃取剂体系对钆的萃取分配比高于单一Cyanex272萃取剂体系, 且当Cyanex272/TBP摩尔比为1:4时, 得到最大协萃系数为3.86. 魏海琴等^[20]报道了Cyanex272/HEHHAP混合体系从盐酸介质中萃取重稀土元素的性能, 发现其萃取机理为阳离子交换机理, 且当二者的摩尔比为1:1时, 对Yb和Lu的协萃系数最大, 分别为3.67和3.39. 该混合体系对重稀土元素的分离系数不仅高于单一Cyanex272或HEHHAP萃取剂体系, 而且也高于其他混合萃取剂体系(Cyanex272/P507、HEHAPP/P204、CA12/HQ、HEHAMP/P507、Cyanex301/CA100、CA12/Cyanex301、HPMBP/CA12). Cyanex301和Cyanex302的 pK_a 值都小于Cya-

nex272, 因此可在更低pH范围内萃取稀土离子. Cyanex302对重稀土的分离性能优于P507, 萃取能力也较强^[21]. 但硫代萃取剂价格昂贵、化学稳定性差, 其应用范围受限. 2013年, Cytec公司推出一款商业化萃取剂Cyanex572, 为烷基膦酸单烷基酯和二烷基膦酸的混合物. Cyanex572对稀土的萃取能力小于P507, 但对重稀土的选择性更好, 所需反萃酸度更低^[22].

经过几十年的发展, 我国已形成了以P507和环烷酸为主体萃取剂的稀土分离工业流程. 长期的工业实践和运行证明这一流程具有工艺稳定、操作简便等优点, 但也发现流程特别是萃取剂固有的一些缺点. 对P507而言, 其具有重稀土反萃酸度高、某些离子对的分离系数偏低等不足. 而环烷酸则具有组分复杂、长期使用后有机相组分发生变化、需在较高pH下萃取稀土、容易出现乳化现象、钪与钇的分离系数小等问题. 其他萃取剂也存在一些问题如P350价格昂贵、P229合成困难且萃取速率低、PT-2黏性较大等, 限制了其在工业上的应用.

2011年, 我国出台了《稀土工业污染物排放标准》, 对稀土冶炼行业节能减排提出了更高要求. 稀土萃取剂的性能是决定稀土提取与分离效率的关键, 开发新一代性能优异的稀土萃取剂是实现稀土冶炼产业升级的重要举措. 近10年来, 围绕高效稀土萃取剂的开发, 科研工作者做了大量工作^[23-27]. 下面就不同类别萃取剂的进展分别进行介绍.

2 二烷基膦酸萃取剂

如上所述, 二烷基膦酸萃取剂如Cyanex272和P229相对于二烷基磷酸酯(如P204)和烷基膦酸单烷基酯(如P507), 其 pK_a 值更高, 对三价稀土的选择性更高, 反萃酸度也更低, 因而是一类有前景的新一代单一稀土分离萃取剂. 为了进一步提高单一稀土分离的选择性, 改善稀土分离过程中的物理现象, 开发更加高效的合成路线, 研究人员在这类萃取剂的合成与研究方面进行了很多尝试.

对称二烷基膦酸萃取剂是指具有两个相同烷基链的膦酸, 而非对称二烷基膦酸萃取剂则指具有两个不同烷基链的膦酸. 王俊莲等^[28,29]以次亚磷酸钠为磷源, 采用自由基加成法与格氏反应法合成了一系列对称二烷基膦酸萃取剂(图2), 研究并比较了具有不同碳链长

图 2 对称二烷基膦酸萃取剂结构

Figure 2 Structures of some symmetric dialkylphosphinic acid extractants.

度和结构的烷基对萃取剂在硝酸介质中萃取分离重稀土元素的影响. 结果表明, 烷基的支链结构离磷原子越

远, 萃取剂的萃取能力越强, 这与之前袁承业等^[30]报道的结果一致. 当烷基结构为3,3'-二甲基丁基(HYY-3)、正戊基(HYY-5)、正己基(HYY-9)和3-甲基丁基(HYY-7)时萃取能力强, 几乎没有分离效果; 当烷基结构为1-甲基丁基(HYY-8)、1,2-二甲基丙基和(1,2-二甲基丙基)(2-甲基丁基)及2-甲基丁基的混合物(HYY-4)和环己基(HYY-11)时萃取能力低, 但具有一定分离性能, 与2,4,4-三甲基戊基(Cyanex272, HYY-1)相似(图3). 萃取能力减弱的次序为HYY-5 $\approx$ HYY-7 $\approx$ HYY-9>HYY-3>HYY-2>HYY-1>HYY-8, 其中二(2,3-二甲基丁基)膦酸(HYY-2)表现出适中的萃取能力与良好的分离性能, 不仅萃取重稀土Tm、Yb、Lu的能力几乎是Cyanex272的两倍, 而且对难分离的重稀土元素对Gd/Eu、Er/Y、Lu/Yb有较好的选择性, 分离性能优于P507(表1). HYY-2对重稀土对Lu/Yb、Lu/Tm、Gd/Eu、Er/Y的分离系数分别为1.42、4.40、1.46、1.47, 高于Cyanex272萃取剂($\beta_{Lu/Yb}=1.31$ 、 $\beta_{Lu/Tm}=4.26$ 、 $\beta_{Gd/Eu}=1.16$ 、 $\beta_{Er/Y}=1.20$). 而HYY-2对Yb/Tm的分离系数为3.10, 与Cyanex272萃取剂相当($\beta_{Yb/Tm}=3.25$).

为进一步研究分子结构对萃取剂萃取分离稀土的

图 3 不同平衡pH下五碳链烷基(a~c)和六碳链烷基(d~f)结构对萃取剂萃取Tm³⁺ (a, d)、Yb³⁺ (b, e)、Lu³⁺ (c, f)的影响^[29] ($C_{Ln^{3+}}: 4 \times 10^{-4}$ mol/L; $C_{NaNO_3}=0.1$ mol/L; $C_{HL}=2.0 \times 10^{-2}$ mol/L) (网络版彩图)

Figure 3 Effect of 5-carbon-alkyl structure (a~c) and 6-carbon-alkyl structure (d~f) on the extraction of Tm³⁺ (a, d), Yb³⁺ (b, e) and Lu³⁺ (c, f) under different equilibrium pH values. ($C_{Ln^{3+}}: 4 \times 10^{-4}$ mol/L; $C_{NaNO_3}=0.1$ mol/L; $C_{HL}=2.0 \times 10^{-2}$ mol/L) [29] (color online).

表 1 不同萃取剂从混合稀土硝酸溶液中对重稀土的萃取与分离^{[29)a)}

Table 1 Extraction percentages (*E*) of heavy rare earths and their separation factor (β) by different extractants from a mixed rare earth nitrate solution [29]^{a)}

	pH	E_{Lu} (%)	E_{Yb} (%)	E_{Tm} (%)	$\beta_{Lu/Yb}$	$\beta_{Yb/Tm}$	$\beta_{Lu/Tm}$
P507	1.92	99.7	99.6	98.8	—	—	—
HYY-1	1.96	42.1	35.7	14.6	1.31	3.25	4.26
HYY-2	1.92	83.8	78.5	54.0	1.42	3.10	4.40
HYY-3	1.89	99.7	99.5	98.4	—	—	—
HYY-4	1.98	26.0	22.4	13.2	1.21	1.91	2.31
HYY-5	1.89	99.9	99.9	99.8	—	—	—
HYY-7	1.89	99.9	99.9	99.7	—	—	—
HYY-8	1.97	29.4	26.7	13.2	—	—	—
HYY-9	1.89	99.9	99.9	99.8	—	—	—
HYY-11	1.95	40.8	39.7	21.7	—	—	—

a) $C_{Ln^{3+}}: 4 \times 10^{-4}$ mol/L; $C_{NaNO_3}=0.1$ mol/L; $C_{HL}=2.0 \times 10^{-2}$ mol/L; $pH_{initial}=2.00$

影响, 王俊莲等^[31,32]研究了系列具有两个不同烷基链的不对称二烷基膦酸萃取剂(图4), 并对其萃取分离重稀土的性能进行了比较, 同样发现萃取剂分子结构中支链的位置对萃取性能有很大影响, 通过调节烷基链的结构可以提高萃取剂对稀土的萃取分离性能. (2-乙基己基)(2,4,4'-三甲基戊基)膦酸(USTB-1)对稀土特别是重稀土具有较好的分离性能, 相邻重稀土的平均分离系数(Ho~Lu)达到2.21, 高于Cyanex272; (2,4-二甲基庚基)(2,4,4'-三甲基戊基)膦酸(USTB-2)对轻稀土的分离效果好于P204和P507, 一些轻稀土对如Nd/Pr、Eu/Sm、Gd/Eu、USTB-2的分离系数大于Cyanex272. 对于重稀土对如Er/Ho、Yb/Tm、Lu/Yb, 特别是Lu/Yb、USTB-2具有比Cyanex272更大的分离系数; (2,3-二甲基丁基)(2,4,4'-三甲基戊基)膦酸(INET-3)的萃取

容量大约是Cyanex272的2倍, 但只有P507萃取容量的1/3 (图5). 负载的重稀土有机相易于反萃, 硫酸是最有效的反萃剂, 其次是盐酸.

与Cyanex272拥有两个2,4,4'-三甲基戊基比较, 萃取剂USTB-2分子中只有一个2,4,4'-三甲基戊基, 另一个为2,4-二甲基庚基, 总碳原子数比Cyanex272多一个, pK_a 值为5.62. USTB-2对重稀土离子的萃取能力介于Cyanex272和P507之间, 与INET-3相当, 但其萃取动力学慢于INET-3. 其对重稀土(Gd~Lu)的平均分离系数

图 4 不对称二烷基膦酸萃取剂结构

Figure 4 Structures of some nonsymmetric dialkylphosphinic acid extractants.

图 5 盐酸介质中Cyanex272、INET-3、P507萃取Tm的萃取容量^[32] (有机相: $C_{HL}=1.0 \times 10^{-2}$ mol/L; 水相: $pH_{initial}=2.40$, $C_{NaCl}=0.1$ mol/L, $C_{Tm^{3+}}=3.5 \times 10^{-4}$ mol/L) (网络版彩图)

Figure 5 Extraction capacities of Cyanex272, INET-3 and P507 for Tm from chloride media (organic phase: $C_{HL}=1.0 \times 10^{-2}$ mol/L in *n*-octane; aqueous phase: $pH_{initial}=2.40$, $C_{NaCl}=0.1$ mol/L, $C_{Tm^{3+}}=3.5 \times 10^{-4}$ mol/L) [32] (color online).

为2.18^[33]. 萃取剂INET-1和INET-2对稀土具有很强的萃取能力, 甚至比P507强. 当平衡pH值在1.7~2.5范围内, Er和Y的萃取率都很高, 难以分离. 萃取剂INET-3的萃取能力强于Cyanex272, 在平衡pH值为2.0~2.8时, INET-3的萃取分离性能更好. 在低pH(<2.2)溶液中, P507的萃取分离效果较好, 而INET-3在高pH范围(2.2~2.8)内则表现出较好的萃取分离性能. 在pH为2.2~2.8时, Cyanex272对Y/Ho分离系数较大, 特别是在平衡pH值为2.28时, $\beta_{Y/Ho}$ 为1.75, 但Y和Ho的萃取率明显低于INET-3 (图6). 可以看出, 萃取剂结构中支链化程度越大, 基团体积越大, 支链越靠近磷原子, 其对稀土的萃取能力就越弱^[34]. INET-3浸渍树脂从初始pH为2.4的盐酸介质中萃取分离重稀土离子时, 离子对Er/Ho、Tm/Er、Yb/Tm、Lu/Yb的分离系数分别为1.76、2.59、2.56和1.19^[35]. 不对称二烷基膦酸萃取剂与常用酸性萃取剂性能对比见表2.

杜若冰等^[36,37]采用微波辅助法合成了7种二烷基膦酸萃取剂. 萃取剂构效关系研究表明, β 位取代基的空间效应对萃取剂萃取分离性能的影响要比 α 位的更

加明显. 当 β 位取代基为乙基或丙基时, 分离性能最好. Nifant'ev等^[38]合成了系列单烷基膦酸以及非对称二取代膦酸萃取剂. 与P204相比, 单烷基膦酸对La、Pr、Nd、Dy、Lu元素的萃取能力更强, 二取代膦酸对Dy、Lu元素的选择性更好, 部分二烷基膦酸对Pr/Nd的分离系数在1.5~1.7之间, 优于P204 ($\beta_{Pr/Nd}=1.36$).

3 含氮有机磷(膦)萃取剂

向有机磷萃取剂分子中引入氮原子, 可通过改变P=O双键电子云密度来调节萃取剂对金属离子的配位能力. Cherkasov等^[39,40]合成了系列 α -胺基膦酸酯化合物. 在盐酸介质中, α -胺基膦酸酯类化合物对铕的萃取性能优于三辛胺和辛酸二丁酯. 在硝酸体系中其对铕元素的萃取分离性能更好. 当硝酸浓度为0~4.3 mol/L时, 铕和钆的分离系数最小为4, 最大为760; 铕和镱的分离系数最小为15, 最大可达1000. 因此, 该类萃取剂可作为铕的选择性萃取剂^[41].

卢有彩等^[42]合成了含氮磷(膦)类萃取剂2-乙基己

图6 硝酸介质中Cyanex272、P507、INET-1、INET-2、INET-3萃取Er/Y (a)和Y/Ho (b)^[31] (网络版彩图)

Figure 6 Extraction of Er/Y (a) and Y/Ho (b) by INET-1, INET-2, INET-3, P507 and Cyanex272 from nitrate solutions^[31] (color online).

表2 (不)对称二烷基膦酸与常用酸性萃取剂性能比较

Table 2 Extraction ability of (non)symmetric dialkylphosphinic acid extractants and other acidic organophosphorus extractants

性能	顺序
萃取重稀土的能力 ^[31]	HHY-9>INET-2>INET-1>P507>HHY-2>INET-3>Cyanex272
萃取容量 ^[34]	Cyanex272>USTB-1>P227
重稀土(Gd~Lu)平均分离系数 ^[33]	P227>Cyanex272>USTB-2>USTB-1>P507>P204
萃取容量 ^[33]	P507>USTB-2>INET-3>Cyanex272

基-*N,N'*-二(2-乙基己基)磷酰胺(代号L)和2-乙基己基胺基甲基磷酸二(2-乙基己基)酯(代号Cextrant230)。L在硝酸溶液中对Th(IV)具有很强的配位能力(萃取络合物为 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{L}$),而对RE(III)的配位能力却很弱。该萃取剂有望用于从硝酸介质中萃取分离钍和三价稀土。Cextrant230萃取剂在硫酸介质中对Ce(IV)的萃取能力优于Th(IV),而对RE(III)几乎不萃取,可用于从氟碳铈矿硫酸浸出液中分离回收Ce(IV)和Th(IV)^[43]。Cextrant230萃取剂合成路线简单、成本低廉,已实现工业生产,并已完成从氟碳铈矿硫酸浸出液中萃取分离Ce(IV)、Th(IV)和RE(III)的扩大实验^[44]。乐卫华等^[45]发现Cextrant230具有从硫酸介质中选择性萃取钪的能力,对各金属离子的萃取次序为 $\text{Ti}^{4+} > \text{Sc}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{RE}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$,并应用于从赤泥中回收钪。经一级萃取,赤泥浸出液中钪含量从3.57 mg/L降至0.3 mg/L,最终获得纯度为94%粗钪产品。魏海琴等^[46]合成了空间位阻比Cextrant230小的二(2-乙基己基)-庚基胺基甲基磷酸酯(DEHAMP),其对Ce(IV)和Th(IV)的萃取能力强于Cextrant230,对钪也有一定的萃取能力。邝圣庭等^[47]合成了中性萃取剂二(2-乙基己基)-(2-((2-乙基己基)胺基)丙基-2-基)磷酸酯(DEHAPP),该萃取剂几乎不萃取RE(III),对Ce(IV)的选择性高,其与稀土离子的配位形式和Cextrant230相同。该类含胺基有机磷萃取剂与不含氮的有机磷氧化物相比,具有更好的萃取钪、四价铈和钍的能力。

廖伍平课题组^[48]通过水解含胺基中性磷萃取剂Cextrant230和DEHAMP分别得到含胺基酸性磷萃取剂2-乙基己基胺基甲基磷酸单-2-乙基己基酯(HEHAMP)和庚基胺基甲基磷酸单-2-乙基己基酯(HEHHAP),其萃取稀土离子的过程均为阳离子交换机理。对稀土的萃取能力依次为 $\text{HEHHAP} > \text{HEHAMP} > \text{P507}$,饱和容量递减的顺序为 $\text{P507} > \text{HEHHAP} > \text{HEHAMP}$ 。盐酸的反萃性能顺序为 $\text{HEHHAP} \approx \text{HEHAMP} > \text{P507}$ 。HEHHAP对相邻重稀土Er/Ho、Tm/Er、Yb/Tm、Lu/Yb的分离系数分别为2.28、4.29、1.59、1.63,优于相同条件下P204和P507体系。HEHHAP对钪和重稀土(Er、Tm、Yb和Lu)具有更好的分离性能(表3)。相比P507和Cyanex272,HEHHAP表现出更强的萃取能力。赵祺等^[49]研究发现,HEHAMP在盐酸体系中对三价稀土的萃取能力与P507、P204和Cyanex272相当,但反萃性能优于P507。如图7所示,HEHAMP对Sc的萃取能力很

强,但萃取率随溶液酸度增加略有降低。重稀土的萃取率低于Sc,且其随溶液酸度增加下降的趋势比钪更加明显,而轻中稀土几乎不被萃取。其对稀土的萃取符合典型的正序萃取顺序,镧系元素萃取率随原子序数的增大而升高。Y位于Ho和Er之间,这与P204和P507一致。

邝圣庭等^[50]将中性萃取剂DEHAPP水解得到了有机磷酸萃取剂HEHAPP,并用于盐酸体系中三价稀土离子的萃取。当水相酸度在2.5~4.0 mol/L范围内,相邻重稀土元素对Tm/Er、Yb/Tm、Lu/Yb的分离系数均大于2,明显高于P507和Cyanex272体系。HEHAPP萃取剂对三价稀土的萃取顺序与HEHAMP一致,但不同的是,HEHAPP对三价稀土的萃取能力更强,在水相酸度为1 mol/L盐酸时,HEHAPP对镱和镥的萃取率都超过99%,而P507和Cyanex272对二者的萃取率都不超过

表3 不同萃取剂对重稀土和钪的分离系数^[48]

Table 3 Separation factors (β) between heavy REs and Y for different extractants [48]

	$\beta_{\text{Er/Y}}$	$\beta_{\text{Tm/Y}}$	$\beta_{\text{Yb/Y}}$	$\beta_{\text{Lu/Y}}$
HEHHAP	2.18	9.36	14.9	24.3
HEHEHP	1.59	2.69	2.50	3.54
D2EHPA	0.39	1.20	0.43	0.33

图7 水相酸度对HEHAMP萃取La(III)、Gd(III)、Ho(III)、Er(III)、Tm(III)、Yb(III)、Lu(III)、Y(III)和Sc(III)的影响^[49]。有机相: 0.10 mol/L HEHAMP。水相: 0.005 mol/L RE(III) (网络版彩图)

Figure 7 Effect of aqueous acidity on the extraction of La(III), Gd(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III), Y(III) and Sc(III). Organic phase: 0.10 mol/L HEHAMP. Aqueous phase: 0.005 mol/L RE(III) [49] (color online).

10% (图8). 因此, HEHAPP可用于高酸度下重稀土的萃取分离(表4). 相比HEHAMP, HEHAPP对稀土更强的萃取能力应归因于其 α -C原子上两个乙基的供电子作用, 其更强的稀土分离能力则源于两个乙基带来的更大的空间位阻^[23]. 含胺基有机膦萃取剂的结构见图9.

4 羧酸类萃取剂

由于环烷酸是一种石油副产物, 性能不稳定, 因而寻找能够替代环烷酸用于高丰度钇分离的萃取剂是研究人员一直努力的方向. 中国科学院上海有机化学所开发了CA-12等系列羧酸类萃取剂, 虽然其对钇的萃

取分离性能仍达不到环烷酸(NA)的水平, 但为能够替代环烷酸的萃取剂设计提供了参考. 基于CA-12的结构, 王艳良等^[51~53]合成了系列羧酸萃取剂(图10), 并研究了其对钇和其他三价稀土元素的分离. (2,6-二甲基庚基)苯氧乙酸(MPOAA)对钇与镧系元素的分离系数 $\beta_{\text{Ln/Y}}$ 与CA-12相当; 而在2-(2,6-二甲基庚基)苯氧基丙酸(MPOPA)体系中, $\beta_{\text{La-Ce/Y}}$ 和 $\beta_{\text{Er-Lu/Y}}$ 值优于CA-12体系, $\beta_{\text{Pr-Ho/Y}}$ 值小于CA-12体系, 见表5. MPOAA和MPOPA对稀土的饱和容量与CA-12相近, 负载有机相可用1.0 mol/L盐酸反萃. 钇作为难萃组分富集在萃余水相, 而其他易萃组分则富集在有机相中. 采用MPOPA-TBP-煤油体系从南方离子吸附型稀土矿中萃取分离钇, 经13级萃取, 10级洗涤, 5级反萃, 钇的纯度从59.0%

图8 水相酸度对HEHAPP萃取稀土元素的影响(a)和不同有机膦酸萃取剂对Yb和Lu的萃取对比(b)^[50]. 有机相: 0.05 mol/L HEHAPP. 水相: 0.005 mol/L RE(III) (网络版彩图)

Figure 8 Effect of the aqueous acid concentration on the extraction of individual REs by HEHAPP (a) and comparison of the extraction of Yb and Lu by different acidic organophosphorus extractants (b). Organic phase: 0.05 mol/L HEHAPP. Aqueous phase: 0.005 mol/L RE(III) ^[50] (color online).

表4 HEHAPP在不同酸度下对相邻三价重稀土元素的分离系数^[50]

Table 4 Separation factors (β) between heavy rare earths at different acidities ^[50]

HCl (mol/L)	β				
	Y/Ho	Er/Y	Tm/Er	Yb/Tm	Lu/Yb
0.80	2.00	1.20	2.32	—	—
1.00	2.24	1.27	2.40	—	—
1.20	2.08	1.46	2.64	—	—
1.55	1.82	1.61	3.44	4.04	—
2.00	1.60	1.77	3.87	3.86	1.71
2.50	1.43	2.35	2.65	4.12	2.20
3.10	—	—	2.01	4.90	2.56
3.70	—	—	—	2.64	4.89
4.10	—	—	—	5.64	4.00

图9 含胺基有机磷萃取剂结构
Figure 9 Structures of some aminophosphorous extractants.

图10 羧酸类萃取剂结构
Figure 10 Structures of some carboxylic acid extractants.

提高到99.81%^[51]. MPOAA、MPOPA、CA-12、NA的 pK_a 值分别为4.92、5.23、4.90和6.85. 相比NA, MPOAA和MPOPA较低的 pK_a 值有利于避免体系乳化. 李薇等^[12]采用CA-12萃取剂从盐酸介质中萃取分离钇, 经15级萃取, 10级洗涤, 得到钇产品纯度为99.5%. 王艳良等^[54]采用CA-12/Cyanex272混合体系从稀土溶液中分离纯化钇, 经15级萃取, 10级洗涤, 得到钇产品纯度为99.80%. 可见, 得到相同纯度的钇产品, 采用MPOPA工艺的萃取级数比CA-12工艺的更少. 相比NA萃取工艺, 钇的分离只需一步分离而不需要进行两步分离^[55].

对特辛基苯氧基乙酸(OPOAA)、对特辛基苯氧

表5 MPOAA和MPOPA萃取混合稀土的分离系数^[51]

Table 5 Separation factors for the extraction of mixed REEs by MPOAA and MPOPA [51]

$\beta_{Ln/Y}$	MPOAA	MPOPA	CA-12	NA
La/Y	6.68	10.9	6.59	0.82
Ce/Y	8.78	10.6	8.67	1.16
Pr/Y	10.2	8.76	10.3	1.48
Nd/Y	9.86	6.78	9.25	1.45
Sm/Y	10.4	5.08	9.15	2.19
Eu/Y	8.65	4.38	7.56	2.13
Gd/Y	5.39	2.67	4.54	1.46
Tb/Y	4.31	2.60	3.62	1.87
Dy/Y	3.32	2.42	2.77	2.01
Ho/Y	2.42	2.04	2.06	1.94
Er/Y	1.92	2.00	1.68	2.16
Tm/Y	1.60	2.01	1.48	2.52
Yb/Y	1.48	2.57	1.50	3.12
Lu/Y	1.41	2.46	1.40	3.14

基异丙酸(OPOPA)和特辛基苯氧基异丁酸(OPOBA)的 pK_a 值分别为4.88、5.19、5.68^[52]. 该类萃取剂易和水相中稀土离子结合后生成固态沉淀物, 且对轻稀土表现出较高的沉淀萃取性能, 由此开发了一种新型固体萃取物离心分离工艺. 如图11所示, 对于环烷酸萃取剂, 其提取稀土元素并达到平衡需要40 min, 而新型固体萃取物离心分离法达到平衡的过程不到5 min, 可归因于皂化萃取剂和水相中的稀土离子的快速络合反应. OPOAA对排在Y之前的稀土离子表现出更强的沉淀能力, 而OPOPA和OPOBA则对Y之后的稀土离子表现出更好的沉淀能力. 对十二烷基苯氧基乙酸(DPOAA)、对十二烷基苯氧基丙酸(DPOPA)、对十二烷基苯氧基丁酸(DPOBA)也可用于将稀土硫酸盐沉淀转化为高浓度稀土氯化物溶液. 该法相比传统的碳酸氢铵沉淀法可减少水的消耗, 相比液-液萃取法转型, 处理时间缩短4倍, 并且可以循环回收萃取液中低浓度组分^[53]. 从图12可知, 相比重稀土离子, 轻稀土离子具有较好的沉淀能力. DPOAA比DPOPA和DPOBA具有更好的沉淀能力. DPOAA萃取稀土顺序为 $Sm>Pr>Nd>Ce>Eu>La>Gd>Tb>Dy>Ho>Yb>Er>Tm>Lu>>Y$. Ca和Mg的沉淀率远远小于稀土, $\beta_{RE/Ca}$ 和 $\beta_{RE/Mg}$ 分别为4.72和4.37.

图 11 OPOAA、OPOPA、OPOBA 和 NA 对稀土的萃取率和沉淀率(a)和 OPOAA、OPOPA 和 OPOBA 对混合稀土离子的沉淀率(b) [52] (网络版彩图)

Figure 11 Extraction and precipitation efficiency of REs with OPOAA, OPOPA, OPOBA and NA (a) and precipitation efficiency of mixed RE ions with OPOAA, OPOPA, OPOBA (b) [52] (color online).

此外,也有一些关于二苄酰胺羧酸萃取分离稀土的研究. Ogata 等 [56] 采用二苄酰胺羧基团改性的硅胶颗粒吸附剂(EDASiDGA)富集中重稀土,富集倍数达到 10~20 倍, 1.0 mol/L 酸洗脱液即可解吸,可用于从低品位矿石或废料中回收稀土. Safarbali 等 [57] 研究了 *N,N*-二丁基二苄酰胺羧酸(HL^I)和 *N,N*-二辛基二苄酰胺羧酸(HL^{II})在盐酸介质中对 La、Eu、Er 的萃取,发现二苄酰胺羧酸与稀土离子生成的萃合物分别为 LaL_3 、 EuL_3 、 $ErClL_3$ (其中 L 为 L^I 或 L^{II}), 萃取顺序为 $Er > Eu > La$.

5 其他萃取剂的开发研究

黄凯华等 [58] 合成了苯乙烯基膦酸单甲酯(SPE101)、苯乙烯基膦酸单乙酯(SPE102)和苯乙烯基膦酸单异辛酯(SPE108),其结构见图 13,并研究了 SPE108 对镧系元素的萃取,发现与 P204 和 P507 相比

图 12 室温下,三种羧酸萃取剂对 15 种稀土元素和钙、镁的沉淀萃取 [53] (网络版彩图)

Figure 12 Precipitation efficiency for Ca, Mg and fifteen RE elements with three carboxylic acid extractants at room temperature [53] (color online).

图 13 苯乙烯基膦酸单酯萃取剂结构

Figure 13 Structures of three styrylphosphinate monoester extractants.

较,萃取能力和萃取容量按以下顺序递减 $SPE108 > P204 > P507$. 在低 pH 下, SPE108 能有效地分离镧系元素(图 14). 水相中 $(NH_4)_2SO_4$ 对萃取镧的影响小于 P204 和 P507. 循环实验表明, SPE108 具有很好的循环使用性能,因而 SPE108 有望成为高酸度或高盐分条件下的稀土萃取剂.

其他可用于稀土萃取分离的萃取剂如杯芳烃衍生物、离子液体、冠醚类、吡啶、咪唑类等也有一些研究. Tanaka 课题组 [59] 以杯[4]芳烃为骨架,通过引入相

图 14 不同酸度下SPE108对La, Ce, Pr, Nd, Sm的萃取^[58]
(网络版彩图)

Figure 14 Extraction of La, Ce, Pr, Nd, Sm with SPE108 at different aqueous acidities^[58] (color online).

同或不同的烷基磷酸取代基、改变取代基位置及支链长度等, 制备出一系列杯芳烃的磷酸衍生物, 发现该类萃取剂对稀土离子的萃取选择性较强, 略弱于P507. Chetry等^[60]合成了具有磷酸基和羧基的双官能团杯[4]芳烃衍生物(H_4L), 它与稀土离子生成萃合物形式为 $RE(H_2L)(H_3L)$, 且0.5 mol/L盐酸能将负载的稀土离子完全反萃下来, Y/Ho、Er/Y的分离系数分别为1.51、1.15. 卢有彩等^[61]合成了5,11,17,23-四(二乙氧基膦酰基)-25,26,27,28-四丙氧基杯[4]芳烃的交替构象(L1)产物和锥式构象(L2)产物. 在萃取 Th^{4+} 的过程中, 这两种构象产物参与反应的分子数不同, 其中交替构象(L1)产物与 Th^{4+} 形成 $Th(NO_3)_4 \cdot 3(L1)$ 形式的螯合物, 锥式构象(L2)产物与 Th^{4+} 形成 $Th(NO_3)_4 \cdot (L2)$ 形式的螯合物. 将L2产物水解得到酸式杯[4]芳烃衍生物5,11,17,23-四(羟基乙氧基膦酰基)-25,26,27,28-四丙氧基杯[4]芳烃(H_4L)^[62], 在硝酸介质中该萃取剂对稀土离子的萃取率随硝酸浓度的增加而降低, 符合阳离子交换机理, 生成REHL形式的螯合物被萃入有机相. 对重稀土Lu/Yb、Yb/Er、Er/Tm的分离系数分别为1.59、2.07、3.75, 分离性能与P507和Cyanex272相近.

离子液体具有许多传统溶剂所无法比拟的优点, 例如蒸气压低、热稳定性高、可燃性低, 在稀土分离方面受到较多关注^[63-65]. 周海月等^[66]合成了[三己基(十四烷基)]₂[4,4'-异亚丙基双(苯氧基乙酸酯)]

($[P_{66614}]_2[IOPAA]$)用于沉淀回收稀土, 回收率为99.85%, 避免了使用草酸. 郭晓佳等^[67]合成了聚乙二醇功能化离子液体 $[PEG_m(mim)_2[NTf_2]_2]$ (m 为200, 400, 600), 可以不经皂化直接用于复杂离子体系中稀土的分离富集.

曹石巍等^[68]合成了四乙基三嗪吡啶(C2-BTP)和4种二酰胺茛醚(DGA), 并比较了硝酸介质中其对Am(III)/Eu(III)的萃取分离效果, 发现不同碳链长度的DGA对C2-BTP萃取金属离子分别会产生正协同和反协同效应. Tevepaugh等^[69]将萃取剂2,6-(5,6,7,8-四氢-5,9,9-三甲基-5,8-甲基-1,2,4-苯并三嗪-3-基)吡啶(CA-BTP)制备成负载量为40%的浸渍树脂, 在不同硝酸浓度中分离Am(III)和Eu(III). 该树脂对Am(III)具有很强的选择性. Bondareva等^[70]合成了 N,N' -(亚氨基二乙烷-2,2'-二基)二(新癸酰胺), 在pH为5.7~7.0的盐酸介质中能有效地萃取稀土元素. 当平衡水相pH为6.0时, Er/Y、Er/Gd、Lu/Er的分离系数分别为 3.1 ± 0.2 、 5.0 ± 0.3 、 8.9 ± 0.4 . Ivanova等^[71]和Duan等^[72]合成了系列开链冠醚桥联二膦(磷)酸(酯)化合物, 部分化合物对稀土离子有较好的萃取性能. 刘耀杨等^[73]采用 N,N' -二甲基- N,N' -二辛基二甘醇酰胺(DMDODGA)从硝酸介质中萃取了14个镧系元素, 发现DMDODGA对稀土的萃取率随镧系元素的原子序数增加而增大, 而分配比则随硝酸浓度的升高先增加后减少, 并在较高硝酸下达到萃取饱和. La(III)、Ce(III)、Pr(III)和DMDODGA在所形成的萃合物结构中的比值为1:2, 其余元素的比值则为1:3. 采用0.001 mol/L硝酸, 经3次反萃后反萃率可到达90%.

6 总结与展望

综上所述, 充分利用碳链种类及其空间构型, 并引入多个功能基团对萃取剂分子性能的影响, 可能是未来稀土萃取剂设计合成的重要思路. 虽然新型稀土萃取剂的研究取得了一些进展, 但总的来说还存在着一一定局限. 目前对于重稀土分离萃取剂的探索仍未取得理想的结果. 稀土萃取剂的研究应改变以往的“试错”方式, 更加注重萃取剂分子的理论模拟与优化设计, 利用先进计算能力和大数据优势, 快速筛选出目标分子结构, 并结合实验验证.

参考文献

- 1 Gambogi J. US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. Washington DC: US Government Printing Office, 2019. 132–133
- 2 Xie F, Zhang TA, Dreisinger D, Doyle F. *Miner Eng*, 2014, 56: 10–28
- 3 Kumari A, Panda R, Jha MK, Kumar JR, Lee JY. *Miner Eng*, 2015, 79: 102–115
- 4 Xu GX. *Solvent Extraction of Rare Earth*. Beijing: Science Press, 2010. 89–90 (in Chinese) [徐光宪. 稀土的溶剂萃取. 北京: 科学出版社, 2010. 89–90]
- 5 Peppard DF, Mason GW, Driscoll WJ, Sironen RJ. *J Inorg Nucl Chem*, 1958, 7: 276–285
- 6 Sato T. *Hydrometallurgy*, 1989, 22: 121–140
- 7 Zou D. *J Guangdong Non-Ferrous Metals*, 1992, 2: 16–22 (in Chinese) [邹东. 广东有色金属学报, 1992, 2: 16–22]
- 8 Li YX, Yang LF, Li CC, Xu QH, Zhang L, Wang Y, Zhou XM, Zhou XZ, Liu YZ, Li J. China Patent, CN201610820708.0, 2016-09-13 (in Chinese) [李永绣, 杨丽芬, 李翠翠, 许秋华, 张丽, 王悦, 周新木, 周雪珍, 刘艳珠, 李静. 中国专利, CN201610820708.0, 2016-09-13]
- 9 Zhao J, Zuo Y, Li D, Liu S. *J Alloys Compd*, 2004, 374: 438–441
- 10 Xue LZ, Li DQ. *Chin J Appl Chem*, 1992, 4: 21–25 (in Chinese) [薛理珍, 李德谦. 应用化学, 1992, 4: 21–25]
- 11 Ye WZ, Xu QR, Qian YF, Shen DZ, Jin MJ. China Patent, CN93112500.6, 1993-07-23 (in Chinese) [叶伟贞, 许庆仁, 钱云芳, 沈定璋, 金慕军. 中国专利, CN93112500.6, 1993-07-23]
- 12 Li W, Wang X, Meng S, Li D, Xiong Y. *Sep Purif Tech*, 2007, 54: 164–169
- 13 Sun X, Wang Y, Li D. *J Alloys Compd*, 2006, 408–412: 999–1002
- 14 Li W, Wang X, Zhang H, Meng S, Li D. *J Chem Technol Biotechnol*, 2007, 82: 376–381
- 15 Aly MI, Masry BA, Gasser MS, Khalifa NA, Daoud JA. *Int J Mineral Proc*, 2016, 153: 71–79
- 16 Tunsu C, Ekberg C, Foreman M, Retegan T. *Solvent Extract Ion Exchange*, 2014, 32: 650–668
- 17 Banda R, Jeon HS, Lee MS. *Hydrometallurgy*, 2012, 121–124: 74–80
- 18 Zhang C, Wang L, Huang X, Dong J, Long Z, Zhang Y. *Hydrometallurgy*, 2014, 147–148: 7–12
- 19 Shaeri M, Torab-Mostaedi M, Rahbar Kelishami A. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 303: 2093–2099
- 20 Wei H, Li Y, Zhang Z, Liao W. *Hydrometallurgy*, 2020, 191: 105240
- 21 Wu D, Niu C, Li D, Bai Y. *J Alloys Compd*, 2004, 374: 442–446
- 22 Wang Y, Li F, Zhao Z, Dong Y, Sun X. *Sep Purif Tech*, 2015, 151: 303–308
- 23 Kuang ST, Liao WP. *Sci China Technol Sci*, 2018, 61: 1319–1328
- 24 Hidayah NN, Abidin SZ. *Miner Eng*, 2018, 121: 146–157
- 25 Zhang YB, Gu FQ, Su ZJ, Liu S, Anderson C, Jiang T. *Metals*, 2020, 10: 841
- 26 Wu S, Wang L, Zhao L, Zhang P, El-Shall H, Moudgil B, Huang X, Zhang L. *Chem Eng J*, 2018, 335: 774–800
- 27 Swain N, Mishra S. *J Cleaner Prod*, 2019, 220: 884–898
- 28 Wang J, Chen G, Xu S, Yin Z, Zhang Q. *J Rare Earths*, 2016, 34: 724–730
- 29 Wang J, Xu S, Li L, Li J. *Hydrometallurgy*, 2013, 137: 108–114
- 30 Yuan CY, Lu XY, Ma HL, Wang GL, Shen DZ, Wu FB, Qin XQ, Xie JF. *Acta Chim Sin*, 1981, 39: 880–895
- 31 Wang J, Chen G, Xu S, Li L. *Hydrometallurgy*, 2015, 154: 129–136
- 32 Wang J, Xie M, Wang H, Xu S. *Hydrometallurgy*, 2017, 167: 39–47
- 33 Wang J, Liu X, Fu J, Xie M, Huang G, Wang H. *Sep Purif Tech*, 2019, 209: 789–799
- 34 Wang J, Xie M, Liu X, Wang H. *Sep Purif Tech*, 2018, 194: 188–196
- 35 Wang J, Xie M, Ma J, Wang H, Xu S. *J Rare Earths*, 2017, 35: 1239–1247
- 36 Du RB, An HY, Zhang SH, Yu DH, Xiao JC. *RSC Adv*, 2015, 5: 104258–104262
- 37 Du R, Yu D, An H, Zhang S, Lu R, Zhao G, Xiao JC. *RSC Adv*, 2016, 6: 56004–56008
- 38 Nifant'ev IE, Vinogradov AA, Minyaev ME, Komarov PD, Lyssenko KA, Birin KP, Dyadchenko VP, Ivchenko PV. *RSC Adv*, 2019, 9: 29195–29204
- 39 Cherkasov RA, Garifzyanov AR, Talan AS, Davletshin RR, Kurnosova NV. *Russ J Gen Chem*, 2009, 79: 1835–1849

- 40 Cherkasov RA, Garifzyanov AR, Leont'ev SV, Davletshin RR, Koshkin SA. *Russ J Gen Chem*, 2009, 79: 2599–2605
- 41 Cherkasov RA, Garifzyanov AR, Bazanova EB, Davletshin RR, Leont'eva SV. *Russ J Gen Chem*, 2012, 82: 33–42
- 42 Lu Y, Wei H, Zhang Z, Li Y, Wu G, Liao W. *Hydrometallurgy*, 2016, 163: 192–197
- 43 Lu Y, Zhang Z, Li Y, Liao W. *J Rare Earths*, 2017, 35: 34–40
- 44 Liao WP, Lu YC, Zhang ZF, Li YL, WU GL. Use of amino-containing neutral phosphine extractant in extraction and separation of tetravalent cerium and process of using same. China Patent, ZL201410765018.0, 2014-12-11 (in Chinese) [廖伍平, 卢有彩, 张志峰, 李艳玲, 吴国龙. 含氮基中性膦萃取剂用于萃取分离四价铈的用途和方法. 中国专利, ZL201410765018.0, 2014-12-11]
- 45 Le W, Kuang S, Zhang Z, Wu G, Li Y, Liao C, Liao W. *Hydrometallurgy*, 2018, 178: 54–59
- 46 Wei H, Li Y, Zhang Z, Xue T, Kuang S, Liao W. *Solvent Extraction Ion Exchange*, 2017, 35: 117–129
- 47 Kuang S, Zhang Z, Li Y, Wu G, Wei H, Liao W. *Hydrometallurgy*, 2017, 167: 107–114
- 48 Wei H, Li Y, Kuang S, Zhang Z, Liao W. *Hydrometallurgy*, 2019, 188: 14–21
- 49 Zhao Q, Zhang Z, Li Y, bian X, Liao W. *Solvent Extract Ion Exchange*, 2018, 36: 136–149
- 50 Kuang S, Zhang Z, Li Y, Wei H, Liao W. *J Rare Earths*, 2018, 36: 304–310
- 51 Wang Y, Zhou H, Wang Y, Li F, Sun X. *Sep Purif Tech*, 2017, 184: 280–287
- 52 Wang Y, Guo X, Bi Y, Su J, Kong W, Sun X. *Green Chem*, 2018, 20: 1998–2006
- 53 Wang Y, Su J, Guo X, Cui J, Bai Y, Li F, Sun X. *J Rare Earths*, 2019, 37: 1326–1333
- 54 Wang Y, Liao W, Li D. *Sep Purif Tech*, 2011, 82: 197–201
- 55 Li D. *J Rare Earths*, 2017, 35: 107–119
- 56 Ogata T, Narita H, Tanaka M. *Hydrometallurgy*, 2015, 152: 178–182
- 57 Safarbalı R, Yaftian MR, Zamani A. *J Rare Earths*, 2016, 34: 91–98
- 58 Huang K, Jia Y, Wang S, Yang J, Zhong H. *J Rare Earths*, 2020, 38: 649–656
- 59 Tanaka M, Morisada S, Kawakita H, Inoue K, Ohto K. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 2015, 82: 33–41
- 60 Chetry AB, Matsufuji T, Adhikari BB, Morisada S, Kawakita H, Ohto K, Oshima T, Jumina T. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 2015, 81: 301–310
- 61 Lu Y, Bi Y, Bai Y, Liao W. *J Chem Technol Biotechnol*, 2013, 88: 1836–1840
- 62 Lu Y, Liao W. *Hydrometallurgy*, 2016, 165: 300–305
- 63 Riaño S, Sobekova Foltova S, Binnemans K. *RSC Adv*, 2020, 10: 307–316
- 64 Quinn JE, Soldenhoff KH, Stevens GW. *Hydrometallurgy*, 2017, 169: 621–628
- 65 Wang K, Adidharma H, Radosz M, Wan P, Xu X, Russell CK, Tian H, Fan M, Yu J. *Green Chem*, 2017, 19: 4469–4493
- 66 Zhou H, Wang Y, Guo X, Dong Y, Su X, Sun X. *J Mol Liquids*, 2018, 254: 414–420
- 67 Guo X, Yao W, Chen Y, Fan J, Zhao Y, Wang J. *J Mol Liquids*, 2017, 236: 308–313
- 68 Cao SW, Tan CM, Zhang X, Qin Z. *J Nucl Radiochem*, 2016, 38: 274–281 (in Chinese) [曹石巍, 谈存敏, 张鑫, 秦芝. 核化学与放射化学, 2016, 38: 274–281]
- 69 Tevepaugh KN, Coonce J, Tai S, Delmau LH, Carrick JD, Ensor DD. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 314: 371–376
- 70 Bondareva SO, Nugumanov TR, Nazarov IS, Murinov YI. *Russ J Appl Chem*, 2019, 92: 1531–1536
- 71 Ivanova IS, Krivorot'ko ES, Ilyukhin AB, Demin SV, Pyatova EN, Baulin VE, Tsivadze AY. *Russ J Inorg Chem*, 2019, 64: 666–672
- 72 Duan D, Su B, Bao Z, Yang Y, Ren Q. *J Supercrit Fluids*, 2019, 147: 42–47
- 73 Liu Y, Zhao C, Liu Z, Zhou Y, Jiao C, Zhang M, Hou H, Gao Y, He H, Tian G. *J Radioanal Nucl Chem*, 2020, 325: 409–416

Progress in developing the novel extractants for rare earths

Yanling Li^{1,2}, Wuping Liao^{1,2,3*}

¹ State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

² School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

³ Laboratory of Rare Earth Materials and Chemistry, Institute of Rare Earths, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341000, China

*Corresponding author (email: wpliao@ciac.ac.cn)

Abstract: The separation of rare earths is the key joint between the rare earth resources and high-performance functional materials of rare earth. Because most rare earth products were produced by solvent extraction, the performance of extractants is crucial to the efficiency of the extraction and separation of rare earths. In this review, the progress in the development of novel extractants for rare earths in China in the past ten years is briefly reviewed with more attention on the work on dialkyl phosphinic acids (including symmetric- and asymmetric ones), amine-containing organophosphorous extractants and carboxylic acids.

Keywords: rare earths, extractants, extraction and separation, progress

doi: [10.1360/SSC-2020-0141](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0141)