

稀土元素分离与提纯技术研究现状及展望^{*}

许晓芳¹ 谭全银¹ 刘丽丽¹ 许开华² 李金惠^{1#} 王志石³

(1.清华大学环境学院,北京 100084;2.国家电子废弃物循环利用工程技术研究中心,湖北 荆门 448124;

3.澳门科技大学澳门环境研究院,中国澳门特别行政区 519020)

摘要 稀土元素是重要的战略资源,广泛应用于国防工业、电子行业、环境保护、新能源行业等领域,是高新技术产业发展中必需的重要原料。开发绿色、高效的稀土元素分离与提纯技术对中国稀土资源的高效综合利用具有重要意义。综述了分级结晶和分步沉淀法、离子交换法、萃取色层法以及溶剂萃取法等技术分离与提纯稀土元素的研究现状,分析了这几种方法的优缺点,阐述了溶剂萃取法、离子交换法和萃取色层法在稀土元素分离与提纯技术研究方面的不足,并展望了未来几种方法的发展方向。针对电子废物逐年增加的趋势,概述了稀土元素分离与提纯技术在含稀土电子废物(如废荧光粉、废旧氢-镍电池电极材料和钕铁硼废料)回收工艺中的应用研究进展。以期制备单一高纯稀土元素提供理论依据,为实现稀土二次资源的回收利用,促进自然资源可持续利用提供技术借鉴。

关键词 稀土元素 分离 提纯 萃取 电子废物

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2019.07.020

A review on development and prospect of rare earth elements separation and purification technologies XU Xiaofang¹, TAN Quanyin¹, LIU Lili¹, XU Kaihua², LI Jinhui¹, WANG Zhishi³. (1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084; 2. National WEEE Recycling Engineering Research Center, Jingmen Hubei 448124; 3. Macau Environmental Research Institute, Macau University of Science and Technology, Macao Special Administrative Region 519020)

Abstract: Rare earth elements (REEs) are critical strategic resources, which widely used in the defense industry, electronics industry, environmental protection, new energy industries and other fields. It is an important and necessary material in the development of high and new technology industry. Developing green and efficient technology for the separation and purification of REEs is of great significance to the efficient and comprehensive utilization of rare earth resources in China. This paper systematically reviewed the progress of studies on REEs separation and purification technologies, such as fractional crystallization and fractional precipitation, ion exchange, extraction chromatography and solvent extraction. Advantages and disadvantages of these technologies were expounded in detail. The shortcomings of solvent extraction, ion exchange and extraction chromatography in the separation and purification of REEs were pointed out, and the development trends of these technologies in the future were proposed. Given the increasing trend of the electronic waste year by year, the progress of REEs separation and purification technologies application in the recycling process of REEs containing electronic waste, such as waste phosphors, spent nickel-metal hydride batteries, and the NdFeB magnet scraps, were introduced in this paper as well. The paper was expected to provide a theoretical basis for the preparation of single high-purity REEs and a technical guideline for recycling of secondary resources of REEs and promoting the sustainable use of natural resources.

Keywords: rare earth elements; separation; purification; extraction; electronic waste

稀土元素包括化学元素周期表中第ⅢB族中的15个镧系元素(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)、镥(Lu))

以及钪(Sc)和钇(Y)^[1]。稀土是新型技术产业发展中的重要原料,广泛应用于电子信息、航空航天、环境保护、新能源汽车和风力发电等领域^[2]。我国稀土资源储量位居世界第一,稀土矿床分布广泛,但由

第一作者:许晓芳,女,1988年生,博士,助理研究员,主要从事固体废物资源化研究。*通讯作者。

* 国家科技支撑计划项目(No.2014BAC03B00);中国博士后科学基金资助项目(No.2016M691051)。

表 1 稀土元素分离与提纯技术比较
Table 1 Comparison of rare earth elements separation and purification technologies

技术方法	优点	缺点	适用稀土元素
分级结晶和分步沉淀法	原理、设备简单,操作容易	操作复杂,分离效果差,药剂消耗量大,成本高,环境污染严重	镧、铈等轻稀土元素
离子交换法	工艺稳定,分离效果好,产品纯度高	化学反应耗时长,成本高	铈、镧、镨、钕等分离系数高的稀土元素
萃取色层法	设备简单,选择性强,生产效率高	耗酸量大,成本高;分离过程复杂,操控变量多	铈、铈、镧、镨等稀土元素
溶剂萃取法	选择性强,处理量大,分离效率高,产品纯度高,工艺简单	环境污染较严重,某些试剂毒性较大	镧、铈、镨、钕、钐、铈、钐、铈等稀土元素
氧化还原法	原理、操作简单,分离效果好	适用性不强,只适用于变价稀土元素	铈、镧、铈、钐等变价稀土元素
化学气相传输法	工艺简单,操作方便	工艺流程耗时长	铈、镧、钐、钐、铈、镧、镨、钐、钐、钐等稀土元素

于稀土元素种类繁多,物理和化学性质相近,因此稀土元素的分离与提纯技术研究对我国稀土资源的高效利用具有重要意义。本研究综述了近年来国内外稀土元素分离与提纯技术的研究现状,比较了几种方法的优缺点和未来发展趋势,为制备单一高纯稀土元素提供理论依据;概述了稀土元素分离与提纯技术在含稀土电子废物(如废荧光粉、废旧氢-镍电池电极材料和钕铁硼废料)回收工艺中的应用研究进展,为实现稀土二次资源的回收利用,促进自然资源可持续利用提供技术借鉴。

1 稀土分离与提纯技术研究现状

稀土元素的分离与提纯技术方法根据分离过程原理主要可分为:分级结晶和分步沉淀法、离子交换法、萃取色层法、溶剂萃取法等,具体比较见表 1。

1.1 分级结晶和分步沉淀法

分级结晶和分步沉淀法是根据稀土元素某些相似的盐类在溶解度上的差异,经过多次结晶和沉淀从而实现稀土分离的方法,是分离单一稀土元素的经典方法,具有原理、设备简单,操作容易等优点^[3]。

针对分级结晶法,目前正在开展新的研究方向,李芳等^[4]提出了一种只用酸进行分级结晶分离稀土的简便方法,研究发现经硝酸分级结晶分离,三级母液铈的富集量为 66.4%(质量分数);硫酸分级结晶分离,四级晶体镧的富集量为 70.0%(质量分数);在分离过程中酸可重复使用,环境污染小。

分步沉淀法根据所采用沉淀剂的不同可分为草酸沉淀法、碳酸沉淀法等^[5]。

1.1.1 草酸沉淀法

草酸沉淀法是以草酸为沉淀剂,将其加入到稀土浸出液中生成白色稀土草酸盐沉淀的方法

ABREU 等^[6]采用草酸从独居石浸出液中沉淀提取CeO₂,铈的回收率可达 98%(质量分数),煅烧后可得到 99%和 99.5%(质量分数)的CeO₂。针对采用草酸沉淀剂药剂耗量大、处理成本高等问题,邱廷省等^[7]将磁处理应用到草酸沉淀稀土中,研究表明草酸用量相同时,磁场强化工艺所得稀土产品的沉淀率提高了 2%~3%,而稀土纯度基本不变。草酸沉淀法具有选择性好、易过滤洗涤、工艺成熟等优点。不足之处在于草酸有毒,成本高,耗费量大,稀土沉淀率不高,目前已逐渐被其他方法取代。

1.1.2 碳酸沉淀法

碳酸沉淀法是以碳酸氢铵或碳酸氢钠为沉淀剂,将其加入到稀土浸出液中生成泥状的稀土碳酸盐沉淀的方法。CHI 等^[8]采用碳酸氢铵沉淀浸出液中稀土元素,首先调节 pH 为 5.0 除去浸出液中铁和铝等杂质离子,后调节 pH 大于 8.0 得到稀土碳酸盐沉淀,所得稀土元素回收率为 90%,纯度可达 94%。相比草酸沉淀法,碳酸沉淀法成本低、无毒性、稀土沉淀率高,但选择性较差。

1.2 离子交换法

离子交换法是采用离子交换树脂或活性炭等从稀土浸出液中吸附稀土离子,之后采用解吸剂解吸,从而实现稀土元素的分离回收的方法^[9]。采用离子交换法分离稀土元素,其所用的树脂有酚醛树脂、聚苯乙烯树脂等,所用的淋洗剂有柠檬酸、乳酸、胺基三乙酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、2-羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、醋酸铵、磷酸钠和硫酸铵等。

周骏宏等^[10]采用离子交换法从盐酸-磷矿体系中提取稀土元素,在交换速率为 0.6 cm/min,淋洗剂 EDTA 的 pH 为 9、摩尔浓度为 0.04 mol/L,去钙液的 pH 为 0.9 的条件下,稀土元素脱附率最高,可

达92.00%。焦芸芬等^[11]采用离子交换色层法用氨基膦酸螯合树脂对重稀土铟、铈、镨富集物进行动态吸附和淋洗分离研究,得出在淋洗液流速0.3 mL/(cm²·min),温度为30℃,采用pH=8,摩尔浓度为0.02 mol/L的EDTA为淋洗剂时,重稀土铟、铈、镨淋洗分离效果最佳,分离度可超过2.0。郭伟信等^[12]采用HEDTA作为淋洗剂,通过离子交换法分离稀土元素铟和镨,室温下,在淋洗液流速为0.6 cm/min,摩尔浓度为0.024 mol/L, pH=6,柱比为1:6时,分离效果最佳。

离子交换法在20世纪50年代广泛地应用于稀土元素的分离,是当时唯一能提纯单一稀土产品的方法。其优点为工艺稳定,分离效果好,产品纯度高;不足之处为化学反应耗时长,使用树脂成本较高,对部分分离系数小的稀土元素分离效果不明显,目前已逐渐被溶剂萃取法取代^{[3]2}。

1.3 萃取色层法

萃取色层法是基于待分离元素在固液两相中的分配系数不同而实现分离的一种方法,其优点为设备简单、选择性强、生产效率高,缺点为耗酸量大,成本高^[13]。罗教生等^[14]采用磷酸三丁酯(TBP)萃取色层法从废物中提取高纯Sc₂O₃,纯度可达99.999 9%且萃取率高于94%;廖春发等^[15]考察了采用二(2,4,4'-三甲基戊基)次膦酸(Cyanex272)和2-乙基己基磷酸单2-乙基己基酯(P507)协同萃取色层法吸附和淋洗分离铟、铈、镨,在温度30℃,稀土负载量为树脂质量的0.6%,淋洗液流速为1.0 mL/(cm²·min),装柱树脂高度为400 mm的条件下,用摩尔浓度为1.0、1.5、2.0 mol/L盐酸梯度淋洗,可实现铟、铈、镨的完全分离。

1.4 溶剂萃取法

溶剂萃取法又称液-液萃取,是指溶质在两种互不相溶的液相之间由于分配系数不同而从一相转入到另外一相中,从而使溶质达到分离、富集目的的方法。目前稀土分离常用的溶剂萃取法主要包括单一萃取剂萃取体系、协同萃取体系以及络合萃取体系等。

1.4.1 单一萃取剂萃取体系

单一萃取剂萃取体系主要包括中性萃取体系、酸性萃取体系、胺类和酰胺类萃取体系、离子液体萃取体系等,各类萃取体系的比较见表2。

(1) 中性萃取体系

中性萃取体系主要分为中性含氧萃取剂、中性含磷类萃取剂、中性含硫萃取剂、取代酰胺萃取

剂^{[3]2}。最具代表性的主要为TBP、TBPO、P350和TOPO等^[16]。

(2) 酸性萃取体系

酸性萃取体系由于其较好的萃取分离性能,在稀土分离工业中普遍应用,常用的萃取剂主要有环烷酸、P204、2-乙基己基膦酸-2-乙基己基单酯(PC88A)、P507、Cyanex272等^[17]。环烷酸价格低廉,萃取平衡酸度低,易反萃,是目前钪分离提取常用的萃取剂^[18];P204主要用于轻稀土间的分离,选择性较Cyanex272和P507略弱^[19]。P507主要应用重稀土间的分离,牛卿霖等^[20]研究了在硝酸体系中无皂化和皂化P507萃取分离钪,发现一定的皂化度能够提高钪的萃取效果,钪的萃取率随初始水相的pH的增加而先增加后降低;SURAMPALLY等^[21]首次进行了在磷酸体系下采用PC88A分离镧的研究,发现有机相镧的萃合物结构可能为Dy(HA₂)₃。Cyanex272的选择性较其他萃取剂更优,BELOVA等^[22]研究了Cyanex272在硝酸体系萃取分离稀土元素的机理,并指出增加NO₃⁻浓度可以促进镧系元素的提取。

(3) 胺类和酰胺类萃取体系

胺类萃取剂是一类以氮原子为萃取功能基的萃取剂的总称,主要分为伯胺、仲胺、叔胺以及季铵盐4类,具有萃取容量大、选择性强、稳定性好等优点^[23]。目前在稀土萃取分离工业应用较多的是伯胺、叔胺和季铵盐等。李永绣等^[24]发明了一种采用伯胺萃取剂从低含量稀土溶液中萃取回收稀土的方法,采用两级逆流萃取和相比1:25使萃余液中稀土总摩尔浓度下降到0.5 mg/L。

酰胺类萃取剂主要分为单酰胺类、双酰胺类、酰亚胺类、3-氧戊二酰胺类,目前已有研究针对N,N,N',N'-四丁基丙二酰胺对镨和铈的萃取^[25-26]、对镧系元素的萃取^[27]。酰胺类萃取剂萃取性能良好,但存在合成流程复杂、回收率低、饱和容量低、有毒、需大量盐析剂等缺点,目前逐渐被取代^[28]。

(4) 离子液体萃取体系

离子液体是指在室温及临近室温下完全由离子组成的有机液体物质,是一类新型的软介质和功能材料,与传统的萃取方法相比,离子液体萃取体系具有吸附容量强、选择性高等优点^[29-30]。KOZONOI等^[31]研究了镧从水溶液到疏水性离子液体1-丁基-3-甲基咪唑全氟丁烷磺酸中的萃取机制,指出随着

表2 单一萃取剂萃取体系比较
Table 2 Comparison of single extractant extraction system

单一萃取剂萃取体系	代表性萃取剂	优点	缺点
中性萃取体系	TBP、三正丁基氧膦(TBPO)、甲基磷酸二甲庚酯(P350)和三正辛基氧膦(TOPO)等	化学性能稳定,萃取容量大,萃取动力学性能好	萃取性能受萃取剂本身结构的影响较大
酸性萃取体系	环烷酸、二(2-乙基己基)磷酸酯(P204)、P507、Cyanex272等	萃取分离性能良好	萃取过程易发生乳化现象,出现第三相
胺类和酰胺类萃取体系	胺类(伯胺、仲胺、叔胺和季铵盐),酰胺类(单酰胺类、双酰胺类、酰亚胺类、3-氧戊二酰胺类)	萃取容量大,选择性强,稳定性好,萃取性能良好	合成流程复杂,回收率低,饱和容量低,有毒,需大量盐析剂
离子液体萃取体系	1-丁基-3-甲基咪唑全氟丁烷磺酸、[A336][P204]、[A336][P507]	吸附容量强,选择性高	成本较高,工业应用受限

硝酸溶液摩尔浓度(0~1 mol/L)的增加,镧的萃取率显著降低,而当转移到水相中离子液体浓度升高时,镧的萃取率呈直线上升。YANG等^[32]研究了双官能团离子液体萃取剂——[A336][P204]和[A336][P507]对稀土元素的萃取效率和影响因素,结果表明[A336][P204]和[A336][P507]的萃取性能优于P350和TBP。目前采用离子液体萃取分离稀土元素仍处于实验室研究阶段,且由于其成本较高,工业应用受限。

1.4.2 协同萃取体系

协同萃取是指同时在萃取有机相中加入两种或两种以上的萃取剂,包括二元协萃体系和三元协萃体系,目前工业生产中主要采用的为二元协萃体系。常见的二元协萃体系主要有:P204+P507、仲辛基苯氧基取代乙酸(CA-12)+Cyanex272、8-羟基喹啉+Cyanex272^[33]、P204+TBP^[34]、P507+Cyanex272^[35]、N1923+P507^[36]、P507+三辛癸烷基叔胺(N235)^[37]、CA-12+8-羟基喹啉^[38]以及三烷基氧膦(Cyanex923)+常见有机磷^[39]等。当前研究较多的离子液体萃取剂在稀土分离时同样具有协同作用效果^[40],赵泽原^[41]采用新合成的两种离子液——[P66614][EHEHP]和[N1888][BTMPP]萃取稀土元素镧,协同萃取效果显著。

1.4.3 络合萃取体系

络合萃取是指在有机相或水相中加入某种络合剂,借助抑萃络合或助萃络合的作用提高稀土元素分离效果的方法,可分为EDTA络合萃取、二乙基三胺五乙酸(DTPA)络合萃取、醋酸盐络合萃取等^[42]。SUN等^[43]通过在萃取剂仲壬基苯氧基乙酸(CA-100)中加入EDTA,在pH为4的条件下,从稀土氯化物溶液中萃取分离钕;倪海勇等^[44]将P204通过皂化(皂化率30%),水相中加入DTPA的方法萃取分离稀土元素钕和铈。在pH为7的条件下,分离系数可达10.77。

1.4.4 新型溶剂萃取技术

随着科技迅速发展和科研工作的不断深入,稀土元素的溶剂萃取法又产生了许多新技术,比如:非平衡溶剂萃取、液膜法萃取等方法。

(1) 非平衡溶剂萃取

非平衡溶剂萃取是根据体系中多种元素的动力学萃取速度不同而进行分离的方式。江龙中等^[45]以P204为萃取剂及DTPA为水相配合剂,研究了用非平衡溶剂萃取法从氯化稀土溶液中分离钕和铈,采用P204和磺化煤油进行萃取,在pH为8,两相混合时间为20 min时,钕的萃取率可达80%,而铈的萃取率为30%,其分离系数可达7。

(2) 液膜法萃取

液膜可分为乳化液膜和支撑液膜两种,该技术将萃取和反萃取融为一体,减少了有机物的用量,分离速度快、效率高、选择性强、设备简单、占地面积小,但不足之处为工艺较复杂,膜的稳定性和可循环性较差,因而目前还处于实验室研究阶段^[46-47]。张利昌^[48]采用AZLC作为流动载体制得新乳化液膜体系,提取磷矿酸解液中稀土元素,提取率高达93.53%;谢子楠等^[49]采用乳化液膜提取磷矿酸解液中稀土元素,在载体质量分数为12%,混合表面活性剂质量分数为8%,内相解析剂摩尔浓度为6 mol/L,乳水比为1:10,油内比为1:1时,稀土元素提取率可达76.46%;王进等^[50]采用P204-TOPO/磺化聚丁二烯(LYF)/液体石蜡/煤油/盐酸液膜体系富集回收磷酸体系中的稀土镧,其回收率可达94.10%~95.94%。

1.5 其他方法

1.5.1 氧化还原法

氧化还原法是基于某些稀土元素(如铈、镱、铈、钐等)的变价特性和价态浮动,采用电化学或其他氧化还原方法改变其价态,加大与其他稀土元素之间化学性质的差异,从而实现氧化还原分离的方法。

张玻等^[51-52]考察了电极条件、电极液酸度及稀土浓度对硫酸体系电解还原提纯镱的研究,在阳极表面积为 150 cm^2 ,与离子交换膜的距离为 2 cm ,阴极表面积为 50 cm^2 ,阴极长边与交换膜的距离为 0 cm ,阳极液摩尔浓度为 2 mol/L ,阴极液 pH 为 0.3 ,阴极液摩尔浓度为 0.5 mol/L 时,镱的还原率可达 95% 以上,硫酸镱的纯度可达 99% 以上。氧化还原法具有原理、操作简单,分离效果好等优点;但适用性不强,只适用于变价稀土元素。

1.5.2 化学气相传输法

化学气相传输法是基于稀土氯化物高温时能与碱金属氯化物生成易挥发的气态配合物,被载气传输至低温区后又分解为稀土氯化物,由于不同稀土元素气态配合物生成和分解的热力学行为具有差异,从而使稀土得到分离的方法^[53]。何鹏等^[54]利用化学气相传输法,以 KCl 为络合物配体,考察了 Y_2O_3 与 DY_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Lu_2O_3 以及 Er_2O_3 与 Ho_2O_3 、 Tm_2O_3 之间的分离特性,研究表明不同温度区域 Y_2O_3 与 DY_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Lu_2O_3 的最大分离系数分别为 11.49 、 15.28 、 6.37 、 1.38 、 4.33 , Er_2O_3 与 Ho_2O_3 、 Tm_2O_3 的最大分离系数分别为 1.40 、 2.21 ,高于传统的湿法分离系数。于锦等^[55]利用化学气相传输法分离相邻四元混合轻稀土氧化物,结果表明,单一轻稀土氧化物- NH_4Cl - KCl 传输反应在 $650\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 时稀土沉积量为 $\text{PrCl}_3 > \text{NdCl}_3 > \text{LaCl}_3 > \text{CeCl}_3$;四元相邻混合轻稀土氧化物- NH_4Cl - KCl 传输反应,在不同温度区域内 LaCl_3 与 CeCl_3 、 PrCl_3 、 NdCl_3 的最大分离系数分别为 3.01 、 3.31 、 2.47 , CeCl_3 与 PrCl_3 、 NdCl_3 的最大分离系数分别为 8.84 、 5.02 , PrCl_3 与 NdCl_3 的最大分离系数为 2.02 。化学气相传输法具有工艺简单、操作方便的特点,但该方法工艺流程耗时长,目前还处于实验室研究阶段。

2 电子废物中稀土元素分离现状

随着现代科技水平的迅猛发展以及电子电器市场的迅速增长,电子废物的数量逐渐增加,2014 年全球电子废物产生量达 $4\ 180\text{ 万 t}$,并以每年 4.6% 的速度增长^[56],我国 2020、2030 年将分别会产生 $1\ 550\text{ 万}$ 、 $2\ 840\text{ 万 t}$ 电子废物^[57]。在各种电子电器产品中,稀土元素主要应用于荧光材料、电池合金和永磁材料中^[58],每年这 3 种稀土产品生产消耗的稀土占所有稀土用量的 80% ^[59]。其中废旧氢-镍电池稀土元素质量分数为 $8\%\sim 10\%$ ^[60],废旧钕铁硼磁

体中稀土元素镨、钕、镝等质量分数高达 $20\%\sim 30\%$ ^[61],废旧稀土荧光粉稀土氧化物质量分数高达 27.9% ^[62],远高于自然矿物中稀土元素含量。研究发现全球废物中所含稀土元素的回收率不足 1% ^[63],因此从电子废物中回收稀土元素将会成为一种富有前景的补充稀土元素供应源的途径^[64],可以一定程度上减少稀土原生矿产的开采,实现稀土二次资源的高效回收,促进我国稀土资源的可持续利用,具有显著的环境、社会和经济效益。

从电子废物中高效回收稀土元素国内外已有大量研究,湿法冶金是其中最为常用的技术途径^[65-69]。稀土元素分离与提纯技术在工艺研究中也具有诸多应用,针对废旧荧光粉中稀土元素分离的研究,主要包含溶剂萃取法和沉淀法等。申星梅等^[70]和王莲贞等^[71]考察了稀盐酸预处理对废弃阴极射线管(CRT)荧光粉中稀土提取的影响,并通过酸浸、采用二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)净化除杂后经草酸沉淀煅烧,得到稀土产物总质量分数为 99.20% ,其中 Y_2O_3 占 91.25% (质量分数);傅丽^[72]采用萃取剂 P507 对浸出液中的稀土元素铈和镨进行分离,在浸出液的 pH 为 5 时,P507 对铈的萃取率为 92.4% ,镨的萃取率为 84.5% ,而铝的萃取率仅为 20.4% ;DE MICHELIS 等^[73]通过全因素实验考察了不同种类酸对废荧光粉稀土元素铈的浸出效率,选定硫酸作为浸出剂,并采用草酸对浸出液中铈进行沉淀回收,最终得到铈的浸出率和沉淀率分别为 90% 和 80% 。

针对废旧氢-镍电池中稀土元素的分离,目前研究较多的主要为沉淀法。唐艳芬^[60]^[57-58]采用正沉淀的方法,在室温下控制溶液 pH 为 0.5 ,用饱和的草酸溶液正沉淀废旧氢-镍电池电极材料浸出液中的铈、镧、镨、钕等稀土离子,所得稀土草酸盐晶形好,无镍、钴残留,沉淀分离效果良好;王颜赞^[74]采用化学沉淀法分别以硫酸钠、草酸为沉淀剂分离废旧氢-镍电池电极材料浸出液中稀土离子,研究表明以硫酸钠为沉淀剂时,稀土元素与镍、钴等金属离子分离更彻底,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=1.0$ 、硫酸钠与溶液中稀土质量投加比为 $3:1$ 时,稀土离子回收率可达 93.87% 。

针对废旧钕铁硼磁体中稀土元素的分离,研究较多的主要为沉淀法和溶剂萃取法。林河成^[75]采用硫酸溶解—硫酸钠复盐沉淀—草酸转化—烘干煅烧工艺对含钕铁硼 80% (质量分数)的废料进行了回收处理,获得了质量分数为 $95\%\sim 96\%$ 的

Nd_2O_3 , 产品总回收率为 85.5%; 叶亮^[76]采用双氧水酸浸钕铁硼废料, 利用 2-羟基-4-(1-甲庚基)二苯甲酮肟(N530)提取浸出液中铁元素后利用 P507 萃取单一的 NdCl_3 、 PrCl_3 、 DyCl_3 , 通过草酸和碳酸钾分别沉淀相应的稀土金属离子; 梁浩^[77]采用 4 段式萃取分离钕铁硼废料中稀土元素, 经沉淀焙烧后所得 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 纯度均在 99.5% 以上。

3 稀土元素分离与提纯技术展望

溶剂萃取法是目前稀土元素分离与提纯的主流技术, 具有选择性强、处理量大、可连续作业、分离效率高、产品纯度高、工艺简单等优点, 但由于萃取剂毒性较强, 因而易造成环境污染^[78-79]。随着“绿色化学”理念的提出, 未来溶剂萃取法萃取分离稀土元素的发展方向主要有: (1) 合成轻毒甚至无毒且萃取性能优异的萃取剂, 实现绿色冶金分离工艺; (2) 与其他分离方法(离子交换法、萃取色层法、沉淀法等)相结合, 建立新的分离体系和技术, 提高分离效率和选择性; (3) 研究萃取机理、工艺、反应动力学和热力学等, 为稀土元素分离与提纯工业应用提供理论依据。

离子交换法具有工艺稳定、产品纯度高等优势, 但生产周期长、效率低、成本高、对部分分离系数小的稀土元素分离效果不明显。未来发展方向主要为: (1) 新型吸附材料和淋洗剂的研发与应用, 降低成本的同时提高生产效率; (2) 探索与萃取色层法、溶剂萃取法等分离方法相结合的新型技术, 提高稀土元素分离的效率和选择性。

萃取色层法具有分离效率高、选择性强等优势, 但分离过程复杂, 操控变量多, 耗酸量大, 成本较高。未来的发展方向主要有: (1) 研发新型萃取剂, 降低耗酸量, 节约成本; (2) 合成新型萃取树脂, 增强树脂强度, 提高树脂使用寿命; (3) 与离子交换法、溶剂萃取法、沉淀法等技术相结合, 建立新的分离体系和技术, 提高稀土元素分离效率。

4 结 语

稀土元素分离与提纯技术种类繁多, 国内外学者对各种技术均进行了大量研究, 其中溶剂萃取法是当前稀土分离与提纯的主流技术, 其余各种技术的缺陷也正在通过新的工艺和手段不断攻破, 逐步向绿色化学工艺方向迈进。一些新型的稀土元素分离提取技术也开始不断涌现, 虽然目前还处在实验

室阶段, 但随着关键技术的不断突破, 未来将会在工业生产中得到广泛推广和应用。针对从电子废物(废旧氢-镍电池、废旧钕铁硼磁体、废旧稀土荧光粉)中分离与提纯稀土元素, 目前应用较多的技术主要为溶剂萃取法和沉淀法, 随着研究的不断深入和拓展, 新型稀土元素分离与提取技术也定当广泛应用到电子废物所含稀土元素的分离回收过程中, 一定程度上减少稀土原生矿产的开采, 实现稀土二次资源的高效回收, 促进我国稀土资源的可持续利用, 具有显著的环境、社会 and 经济效益。

参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土: 上[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [2] 侯振宇, 何扬. 我国稀土资源概况及应用前景[J]. 内蒙古科技与经济, 2017(7): 28-30, 33.
- [3] 蓝桥发. P507-N235 萃取分离稀土工艺研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2013.
- [4] 李芳, 孙都成, 王兴磊. 酸分级结晶法分离稀土镧铈[J]. 化工技术与开发, 2009, 38(9): 11-14.
- [5] 罗仙平, 钱有军, 梁长利. 从离子型稀土矿浸取液中提取稀土的技术现状与展望[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(5): 50-53, 59.
- [6] ABREU R D, MORAIS C A. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(6): 536-540.
- [7] 邱廷省, 方夕辉, 罗仙平, 等. 磁处理强化草酸沉淀稀土浸出液过程的研究[J]. 稀有金属, 2004, 28(4): 811-814.
- [8] CHI R, HU Y, ZHU G, et al. Solution-chemistry analysis of ammonium bicarbonate consumption in rare-earth-element precipitation[J]. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2003, 34(5): 611-617.
- [9] WAN Y X, LIN C Q. Study on adsorption of rare earth elements by kaolinite[J]. Journal of Rare Earths, 2005, 23(3): 377-384.
- [10] 周骏宏, 朱博含. 离子交换法从盐酸-磷矿体系中提取稀土元素的研究[J]. 离子交换与吸附, 2016, 32(4): 351-357.
- [11] 焦芸芬, 何小林, 廖春发, 等. 氨基膦螯合树脂离子交换色层法分离重稀土的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(12): 29-32.
- [12] 郭伟信, 何捍卫, 贾守亚, 等. HEDTA 离子交换色层法分离重稀土[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(3): 195-199.
- [13] KABAY N, CORTINA J L, TROCHIMCZUK A, et al. Solvent-impregnated resins (SIRs) - methods of preparation and their applications[J]. Reactive & Functional Polymers, 2010, 70(8): 184-190.

- [14] 罗教生,王凤鸣.用 TBP 萃取色层法从废物中提取高纯氧化钨工艺研究[J].环境与开发,2000,15(1):16-18.
- [15] 廖春发,焦芸芬,邱定蕃,等.Cyanex27-2P₅₀₇ 浸渍树脂协同萃取色层分离铈铈的研究[J].中国稀土学报,2007,25(2):249-252.
- [16] 常宏涛.P204-HCl-H₃AOH 体系萃取分离轻稀土元素的基础研究[D].沈阳:东北大学,2008.
- [17] WANG X L, LI W, LI D Q. Extraction and stripping of rare earths using mixtures of acidic phosphorus-based reagents[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(5): 413-415.
- [18] 杨凤丽,邓佐国,徐廷华.环烷酸萃取钇工艺中存在的问题及优化措施[J].湿法冶金,2005,24(3):139-142.
- [19] YIN S H, LI S W, WU W Y, et al. Extraction and separation of Ce(III) and Pr(III) in the system containing two complexing agents with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid[J]. RSC Advances, 2014, 4(14): 59997-60001.
- [20] 牛卿霖,王运东.P507 硝酸体系萃取钇及其与钙、铁的分离[J].化工学报,2014,65(1):258-263.
- [21] SURAMPALLY R, BATCHU N K, MANNEPALI L K, et al. Studies on solvent extraction of Dy(III) and separation possibilities of rare earths using PC-88A from phosphoric acid solutions[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, 43(6): 839-844.
- [22] BELOVA V V, VOSHKIN A A, EGOVA N S, et al. Solvent extraction of rare earth metals from nitrate solutions with di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate of methyltriocetylammmonium[J]. Journal of Molecular Liquids, 2012, 172(12): 144-146.
- [23] 杨光.盐酸体系中 3-氧戊二酰胺类萃取剂对稀土元素的萃取行为研究[D].济南:济南大学,2010.
- [24] 李永绣,杨丽芬,李翠翠,等.用伯胺萃取剂从低含量稀土溶液中萃取回收稀土的方法:201610820708.0[P].2016-09-13.
- [25] 崔玉,徐荣琪,姜润田,等.N,N,N',N'-四丁基丙二酰胺萃取 Pr³⁺ 的研究[J].中国稀土学报,2003,21(1):102-104.
- [26] 崔玉,孙思修,徐荣琪,等.N,N,N',N'-四丁基丙二酰胺从硝酸盐介质中萃取铈(III)[J].无机化学学报,2003,19(6):669-672.
- [27] 孙国新,崔玉,尹少宏,等.N,N,N',N'-四丁基丙二酰胺萃取镧系元素的性能及机理[J].无机化学学报,2008,24(2):265-269.
- [28] 牟苗苗,陈广,罗兴.新型稀土萃取剂研究现状与进展[J].矿产保护与利用,2015(4):73-78.
- [29] LIU Y H, CHEN J, LI D Q. Application and perspective of ionic liquids on rare earths green separation[J]. Separation Science and Technology, 2012, 47(2): 223-232.
- [30] YANG F, KUBOTA F, BABA Y, et al. Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 254(1): 79-88.
- [31] KOZONO I N, IKEDA Y. Extraction mechanism of metal ion from aqueous solution to the hydrophobic ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium nonafluorobutanesulfonate[J]. Monatshefte für Chemie, 2007, 138(11): 1145-1151.
- [32] YANG H L, WANG W, CUI H M, et al. Recovery of rare earth elements from simulated fluorescent powder using bifunctional ionic liquid extractants (Bif-ILEs)[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2012, 87(2): 198-205.
- [33] WANG X, DU M, LIU H. Synergistic extraction study of samarium(III) from chloride medium by mixtures of bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid and 8-hydroxyquinoline[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 93(3): 48-51.
- [34] 李玉华,李青刚,张贵清,等.钛白水解废酸中铈的回收[J].化工学报,2017,68(7):2818-2825.
- [35] XIONG Y, WANG X L, LI D Q. Synergistic extraction and separation of heavy Lanthanide by mixtures of bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid and 2-ethylhexyl phosphinic acid mono-2-ethylhexyl ester[J]. Separation Science and Technology, 2005, 40(11): 2325-2336.
- [36] 季尚军.N1923-P507 非皂化协同体系萃取分离铈钇的研究[D].包头:内蒙古科技大学,2015.
- [37] 杨幼明,蓝桥发,邓声华,等.P507 与 N235 混合溶剂的稳定性及对 NdCl₃ 的协萃效应[J].中国稀土学报,2013,31(4):385-392.
- [38] TIAN M M, SONG N Z, WANG D D, et al. Applications of the binary mixture of sec-octylphenoxycetic acid and 8-hydroxyquinoline to the extraction of rare earth elements[J]. Hydrometallurgy, 2012, 111(1): 109-113.
- [39] TONG H, WANG Y L, LIAO W P, et al. Synergistic extraction of Ce(IV) and Th(IV) with mixtures of Cyanex923 and organophosphorus acids in sulfuric acid media[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 118(6): 487-491.
- [40] SUN X Q, WATERS K E. Synergistic effect between bifunctional ionic liquids and a molecular extractant for lanthanide separation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(12): 2758-2764.
- [41] 赵泽原.新型萃取体系在重稀土分离中的应用[D].福州:福建师范大学,2016.
- [42] 尹少华.P204-LA-H3cit 络合体系萃取分离轻稀土元素的研究[D].沈阳:东北大学,2013.
- [43] SUN X B, WANG Y G, LI D Q. Selective separation of yttrium by CA-100 in the presence of a complexing agent[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408/409/410/411/412: 999-1002.
- [44] 倪海勇,邓佐国,江龙中,等.络合交换法萃取分离钇钪的研究[J].广东有色金属学报,2003,13(1):64-67.
- [45] 江龙中,倪海勇,邓佐国,等.非平衡体系络合交换分离钇钪的

- 研究[J].江西有色金属,2001,15(4):20-22.
- [46] PEI L, WANG L M, YU G Q. Study on a novel flat renewal supported liquid membrane with D2EHPA and hydrogen nitrate for neodymium extraction[J]. Journal of Rare Earths, 2012, 30(1): 63-68.
- [47] ZHAO L F, FEI D J, DANG Y G, et al. Studies on the extraction of chromium(Ⅲ) by emulsion liquid membrane[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1): 130-135.
- [48] 张利昌.液膜分离法对磷矿中伴生稀土的分离提取研究[D].贵阳:贵州大学,2016.
- [49] 谢子楠,陈前林,赵丽君.乳状液膜对磷矿酸解液中稀土离子的提取研究[J].中国稀土学报,2013,31(3):269-274.
- [50] 王进,党亚固,费德君,等.液膜萃取法回收磷酸体系中的微量镭[J].中国稀土学报,2012,30(1):13-20.
- [51] 张玻,贾江涛,廖春生,等.电极条件对硫酸介质中电解还原提纯镱过程的影响[J].中国稀土学报,2005,23(5):597-601.
- [52] 张玻,贾江涛,廖春生,等.电极液酸度及稀土浓度对硫酸体系电解还原提纯镱的影响[J].中国稀土学报,2006,24(1):116-119.
- [53] 孙艳辉,王之昌,郭雷.化学气相传输法分离二元混合重稀土氧化物[J].应用化学,2003,20(6):511-515.
- [54] 何鹏,苍大强,宗燕兵,等.化学气相传输法分离二元混合稀土氧化物[J].稀土,2005,26(1):53-56.
- [55] 于锦,董四清,张渝,等.化学气相传输法分离相邻四元混合轻稀土氧化物[J].稀土,2011,32(3):55-59.
- [56] BALDE C P, WANG F, KUEHR R, et al. The global e-waste monitor-2014[M]. Bonn: UNU-IAS, 2015.
- [57] ZENG X L, GONG R Y, CHEN W Q, et al. Uncovering the recycling potential of "new" WEEE in China[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(3): 1347-1358.
- [58] 谭全银.废荧光灯中稀土元素机械活化强化浸出机理及工艺研究[D].北京:清华大学,2016.
- [59] 李宏煦,王帅,李超.稀土元素回收技术及其生命周期循环分析[J].稀有金属,2016,40(9):945-954.
- [60] 唐艳芬.废旧氢-镍电池中镍和稀土元素的回收处理[D].沈阳:沈阳理工大学,2008.
- [61] 吴继平.从钕铁硼废料中提取稀土工艺及机理研究[D].赣州:江西理工大学,2015.
- [62] 刘虎.废旧稀土荧光粉的回收及其碱熔机理研究[D].北京:北京科技大学,2015.
- [63] RECK B K, GRAEDEL T E. Challenges in metal recycling[J]. Science, 2012, 337(6095): 690-695.
- [64] TAN Q Y, LI J H, ZENG X L. Rare earth elements recovery from waste fluorescent lamps: a review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015, 45(7): 749-776.
- [65] WANG M M, TAN Q Y, CHIANG J F, et al. Recovery of rare and precious metals from urban mines - a review[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2017, 11(5): 1-17.
- [66] 刘畅,刘静欣,郭学益.电子废弃物处理技术研究进展[J].金属材料与冶金工程,2014,42(2):44-49.
- [67] TUNSU C, EKBERG C, RETEGAN T. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury[J]. Hydrometallurgy, 2014, 144(4): 91-98.
- [68] LIU H, ZHANG S G, PAN D, et al. Rare earth elements recycling from waste phosphor by dual hydrochloric acid dissolution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 272(10): 96-101.
- [69] INNOCENZI V, IPPOLITO N M, DE MICHELIS I A, et al. A hydrometallurgical process for the recovery of terbium from fluorescent lamps: experimental design, optimization of acid leaching process and process analysis[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 184(3): 552-559.
- [70] 申星梅,李辽沙,武杏荣,等.废弃 CRT 荧光粉中稀土的提取工艺与技术[J].化工学报,2015,66(4):1498-1505.
- [71] 王莲贞,申星梅,李辽沙.预处理对废弃 CRT 荧光粉中稀土提取的影响[J].化工学报,2014,65(4):1416-1423.
- [72] 傅丽.废旧稀土荧光灯中稀土金属分离实验的研究[D].北京:首都经济贸易大学,2008.
- [73] DE MICHELIS I, FERRELLA F, VARELLI E F, et al. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: experimental and process analyses[J]. Waste Management, 2011, 31(12): 2559-2568.
- [74] 王颜赞.废旧氢-镍电池中有价金属的回收利用[D].沈阳:沈阳理工大学,2009.
- [75] 林河成.关于用钕铁硼永磁废料回收氧化钕的工艺研究[J].世界有色金属,2007(4):59-61.
- [76] 叶亮.一种从钕铁硼废料中回收稀土的方法:201610709640.9[P].2017-01-11.
- [77] 梁浩.一种从钕铁硼废料中分段回收稀土的方法:201110070156.3[P].2011-03-23.
- [78] 焦芸芬,何小林,廖春发,等.近十年来重稀土元素分离与提纯技术研究进展[J].稀土,2013,34(4):74-79.
- [79] 黄国强,张峰.轻稀土分离研究进展[J].现代化工,2015,35(10):12-15.

编辑:胡翠娟 (收稿日期:2018-07-22)