

从低浓度稀土溶液中富集稀土研究进展

胡小沫^{1,2}, 刘书祯^{1,2}, 李 莉^{1,2}, 张魁芳^{1,2}

(1. 赣南科技学院 智能制造与材料工程学院, 江西 赣州 341000;
2. 赣南科技学院 赣州市区域特色金属资源绿色提取及高质化利用重点实验室, 江西 赣州 341000)

摘要: 稀土资源在开发和提取过程中易产生低浓度稀土溶液或极低浓度的稀土废水, 从而造成富集困难、环境污染和资源浪费等问题。介绍了常见低浓度稀土溶液的来源及特点, 综述了近年来低浓度稀土溶液的富集回收技术的原理和研究进展, 包括沉淀法、溶剂萃取法、膜分离法和吸附分离法等, 分析了各类富集回收方法的优缺点, 并展望了未来技术发展方向。

关键词: 稀土; 富集; 低浓度稀土溶液; 沉淀; 萃取; 吸附

中图分类号: TF845 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2025)03-0283-11

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2025.03.001

稀土元素具有优异的磁学、电学、光学等特殊的物理化学性能, 已广泛应用于军事、冶金机械、石油化工、玻璃陶瓷、磁性材料、发光材料、催化剂和农业等多个领域^[1]。稀土元素在地壳中含量并不匮乏, 但分布极为不均, 主要集中在中国、美国、印度、俄罗斯、南非、澳大利亚、加拿大、埃及等国家^[2]。我国作为世界已知稀土资源储量最大的国家, 主要类型有氟碳铈矿、独居石、磷钇矿、离子吸附型稀土矿、褐钇铋矿等。氟碳铈矿及独居石以轻稀土元素为主, 中重稀土元素主要赋存于离子吸附型稀土矿, 其中重稀土储量占世界已知储量的 80%, 是重要的战略资源^[3-4]。

目前, 稀土资源的开发面临着一些挑战, 如轻稀土矿伴生的放射性元素对环境影响较大, 南方离子吸附型中重稀土矿赋存条件较差, 我国主要矿区资源加速衰减, 原有矿山资源大多枯竭等。为保护稀土资源, 提高稀土利用率, 促进稀土工业绿色健康可持续发展, 富集和回收低浓度稀土溶液中的稀土是资源合理开发利用的拓展方向。

1 低浓度稀土溶液的来源及特点

低浓度稀土溶液常指稀土质量浓度在 0.000 5~5 g/L 之间且主要来源于离子吸附型稀土矿的浸出液。这类稀土矿品位低, 一般为 0.03%~0.1%, 矿床内多数稀土元素呈离子状吸附于矿物上, 采用常规选矿方法无法富集稀土, 其开采技术经历了池浸、堆浸到目前的地浸, 相应地, 浸矿剂分别为氯化钠、硫酸氢铵、硫酸镁^[5]。地浸所得浸出液中的稀土质量浓度一般为 0.5~2.5 g/L, 杂质含量较高, 包括 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及重金属离子^[6]。这一类低浓度稀土溶液在富集稀土前需净化除杂, 以保证富集物纯度。

离子吸附型稀土尾矿也是低浓度稀土溶液的重要来源之一。离子型稀土矿在地浸过程中, 可有效浸出大部分稀土, 但仍有部分稀土以离子态形式被氧化锰、氧化铁等胶体所吸附, 或以羟基稀土离子被黏土吸附残存于尾矿中, 不能有效浸出。据估算, 离子吸附型稀土矿开采后的尾矿中仍有约 3 万 t 的稀土未被有效回收。经过长时间的雨

收稿日期: 2024-11-29

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52074094); 赣鄱俊才支持计划·青年科技人才托举项目(2025QT15); 赣鄱英才支持计划·青年类创新领军人才项目(gpzc20240040); 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ218517); 江西省重点研发计划项目(20202BBGL73116)。

第一作者简介: 胡小沫(1993—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为钨与稀土冶金。

通信作者简介: 张魁芳(1990—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为有色金属冶金。E-mail: 9320240002@gnust.edu.cn。

水冲刷,残留在矿体中的稀土离子随雨水流出,形成含有低浓度稀土元素的废水^[7]。这类废水量庞大,稀土质量浓度为 0.05~0.1 g/L,甚至更低,稀土富集回收困难。

在低品位稀土资源的提取和加工过程中,也会产生大量极低浓度($\times 10^{-6}$ 级)的稀土溶液,如稀土分离厂废水、草酸沉淀上清液等。此外,稀土还伴生于稀有金属复合矿中,在主金属提取过程中也会产生低浓度稀土废水,需选择适宜方法加以富集回收,才能实现稀土资源的合理利用和可持续发展。

此外,日本学者 Kato^[8]2011年在太平洋深海盆地中发现了大规模富含稀土元素的沉积物;十几年后,又有研究人员研究了北太平洋西部和印度洋沃顿盆地深海泥浆中稀土的富集机制,其中稀土最高质量浓度可达 3 000~8 000 mg/L^[9-10];还有研究人员研究了用酸浸法提取深海泥浆中稀土元素,其酸浸液也是低浓度稀土溶液的来源之一,有望作为一种具有潜在经济价值的新型稀土资源^[11-13]。

2 低浓度稀土溶液的富集

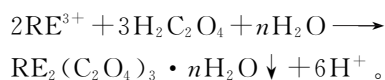
目前,关于低浓度稀土溶液中稀土元素的富集方法已有较多研究,主要包括化学沉淀法、萃取法、膜分离法和吸附分离法等。

2.1 化学沉淀法

化学沉淀法在低浓度稀土溶液富集分离过程中占据极为重要的地位,根据沉淀剂不同,可分为草酸沉淀法、碳酸氢铵沉淀法、钠盐沉淀法和其他沉淀法。

2.1.1 草酸沉淀法

在稀土元素提取和分离过程中,当草酸溶液被引入含稀土溶液中时,稀土离子会与草酸分子中羧基(-COOH)发生配位作用,形成稳定的配合物,并释放氢离子。随反应进行,这些配合物逐渐转化为难溶于水但微溶于酸的草酸稀土沉淀物 $RE_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ 。其离子反应方程式为:



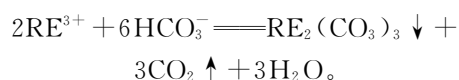
通过控制草酸沉淀反应条件,如草酸浓度、溶液 pH、温度、反应时间等,可以进一步优化沉淀效果,提高稀土回收率。Ahmad 等^[14]研究了在复杂氯化物溶液体系中采用草酸沉淀法回收稀

土。结果表明:当原料液稀土质量浓度为 9.5 mg/L、铝质量浓度为 93 mg/L、铁质量浓度为 800 mg/L、草酸质量浓度为 80 g/L 时,通过添加试剂调节溶液 pH 为 1.5~2,稀土沉淀率大于 95%;反应完全仅需 5 min,反应迅速;反应温度升高时,稀土回收率降低,说明稀土与草酸根离子之间的反应为放热反应;且降低溶液中的污染物(如 Fe)浓度可提高稀土沉淀效率,减少草酸消耗,提升产品纯度。

草酸沉淀法,具有操作简单、沉淀杂质少、结晶性能好、纯度高优点,20 世纪 70 年代广泛应用于南方离子吸附型浸矿母液等低浓度稀土的分离富集。但草酸有毒且价格较高,草酸稀土的溶解度随酸度增大而增大,这一特性在沉淀过程中会导致稀土损失,降低稀土回收率;所得草酸稀土需焙烧转型为氧化稀土才能被无机酸分解,进而分离提纯单一稀土,且富集稀土后的废水中含有 $C_2O_4^{2-}$,若直接排放,不仅浪费草酸、盐酸和稀土资源,还会导致 COD 超标,污染环境^[15-16]。因此,草酸沉淀法在稀土浸矿母液的富集中已很少应用。但由于草酸和稀土之间具有较强的亲和力,二者反应迅速,因此该法现被应用于稀土矿找矿。严志安等^[17]在云南省盈江县新泡山及外围稀土矿找矿工作中,研究了用硫酸铵浸出矿石后再用草酸沉淀稀土,通过观察是否有悬浊液、絮状物、沉淀物生成,判断矿区有无稀土,并分析稀土品位。结果表明:该法找矿准确率为 92.59%,与传统方法相比,具有操作简单、成本低、结果获取快、吻合度高等优点,可快速圈定矿化范围、控制钻孔深度,从而为下一步勘查找矿提供可靠的依据,并显著缩减工作周期及勘查成本。目前,该法已成功应用于盈江地区稀土找矿工作中,并取得了很好的找矿效果。

2.1.2 碳酸氢铵沉淀法

碳酸氢铵沉淀法是通过稀土离子与碳酸根离子反应生成稀土碳酸盐水合物沉淀,实现稀土的富集分离。其离子反应方程式为:



在 20 世纪 80 年代,碳酸氢铵取代了草酸从离子吸附型稀土浸矿母液中富集沉淀稀土,克服了草酸沉淀法回收稀土成本高、收率低、草酸毒性大、污染环境等弊端;但碳酸氢铵沉淀法所得碳酸稀土为含多水的絮状非晶型沉淀,这种沉淀颗粒

细,体积大,难过滤,不易洗涤,质量不稳定,当时限制了该工艺的推广应用。

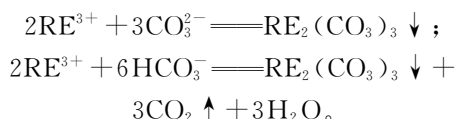
一些学者通过添加晶种的方式有效避免了用碳酸氢铵沉淀富集稀土过程中易生成无定型絮状沉淀现象,从而解决了过滤困难的问题。如吴茂法等^[18]以硫酸铵浸出南方某风化淋积型稀土矿所得浸矿母液(稀土质量浓度为 1.40 g/L)为原料,通过添加适量沉淀晶种和絮凝剂,同时滴加碳酸氢铵溶液,在搅拌时间 30~45 min、终点 pH=7.0、陈化时间 16 h 条件下,避免了非晶形碳酸稀土沉淀生成;喻庆华等^[19]采用碳酸氢铵从硫酸铵浸矿母液中沉淀富集稀土,在沉淀温度 20~40 °C、 $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{RE}^{3+}] = 3.0$ 、搅拌时间 30 min、陈化时间 9~10 h 条件下,所得碳酸稀土体积小,颗粒大而均匀,呈空心圆柱状,颗粒尺寸为 $\phi 5\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$;钱友军^[20]将硫酸铵浸出寻乌稀土矿所得浸出液净化除铝后,采用碳酸氢铵沉淀富集稀土,同时加入适量的晶种或田菁胶,获得了晶型碳酸稀土。在稀土沉淀结晶过程中添加晶种可降低体系初始过饱和度(指溶液中溶质浓度超过其饱和溶解度的状态),晶种能提供额外的成核位置,减少新晶核形成,避免大量细小晶体迅速生成和聚结,通过控制成核过程,使得晶体沿着特定的晶面生长,从而获得更大的晶体。

此外,方夕辉等^[21]和刘燕波^[22]研究发现,在碳酸氢铵沉淀硫酸铵浸矿母液体系中,浸矿母液或碳酸氢铵溶液经磁化后再进行沉淀,可得到晶型良好的碳酸稀土。这是由于磁处理技术能使分子内聚力和分子势降低,促进晶核生成和晶体生长,使碳酸稀土由无定型絮状沉淀转变为晶形沉淀。由于磁处理设备投资和运行成本较高,工艺操作复杂,目前该法尚未实现工业化应用。

碳酸氢铵来源广泛,价格低廉,无毒,使用该物质沉淀稀土后,其上清液可直接用于浸矿,所得碳酸稀土可直接溶于无机酸,作为进一步分离提纯稀土的原料,省略了草酸稀土灼烧转化工序;但碳酸氢铵沉淀低浓度稀土溶液过程中,会产生大量氨氮废水和废气,必须采取适宜的废水处理和废气净化措施,以降低对矿区土壤和地下水的污染。21 世纪初期,随着国家对工业生产中的环保要求日益严格,使得碳酸氢铵沉淀低浓度稀土工艺面临更大的环保压力,逐步在工业上被更加环保的技术所取代。

2.1.3 钠盐沉淀法

在采用草酸或碳酸氢铵对低浓度稀土溶液进行沉淀富集时,工作环境较差,稀土回收率较低,且会产生大量氨氮废水,易对环境造成一定污染。因此,一些学者提出用碳酸钠和碳酸氢钠沉淀法富集稀土。其离子反应方程式为:



NaHCO_3 沉淀的稀土产品颗粒较大,沉降效果较好,但其用量大; Na_2CO_3 沉淀的稀土产品颗粒较细,且为无定形沉淀,难以沉降和过滤。因此,一些学者又提出将 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 复合沉淀剂富集稀土。如冷美杰等^[23]采用 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 复合沉淀剂富集稀土,获得了结晶度好、沉降性能佳、粒径分布大且均匀、杂质含量低的碳酸稀土产品;胡小沫等^[24]以除铝后的铝盐浸出离子型稀土浸矿母液(质量浓度为 2.16 g/L)为原料,采用 0.7 倍理论量的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 复合沉淀剂富集稀土,在终点 pH=6.72、反应时间为 60 min 和陈化时间为 40 min 条件下,稀土沉淀率为 99.68%,减少了沉淀剂用量,同时提高了稀土回收率。还有一些学者采用钠盐和钙盐作为复合沉淀剂富集稀土,如孟祥龙^[25]研究了低浓度硫酸稀土溶液的碳酸钠-氧化钙复合沉淀工艺,当碳酸钠添加量为 0.7 倍理论量、氧化钙添加量为 0.4 倍理论量时,稀土沉淀率大于 95%,氧化稀土总量大于 92%。

目前,钠盐复合沉淀法被广泛应用于工业离子吸附型稀土浸矿母液的沉淀富集。采用复合沉淀剂可改善单一沉淀剂难以沉降过滤、用量较大,或稀土回收率低及易造成环境污染等问题;但在后续酸溶、除杂、萃取分离单一稀土等过程产生的废水中因引入了钠离子,使得通过无害化蒸发结晶制取副产品氯化铵时易析出钠盐,影响副产品纯度^[26]。

2.1.4 其他沉淀法

随着稀土产业逐渐向绿色和环保方向发展,离子吸附型稀土矿已普遍采用镁盐浸矿,因此学者们提出了用镁盐沉淀法富集稀土,以期从源头消除氨氮污染,并实现镁盐的循环利用。如余宗鹤等^[27-28]采用碳酸氢镁对稀土浸矿母液进行富集沉淀,含镁废水可再次用于沉淀制备碳酸稀土,实现镁盐

沉淀—废水循环的无铵工艺,但碳酸氢镁易结晶,对沉淀操作技术要求较高;张臻悦等^[29]和陈久昌等^[30]采用氧化镁沉淀镁盐体系稀土浸出液,通过优化条件,稀土沉淀率为97%左右,但镁盐用量较大,使成本增加。

还有一些学者提出了钙盐沉淀法富集低浓度稀土溶液中稀土元素。如Luo X. P.等^[31]以氧化钙作为沉淀剂,在优化条件下制得了晶体尺寸较

大、外观好、晶面光滑、易过滤的沉淀物;赖安邦等^[32]和赖富国^[33]研究了用氧化钙沉淀—氢氧化钠搅洗工艺,通过富集镁盐从离子吸附型稀土矿所得浸矿母液中浸出稀土,该法通过增加搅洗工艺解决了沉淀产物杂质含量较高的问题,但存在工艺操作较复杂的缺点。低浓度稀土溶液沉淀富集技术的优缺点及应用情况见表1。

表1 低浓度稀土溶液沉淀富集技术的优缺点及应用情况

Table 1 Advantages and disadvantages and application of low concentration rare earth solution precipitation enrichment technologies

沉淀富集技术	优点	缺点	应用情况
草酸沉淀法	反应迅速,沉淀结晶性能好,产品纯度高	稀土收率低,草酸有毒且价格略高	应用于稀土找矿工作
碳酸氢铵沉淀法	碳酸氢铵价格低廉,无毒性,沉淀后上清液可直接用于浸矿,能实现铵盐浸矿—沉淀循环	引入NH ₄ ⁺ 会对环境造成影响,不利于环保	由于环保压力,在工业上逐渐被淘汰
复合钠盐沉淀法	复合钠盐用量少,沉淀效果好,稀土收率高	引入Na ⁺ ,在后端冶炼废水蒸发结晶过程中,易析出钠盐,影响副产品质量	工业上应用较多
镁盐沉淀法	可实现镁盐浸矿—沉淀循环,提高试剂利用率	镁盐价贵,用量大,稀土收率不高	是稀土浸矿母液沉淀富集的发展方向
钙盐沉淀法	钙盐价格低廉,无环境污染问题	用量大,产品杂质含量高	处于实验室研究阶段

2.2 溶剂萃取法

溶剂萃取法是利用稀土元素和杂质离子之间与萃取剂配位能力的差异,通过多级萃取和反萃来实现稀土的富集分离。在水相中,稀土元素通常以离子态形式存在,而有机相中的萃取剂能与其形成稳定配合物。通过调节溶液的酸碱度、选择合适的萃取剂和反萃剂及控制温度等可以实现稀土离子在两相之间的转移。可用于低浓度稀土富集分离的萃取剂主要包括P204、P507和N1923(仲碳伯胺)。

P204和P507属于酸性萃取剂,在适宜的pH条件下,其中的磷氧键P=O与稀土离子可形成不溶于水相但溶于有机相的稳定配合物,使稀土离子从水相转移至有机相,再采用适宜的反萃剂,能实现稀土的富集分离。这2种萃取剂因具有选择性强、萃取率高、价格低廉等优点,广泛应用于高浓度混合稀土溶液分离单一稀土。

对于低浓度稀土溶液,若直接采用溶剂萃取法提取稀土,萃取剂用量较大。为提高富集率,需要增大萃取级数。在传统萃取设备中,萃取剂以小液滴形式存在,萃取剂和目标组分界面面积有限,会影响萃取效率。因此,肖传绪^[34]提出了采

用大相比萃取从低浓度稀土溶液中富集稀土,将小体积的萃取剂以稳定的“油泡”形式分散在萃取体系,以增大反应界面,强化萃取过程;试验以 1×10^{-4} 的ErCl₃溶液为原料、P507为萃取剂,通过自制大相比“油泡”萃取设备,使得稀土富集率达100倍;但该试验原料仅为稀土模拟溶液,并未考虑其他杂质离子对萃取效果的影响,而低浓度稀土溶液通常含有大量杂质离子,如Al³⁺、Fe³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等,都会直接被萃取,造成乳化现象,导致有机相损失,进而影响萃取效果,因此该法对低浓度稀土溶液的适用性还有待进一步确定。张宏源^[35]研究P507对低浓度稀土溶液中稀土与杂质Al的萃取行为,结果表明,采用离心萃取可实现La³⁺、Nd²⁺、Y³⁺、Gd³⁺与杂质Al的有效分离。

此外,N1923萃取剂对Al、Fe、Th、U等杂质离子有较强的萃取分离能力,其中,对Al和Fe分离效果尤为明显。这一特性使得其在特殊条件下,能够最大限度地将稀土元素萃取进入有机相,而杂质离子则被留在水相中,从而实现稀土的富集与杂质的分离。如李翠翠^[36]用N1923-煤油-异辛醇从离子吸附型稀土浸出液中直接萃取稀土,稀土回收率大于96%,而Al及其他低价金属离

子则留在水相中,在除铝的同时实现了稀土的富集;王悦^[37]以 20%N1923+10%仲辛醇+70%煤油为有机相从离子吸附型稀土浸矿母液中萃取稀土,稀土萃取率大于 99%,且在盐酸和硫酸体系中均实现了稀土的多级萃取和反萃,使低浓度稀土溶液富集 20~60 倍。

溶剂萃取法可实现低浓度稀土溶液的富集与分离,稀土浓度可由 10^{-6} 级富集至十几 g/L 到几十 g/L 不等,但因浓度不够高,还不能直接用于分离单一稀土,需进一步采用其他富集方法提高浓度。因此,有研究人员提出了采用分步离心萃取法从稀土浸矿母液(质量浓度为 0.2~0.5 g/L)中富集稀土:先采用 1.0 mol/L 非皂化 P507 以相比 $V_o/V_a=1/12\sim 1/15$ 进行 2~3 级逆流萃取,中重稀土萃取率大于 99%,部分轻稀土被萃取,负载有机相中稀土质量浓度为 15 g/L 左右,负载有机相以 $V_o/V_a=15/1\sim 18/1$ 进行 2 级盐酸逆流反萃,反萃液中稀土质量浓度可达 240 g/L 左右;萃余液中的轻稀土再采用 1.0 mol/L 非皂化 P204 经 2~3 级逆流萃取和盐酸反萃富集,得到轻稀土反萃液,其质量浓度大于 240 g/L,经两步离心萃取,可实现稀土的富集和稀土预分组,总回收率大于 99%,富集液可直接用于分离单一稀土^[38-39],具体流程如图 1 所示^[39]。该工艺效果较好,但尚未能实现工业化应用。这是因为实际的离子型稀土浸矿母液成分复杂,其中的杂质会因矿源的不同而存在较大差异,从而影响萃取稳定性。此外,因萃取过程涉及 2 次离心萃取在大规模应用中,所需设备必须满足一系列严格的条件,如耐酸碱腐蚀能力强、处理量大,能确保大相比中的有机相和水相快速混合与分离,以及长期稳定运行等,这些都是在实现工业化时亟待解决的难题。

溶剂萃取法可实现稀土与大多数杂质的分离,也可以分离单一稀土元素,且分离效率较高,能实现连续大规模生产,易于进行自动化控制。但在富集低浓度稀土溶液时,需采用大相比萃取,会产生大量含油废水;同时,在萃取过程中,由于杂质离子的存在,易出现乳化现象,导致分相困难,造成有机相损失增大、稀土富集效果降低等问题;且大相比或离心萃取设备的相关问题也是阻碍其工业化应用的难点之一。因此,现阶段溶剂萃取法在低浓度稀土富集的工业化应用方面仍面临一定挑战。

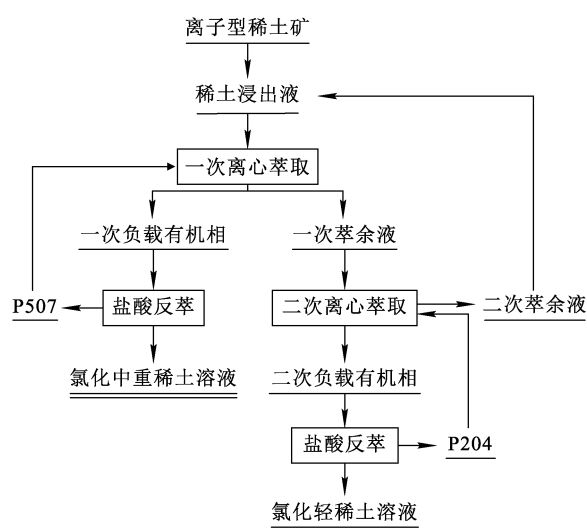


图 1 分步离心萃取法富集稀土的工艺流程^[39]

Fig. 1 Process flow of rare earth enrichment by stepwise centrifugal extraction method

2.3 膜分离法

膜分离法是基于溶液中各组分渗透微孔膜的差异性实现从多组分体系中分离和浓缩溶液溶质的方法^[40]。因其具有分离过程无相变、分离效率高、无二次污染、节能及操作简单等特点得到广泛关注。在低浓度稀土溶液的分离富集领域,固态膜技术又分为微滤、超滤、反渗透、纳滤、电渗析等,其特征见表 2。

与传统的萃取法和沉淀法相比,膜分离技术适用于极低浓度的稀土浸矿尾液或稀土废水的处理,在分离过程中无需添加大量化学试剂,更符合环保要求,且选择性好,便于实现自动化控制 and 大规模生产。

陈斌等^[41]采用注入清水的方式对某铵盐离子型稀土原地浸矿场进行淋洗,淋洗尾水 pH 为 3.05~4.52,氨氮质量浓度 ≥ 125 mg/L,稀土质量浓度为 6 mg/L;采用超滤+两级反渗透膜系统处理该淋洗尾水,膜运行压力为 1.2~1.6 MPa,运行后产水中氨氮质量浓度 < 15 mg/L,稀土质量浓度 < 1.43 mg/L,浓水稀土平均质量浓度为 313.4 mg/L,可直接并入浸矿母液进行稀土资源回收,能有效解决尾水的环保和资源回收问题。Kose Mutlu 等^[42]根据含低浓度稀土的燃煤发电厂粉煤灰渗滤液,配制了含 6 种稀土离子(Y^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , 质量浓度均为 0.15 mg/L)的模拟渗滤液,并研究了纳滤工艺对

稀土的富集效果。结果表明:在运行压力为1.2 MPa、进料料液 pH 为 3.5 条件下,渗透通量为 16.2 L/(m²·h),稀土截留率可达 99.3%,浓缩率高达 660 倍。在实际工业过程中,膜材料易降解,同时易受胶体、有机小分子、无机粒子

和微生物等污染,使得膜通量和渗透分离性能降低,影响膜的使用周期和寿命,一些高性能膜材料和膜组件成本较高,且单一的膜分离技术无法实现高纯度的稀土富集,需要与其他分离技术联合使用。

表 2 膜分离技术的分类及其特征

Table 2 Classification and characteristics of membrane separation technologies

膜分离技术	孔径	原理及作用	应用工艺环节
微滤	0.1~10 μm	通过压力差进行筛分;可分离悬浮颗粒、细菌等较大的微粒	可用于稀土浸矿母液的预处理,去除浸矿母液中不溶性杂质,如泥土、石英砂等较大颗粒
超滤	1~100 nm	筛分;可分离大分子物质和胶体粒子	在处理稀土复杂溶液时,超滤可作为中间步骤去除溶液中的有机大分子污染物,或是萃取废水中的油
反渗透	—	只允许溶剂分子通过,而阻止溶质分子通过;可分离所有的离子和小分子	反渗透可将稀土离子截留在浓缩侧,从而实现稀土离子的富集
纳滤	1~10 nm	电荷作用和筛分;可分离小分子和多价离子	可通过调节操作压力、pH 和膜的性能,对不同价态和半径的稀土离子进行初步分离富集
电渗析	—	通过直流电作用,带电粒子以电位差异选择性透过离子交换膜而分离	可用于高盐稀土溶液中分离稀土元素,实现对稀土离子的选择性富集和脱盐的双重目的

当前,一些研究人员致力于开发具有更高选择性、抗污染性和化学稳定性的膜材料,而液膜技术是其中的重要研究方向之一。液膜技术是膜技术与溶剂萃取过程相结合的一种新型分离技术,通过在两相液体间构建一层不互溶或半渗透的液体层,实现传质效率和选择性的大幅提升,从而强化分离效果^[43]。液膜主要包括乳化液膜和支撑液膜等,在稀土分离和回收中已得到了广泛研究。

乳状液膜是由表面活性剂稳定的油包水或水包油型乳液,其中,内相是含有特定试剂的水溶液或有机溶液,而膜相是由表面活性剂、膜溶剂和添加剂构成的油相或水相。在处理低浓度稀土溶液时,乳状液膜将含有萃取剂(流动载体)的乳液分散在低浓度稀土溶液中,稀土离子通过膜相扩散到内相并与内相中的试剂发生反应或配合,再通过反萃或化学反应将稀土离子释放出来,而载体可以重新回到膜相继续进行离子的运输,以实现稀土的分离富集。如 Zhang L. 等^[44]采用乳化液膜技术提取稀土质量浓度为 100 mg/L 的磷矿盐酸解液中的稀土,提取率可达 93.53%。这是因为乳化液膜能以小液滴的形式分散在分离体系,具有较大的比表面积,传质效率高,选择性好,能在短时间完成稀土的富集分离。但乳化液膜易

出现破裂、聚结、溶胀等现象,且稀土从内相中分离困难。

支撑液膜是将含载体的有机相稳定吸附在微孔支撑体内,料液中的待回收组分在液膜两侧发生界面配位化学反应,并在液膜内发生流动传输到解析相,实现元素的分离^[45]。如张传成^[46]选用 P507/庚烷-ErCl₃ 作为料液相、盐酸为反萃相,系统研究了中空纤维支撑液膜技术对浓度为 0.025 mol/L Er³⁺ 的萃取效果,萃取率可达 97.6%。与乳状液膜法相比,支撑液膜法避免了表面活性剂的使用,大大减少了有机相的溶解,同时省去了乳状液的制备及后续的破乳环节,易于操作和再生,但支撑液膜传质面积有限,处理效率和膜的渗透性较低。液膜技术在不断发展和完善中,未来可以通过开发新型的支撑材料、表面活性剂、流动载体和改进操作工艺等手段,进一步克服各自的缺点,提高在低浓度稀土溶液分离中的应用效果。

2.4 吸附分离法

近年来,随着高分子技术的迅速发展,具有特殊功能基团的固相吸附材料在冶金分离领域的应用前景愈加广阔。这些功能基团通过在高分子载体表面的嫁接,充分发挥了功能基团对于特定金

属离子间结合作用的高选择性、高效率性,又借助牢固的高分子聚合物骨架载体有效弥补了溶剂萃取和膜分离使用中存在的易降解、有机污染、易乳化等缺点,从而实现绿色与高效兼顾。目前,新型固相吸附分离法已成为低浓度金属分离富集中极具潜力的实用新型技术之一^[47]。

吸附分离法是采用多孔性固体吸附剂或离子交换树脂与流体混合物接触,使流体混合物中的一种或数种组分吸附于吸附剂表面,以实现组分的分离与富集。根据吸附剂表面与被吸作用力的不同,可将吸附分为物理吸附和化学吸附(选择性吸附)^[48]。该法可直接从低浓度稀土溶液中富集稀土离子,在稀土溶液与吸附剂接触过程中,吸附剂中的功能基团会与稀土离子进行可逆的交换反应,当交换吸附负载的稀土离子遇到活性更强的淋洗剂时,重新进入水相,从而实现稀土的富集^[49],其原理如图 2 所示。

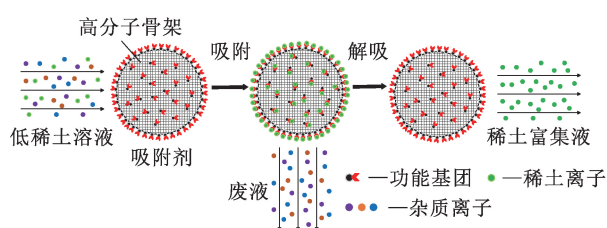


图 2 新型固相吸附分离法的原理

Fig. 2 Principle of new solid-phase adsorption separation method

常见的吸附剂包括无机吸附剂、有机吸附剂和新型复合吸附剂。其中,无机吸附剂包括活性炭和黏土矿物。活性炭易获取,价格便宜,且具有较大的比表面积和丰富的孔隙结构,可通过物理吸附作用对稀土元素进行吸附,但其吸附选择性相对较低,通过对其表面进行改性,如添加化学官能团等方式可提高对稀土元素的选择性吸附性能^[50]。具有层状结构的黏土矿物是另一种吸附分离稀土的低成本介质。在自然界中,稀土元素会天然地吸附于部分黏土之上,由于黏土具有特殊的物理吸附特性,使得二者的分离相对较容易。在众多黏土中,蒙脱石、埃洛石、高岭石、伊利石在稀土富集分离方面适用性较好^[51-54],但吸附容量和选择性仍有待进一步提高。

有机吸附剂主要包括离子交换树脂,其吸附

过程是带有可交换阳离子或阴离子的不溶性固体与溶液中带有同种电荷离子之间的置换。低浓度稀土溶液经过树脂吸附和解吸可实现稀土的富集。如陈圆圆^[55]和黄万抚等^[56]采用 HD325 树脂富集回收稀土浸矿尾液中稀土,经吸附解吸,累积解吸液中稀土质量浓度为 2.6~3.4 g/L,富集倍数为 8~10 倍,但 HD325 树脂对稀土的吸附容量较小,为提高解吸率而增大解吸剂用量,会导致解吸液中稀土浓度不高,富集倍数较低;柯兆华等^[57]采用 CL-P507 树脂富集离子型稀土硫酸镁浸出液(质量浓度为 0.18 g/L)中的稀土元素,解吸液中 REO 质量浓度最高为 32.23 g/L,富集率为 179 倍;胡小涿^[58]采用转型 TP207 树脂富集稀土,吸附量为 0.18 g/g,再采用 5% 的稀 HCl 解吸,解吸率为 99.45%,解吸液中稀土质量浓度高峰值为 57.75 g/L。在 CL-P507 和 TP207 树脂吸附过程中,Al 与稀土存在竞争吸附,无法实现 Al 的有效去除,会降低树脂的稀土交换容量。此外,还有一些学者研究了不同树脂对稀土离子的吸附行为及机制^[59-65],但均未见相关的试用点及推广应用报道。由此可见,离子交换法可采用不同树脂实现从低浓度或极低浓度稀土溶液中富集稀土元素,该法富集效率高,再生效果好,可实现大规模工业化生产,但选择性和吸附容量不高,富集过程包括吸附和解吸等工序,操作相对复杂,周期较长。

此外,一些新型复合吸附剂也是目前的研究热点,这些材料结合了无机和有机材料的优点,如将无机纳米粒子负载在有机骨架上,或将有机功能基团嫁接到无机载体上,以发挥不同组分的协同效应,具有更高的吸附性能和选择性。如兰俊等^[66-67]采用 NaY 分子筛吸附质量浓度为 100 mg/L 的稀土溶液, Gd^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 饱和和吸附容量分别为 71.3、69.8、67.0 mg/g,再采用盐酸对负载吸附剂进行解吸,解吸率大于 96%;郭超逸^[68]以氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)为锆源制备了无定型 ZrP、晶型 α -ZrP、氨基改性 ZrP 和磺酸基改性 ZrP 等吸附材料,并分别在配制的硝酸镧溶液(La^{3+} 质量浓度为 0.2 g/L)中进行静态吸附试验,结果表明,吸附—解吸循环 5 次后,氨基改性 ZrP 完全丧失吸附能力,无定型 ZrP、 α -ZrP 和磺酸基改性 ZrP 对稀土的吸附容量大幅降低;Wei X. Y. 等^[69]合成了一种对水溶液中稀土元素具有高效吸附性能的 ALG@KLN 复合材料,其对 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ho^{3+} 和

Nd^{3+} 的饱和吸附容量分别为74.40、84.48、85.18和75.17 mg/g。这些新型复合吸附剂可实现对低浓度稀土溶液的富集和回收,但随使用次数增加可能会发生不可逆的结构变化或表面活性位点的损失,导致再生能力逐渐下降。如多次吸附—再生循环后,吸附剂表面可能会积累一些难以去除的杂质或发生部分结构的老化,从而使其对稀土元素的吸附和再生性能变差。

吸附分离法是一种具有广阔发展前景的技术,因具有环境友好、操作简单、处理量大、适应性强、易于工业化等优点在稀土分离领域占据了重要地位。目前,众多类型的吸附剂和不断涌现的新型吸附剂材料为分离稀土提供了更多的选择,可通过改变吸附剂孔隙大小、形状和分布,引入特定功能基团,或通过表面涂层、掺杂金属离子的方法提高其对稀土的吸附效率和选择性。但若要实现吸附分离法在稀土分离领域的全面推广和应用,还需克服诸多挑战,包括提高吸附剂在复杂环境下的稳定性和选择性,增大吸附剂的吸附容量,提升吸附剂循环再生能力等。随着相关研究的不断深入和技术的创新,吸附分离法有望成为低浓度稀土富集分离的主流技术,从而促进稀土资源的高效利用和可持续发展。

3 结论与展望

常见的低浓度稀土溶液有离子吸附型稀土矿浸出液、离子吸附型稀土尾矿浸出液、低品位稀土资源提取和加工过程中产生的极低浓度的稀土废液、深海泥浆浸出液等。随着对稀土产品需求增加和高品质稀土矿物储量下降,低浓度稀土高效提取技术开发研究是未来稀土行业可持续发展的必由之路。

目前,低浓度稀土溶液中稀土元素的富集方法主要有化学沉淀法、溶剂萃取法、膜分离法和吸附分离法。不同方法所适用的溶液体系成分要求和优缺点各异。总体看来,沉淀法操作简单,但存在适用浓度范围更高、沉淀不完全且沉淀剂消耗大等缺点;溶剂萃取法富集稀土具有选择性强、分离效率高、可实现连续大规模生产等优势,但在处理低浓度稀土溶液时易出现大相比萃取衍生出的有机相消耗大、含油废水污染严重等环保问题;膜分离法操作简单,分离效率高,但膜材料易降解,易受有机小分子、无机粒子、微生物等的污染,导

致膜吸附性能和使用寿命降低。相比之下,功能基树脂吸附分离法可以充分结合萃取法和膜分离法的高选择、高效率 and 易操作的技术特点,并发挥出高分子材料的绿色环保优势,尤其适用于处理极低浓度的稀土溶液,因此开发具有特异性功能基的新型大容量吸附材料,保证良好的循环再生能力,仍是未来低浓度稀土溶液提取富集极具开发潜力的技术研究方向之一。

参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土(上)[M]. 2版. 北京:冶金工业出版社,1995.
- [2] 池汝安,王淀佐. 稀土选矿与提取技术[M]. 北京:科学出版社,1996.
- [3] 程建忠,车丽萍. 中国稀土资源开采现状及发展趋势[J]. 稀土,2010,31(2):65-69.
CHENG Jianzhong, CHE Liping. Current mining situation and potential development of rare earth in china[J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(2): 65-69.
- [4] 黄小卫,李红卫,王彩凤,等. 我国稀土工业发展现状及进展[J]. 稀有金属,2007(3):279-288.
HUANG Xiaowei, LI Hongwei, WANG Caifeng, et al. Development status and research progress in rare earth industry in China[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007 (3): 279-288.
- [5] 肖燕飞. 离子吸附型稀土矿镁盐体系绿色高效浸取技术研究[D]. 沈阳:东北大学,2015:80-95.
- [6] 钱有军. 低浓度稀土溶液碳酸氢铵沉淀及结晶过程研究[D]. 赣州:江西理工大学,2013:17-41.
- [7] 李永绣. 离子吸附型稀土资源与绿色提取[M]. 北京:化学工业出版社,2014.
- [8] KATO Y, FUJINAGA K, NAKAMURA K, et al. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements[J]. Nature Geoscience, 2011, 4(8): 535-539.
- [9] BI D J, SHI X F, HUANG M, et al. Geochemical and mineralogical characteristics of deep-sea sediments from the western North Pacific Ocean: constraints on the enrichment processes of rare earth elements[J]. Ore Geology Reviews, 2021, 138. DOI:10.1016/j.oregeorev.2021.104318.
- [10] LI J, SHI X F, HUANG M, et al. The transformation and accumulation mechanism of rare earth elements in deep-sea sediments from the Wharton Basin, Indian Ocean[J]. Ore Geology Reviews, 2023, 161. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2023.105655.
- [11] 刘志强,吴宇坤,张魁芳,等. 太平洋中部深海黏土中稀土钇的酸浸研究[J]. 矿冶工程,2017,37(3):94-96.
LIU Zhiqiang, WU Yukun, ZHANG Kuifang, et al. Acid leaching of rare earth yttrium in pelagic clay from Central Pacific Ocean[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(3): 94-96.

- [12] 张魁芳,吴宇坤,刘志强,等.从太平洋中部深海黏土盐酸浸出液中萃取回收钇的研究[J].中国稀土学报,2016,34(1):62-69.
ZHANG Kuifang, WU Yukun, LIU Zhiqiang, et al. Extraction of yttrium from hydrochloric acid leaching solution of pelagic clay from Central Pacific[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earth, 2016, 34(1): 62-69.
- [13] 潘炳,任国兴,王祥,等.印度洋海盆沉积物中稀土的赋存状态及其浸出研究[J].金属矿山,2020(11):84-89.
PAN Bing, REN Guoxing, WANG Xiang, et al. Study on the occurrence state and the leaching of rare earth elements in sediments of the Indian Ocean Basin[J]. Metal Mine, 2020(11): 84-89.
- [14] AHMAD N, XINBO Y, RICK H. Parametric study and speciation analysis of rare earth precipitation using oxalic acid in a chloride solution system[J]. Minerals Engineering, 2022, 176. DOI:10.1016/j.mineng.2021.107352.
- [15] 朱薇,刘志强,郭秋松,等.草酸沉淀稀土废水的治理现状[J].材料研究与应用,2014,8(4):219-220.
ZHU Wei, LIU Zhiqiang, GUO Qiusong, et al. Treatment status of waste water from rare earth deposition with oxalic acid[J]. Materials Research and Application, 2014, 8(4): 219-220.
- [16] 焦芸芬,余党华,何小林,等.稀土冶炼含 $C_2O_4^{2-}$ 废水的治理与回收利用技术[J].中国资源综合利用,2016,34(7):41-44.
JIAO Yunfen, YU Danghua, HE Xiaolin, et al. Treatment and recycling technology on rare earth metallurgy wastewater containing $C_2O_4^{2-}$ [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2016, 34(7): 41-44.
- [17] 严志安,燕利军,陈曹军,等.硫酸铵浸出-草酸沉淀稀土方法在找矿中的应用:以云南盈江县新泡山矿区为例[J].地质与勘探,2021,57(4):796-807.
YAN Zhian, YAN Lijun, CHEN Caojun, et al. Application of the ammonium sulfate leaching-oxalic acid precipitating ree method to mineral exploration an example of the xinpaoshan mine in Yingjiang County, Yunnan Province[J]. Geology and Exploration, 2021, 57(4): 796-807.
- [18] 吴茂法,应连芬,杨胜.碳酸氢铵沉淀富集稀土离子条件讨论[J].浙江地质,1999(2):89-92.
WU Maofa, YING Lianfen, YANG Sheng. Discussion of the condition of sedimenting and enriching rare-earth ion by ammonium hydrogen carbonate[J]. Geology of Zhejiang, 1999(2): 89-92.
- [19] 喻庆华,李先柏.晶型碳酸稀土的形成及其影响因素[J].中国稀土学报,1993(2):171-173.
YU Qinghua, LI Xianbo. Formation of crystalline rare earth carbonate and its influencing factors[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 1993(2): 171-173.
- [20] 钱有军.低浓度稀土溶液碳酸氢铵沉淀及结晶过程研究[D].赣州:江西理工大学,2013.
- [21] 方夕辉,尹艳芬,邱廷省,等.磁处理对碳酸氢铵沉淀稀土母液体系的影响[J].矿产综合利用,2004(3):7-10.
FANG Xihui, YIN Yanfen, QIU Tingsheng, et al. The influence of magnetic treatment on rare earth lixivium during precipitation by NH_4HCO_3 [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2004(3): 7-10.
- [22] 刘燕波.离子型稀土沉淀结晶工艺及机理研究[D].赣州:江西理工大学,2014.
- [23] 冷美杰,尹安,符亲武,等.碳酸钠-碳酸氢钠混合沉淀剂对碳酸钇结晶过程的影响[J/OL].中国稀土学报:1-14 [2024-10-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.tg.20240618.1652.010.html>.
LENG Meijie, YIN An, FU Qinwu, et al. Effect of sodium carbonate-sodium bicarbonate mixture precipitator on the crystallization of yttrium carbonate[J/OL]. Journal of the Chinese Society of Rare Earth: 1-14 [2024-10-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.tg.20240618.1652.010.html>.
- [24] 胡小沫,刘书祯,袁昌望,等.离子型稀土浸出液复合钠盐高效富集稀土[J].有色金属(冶炼部分),2023(5):52-57.
HU Xiaomi, LIU Shuzhen, YUAN Changwang, et al. High efficient enrichment of rare earth in ionic rare earth leachate with complex sodium salt [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(5): 52-57.
- [25] 孟祥龙.低浓度硫酸稀土浸液无氨沉淀富集技术及过程控制[D].北京:北京有色金属研究总院,2017.
- [26] 李会婷.稀土氯化铵废水资源化利用的实验研究[D].南昌:南昌大学,2013.
- [27] 余宗鹤.硫酸体系碳酸氢镁沉淀制备碳酸稀土过程研究[D].北京:北京有色金属研究总院,2019.
- [28] YU Z H, WANG M, WANG L, et al. Preparation of crystalline mixed rare earth carbonates by $Mg(HCO_3)_2$ precipitation method[J]. Journal of Rare Earths, 2020, 38(3): 292-298.
- [29] 张臻悦,席银龙,李丹,等.镁盐稀土浸出液稀土沉淀过程[J].有色金属(冶炼部分),2022(5):45-50.
ZHANG Zhenyue, XI Yinlong, LI Dan, et al. Precipitation process of magnesium salt rare earth leaching solution[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(5): 45-50.
- [30] 陈久昌,姚清霞,邱建民,等.响应曲面法优化 MgO 沉淀离子型稀土矿浸出液工艺[J].中国稀土学报,2020,38(5):646-654.
CHEN Jiuchang, YAO Qingxia, QIU Jianmin, et al. Optimization of leaching solution of magnesium oxide precipitated ionic rare earth ore by response surface methodology [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earth, 2020, 38(5): 646-654.
- [31] LUO X P, YUAN X Q, HE K Z, et al. Precipitation process for combined impurity removal from a magnesium sulphate-based leachate of ionic rare earth ore[J]. Minerals

- Engineering, 2022, 189. DOI: 10. 1016/J. MINENG. 2022. 107911.
- [32] 赖安邦,贺强,邱江,等. 氧化钙反加料沉淀富集稀土浸出液中稀土的研究[J]. 稀有金属, 2021, 45(7): 866-878. LAI Anbang, HE Qiang, QIU Jiang, et al. Enrichment of rare earth in rare earth leaching solution by calcium oxide reverse feeding precipitation[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021, 45(7): 866-878.
- [33] 赖富国. 镁盐体系稀土浸出液氧化钙无氨沉淀富集过程研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2019.
- [34] 肖传绪. 低浓度稀土溶液大相比萃取富集的应用基础研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2018.
- [35] 张宏源. P507非平衡萃取富集低浓度稀土与杂质铝分离基础研究[D]. 北京:北京有色金属研究总院, 2021.
- [36] 李翠翠. 稀土与铀、钍、铁、铝的萃取分离与富集性能[D]. 南昌:南昌大学, 2018.
- [37] 王悦. 低浓度稀土溶液中稀土的富集与氨氮的处理[D]. 南昌:南昌大学, 2016.
- [38] 董金诗. 离子吸附型稀土矿低浓度浸出液非皂化—非平衡萃取富集过程研究[D]. 沈阳:东北大学, 2017.
- [39] 董金诗, 黄小卫, 冯宗玉, 等. 离子吸附型稀土矿低浓度浸出液分步萃取富集新技术研究进展[C]//中国稀土学会稀土化学和湿法冶金专业委员会. 全国稀土化学与冶金学术研讨会暨中国稀土学会稀土化学与湿法冶金、稀土火法冶金专业委员会工作会议论文摘要集. 赣州:出版者不详, 2014: 30-31.
- [40] 王湛, 王志, 高学理. 膜分离技术基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2019.
- [41] 陈斌, 李青, 祝怡斌, 等. 离子型稀土矿山淋洗及尾水富集[J]. 有色金属工程, 2022, 12(11): 155-159. CHEN Bin, LI Qing, ZHU Yibin, et al. Leaching and tailings water enrichment of ionic rare earth mines[J]. Non-ferrous Metals Engineering, 2022, 12(11): 155-159.
- [42] KOSE MUTLU B, CANTONI B, TUROLLO A, et al. Application of nanofiltration for rare earth elements recovery from coal fly ash leachate: performance and cost evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 349: 309-317.
- [43] KACZOROWSKA M A. The latest achievements of liquid membranes for rare earth elements recovery from aqueous solutions: a mini review[J]. Membranes, 2023, 13(10). DOI:10. 3390/membranes13100839.
- [44] ZHANG L, CHEN Q, KANG C, et al. Rare earth extraction from wet process phosphoric acid by emulsion liquid membrane [J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(7): 717-723.
- [45] KOCHERGINSKY N M, YANG Q, SEELAM L. Recent advances in supported liquid membrane technology [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 53(2): 171-177.
- [46] 张传成. PVDF中空纤维膜的制备及应用研究[D]. 武汉:湖北工业大学, 2020.
- [47] ASADOLLAHZADEH M, TORKAMAN R, MOSTAEDI T M. Extraction and separation of rare earth elements by adsorption approaches: current status and future trends [J]. Separation and Purification Reviews, 2020, 50(4): 1-28.
- [48] 刘丽华, 张顺泽. 分离工程[M]. 北京:中国矿业大学出版社, 2020: 190-199.
- [49] 柴诚敬, 贾绍义. 化工原理[M]. 3版. 北京:高等教育出版社, 2017.
- [50] ZHANG T, JU P, YUAN W, et al. Adsorption of rare earth ions from highly saline media by a pyridine-modified activated carbon sorbent [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(6). DOI: 10. 1016/J. JECE. 2024. 114438.
- [51] 钟宇航, 彭陈亮, 王观石, 等. 蒙脱石对 Y^{3+} 的吸附特性及机制研究[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(6): 713-723. ZHONG Yihang, PENG Chenliang, WANG Guanshi, et al. Adsorption characteristics and mechanism of Y^{3+} by montmorillonite [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earth, 2019, 37(6): 713-723.
- [52] 池汝安, 王淀佐. 量子化学计算粘土矿物的吸附性能和富集稀土的研究[J]. 中国稀土学报, 1993(3): 199-203.
- [53] GAO Y H, FAN C Z, XU H. Experimental study on adsorption of rare earth elements on kaolinite and halloysite [J]. Acta Geologica Sinica, 2017, 91(Sup. 1): 80-82.
- [54] 吴呈皓, 张臻悦, 池汝安, 等. 伊利石对钪离子的吸附行为研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(6): 83-89. WU Chenghao, ZHANG Zhenyue, CHI Ruan, et al. Investigation on adsorption behavior of yttrium ions by illite [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024, 44(6): 83-89.
- [55] 陈园园. 离子交换法从离子型稀土矿山尾液中回收稀土工艺及机理研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2014.
- [56] 黄万抚, 李新冬, 文金磊, 等. HD325树脂从低浓度稀土矿浸出液中回收稀土的研究[J]. 稀有金属, 2015, 39(8): 727-734. HUANG Wanfu, LI Xindong, WEN Jinlei, et al. Recovery of rare earth from low-concentration rare earth ore leaching liquid by HD325 ion-exchange resin [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(8): 727-734.
- [57] 柯兆华, 郭安, 邱小英, 等. 从离子型稀土硫酸镁浸出液中制备碳酸稀土的新工艺研究[J]. 中国稀土学报, 2023, 41(6): 1132-1139. KE Zhaohua, GUO An, QIU Xiaoying, et al. Magnesium sulfate leaching solution new process for preparing rare earth carbonate from ionic rare earth [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earth, 2023, 41(6): 1132-1139.
- [58] 胡小冰, 周洁英, 伍莺, 等. 转型 TP207 树脂从低浓度稀土溶液中富集稀土的研究[J]. 中国稀土学报, 2022, 40(4): 633-640. HU Xiaomi, ZHOU Jieying, WU Ying, et al. Study on the

- enrichment of rare earth from low concentration rare earth solution with transformed TP207 resin[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2022, 40(4): 633-640.
- [59] 张胜其. 离子型稀土矿浸出液的富集与除杂试验研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2016.
- [60] 徐海波, 张胜其, 周洁英, 等. 改性树脂 CB-ACT 富集离子型稀土矿浸出液实验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(3): 108-113.
- XU Haibo, ZHANG Qisheng, ZHOU Jieying, et al. Enrichment of ionic rare earth's leaching solution by modified resin CB-ACT [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(3): 108-113.
- [61] LUCIANO J B, GABRIELA S C, ANA L Q C. Pre-concentration and partial fractionation of rare earth elements by ion exchange[J]. Minerals Engineering, 2024, 205. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108477.
- [62] MICHAEL J P, KARIN S. Comparative study of the application of chelating resins for rare earth recovery[J]. Hydrometallurgy, 2017, 90(1): 13-18.
- [63] 沈秋仙, 莫建军, 熊春华. 亚胺基乙酸树脂对镧(III)的吸附及其机制[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(4): 421-424.
- SHEN Qiuxian, MO Jianjun, XIONG Chunhua. Adsorption behavior and mechanism of diqucolamidic acid resin for lanthanum(III)[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2003, 21(4): 421-424.
- [64] XIONG C H, WU X M. Study on the adsorption of iminodiacetic acid resin for yttrium(III)[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 19(1): 1356-1360.
- [65] DRAGAN E S, DINU M V, LISA G, et al. Study on metal complexes of chelating resins bearing iminodiacetate groups [J]. European Polymer Journal, 2009, 45(7): 2119-2130.
- [66] 兰俊, 黎先财, 杨沂凤. NaY 分子筛对低浓度稀土废水的富集与回收[J]. 南昌大学学报(工科版), 2015, 37(3): 224-227.
- LAN Jun, LI Xiancai, YANG Yifeng. NaY molecular sieve used in the enrichment and recover of rare earth from low concentration wastewater[J]. Journal of Nanchang University (Engineering & Technology), 2015, 37(3): 224-227.
- [67] 兰俊. 低浓度稀土废水的富集与回收技术研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2015.
- [68] 郭超逸. 磷酸锆基吸附剂的制备及其吸附富集稀土 La³⁺ 研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2022.
- [69] WEI X Y, MAO X H, QIN W Q, et al. Synthesis of a green ALG@KLN adsorbent for high-efficient recovery of rare earth elements from aqueous solution[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 325. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124690.

Research Progress on Enrichment of Rare Earth from Low Concentration Rare Earth Solution

HU Xiaomi^{1,2}, LIU Shuzhen^{1,2}, LI Li^{1,2}, ZHANG Kuifang^{1,2}

(1. School of Intelligent Manufacturing and Materials Engineering, Gannan University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. Ganzhou Key Laboratory of Green Extraction and High Quality Utilization of Regional Characteristic Metal Resources, Gannan University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Rare earth resources are easy to produce low concentration rare earth solution or very low concentration rare earth wastewater in the process of development and extraction, which causes problems such as enrichment difficulties, environmental pollution and resource waste. The sources and characteristics of common low concentration rare earth solutions are introduced, and the principles and research progress of enrichment and recovery technologies of low concentration rare earth solutions in recent years are reviewed, including precipitation, solvent extraction, membrane separation and adsorption separation. The advantages and disadvantages of various enrichment and recovery methods are analyzed, future direction for technological development are also outlined.

Key words: rare earth; enrichment; low concentration rare earth solution; precipitation; extraction; adsorption