



## 低浓度稀土离子吸附材料研究进展

魏徐一 韩俊伟 覃文庆

### Research advances in low-concentration rare earth ion adsorption materials

WEI Xuyi, HAN Junwei, QIN Wenqing

引用本文:

魏徐一, 韩俊伟, 覃文庆. 低浓度稀土离子吸附材料研究进展[J]. 北科大: 工程科学学报, 2024, 46(8): 1381–1392. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.10.23.006

WEI Xuyi, HAN Junwei, QIN Wenqing. Research advances in low-concentration rare earth ion adsorption materials[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(8): 1381–1392. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.10.23.006

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.10.23.006>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 微生物技术在稀土资源利用中的研究进展

Overview of microbial technology in the utilization of rare earth resources

工程科学学报. 2020, 42(1): 60 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.09.12.003>

#### 钾离子电池的研究进展及展望

Research progress and prospect of potassium-ion batteries

工程科学学报. 2023, 45(7): 1131 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.08.17.004>

#### 废旧三元锂电池正极材料资源化再生的研究进展

Research progress on resource regeneration of spent ternary cathode materials

工程科学学报. 2023, 45(9): 1470 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.09.15.002>

#### 基于PCM的太阳能储能水箱研究进展

Research progress on solar energy storage water tanks based on phase-change materials

工程科学学报. 2023, 45(10): 1795 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.08.24.007>

#### 铬元素固化机理及利用不锈钢工业含铬固废制备无机材料研究进展

Research progress of chromium solidification mechanism and preparation of inorganic materials by Cr-containing solid wastes from stainless steel industry

工程科学学报. 2021, 43(12): 1725 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.09.15.007>

#### 钠离子电池层状氧化物正极材料研究进展

Recent progress on layered oxide cathode materials for sodium-ion batteries

工程科学学报. 2022, 44(4): 601 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.05.26.001>

# 低浓度稀土离子吸附材料研究进展

魏徐一, 韩俊伟<sup>✉</sup>, 覃文庆

中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083

✉通信作者, E-mail: [hanjunwei2008@163.com](mailto:hanjunwei2008@163.com)

**摘要** 近年来,随着稀土产量与需求之间的供需矛盾日益加深,对稀土资源的高效绿色提取和分离提出了更高的要求.特别是从稀土矿选矿废水、精炼废水、海水和温泉等低浓度的稀土溶液中回收稀土资源已成为研究热点.相比于蒸发结晶、化学沉淀、溶剂萃取等传统提取技术,吸附法因具有操作简单、成本低廉、处理量大和适应性强等优势,成为低浓度稀土深度回收的潜在方法之一.本文汇总了近年来国内外有关于稀土离子吸附材料的研究进展,详细介绍了矿物基、碳基、金属-有机框架基和高分子基等吸附材料的设计与合成思路、微观形貌、吸附行为、材料性能和潜在的应用潜力.最后,对比指出了各种吸附材料的优势和不足,提出开发面向应用的高效绿色靶向吸附材料是未来稀土吸附材料的主要发展趋势,靶向吸附技术也将成为低浓度稀土溶液(废水)资源化的主要方法,以期为稀土资源的高效利用提供参考.

**关键词** 稀土元素; 吸附材料; 水处理; 资源循环; 研究进展

**分类号** TQ424;X703

## Research advances in low-concentration rare earth ion adsorption materials

WEI Xuyi, HAN Junwei<sup>✉</sup>, QIN Wenqing

School of Minerals Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China

✉Corresponding author, E-mail: [hanjunwei2008@163.com](mailto:hanjunwei2008@163.com)

**ABSTRACT** Recently, with the persistently increasing demand and production of rare earth metals, the efficient and green recovery of rare earth resources has encouraged higher requirements. Particularly, the recovery of rare earth elements (REEs) from low-concentration rare earth solutions such as rare earth mineral processing wastewater, refining wastewater, seawater, and hot springs has become a research hotspot. Compared with conventional extraction methods, such as evaporative crystallization, chemical precipitation, and solvent extraction, adsorption holds promise for low-concentration rare earth recovery due to its advantages of simple operation, low cost, large treatment capacity, and strong adaptability. This paper meticulously outlines the recent research advancements on rare earth ion adsorption materials and introduces mineral-based, carbon-based, metal-organic framework (MOF)-based, and polymer-based adsorbents and their design ideas, microscopic morphologies (specific surface area, pore size, and particle geometric dimension), adsorption behaviors (adsorption kinetics and adsorption isotherm), material performances (maximum adsorption capacity, adsorption-desorption cycles, and stability), and potential applications (pH, dosage, coexisting competing ions, and actual REE wastewater treatment effect). Mineral-based adsorbent materials are characterized by clay minerals of layered silicate type; carbon-based adsorbent materials include biochar, graphene, and carbon nanotubes; MOF materials include the Zeolitic imidazolate framework (ZIF), University of Oslo (UIO), Materials of Institut Lavoisier (MIL), and Hong Kong University of Science and Technology (HKUST) series; polymer-based materials include natural and artificial polymers and hydrogels. Single-material adsorbents usually have low adsorption capacity, poor selectivity, and weak mechanical strength and are unstable under acidic conditions. To overcome these disadvantages,

收稿日期: 2023–10–23

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ20062); 国家自然科学基金资助项目(52174269, 52374293); 湖南省科技创新计划资助项目(2022RC1123, 2022GK4058); 湖南省研究生创新项目(CX20230188); 中南大学研究生自主探索创新项目(2023ZZTS0104)

composite materials can be prepared, which capitalize on the benefits of their individual materials, e.g., use of polymer hydrogels loaded with fine-grained mineral materials to prevent agglomeration, *in-situ* MOF growth on the surface of graphene oxide to improve its stability in acidic conditions, use of polymers with specific functional groups that contain O, N, and P to alter porous materials to improve adsorption capacity, and magnetization modification of carbon-based materials and polymers to facilitate the subsequent recycling. Finally, the following future development trends of rare earth adsorbents are proposed: 1) development of green adsorbent materials, including green raw materials and no new pollution in the process, 2) development of highly selective adsorbent materials that can extract REEs from competing impurity ions and achieve the separation of a single rare earth among the REEs, and 3) development of high-efficiency adsorbent materials including REE extraction from low-concentration rare earth solutions and fast adsorption kinetics and their applications in the field of REE wastewater treatment.

**KEY WORDS** rare earth elements; adsorption materials; water treatment; resource cycle; research progress

稀土元素(REEs)包含 15 个镧系元素和 2 个化学性质相似的钪和钇元素. 随着现代工业在永磁材料<sup>[1-3]</sup>、荧光材料<sup>[4-6]</sup>、玻璃陶瓷<sup>[7-8]</sup>、镍氢电池<sup>[9-11]</sup>和催化剂<sup>[12-13]</sup>等领域快速发展, 稀土需求量不断激增. 尽管自然界中稀土矿种类超过 250 种, 但工业上可利用的仅 10 余种<sup>[14-15]</sup>, 可开采矿床少、分布不均的特点导致稀土产量难以满足市场需求. 目前, 稀土已被美国、中国、日本和欧洲等国家和地区视为战略关键金属<sup>[16]</sup>. 据美国国家地质调查局统计报道<sup>[17]</sup>, 2011—2022 年全球稀土产量呈现出连续增长趋势, 2022 年全球稀土产量已经超  $3 \times 10^5$  t. 其中, 中国稀土年产量始终居全球首位, 且贡献了 90% 以上的中重稀土产量. 然而, 中国稀土资源储量仅占全球稀土储量的 37%, “采储比”严重失衡. 随着稀土产量的不断增加, 在稀土的开采、加工和使用等环节中同样会造成大量的稀土元素暴露和迁移. 不仅会对水、土壤和空气造成污染, 在生物累积的作用下还会对人和动植物构成潜在危害<sup>[18-19]</sup>. 稀土废水具有浓度低、产量大和来源广等特点, 关于稀土废水的高效资源化处理已成为研究热点. 稀土生产废水按生产工序差异可分为稀土选矿废水和冶炼废水<sup>[20]</sup>. 稀土选矿废水主要产生于原地浸矿时浸出剂渗透污染的地下水, 沉淀过程的上清液和洗涤液等; 冶炼废水主要来源是萃取废水、皂化废水和沉淀废水等. 严春杰等<sup>[21]</sup>对中国赣南地区离子型稀土矿选矿废水中稀土资源进行测算, 若按每年生产 20000 t 稀土计算, 每年约损失 700 ~ 840 t 稀土精矿; 若按稀土矿冶炼分离企业产能  $3000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  计算, 每年约有 150 t 稀土资源流失. 海洋中海水溶解态稀土含量极低, 但在海底沉积物中的中重稀土资源储量巨大<sup>[22]</sup>. 随着海底沉积物中稀土不断扩散, 从深海回收低浓度稀土备受关注<sup>[23-24]</sup>. 围岩地热活动产生的温泉中稀土含量明显高于海水, 同样是一种潜在的稀

土资源<sup>[25-26]</sup>.

出于资源循环和环境保护等方面考虑, 亟需开发高效、绿色的稀土资源加工技术以处理低浓度稀土废水. 目前, 工业上已获得应用的稀土提取方法包括分级结晶法、分步沉淀和溶剂萃取法等<sup>[27-28]</sup>. 其中, 分级结晶和分步沉淀法流程长、选择性差, 目前已很少应用<sup>[29-30]</sup>. 溶剂萃取法是指通过互不相溶的两相液体回收或分离稀土, 常用的萃取剂包括中性萃取剂、酸性萃取剂和酰胺类萃取剂等<sup>[31-33]</sup>. 溶剂萃取法因性能稳定、萃取量大等特点广泛应用于稀土工业, 但同时产生大量含有氮、磷的有机废水, 设备占地面积大, 且对低浓度稀土萃取率低. 吸附法<sup>[34-35]</sup>是通过物理或化学吸附方式将稀土离子捕获在吸附剂表面. 吸附法因具有处理量大、处理浓度范围广和处理流程短等特点在低浓度稀土废水处理上表现出一定的潜力.

本文以近年来国内外报道的稀土离子吸附材料为对象, 总结了吸附材料的类型、设计原理、吸附过程特点和应用潜力等情况, 提出未来稀土离子吸附材料的研究重点, 以期对稀土资源循环利用和水处理等领域提供参考.

## 1 矿物基稀土吸附材料

在自然界风化作用侵蚀下, 黏土矿物丰富的层间域和表面断裂键形成的羟基能够自发地吸附稀土离子, 形成离子型稀土矿<sup>[36]</sup>. 因此, 矿物基吸附材料主要有高岭石、白云母和蒙脱石等黏土矿物. Borst 等<sup>[37]</sup>以马达加斯加和中国南方离子型稀土矿为例, 通过同步辐射 X 射线吸收光谱研究了稀土元素在高岭石表面的分布与成键情况, 证明了离子型稀土矿中钇和钆是以 8 或 9 配位水合物形式吸附在其表面上. 然而天然的黏土矿物<sup>[38]</sup>吸附稀土时具有吸附容量较低、易凝聚和难回收的缺点<sup>[39]</sup>.

为解决以上问题, 研究人员主要从提升吸附容量和减少凝聚等方面开展工作. 为提升吸附容量, Liu 等<sup>[40]</sup>通过酸改性增加蒙脱石层间距、比表面积和孔容量(图 1(a)), 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水热酸化改性后蒙脱石对 La<sup>3+</sup>吸附量可达 24.7 mg·g<sup>-1</sup>. 为解决微细粒矿物回收难的问题, 舒诗凯<sup>[41]</sup>采用湿颗粒化改性方法将蒙脱石粉末、硅酸钠和聚乙烯醇混合陈化后焙烧制备出蒙脱石颗粒, 且焙烧后的蒙脱石颗粒几何体积显著增加(图 1(b)), 对 La<sup>3+</sup>吸附量最高可达 34.17 mg·g<sup>-1</sup>. 但经颗粒化后蒙脱石比表面积和阳离子交换容量都低于原料, 导致其再

生能力差. Wei 等<sup>[42]</sup>受中国南方离子型稀土矿的成矿过程启发, 以高岭石(KLN)和海藻酸钠(ALG)为原料, 一步合成了矿物凝胶复合材料(ALG@KLN), 如图 1(c)所示. ALG@KLN 对 Gd、Y、Ho 和 Nd 的最大吸附量达到 74.40、84.48、85.18 和 75.17 mg·g<sup>-1</sup>, 且高岭石能够均匀负载在凝胶材料中, 便于后续的回收. 为了提升吸附容量, 研究人员还将聚合物刷应用在矿物基吸附材料上, Zhou 等<sup>[43]</sup>通过硬脂酸酯化反应实现高岭石烷基化, 再通过紫外光诱导法将聚丙烯酸(PAA)枝接在其表面合成 PAA-KLN(图 2(d)), 并将其用于吸附稀土矿山废水中

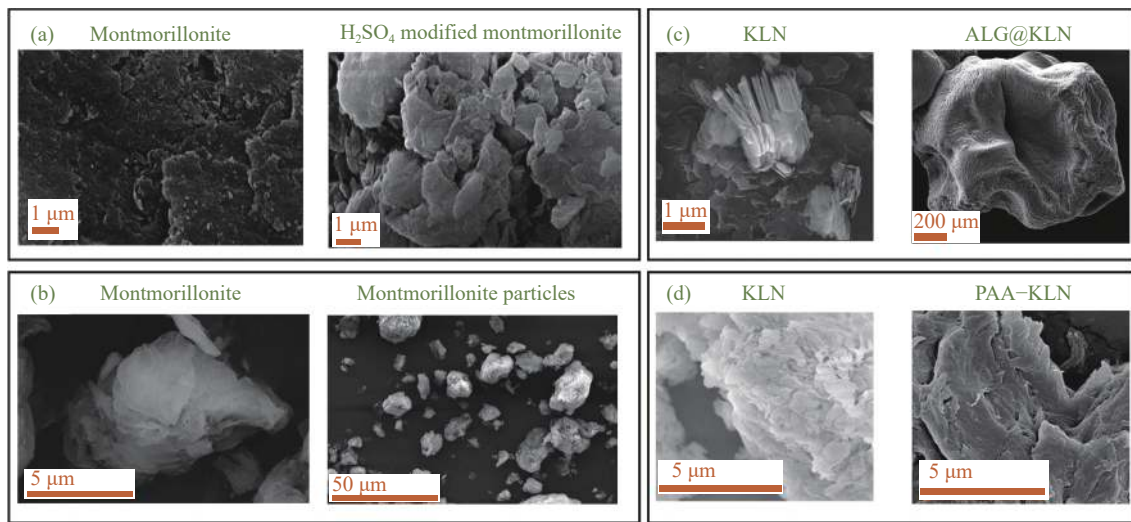


图 1 矿物基吸附剂微观形貌. (a) 酸改性蒙脱石; (b) 蒙脱石颗粒; (c) ALG@KLN; (d) PAA-KLN<sup>[40-43]</sup>

Fig.1 Micromorphology of mineral-based adsorbents: (a) acid-modified montmorillonite; (b) montmorillonite particles; (c) ALG@KLN; (d) PAA-KLN<sup>[40-43]</sup>

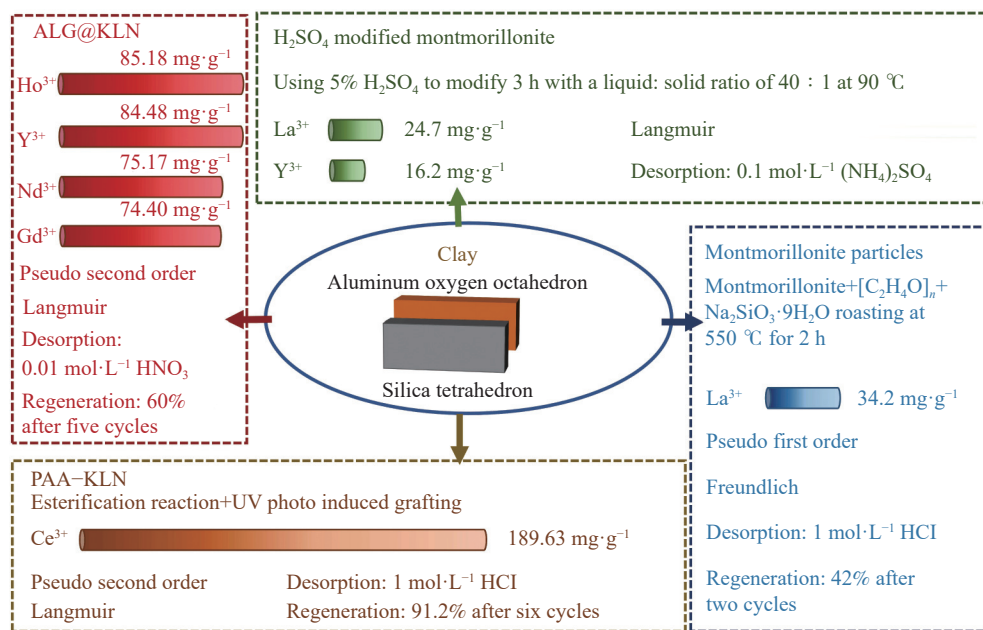


图 2 稀土离子在矿物基吸附剂上吸附<sup>[37, 40-43]</sup>

Fig.2 Adsorption of rare earth ions on mineral-based adsorbents<sup>[37, 40-43]</sup>



的铈, 吸附量可达  $189.63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , PAA 中羧基官能团对稀土离子吸附起到了关键作用, 且经过 6 次循环后保留了 90% 以上的吸附容量。

图 2 将各类矿物基吸附材料的吸附特点进行了对比, 结合对比图 1(b~e) 中改性后的矿物基吸附材料的微观形貌可以将改性方法归纳为 3 种。其一, 通过酸活化处理改性<sup>[40]</sup>, 适当增加其层间距和比表面积允许更多的稀土离子吸附在矿物表面。其二, 借助“颗粒化”焙烧技术<sup>[41]</sup>, 将微细粒矿物与黏结剂焙烧后得到具有规则尺寸的矿物颗粒, 但与天然矿物相比, 焙烧后的矿物颗粒比表面积和孔容都有所降低。以上 2 种改性方法制备的矿物基吸附材料的吸附容量仍处于较低水平, 其原因可能是“酸改性”和“颗粒化”只对矿物的结构和形貌进行了调控, 发生吸附作用的位点数量依然有限。其三, 使用官能团在矿物表面上进行修饰<sup>[43]</sup> 或将其与聚合物负载<sup>[42]</sup>, 这种方法能够直观地增加稀土离子吸附位点, 并通过化学吸附捕获稀土离子, 吸附容量高, 稳定性好。

## 2 碳基稀土吸附材料

碳基吸附材料主要包括来源广泛、成本低廉的多孔生物炭; 还包括新兴的纳米材料碳纳米管和氧化石墨烯等。碳基吸附材料具有表面积大、官能团多、吸附位点丰富等特点, 在废水吸附领域表现出一定的潜力<sup>[44-45]</sup>。然而, 单一的碳基材料的吸附容量有限, 特别是氧化石墨烯、碳纳米管等纳米材料在  $\pi-\pi$  堆积作用下容易在溶液中发生团聚现象, 减少了吸附位点的暴露。多孔生物炭对稀土

离子的吸附机理复杂。其中, 物理吸附主要是借助其丰富的孔隙结构吸附稀土离子; 化学吸附包括生物质热解产生的含氧官能团与稀土离子的配位作用和生物质中钠镁等阳离子与稀土离子发生的离子交换等<sup>[46]</sup>。碳纳米材料与多孔生物炭的吸附机理类似, 但由于其纳米尺寸难以回收, 通常需要复合或磁化改性<sup>[47]</sup>。

Han 等<sup>[48]</sup> 以秸秆为原料, 通过一步水热合成法将  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  沉积在秸秆炭上, 制备了磁性多孔生物炭 (PBC/ZF), 负载削弱了生物炭的团聚现象, 比表面积提升了约  $15 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。Han 等<sup>[48]</sup> 借助柠檬酸中羧基官能团修饰吸附材料, 增加吸附位点, 对 Ce 吸附量可达到  $228.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Babu 等<sup>[49]</sup> 用乙二胺四乙酸 (EDTA) 修饰了经氧化处理后的活性炭 (AC), 如图 3(a) 所示, EDTA 改性的活性炭 (EDTA-AC) 的比表面积增加到  $741 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 在 15 min 内即可达到吸附平衡, 对 Nd(III) 的吸附量是未经改性的活性炭的 4 倍。Babu 等<sup>[49]</sup> 还针对 EDTA-AC 开展了 La(III)/Ni(II)、Sm(III)/Co(II)、Eu(III)/Y(III) 和 Dy(III)/Nd(III) 二元竞争吸附研究, 发现其对重稀土的亲合力更突出, 表现出一定的选择性和稳定性。Burakova 等<sup>[50]</sup> 使用碳纳米管 (CNTs) 和椰壳活性炭 (NWC) 制备出负载碳纳米材料的活性炭吸附剂 (NWC-N), 如图 3(b) 所示, 并用于从多金属矿硫酸浸出液中回收低浓度的 Ce 和 Sc, 但吸附量仍处于较低水平。Ramasamy 等<sup>[51]</sup> 将 (3-氨基丙基) 三乙氧基硅烷 (APTES) 作为偶联剂使多壁碳纳米管 (MWNT) 和纳米二氧化硅复合得到 MWNT-sil 材料, 其比表面积和孔容得到显著提高, 如图 3(c) 所

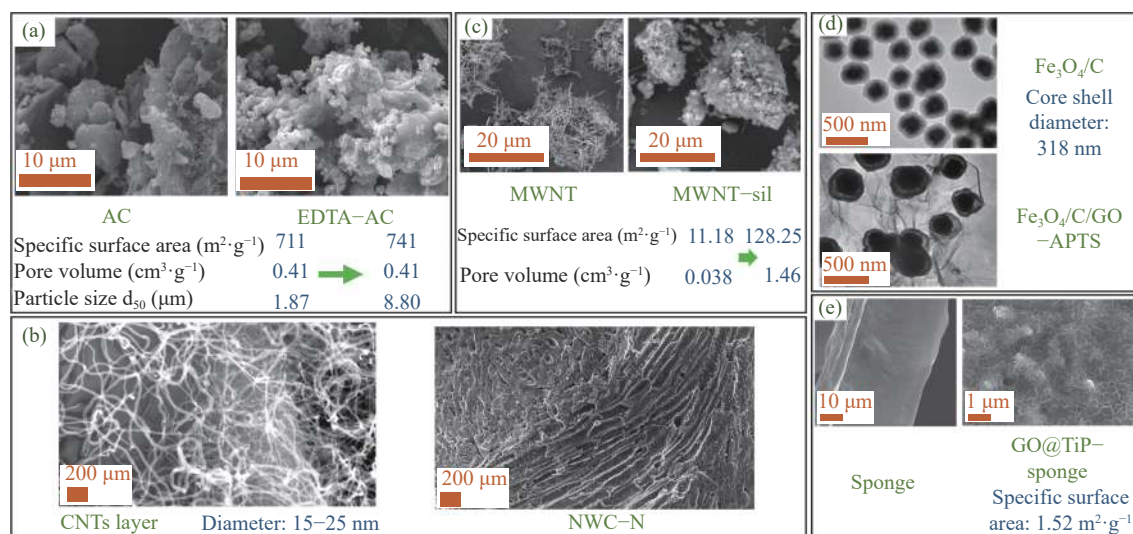


图 3 碳基吸附剂微观形貌。(a) EDTA-AC; (b) NWC-N; (c) MWNT-sil; (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{GO}-\text{APTS}$ ; (e)  $\text{GO}@\text{Tip}-\text{Sponge}$ <sup>[49-53]</sup>

Fig.3 Micromorphologies of carbon-based adsorbents: (a) EDTA-AC; (b) NWC-N; (c) MWNT-sil; (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{GO}-\text{APTS}$ ; (e)  $\text{GO}@\text{Tip}-\text{Sponge}$ <sup>[49-53]</sup>

示. 为提升吸附量, Ramasamy 等<sup>[51]</sup>将 1-(2-吡啶偶氮)2-萘酚(PAN 试剂)修饰到 MWNT-sil 表面上得到 2-MWNT-sil-P 用于矿山酸性废水中回收稀土, 对 La、Sc 和 Y 的吸附量分别为 103.2、32.92 和 68.78  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 并表现出较好的选择性. Bao 等<sup>[52]</sup>使用 3-(2-氨基乙基氨基)丙基-三甲氧基硅烷(APTS)作为交联剂, 通过“一步交联法”将氧化石墨烯(GO)和磁性纳米粒子( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ )复合制备出磁性碳基材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{GO}-\text{APTS}$ ), 如图 3(d)所示, 避免了传统方法需要先负磁再改性的复杂流程, 简化了合成流程, 同时借助 APTS 中氨基官能团提升吸附容量, 经 18 次吸附-脱附后仍保持良好的稳定性. Peng 等<sup>[53]</sup>采用共沉淀法在聚氨酯海绵上负载氧化石墨烯和磷酸钛( $\text{GO}@\text{TiP}-\text{Sponge}$ ), 如图 3(e)所示, 减少了石墨烯的团聚, 同时磷官能团对  $\text{Dy}^{3+}$ 表现出较高的亲和力, 吸附量可达 576.17  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

图 4 将碳基材料吸附行为进行对比, 结合图 3 中碳基吸附剂微观形貌可将其分 2 类. 其一, 在碳基材料基础上通过赋磁(或负载)改性减少团聚, 如 PBC/ZF<sup>[48]</sup>、NWC-N<sup>[50]</sup>和 MWNT-sil<sup>[51]</sup>等材料. 其二, 为了提升碳基材料对稀土离子的选择性, 通常使用有机试剂(如柠檬酸<sup>[48]</sup>、EDTA<sup>[49]</sup>、PAN 试剂<sup>[51]</sup>和磷酸钛<sup>[53]</sup>等)对其表面改性, 提供更多的—OH、—COOH、— $\text{NH}_2$ 和— $\text{PO}_4$ 活性位点. 目前碳基吸附材料改性过程都较为复杂, 还面临二次污染的风险, 如何高效、绿色地同步实现表面改性和赋磁(或负载)是未来碳基吸附剂的研究重点之一.

### 3 金属-有机框架基稀土吸附材料

金属-有机框架(Metal organic frameworks, MOFs)是由金属和有机配体结合而成的网络拓扑结构, 包括类沸石咪唑酯骨架(ZIF)和拉瓦希尔骨架(MIL)等系列材料, 在气相/液相吸附、反应催化和生物传感等领域取得重要进展<sup>[54-55]</sup>. MOFs 材料优势在于比表面积大, 孔道尺寸可控, 表面官能团丰富可为吸附提供大量位点. MOFs 材料对金属离子的吸附机理主要为静电吸附、离子交换和化学配位等. 然而, MOFs 材料用于金属离子吸附时最主要的问题是金属节点易溶出, 导致 MOFs 吸附材料难以回收再生.

Zhao 等<sup>[56]</sup>将  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和苯三甲酸( $\text{H}_3\text{BTC}$ )通过水热合成法制备了铜基 MOFs (HKUST-1)在中性条件下通过离子交换吸附  $\text{Ce}^{3+}$ . 如图 5(a)所示, 该材料呈八面体形状, 经酸脱附后晶体形变, 比表面积由  $1187\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  下降到  $23\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 吸附量下降明显. Lv 等<sup>[57]</sup>的研究发现含有较多羧基的 MOFs 材料能够在酸性体系下稳定存在, 因此选择富含羧基的配体或与含羧基材料复合是解决 MOFs 材料耐酸性差的可行性方法. 根据上一节的介绍, 石墨烯材料具有氧官能团丰富的特点, 目前已有一些报道将石墨烯与 MOFs 制备成复合材料, 用于荧光探针、防腐涂层和超级电容器等<sup>[58-59]</sup>. Chen 等<sup>[60]</sup>使用含羧基的对苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC}$ )为有机配体,  $\text{Zn}^{2+}$ 为金属中心在氧化石墨烯(GO)上制备出氧化石墨烯负载的 Zn 基对苯二甲酸 MOF

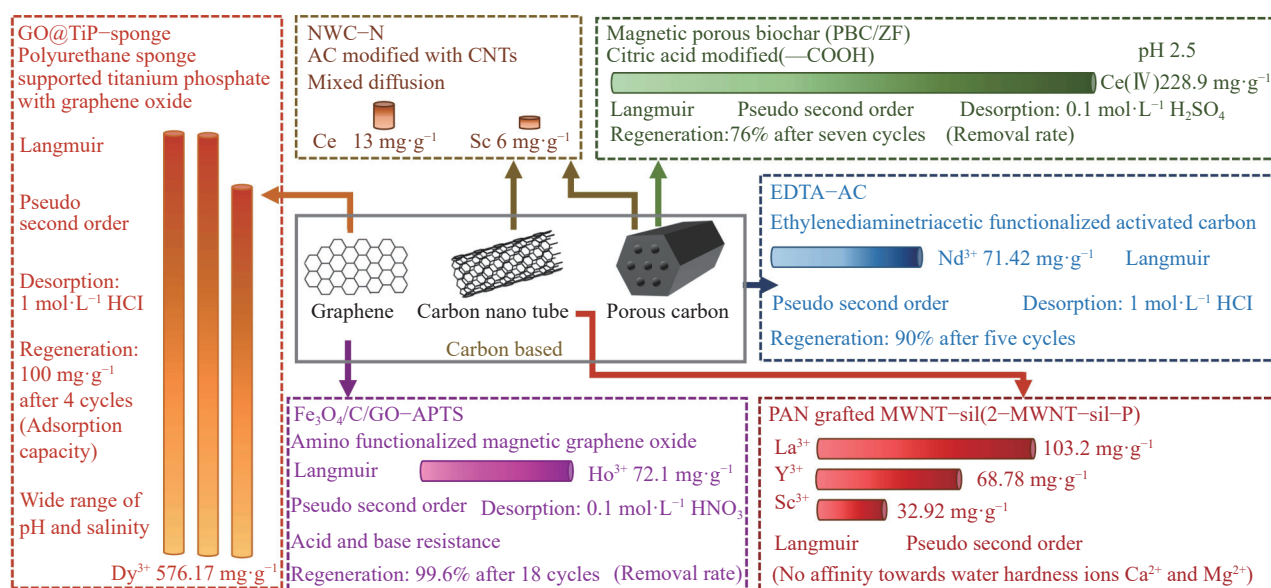


图 4 稀土离子在碳基吸附剂上吸附<sup>[48-53]</sup>

Fig.4 Adsorption of rare earth ions on carbon-based adsorbents<sup>[48-53]</sup>



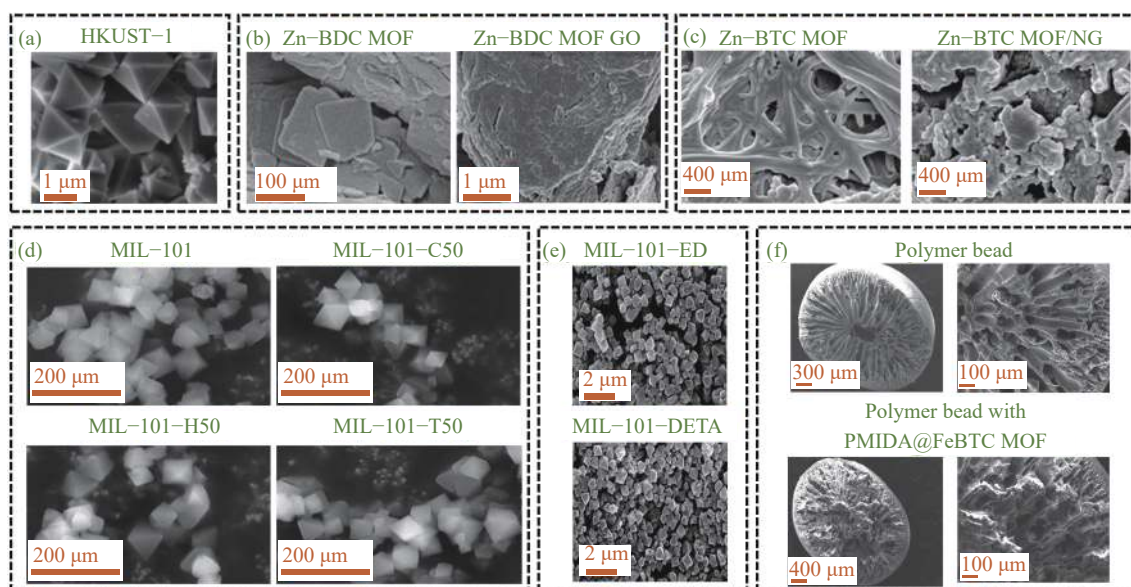


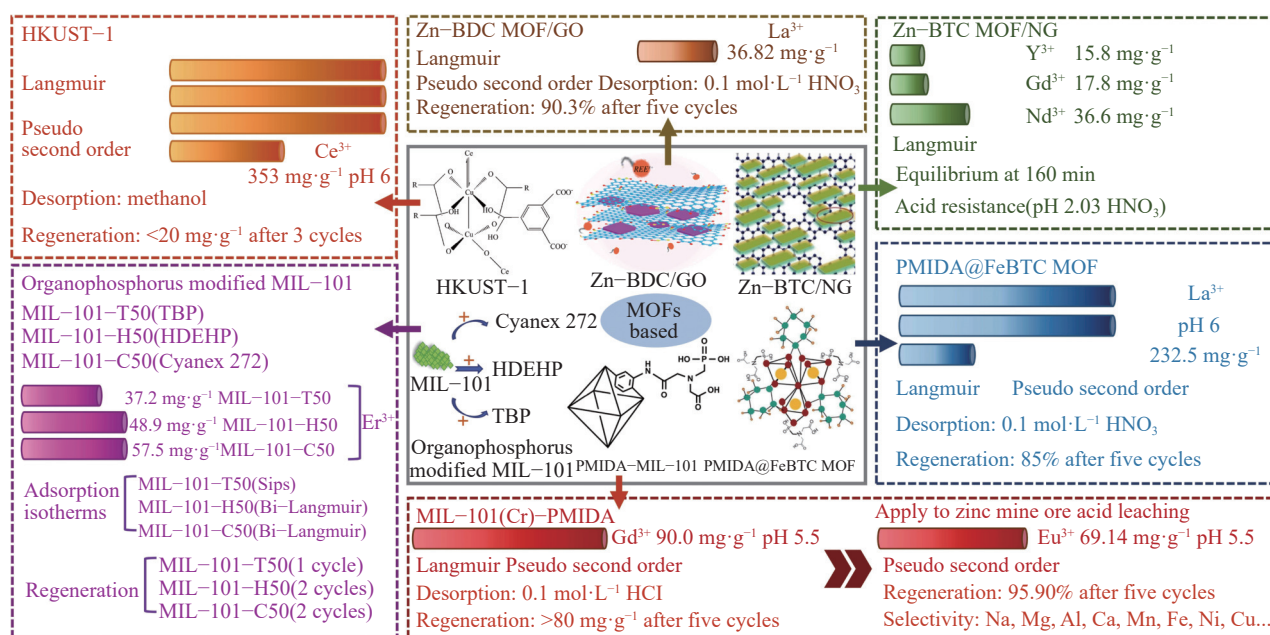
图 5 MOFs 基吸附剂微观形貌。(a) HKUST-1; (b) Zn-BDC MOF/GO; (c) Zn-BTC MOF/NG; (d) MIL-101-C50/H50/T50; (e) MIL-101-ED/DETA/PMIDA; (f) PMIDA@FeBTC MOF<sup>[56, 60-61, 63-64, 66]</sup>

Fig.5 Micromorphologies of MOF-based adsorbents: (a) HKUST-1; (b) Zn-BDC MOF GO; (c) Zn-BTC MOF NG; (d) MIL-101-C50/H50/T50; (e) MIL-101-ED/DETA/PMIDA; (f) PMIDA@FeBTC MOF<sup>[56, 60-61, 63-64, 66]</sup>

(Zn-BDC MOF/GO) 复合吸附材料, 如图 5(b) 所示, 该吸附剂对  $\text{La}^{3+}$  的吸附量为  $36.82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在经  $\text{HNO}_3$  洗脱后能够重复利用 3 次, 且容量保持 90% 以上. 此外, Chen 等<sup>[60]</sup> 研究发现当有氧化石墨烯作为基体材料时, Zn 基对苯二甲酸 MOF (Zn-BDC MOF) 表现出更好的酸稳定性. 考虑到石墨材料易发生  $\pi-\pi$  堆积现象导致暴露的位点减少, Wu 等<sup>[61]</sup> 使用比表面积更大、传质能力更强的纳米多孔石墨烯(NG)和均苯三甲酸(BTC)原位合成了石墨烯负载的 Zn 基 MOF 材料 (Zn-BTC MOF/NG), 如图 5(c) 所示, 该材料对  $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+}$  的吸附量分别为  $15.8$ 、 $36.6$  和  $17.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 且在强酸性条件下振荡 160 min 后结构和形貌基本保持不变. 然而, 石墨烯复合 MOFs 材料的吸附量普遍较低, 这可能是由于复合后的部分有机官能团被石墨烯占据导致的. 为了能够提高吸附剂的吸附量研究人员尝试使用相对稳定的 MOFs 基体 (如铁基金属有机框架材料 (MIL-101) 和锆基金属有机框架材料 (UIO-66) 等) 进行改性<sup>[62]</sup>. Kavun 等<sup>[63]</sup> 以含磷有机官能团 (磷酸三丁酯 TBP、二(2-乙基己基)磷酸氢酯 HDEHP 和二(2, 4, 4-三甲基戊基)膦酸 Cyanex272) 作为改性剂处理 MIL-101, 分别合成 TBP 修饰的铁基 MOF 材料 (MIL-101-T50)、HDEHP 修饰的铁基 MOF (MIL-101-H50) 和 Cyanex 272 修饰的铁基 MOF (MIL-101-C50) 吸附材料, 如图 5(d) 所示, 其对  $\text{Er}^{3+}$  的吸附能力排序为 MIL-101-H50

( $57.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) > MIL-101-C50 ( $48.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) > MIL-101-T50 ( $37.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ). 除了含磷官能团外, 含氨基官能团同样被用于改性 MOFs, Lee 等<sup>[64]</sup> 分别采用乙二胺 (ED), 二亚乙基三胺 (DETA) 和双甘膦 (PMIDA) 对 MIL-101 进行改性, 制备出 ED 改性铁基 MOF (MIL-101-ED), DETA 改性铁基 MOF (MIL-101-DETA) 和 PMIDA 改性铁基 MOF (MIL-101-PMIDA), 如图 5(e) 所示, 发现含氮官能团对稀土离子表现出良好的吸附性能, MIL-101-PMIDA 对  $\text{Gd}^{3+}$  吸附量最高可达  $90 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 经过  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 洗脱后可循环使用 5 次, 吸附量均高于  $80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Fonseka 等<sup>[65]</sup> 使用 MIL-101-PMIDA 回收澳大利亚锌矿浸出液中的  $\text{Eu}^{3+}$ , 在 pH 为 5.5 时吸附量可达  $69.14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 对浸出液中 Na、Mg、Al、Ca 和 Mn 杂质离子表现出良好的选择性, 5 次循环后仍保持 95% 以上容量, 表现出良好的应用潜力. PMIDA 作为一种具有选择性吸附稀土的有机物同样被用在其他 MOFs 基吸附材料上, 如 Sinha 等<sup>[66]</sup> 以  $\text{Fe}^{3+}$  为金属节点、以 BTC 为有机配体合成了铁基 MOF (FeBTC MOF), 并引入了 PMIDA 制备出双甘膦修饰的铁基 MOF (PMIDA@FeBTC MOF), 最后将其负载在聚丙烯腈聚合物中, 借助非溶剂诱导相转化技术制备成规则的球状材料, 如图 5(f) 所示, 在 pH 值为 4.0 时对  $\text{La}^{3+}$  的吸附量高于  $230 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 经过 5 次吸附-脱附循环后仍保持 85% 的吸附量.

图 6 总结了不同 MOFs 材料对稀土离子的吸

图6 稀土离子在 MOFs 基吸附剂上吸附<sup>[56, 60-61, 63-64, 66]</sup>Fig.6 Adsorption of rare earth ions on MOF-based adsorbents<sup>[56, 60-61, 63-64, 66]</sup>

附特点, 结合图5中不同MOFs材料的微观形貌可以将MOFs材料改性归纳为2种方法. 其一, 是使用富含羧基的基体材料(以碳基材料为主)进行复合, 如Zn-BDC MOF/GO<sup>[60]</sup>和Zn-BTC MOF/NG<sup>[61]</sup>, 此类材料在复合的过程中也会占据部分吸附位点, 导致吸附容量普遍较低. 其二, 是使用不同官能团对MOFs进行修饰改性, 增加吸附位点, 提升吸附容量, 如MIL-101-T50/H50/C50<sup>[63]</sup>、MIL-101-ED/DETA/PMIDA<sup>[64]</sup>和FeBTC MOF-PMIDA<sup>[66]</sup>等. 从形貌上看, MOFs材料粒度较小, 但具有规则的形状, 因此可以考虑使用聚丙烯腈等聚合物<sup>[66]</sup>进行负载, 便于回收与再生.

#### 4 高分子基(聚合物)稀土吸附材料

高分子基(聚合物)吸附材料因具有比表面积大、官能团丰富和孔径大小可控等优势, 在水处理和环境治理等领域受到人们关注<sup>[67-68]</sup>. 聚合物含有大量的特征官能团, 既可实现对目标对象的选择性吸附, 也可作为一种基体材料为其他吸附材料提供锚点, 并形成具有规则几何尺寸的复合材料, 便于其后续的回收. 以壳聚糖、海藻酸钠和纤维素等为原料的水凝胶是典型的高分子基吸附材料. 然而, 单一的高分子吸附材料往往表现出较弱的机械强度, 在强碱性氛围下结构易被破坏.

Wu等<sup>[69]</sup>以海藻酸盐、黏土和聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)为原料通过冷冻聚合法制备出矿物聚合物水凝胶(Alg-clay-PNPAm), 如图7(a)所示,

该复合凝胶材料经冷冻后孔径变为 $20\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ , 呈现出海绵结构, 对稀土 $La^{3+}$ 的吸附量超过 $180\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 经HCl洗脱后重复使用6次吸附量保留90%以上. Sathy等<sup>[70]</sup>通过无机物掺杂策略强化水凝胶强度, 制备了纳米 $\text{SiO}_2$ 壳聚糖复合水凝胶SCB-hydrogel, 如图7(b)所示, 对镧系金属离子的吸附量超过 $150\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 吸附过程符合准二级动力学模型和Langmuir等温模型, 并能够3次循环使用. Ren等<sup>[71]</sup>改进传统酸脱附方式, 开发出了一种壳聚糖基温敏水凝胶(CYIT), 在低温下该凝胶能够膨胀并断裂其与稀土间化学键. 除此之外, 该温敏水凝胶还是 $Y^{3+}$ 印迹材料, 具有高选择性, 在轻稀土元素和杂质金属离子的干扰下(如 $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ )对吸附量可达 $160\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 的冷水中浸泡25 min后可以达到96.2%的脱附率, 经过5次循环后吸附量仍保持在 $125\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 附近, 脱附效率保持在90%以上. 高分子基材料结构具有重复性, 大量的特异性官能团对稀土离子表现出更显著的吸附效果. Javadian等<sup>[72]</sup>合成了兼具嘧啶和噻吩的酰胺聚合物(poly-(pyrimidine-thiophene-amide), PPTA)并进一步通过水热法制备了磁性酰胺聚合物(M-PPTA)材料, 如图7(d)所示, 该磁球吸附材料粒度均匀, 约为 $100\text{ nm}$ . M-PPTA对 $Dy^{3+}$ 和 $Tb^{3+}$ 的吸附量可达 $25.89$ 和 $24.57\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 符合Freundlich模型, 对 $Nd^{3+}$ 吸附量可达 $18.68\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 符合Langmuir等温模型, 经过4次循环后对稀土离子的吸附效率依旧能够达到80%以上. Huang等<sup>[73]</sup>采用“一锅法”合成了



三维多孔的苯并咪唑聚合物(TFPM-BTD)和苯并恶唑聚合物(TFPM-DBD)吸附材料, 如图 7(e)所示, 在形貌上 TFPM-BTD 的结构相比于 TFPM-DBD 更为有序, 且孔隙更发达. 此外, 与轻稀土离子相比, TFPM-BTD 对重稀土离子表现出更好的吸附效果, 对  $Gd^{3+}$  的吸附量可达  $173 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 但经过 5 次吸附-脱附后吸附量损失了 35%. Xiao 等<sup>[74]</sup>以三聚氰胺为富氮官能团, 分别与均苯三甲醛(Tb)和三醛基间苯三酚(Tp)通过一步水热合成法制备了富氮聚合物(Tb-MEL)和富氮、富氧聚合物(Tp-MEL), 如图 7(f)所示, Tb-MEL 聚合物的结构更加有序, 但

含氧官能团对吸附效果影响更为明显, Tp-MEL 聚合物吸附剂对  $Gd^{3+}$  的吸附量更高可达  $136.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 约为 Tb-MEL 对  $Gd^{3+}$  吸附量的 2 倍, 且对重稀土离子具有良好的选择性, 能够循环使用 10 次.

图 8 展示了不同聚合物材料对稀土离子的吸附行为, 结合图 8 不同聚合物材料微观形貌可将聚合物改性方法归纳为 3 种. 其一, 通过无机掺杂(如黏土矿物<sup>[69]</sup>或纳米硅粒子<sup>[70]</sup>等)或赋磁<sup>[72]</sup>, 提升聚合物材料的机械性能和稳定性. 其二, 采用印迹技术<sup>[71]</sup>, 实现对稀土离子的选择性吸附. 其三, 利用含苯有机物中重复的结构单元<sup>[73-74]</sup>合成结构

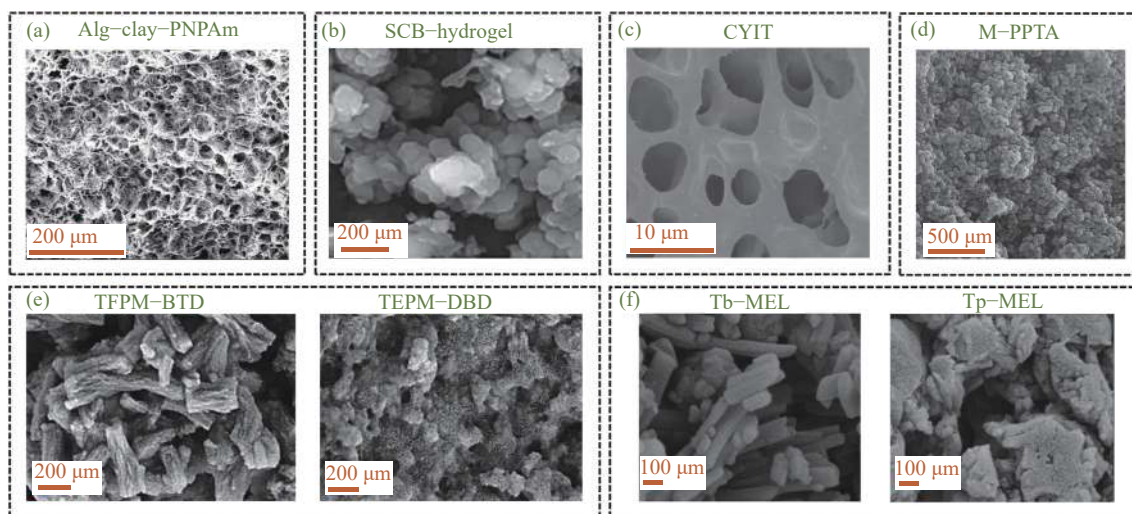


图 7 聚合物基吸附剂微观形貌. (a) Alg-clay-PNPAm; (b) SCB-hydrogel; (c) CYIT; (d) M-PPTA; (e) TFPM-BTD, TFPM-DBD; (f) Tb-MEL, Tp-MEL<sup>[69-74]</sup>

Fig.7 Micromorphologies of polymer-based adsorbents: (a) Alg-clay-PNPAm; (b) SCB-hydrogel; (c) CYIT; (d) M-PPTA; (e) TFPM-BTD and TFPM-DBD; (f) Tb-MEL and Tp-MEL<sup>[69-74]</sup>

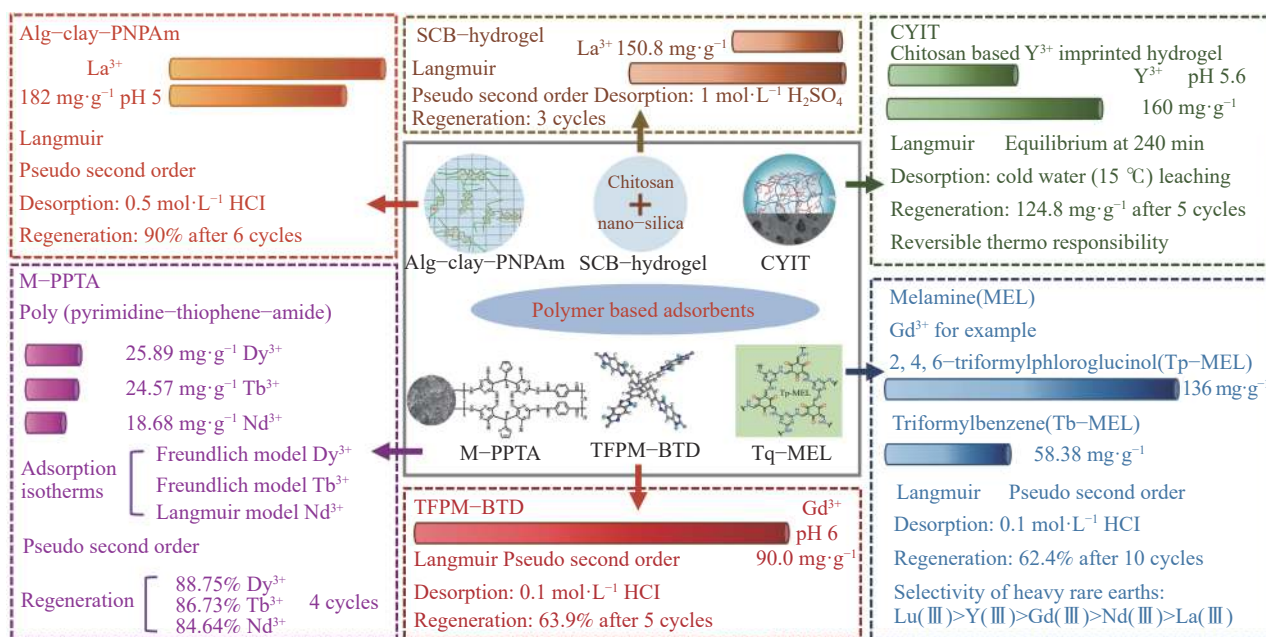


图 8 稀土离子在聚合物基吸附剂上吸附<sup>[69-74]</sup>

Fig.8 Adsorption of rare earth ions on polymer-based adsorbents<sup>[69-74]</sup>

有序、孔隙可控的聚合物吸附材料。未来,在制备聚合物吸附材料时应多考虑使用无毒、环境友好的绿色原料;在使用聚合物材料时应关注吸附-脱附过程中有机物溶出风险,考虑使用温敏、压敏和光敏等新材料。

## 5 应用潜力

吸附技术的关键是开发出具有功能性的吸附材料,其功能性主要包括对稀土离子拥有较高的吸附容量( $> 100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );在钙、镁等杂质离子干扰下能够保持较高的选择性(吸附剂对竞争离子的吸附率 $< 10\%$ )和循环再生稳定性(经过3次循环保持90%以上吸附容量或5次循环保持85%以上吸附容量)等。图9将矿物基、碳基、MOFs基和聚合物基稀土吸附材料的优缺点进行了对比,总结发现各种吸附材料拥有各自的优势,如:矿物材料层间域丰富、原料廉价,碳基材料表面积丰富、含氧官能团多,MOFs材料表面积大、孔道可调控,聚合物材料官能团丰富,但都需要进一步的修饰或改性以获得高吸附容量或强选择性。这些出色的性质是吸附法作为稀土离子废水深度处理的潜在技术的前提条件。尽管吸附技术并未大规模应用于稀土行业,但科技工作者已经开始探索吸附技术处理低浓度稀土废水的潜力,如使用碳纳米管修饰的椰壳活性炭从多金属矿硫酸浸出液中回收铈和钪<sup>[50]</sup>,使用PAN修饰的多壁碳纳米管从酸性矿山废水中回收镧、铈和钇等稀土元素<sup>[51]</sup>,使用PMIDA修饰的MIL-101从澳大利亚某锌矿浸

出液中回收铈<sup>[65]</sup>,使用PAA修饰的高岭石从稀土矿山废水中回收铈等<sup>[43]</sup>。以上材料在复杂的矿山废水环境下都表现出较为出色的吸附效果,为稀土吸附材料的应用提供了参考。

## 6 总结与展望

本文综述了矿物基、碳基、金属-有机框架基和高分子基吸附材料用于处理含稀土废水的研究进展,详细地讨论了各种吸附材料的微观形貌(比表面积、孔径和几何尺寸等),吸附性能(吸附容量和吸附平衡时间等),使用寿命(循环次数与脱附-再生过程等)和应用条件(溶液来源、pH和共存杂质离子等),总结出了以下经验和未来发展趋势:

(1)通过官能团表面改性可以显著提高矿物基、碳基吸附剂的吸附容量,通过赋磁(或负载)改性能够减小微细粒材料的团聚,便于后续的回收与再生。

(2)金属-有机框架基和高分子基材料的吸附量普遍较高,特别是其组成中丰富的含氧、含氮和含磷官能团对稀土离子具有较好的亲和力和选择性,但在使用过程中需要关注此类材料在酸性条件下容易溶出重金属和有机物的问题。

(3)开发绿色、高效的复合材料是未来的稀土吸附材料的主要研究方向,如在绿色的天然聚合物吸附材料(水凝胶和气凝胶等)中掺杂无机材料(黏土矿物、碳基材料、纳米二氧化硅和纳米二氧化钛等)或金属-有机框架材料,进而制备出高吸附容量的复合材料。

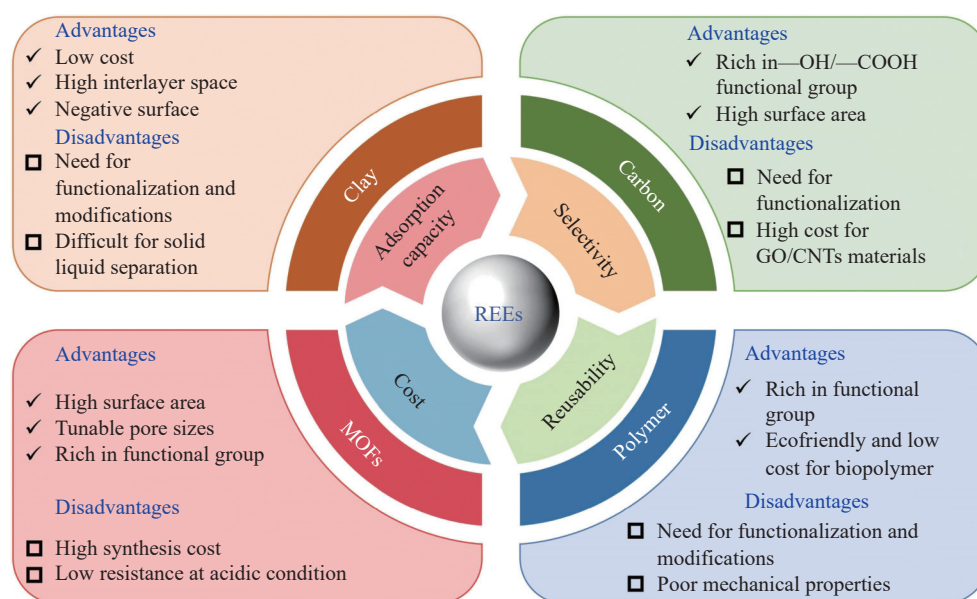


图9 各种吸附材料优缺点

Fig.9 Main advantages and disadvantages of each adsorbent

(4) 开发面向应用的高选择性吸附材料, 如从不同杂质组成、不同浓度的稀土选冶废水、稀土二次资源浸出液、海水和温泉水中靶向提取和分离出稀土元素, 或借助离子印迹技术实现不同稀土元素间的分离与纯化。

(5) 关注吸附材料的脱附效率与再生过程, 如通过制备温度响应、压力响应和光响应材料实现快速脱附和再生, 避免传统强酸淋洗对吸附材料和环境的潜在危害。

## 参 考 文 献

- [1] Zhang T Y, Yuan Z F, Wang R Y, et al. Effect of alloy composition on wetting behavior of Sn-Co-La alloy on NdFeB substrate. *Phys B Condens Matter*, 2022, 636: 413886
- [2] Liu X L, Zhao Z X, Gui Z Y, et al. Overview of microbial technology in the utilization of rare earth resources. *Chin J Eng*, 2020, 42(1): 60  
(刘晓璐, 赵子希, 桂子郁, 等. 微生物技术在稀土资源利用中的研究进展. 工程科学学报, 2020, 42(1): 60)
- [3] Coey J M D. Perspective and prospects for rare earth permanent magnets. *Engineering*, 2020, 6(2): 119
- [4] Lin H, Xu J, Huang Q M, et al. Bandgap tailoring via Si doping in inverse-garnet  $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$ :  $Ce^{3+}$  persistent phosphor potentially applicable in AC-LED. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 21835
- [5] Wei X Y, Gao Y F, Han J W, et al. Optimisation of extraction of valuable metals from waste LED via response surface method. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2023, 33(3): 938
- [6] Zhu Q Q, Meng Y, Zhang H, et al. YAGG: Ce phosphor-in-YAG ceramic: An efficient green color converter suitable for high-power blue laser lighting. *ACS Appl Electron Mater*, 2020, 2: 2644
- [7] Shaaban M H, Rammah Y S, Ahmed E M, et al. Fabrication, physical, thermal and optical properties of oxyfluoride glasses doped with rare earth oxides. *J Mater Sci Mater Electron*, 2021, 32(14): 18951
- [8] Li Y C, Tian Y, Huang F F, et al. Excellent luminescence performance in oxide amorphous solids via hybrid-structure-fluctuation control using chloride. *J Lumin*, 2021, 229: 117680
- [9] Ji L Q, Zhao R X, Wang D J, et al. Study on the current situation and standardization system construction of the RE-based hydrogen storage alloy and nickel metal hydride batteries. *Chin Rare Earths*, 2018, 39(1): 149  
(吉力强, 赵瑞霞, 王东杰, 等. 稀土系储氢合金和镍氢电池产业现状及标准化体系建设研究. 稀土, 2018, 39(1): 149)
- [10] Li J P, Deng A Q, Yang Y, et al. Phase structure and electrochemical properties of La-Y-Ni-based  $A_5B_{19}$ -type annealed alloys. *Chin J Nonferrous Met*, 2022, 32(3): 788  
(李军鹏, 邓安强, 杨洋, 等. La-Y-Ni 系  $A_5B_{19}$  型退火合金的相结构和电化学性能. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 788)
- [11] Jiang W Q, Chen Y J, Hu M R, et al. Rare earth-Mg-Ni-based alloys with superlattice structure for electrochemical hydrogen storage. *J Alloys Compd*, 2021, 887: 161381
- [12] Akah A. Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review. *J Rare Earths*, 2017, 35: 941
- [13] Shimada I, Takizawa K, Fukunaga H, et al. Catalytic cracking of polycyclic aromatic hydrocarbons with hydrogen transfer reaction. *Fuel*, 2015, 161: 207
- [14] Chi R A, Wang D Z. *Rare Earth Mineral Processing*. Beijing: Science Press, 2014  
(池汝安, 王淀佐. 稀土矿物加工. 北京: 科学出版社, 2014)
- [15] Chi R A, Liu X M. Prospect and development of weathered crust elution-deposited rare earth ore. *J Chin Soc Rare Earths*, 2019, 37(2): 129  
(池汝安, 刘雪梅. 风化壳淋积型稀土矿开发的现状及展望. 中国稀土学报, 2019, 37(2): 129)
- [16] Diallo M S, Kotte M R, Cho M. Mining critical metals and elements from seawater: Opportunities and challenges. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 9390
- [17] Virta R. Mineral commodity summaries 2011—2023 [J/OL]. *US Geological Survey* (2022-01-31) [2023-10-23]. <https://doi.org/10.3133/mcs2022>
- [18] Tao Y, Shen L, Feng C, et al. Distribution of rare earth elements (REEs) and their roles in plant growth: A review. *Environ Pollut*, 2022, 298: 118540
- [19] Altomare A J, Young N A, Beazley M J. A preliminary survey of anthropogenic gadolinium in water and sediment of a constructed wetland. *J Environ Manag*, 2020, 255: 109897
- [20] Zhao L S, Huang X W, Feng Z Y, et al. Research progresses and development tendency of pollution prevention and control technologies for mining of weathered crust elution-deposited rare earth ore. *J Chin Soc Rare Earths*, 2022, 40: 988  
(赵龙胜, 黄小卫, 冯宗玉, 等. 风化壳淋积型稀土矿开采过程污染防治技术现状及趋势. 中国稀土学报, 2022, 40: 988)
- [21] Yan C J, Luo W J, Zhou S, et al. *Rare Earth Production Wastewater Treatment Technology*. Wuhan: China University of Geosciences Press, 2016  
(严春杰, 罗文君, 周森, 等. 稀土生产废水处理技术. 武汉: 中国地质大学出版社, 2016)
- [22] Liu H N, Li L, Ren Y J, et al. The spatial distribution characteristics of dissolved rare earth elements in seawater of REY-enriched region in South Pacific Ocean. *Haiyang Xuebao*, 2023, 45: 1  
(刘洪娜, 李力, 任艺君, 等. 南太平洋富稀土海区海水中的溶解态稀土元素空间分布特征研究. 海洋学报, 2023, 45: 1)
- [23] Wang Z L, Yamada M. Geochemistry of dissolved rare earth elements in the Equatorial Pacific Ocean. *Environ Geol*, 2007, 52: 779
- [24] Kato Y, Fujinaga K, Nakamura K, et al. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nat Geosci*, 2011, 4: 535
- [25] Li B, Kong Q M, Wang G C, et al. Controls on the behaviors of



- rare earth elements in acidic and alkaline thermal springs. *Appl Geochem*, 2022, 143: 105379
- [26] Sanada T, Takamatsu N, Yoshiike Y. Geochemical interpretation of long-term variations in rare earth element concentrations in acidic hot spring waters from the Tamagawa geothermal area, Japan. *Geothermics*, 2006, 35: 141
- [27] Merroune A, Brahim J A, Achiou B, et al. Closed-loop purification process of industrial phosphoric acid: Selective recovery of heavy metals and rare earth elements via solvent extraction. *Desalination*, 2024, 580: 117515
- [28] Ge X K, Xie M, Chen G, et al. Minerals recovery from a rare earth extraction wastewater by a combined chemical precipitation and membrane distillation process. *Sep Purif Technol*, 2023, 308: 122899
- [29] Xu X F, Tan Q Y, Liu L L, et al. A review on development and prospect of rare earth elements separation and purification technologies. *Environ Pollut Contr*, 2019, 41(7): 844  
(许晓芳, 谭全银, 刘丽丽, 等. 稀土元素分离与提纯技术研究现状及展望. 环境污染与防治, 2019, 41(7): 844)
- [30] 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. *Miner Eng*, 2010, 23(6): 536
- [31] Li D Q. Development course of separating rare earths with acid phosphorus extractants: A critical review. *J Rare Earths*, 2019, 37: 468
- [32] Zhang X K, Zhou K G, Chen W, et al. Recovery of iron and rare earth elements from red mud through an acid leaching-stepwise extraction approach. *J Cent South Univ*, 2019, 26(2): 458
- [33] Ma C, Xu Y L, Ma C Y. Effects of diluents on extraction of rare earth by 3-oxoglutaramide extractants. *Chin J Nonferrous Met*, 2019, 29(11): 2681  
(马晨, 徐源来, 马驰远, 等. 稀释剂对 3-氧戊二酰胺类萃取剂萃取稀土的影响. 中国有色金属学报, 2019, 29(11): 2681)
- [34] Anastopoulos I, Bhatnagar A, Lima E C. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. *J Mol Liq*, 2016, 221: 954
- [35] Kegl T, Kořak A, Lobnik A, et al. Adsorption of rare earth metals from wastewater by nanomaterials: A review. *J Hazard Mater*, 2020, 386: 121632
- [36] Wu S Q, Guo J H, Wang X K, et al. Geochemical characteristics and organic matter enrichment mechanism of the Lower Cambrian Niutitang Formation black rock series in central Hunan. *J Cent South Univ Sci Technol*, 2020, 51(8): 2049  
(吴诗情, 郭建华, 王玺凯, 等. 湘中地区早寒武世牛蹄塘组黑色岩系地球化学特征与有机质富集机理. 中南大学学报(自然科学版), 2020, 51(8): 2049)
- [37] Borst A M, Smith M P, Finch A A, et al. Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 4386
- [38] Zhou H P, Xie F X, Zhang Y B, et al. Geochemical characteristics and physical properties of ion adsorption type rare earth ore. *Chin J Rare Met*, 2022, 46(1): 78  
(周贺鹏, 谢帆欣, 张永兵, 等. 离子型稀土矿地球化学特征与物性研究. 稀有金属, 2022, 46(1): 78)
- [39] Alshameri A, He H P, Xin C, et al. Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and alternative source of rare earth elements: Adsorption operative parameters. *Hydrometallurgy*, 2019, 185: 149
- [40] Liu X, Zhou F, Chi R, et al. Preparation of modified montmorillonite and its application to rare earth adsorption. *Minerals*, 2019, 9(12): 747
- [41] Shu S K. *Preparation of Granulated Montmorillonite and its Adsorption Properties for Low Concentration Rare Earth* [Dissertation]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2021  
(舒诗凯. 颗粒化蒙脱石的制备及其对低浓度稀土吸附特性研究[学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2021)
- [42] 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. *Sep Purif Technol*, 2023, 325: 124690
- [43] Zhou Q, Fu Y X, Zhang X, et al. Light induced growth of polyelectrolyte brushes on kaolinite surface with superior performance for capturing valuable rare-earth  $Ce^{3+}$  from wastewater. *Mater Sci Eng B*, 2018, 227: 89
- [44] Du X Y, Han W S, Meng Z H, et al. Preparation of steel slag-peanut shell-based ecological activated carbon based on response surface method and its adsorption performance. *Chin J Eng*, 2023, 45(6): 979  
(杜晓燕, 韩伟胜, 孟子涵, 等. 基于响应曲面法制备钢渣-花生壳基生态活性炭及其吸附性能研究. 工程科学学报, 2023, 45(6): 979)
- [45] Tian X K, Wang X, Su K, et al. Research progress and application prospects of the carbonization of biomass materials. *Chin J Eng*, 2023, 45(12): 2026  
(田学坤, 王霞, 苏凯, 等. 生物质材料炭化的研究进展及其应用展望. 工程科学学报, 2023, 45(12): 2026)
- [46] Shan R, Shi Y Y, Gu J, et al. Single and competitive adsorption affinity of heavy metals toward peanut shell-derived biochar and its mechanisms in aqueous systems. *Chin J Chem Eng*, 2020, 28(5): 1375
- [47] Misran E, Bani O, Situmeang E M, et al. Banana stem based activated carbon as a low-cost adsorbent for methylene blue removal: Isotherm, kinetics, and reusability. *Alex Eng J*, 2022, 61(3): 1946
- [48] Han J H, Song Y, Li H Y, et al. Preparation of novel magnetic porous biochar and its adsorption mechanism on cerium in rare earth wastewater. *Ceram Int*, 2023, 49(6): 9901
- [49] Babu C M, Binnemans K, Roosen J. Ethylenediaminetriacetic acid-functionalized activated carbon for the adsorption of rare earths from aqueous solutions. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(5): 1487
- [50] Burakova I V, Burakov A E, Tkachev A G, et al. Kinetics of the

- adsorption of scandium and cerium ions in sulfuric acid solutions on a nanomodified activated carbon. *J Mol Liq*, 2018, 253: 277
- [51] Ramasamy D L, Puhakka V, Doshi B, et al. Fabrication of carbon nanotubes reinforced silica composites with improved rare earth elements adsorption performance. *Chem Eng J*, 2019, 365: 291
- [52] Bao S Y, Wang Y J, Wei Z S, et al. Highly efficient recovery of heavy rare earth elements by using an amino-functionalized magnetic graphene oxide with acid and base resistance. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127370
- [53] Peng X Q, Mo S Q, Li R N, et al. Effective removal of the rare earth element dysprosium from wastewater with polyurethane sponge-supported graphene oxide-titanium phosphate. *Environ Chem Lett*, 2021, 19(1): 719
- [54] Huang Y M, Cao X Q, Yin J J, et al. Review on the application of MOF materials for removal of pollutants from the water (II). *Chin J Eng*, 2020, 42(6): 680  
(黄祎萌, 曹晓强, 尹继洁, 等. MOF 材料在水环境污染去除方面的应用现状及发展趋势(II). 工程科学学报, 2020, 42(6): 680)
- [55] Zavyalova A G, Kladko D V, Chernyshov I Y, et al. Large MOFs: Synthesis strategies and applications where size matters. *J Mater Chem A*, 2021, 9(45): 25258
- [56] Zhao L, Azhar M R, Li X J, et al. Adsorption of cerium (III) by HKUST-1 metal-organic framework from aqueous solution. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 542: 421
- [57] Lv X L, Yuan S, Xie L H, et al. Ligand rigidification for enhancing the stability of metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(26): 10283
- [58] Ehrnst Y, Ahmed H, Komljenovic R, et al. Acoustotemplating: Rapid synthesis of freestanding quasi-2D MOF/graphene oxide heterostructures for supercapacitor applications. *J Mater Chem A*, 2022, 10(13): 7058
- [59] Haeri Z, Ramezanzadeh B, Ramezanzadeh M. Recent progress on the metal-organic frameworks decorated graphene oxide (MOFs-GO) nano-building application for epoxy coating mechanical-thermal/flame-retardant and anti-corrosion features improvement. *Prog Org Coat*, 2022, 163: 106645
- [60] Chen Z Y, Li Z, Chen J, et al. Selective adsorption of rare earth elements by Zn-BDC MOF/graphene oxide nanocomposites synthesized *via* in situ interlayer-confined strategy. *Ind Eng Chem Res*, 2022, 61(4): 1841
- [61] Wu J S, Li Z, Tan H X, et al. Highly selective separation of rare earth elements by Zn-BTC metal-organic framework/nanoporous graphene *via* in situ green synthesis. *Anal Chem*, 2021, 93(3): 1732
- [62] Yuan L Y, Tian M, Lan J H, et al. Defect engineering in metal-organic frameworks: a new strategy to develop applicable actinide sorbents. *Chem Commun*, 2018, 54(4): 370
- [63] Kavun V, van der Veen M A, Repo E. Selective recovery and separation of rare earth elements by organophosphorus modified MIL-101(Cr). *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 312: 110747
- [64] Lee Y R, Yu K, Ravi S, et al. Selective adsorption of rare earth elements over functionalized Cr-MIL-101. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(28): 23918
- [65] Fonseka C, Ryu S, Choo Y, et al. Selective recovery of rare earth elements from mine ore by Cr-MIL metal-organic frameworks. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(50): 16896
- [66] Sinha S, De S, Mishra D, et al. Phosphonomethyl iminodiacetic acid functionalized metal organic framework supported PAN composite beads for selective removal of La(III) from wastewater: Adsorptive performance and column separation studies. *J Hazard Mater*, 2022, 425: 127802
- [67] Han S, Zhang T H, Xiao L H, et al. Research progress of hydrophobic modification of silica aerogel for oil spill pollution treatment. *Chin J Eng*, 2023, 45(6): 949  
(韩松, 张添华, 肖龙恒, 等. 面向溢油污染治理的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶疏水改性的研究进展. 工程科学学报, 2023, 45(6): 949)
- [68] Liu T, Liu Y, Wang X D, et al. Preparation and application of polyimide aerogel materials. *Chin J Eng*, 2020, 42(1): 39  
(刘婷, 刘源, 王晓栋, 等. 聚酰亚胺气凝胶材料的制备及其应用. 工程科学学报, 2020, 42(1): 39)
- [69] Wu D B, Gao Y W, Li W J, et al. Selective adsorption of La<sup>3+</sup> using a tough alginate-clay-poly(n-isopropylacrylamide) hydrogel with hierarchical pores and reversible re-deswelling/swelling cycles. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2016, 4(12): 6732
- [70] Sethy T R, Biswal T, Sahoo P K. An indigenous tool for the adsorption of rare earth metal ions from the spent magnet e-waste: An eco-friendly chitosan biopolymer nanocomposite hydrogel. *Sep Purif Technol*, 2023, 309: 122935
- [71] Ren S B, Yang X B, Tang L W, et al. A chitosan-based Y<sup>3+</sup>-imprinted hydrogel with reversible thermo-responsibility for the recovery of rare earth metal. *Appl Surf Sci*, 2023, 611: 155602
- [72] Javadian H, Taghavi M, Ruiz M, et al. Adsorption of neodymium, terbium and dysprosium using a synthetic polymer-based magnetic adsorbent. *J Rare Earths*, 2023, 41(11): 1796
- [73] Huang L, Xiao B, Liu L H, et al. Selective recovery of Gd(III) by benzimidazole- and benzoxazole-linked 3D porous polymers. *J Water Process Eng*, 2023, 51: 103378
- [74] Xiao B, Huang L, Ou J C, et al. Synthesis of N, O-rich active site porous polymers and their efficient recovery of Gd(III) from solution. *J Rare Earths*, 2023, 41(9): 1419