



稀土分离理论及其实践的新进展

严纯华* 吴 声 廖春生 贾江涛 程福祥 王嵩龄 张 玻

(北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 自 20 世纪 70 年代徐光宪教授提出串级萃取最优化工艺设计理论以来, 我国稀土分离科学和技术发展迅速, 并已成为国际最大的单一稀土生产、出口和应用国家。本文针对重稀土萃取分离、萃取流程的在线分析和自动控制, 以及萃取工艺的降耗和环保等重大关键技术需求, 简要综述了近 15 年来北京大学在串级萃取理论的研究进展及其工业实践。

关键词: 串级萃取; 稀土分离; 溶剂萃取; 在线分析; 自动控制

中图分类号: O614.32; O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2008)08-1200-06

Development of the Theory of Countercurrent Extraction and Its Industrial Applications

YAN Chun-Hua* WU Sheng LIAO Chun-Sheng JIA Jiang-Tao

CHENG Fu-Xiang WANG Song-Ling ZHANG Bo

(State Key Lab of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: Based on the Theory of Countercurrent Extraction, established by Professor Guang-Xian Xu in the 1970's, the rare earth (RE) industry of China has made significant progress and become the most important RE producer in the world. In this paper, the recent developments in both fundamental research and industrial application work in Peking University are briefly reviewed: (1) the development and application of Theory of Countercurrent Extraction, (2) the solvent extraction process and its application in industry for separating heavy rare earth elements (Tm, Yb, Lu), yttrium (Y), and scandium (Sc), and (3) the on-line analysis and automatic control of countercurrent extraction.

Key words: countercurrent extraction; rare earth separation; solvent extraction; on-line analysis; automation

0 引 言

稀土由镧系元素以及与之同族的铈和钇等 17 个元素组成。稀土具有独特的 4f 电子亚层、丰富的跃迁能级、大的原子磁矩、多变的配位数、系统变化的原子和离子半径, 在光、电、磁功能材料中显示了不可替代的作用, 因而被喻为现代功能材料的“维生素”。美、日等发达国家均将其列为“战略元素”,

予以特殊研究和资源储存。

我国拥有得天独厚的稀土自然资源, 已经探明的储量占世界总工业储量的 80% 以上。由于稀土元素的电子结构相近、化学性质相似, 又总以共生矿的形式混合存在, 因而分离十分困难。然而, 稀土功能材料大多需要高纯度单一元素, 稀土分离成为其应用的瓶颈。为了探索稀土元素的本征性质, 发现其新的功能体系和性能, 拓展其应用领域, 必须首

收稿日期: 2008-05-15。收修改稿日期: 2008-06-16。

国家科技部支撑计划资助项目(No.2006BAC02A06)。

*通讯联系人。E-mail: yan@pku.edu.cn; Tel: 010-62754179

第一作者: 严纯华, 男, 47 岁, 教授; 研究方向: 稀土化学。

先解决高纯稀土的分离难题。

自 20 世纪 70 年代徐光宪教授发现稀土溶剂萃取体系大多具有恒定混合萃取比的基本规律、开拓性地提出并创立串级萃取理论以来^[1,2],该理论的成功推广和应用对稀土分离乃至稀土材料的发展起到了关键的推动作用。直至 20 世纪 90 年代,串级萃取理论已拓展到非恒定混合萃取比体系,其在稀土分离领域已能普适于轻、中、重全部稀土元素。化工流程始终在追求高效率、环境友好和零排放,稀土分离流程亦不例外。如早期镨/钕分离中水相使用配位剂的“推拉体系”、环烷酸分离钇等特效萃取剂、铈氧化和铈还原及与萃取方法的结合,以及混合澄清萃取槽的改进等技术的发展和应用,都是为了提高体系的分离系数、改进萃取设备和增加级效率,这些技术进步无疑使稀土分离的生产效率大幅度地提高,同时大大降低了生产成本,生产环境亦得到很大的改善^[3]。

基于串级萃取理论的工艺和流程优化,结合新萃取体系的发现和应用,使我国稀土溶剂萃取研究和应用水平不断提高,产品品种和纯度、处理量、化工原材料单耗等生产工艺指标也得到长足的进步。诸如上海有机所袁承业院士领导的 P507 萃取剂的国产化合成和应用^[4]、“三出口”工艺的设计方法和全面应用^[5],早期江西稀土所“八出口”工艺的尝试^[6],以及萃取法生产荧光级氧化铽工艺等^[7]工作为相关领域的研究发展和工艺进步起到了重要作用。

近年来,人们更加注重稀土萃取分离的环境效益,萃取剂的循环使用、废物的回收、能量充分利用等措施使分离流程越来越“绿色化”。北京有色院张国成院士课题组提出并应用的三代酸法使轻稀土的优质原料实现了规模化和集约化生产,“电解提纯还原氧化铈工艺”使氧化铈的生产流程洁净、简洁,以及冕宁矿的独特工艺流程等也在提高产品质量的同时,大幅度降低了生产成本和污染排放。中科院长春应化所李德谦研究员的研究小组提出的“混合萃取剂提取荧光级氧化钇”和“四川矿除氟提钪生产流程”,使相应矿种的分离效率大为提高,同时又提高了生产环境的友好性^[8-18]。

稀土萃取流程的自动控制是提高质量、降低能耗的有效措施之一。作者基于串级萃取理论和计算机仿真计算技术,率先开展了稀土串级萃取动态过程的研究,为稀土串级萃取分离流程的自动控制提供了基础^[19,20]。核工业部第二研究院、包头稀土研究

院和包钢稀土三厂合作,在国内最早进行了实际流程的自动控制工业试验。此后上海跃龙稀土公司、江西稀土所、清华大学、江西金世纪新材料股份有限公司和东北大学柴天佑院士的课题组也先后进行了稀土分离工艺的在线分析,开、闭环控制和专家系统等方面的研究^[21-26]。

总之,稀土萃取分离经过数十年的发展已经取得了很大进步。如何在目前相对成熟的稀土串级萃取工艺和流程中寻求新的突破?如何提高流程的环境效应?如何进一步提高生产效率、降低生产成本?这是目前研究和技术革新的重点,也是本文综述的主要内容。

本文针对重稀土萃取分离、萃取流程的在线分析和自动控制,以及萃取工艺的降耗和环保等重大关键技术需求,简要综述了 10 余年来北京大学在发展串级萃取理论、拓展理论应用方面的工作^[27-67]。

1 串级萃取理论的发展

20 世纪 70 年代,北京大学徐光宪教授发现广泛用于稀土分离的皂化萃取体系具有恒定混合萃取比的规律,由此推导了两组分体系串级萃取工艺级数、流量与分离指标的计算方法,建立了串级萃取理论^[1,2]。30 多年来,该理论得到了不断的完善和拓展,其适用范围已从两组分体系发展到任意多组分体系、从恒定混合萃取比体系发展到非恒定混合萃取比体系,并在对萃取过程的动态平衡过程进行计算机仿真模拟的基础上,提出了包括回流启动^[27]、三出口工艺^[5]等关键分离方法,建立了相应工艺的最优化参数设计理论,并将设计参数直接应用于工业生产,实现了萃取新流程从设计到应用的“一步放大”。

1.1 D2EHPA-N235 体系相转移催化反萃取方法

众所周知,二(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)是最重要的稀土分离萃取剂之一,然而由于其在重稀土萃取过程中的平衡酸度过高,导致反萃取困难,因而仅能有效地进行轻、中稀土分离;三辛胺(N235)则是一种重要的质子萃取剂。若在 D2EHPA 体系中添加少量($\leq 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)三辛胺,则可利用 N235 对水相质子的萃取能力,把 N235 作为 H^+ 的相转移试剂,将 H^+ 从水相载带转移进入有机相,使原本仅发生于两相界面的 H^+ 与 RE^{3+} 交换的反萃取过程变成有机相内的均相交换过程,从而在基本不影响 D2EHPA 对稀土分离能力的前提下,有效地强化了

反萃取过程。这一过程充分利用了相转移催化原理,因而被称为相转移催化反萃取过程^[28-30]。

1.2 非恒定混合萃取比体系的串级萃取理论

20 世纪 70 年代,徐光宪教授基于稀土溶剂萃取体系具有恒定混合萃取比的假设,推导了相应的最优化工艺参数计算方法,创立了串级萃取理论。该理论完全适用于平衡酸度较低的轻、中稀土分离体系。然而,由于以酸性磷类萃取剂体系进行重稀土分离时的平衡酸度过高,使体系的混合萃取比难以恒定,导致分离工艺参数的设计偏差。为了解决重稀土体系串级萃取最优化工艺参数设计难题,根据萃取过程中单级稀土及质子平衡关系和串级物料平衡关系,建立了非恒定混合萃取比体系的最优化参数计算方法,从而拓展了串级萃取理论的适用范围。该设计方法不仅可用于萃取和洗涤段的级数和流量设计,还可用于反萃段参数的设计,实现了所有稀土元素分离工艺的最优化设计^[31,32]。

1.3 联动萃取流程及其设计方法

一般情况下,酸性萃取剂均需以某种无机碱进行皂化后方能定量负载稀土,同时,其负载的稀土又必须以某种无机酸进行洗涤或反萃。因此,除了待分离的混合稀土料液外,无机酸和碱是溶剂萃取分离的主要消耗和外部推动力。实际上,稀土元素本身在萃取剂有机相和水相中分配能力的不同恰恰是它们能够被分离的内在动力。然而,通常的串级萃取流程往往忽略了这一内在动力的利用,导致了过度的酸碱消耗和三废排放增加。为此,作者采用以负载难萃组分的有机相代替原用空白皂化有机相、以富含易萃组分水相代替空白洗涤或反萃酸的方式,基于对全分离流程各段组分静态和动态分布情况的掌握,按分离要求将负载了不同组成稀土的有机相和水相分别作为后续分离的“萃取剂”和“洗涤酸”,实现了整个流程的“超链接”(hyperlink),作者称之为“联动萃取流程”^[33]。理论模拟表明,联动萃取是串级萃取流程中酸碱消耗和废水排放量最小的流程;工业实践也证明,联动萃取流程在氟碳铈镧矿和离子吸附型稀土矿的萃取分离中,分别比常规的萃取流程节省酸碱消耗 30% 和 50% 以上,具有明显的技术经济优势。更为重要的是,该流程促进了溶剂萃取生产的绿色化,是一个降耗减排的先进流程。

1.4 串级萃取静态和动态仿真计算的优化

串级萃取动态过程仿真计算的关键在于单级

萃取平衡运算。为了加速仿真计算过程、减小运算量,作者改进了牛顿叠代计算法,提高了拟合运算的收敛速度^[34]。同时,根据原料组成和分离指标,结合串级萃取体系的物料平衡和各级之间的传质平衡,对拟合运算设定反馈控制参数,从而加速仿真运算、提高计算精度和准确性。由于实际槽体内的传质过程远比“漏斗法”仿真计算中的“活塞流”模型复杂得多,作者在改进的仿真运算中引入了对实际混合—澄清萃取槽传质过程的模拟,从而大大提高了实际流程动态仿真运算的逼真性^[35]。

萃取分离体系的静态计算必须从某一已知组成的单级开始,利用萃取平衡和物料平衡进行逐级递推运算,再根据分离指标判断分离所需的级数,最终获得稳态的组成分布。然而,多组分分离体系无法确定某一级的准确组成,因而难以进行逐级递推运算。即便可以设定起始级的组成,又往往会因初始组成设定不合理而导致逐级递推运算不收敛,使静态仿真失败。为此,作者发展了一种新型拟合叠代算法,利用分离要求对初始设定组成进行自恰调整,自动地进行收敛运算,从而完全避免了因起始运算级组成不确定而造成的运算困难,实现了多组分体系串级萃取工艺的最优化设计和对稳态过程的准确模拟。

将动态仿真和静态计算相结合,不仅可以迅速获得最优化的工艺参数,还能全面掌握槽体的组成分布和动态变化过程,为槽体的在线分析和自动控制提供了依据。上述动态仿真和静态计算均以目标导向的 Borland C++ 5.0 版本编程,可在具有 Windows95 以上操作系统的微机上进行。多年来的应用证明,该计算系统运行稳定、计算速度快、界面友好,适于科研和企业使用^[36-38]。

2 重稀土分离新流程的研究

2.1 重稀土铈、镨、镱的分离

随着重稀土需求量的提高,萃淋树脂色层分离技术已经难以满足实际需要,必须开发低耗、低成本的分选纯化方法。20 世纪 90 年代以来,继人们利用 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己酯(P507)进行重稀土分离之后,又有采用二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(Cyanex272)进行铈、镨、镱的分离。然而,由于 P507 体系的平衡酸度过高,导致反萃取困难,单一高纯产品的生产和环境问题依然存在;Cyanex272 体系虽然可以有效地降低萃取平衡酸度,但萃取剂

成本高、饱和和负载量低、易于乳化等问题也使之难以真正应用。作者利用相转移反萃取原理,在 P507 体系添加催化量的质子相转移试剂,或通过环烷酸等羧酸体系实现了高纯铟、镱、镨的分离;此外,还利用镱的变价特性,利用电化学还原与萃取流程相结合,获得了高纯重稀土产品,并建立了工业生产流程^[39-41]。

2.2 氧化钇分离工艺的改进

高纯氧化钇通常采用环烷酸萃取分离, P507-HCl 体系除少量轻稀土和碱土金属杂质的方法生产。随着氧化钇市场需求的多元化,并非所有产品都需要达到荧光级要求。生产企业为了推销产品、加快资金周转,往往只能将高纯产品作为普通产品出售,影响了生产效益。为此,作者提出并建立了两组分体系的多出口工艺技术,可以通过简单的工艺参数调整,在氧化钇分离流程中同时获得从 99% 到 99.9995% 纯度的不同产品,增加了流程的产品灵活性,显著降低了生产成本^[42,43]。

2.3 高纯氧化钪的提纯

研究表明,我国南方离子吸附型稀土矿中共生有微量的钪资源,平均含量约占稀土氧化物重量的 0.04%。为了富集和提取这一钪资源,作者采用一种酸类萃取剂,通过两步串级萃取分离,首先将稀土原料中 0.04wt% 的钪以一段错流萃取工艺富集到 25wt%, 进而再以一段串级萃取工艺将钪富集物纯化到 99.99%~99.999% 纯度。该流程的两段工艺的总级数为 40 级,钪的总收率大于 75%^[44-48]。

3 稀土分离工艺的在线分析和自动控制研究

3.1 稀土分离工艺的在线分析

作者发展了一种以 ^{241}Am 为 γ 射线激发源(59.6 keV)、Be 窗过滤的高纯平面 Ge 为探测器,进行串级萃取流程有机相和水相稀土组成在线分析的 X 射线荧光光谱方法。为了去除 Compton 散射和 ^{241}Am 激发谱背景干扰,该方法以最小二乘法构筑了单一稀土元素的自吸收函数,采用内插法对混合稀土的 X 射线荧光光谱进行校正,通过光谱拟合计算方法,克服了 Compton 散射和 ^{241}Am 激发谱背景干扰、重稀土元素光谱重叠,以及萃取剂等组成造成的吸收和分析误差,所得分析精度与 ICP 分析结果可比。由 15 种稀土元素组成的混合物可在数分钟内完成全组成分析,具有精度高、速度快、对样品无

损、便于在线化的优势^[49-53]。

3.2 稀土分离工艺的自动控制

基于前述串级萃取过程的动态仿真和静态工艺参数计算方法的改进,建立了串级萃取过程开环响应计算方法,深入研究了串级萃取流程动态过程的微扰响应特性,结合在线分析的精度、响应时间及时效性,根据不同级点槽体组成梯度变化率、在线分析结果的反馈调整速度,以及流程对各种微扰(包括流量、组成等变化及其变化时间)的响应和耐受性,建立了串级萃取流程的专家系统(The Expert System on Rare Earth Countercurrent Extraction, Version 3.0, ESRECE3.0)。该系统在 Windows 环境下以 Visual Basic 3.0 编程,界面友好,便于操作,可视化程度高。

ESRECE3.0 系统包括了数据库和专家系统两个主要部分。数据库集成了所有重要稀土萃取剂体系的性能参数、不同产品结构和分离要求下稀土萃取流程的最优化参数、各种流程稳态过程的稀土分布和槽体组成、不同流程的在线分析最佳监测点及其稳态标准组成等数据,并具有学习功能。专家系统具备串级萃取工艺的最优化参数设计、动态过程仿真、流程运行状态诊断及调整指导等功能,并能根据产品指标需求提出工艺调整、在线分析结果提出参数调整方案指导。该系统已经实用化,随着串级萃取理论和技术的发展,该系统还在不断的完善,以适应稀土分离工业的发展需求^[54-67]。

参考文献:

- [1] XU Guang-Xian(徐光宪). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis(Beijing Daxue Xuebao, Ziran Kexueban)*, **1978**,1:51~66
- [2] XU Guang-Xian(徐光宪). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis(Beijing Daxue Xuebao, Ziran Kexueban)*, **1978**,1:67~74
- [3] XU Guang-Xian(徐光宪). *Rare Earth, Vol.1(稀土(上))*. Beijing: Metallurgical Industry Press, **1995**.
- [4] XU Guang-Xian(徐光宪), YUAN Cheng-Ye(袁承业). *Solvent Extraction of Rare Earth(稀土的溶剂萃取)*. Beijing: Science Press, **1987**.
- [5] LI Biao-Guo(李标国), YAN Chun-Hua(严纯华), GAO Song(高松), et al. *Chinese Rare Earths(Xitu)*, **1986**,7(6):8~14
- [6] LI Ji(李机), HUANG Gui-Wen(黄桂文), ZHANG Jun(张军). *CN 87107972*, **1987**.

- [7] LI Biao-Guo(李标国), YAN Chun-Hua(严纯华), WEI Zhao-Jie(魏兆杰). *CN* 89108954.3, **1989**.
- [8] LIAO Chun-Sheng(廖春生), YAN Chun-Hua(严纯华), JIA Jiang-Tao(贾江涛), et al. *CN* 98100227.7, **1998**.
- [9] ZHANG Guo-Cheng(张国成), HUANG Xiao-Wei(黄小卫). *Chinese J. Rare Metals(Xiyou Jinshu)*, **1997**, **21**(3):193~199
- [10] LONG Zhi-Qi(龙志奇), HUNAG Xiao-Wei(黄小卫), HUANG Wen-Mei(黄文梅), et al. *J. Chinese Rare Earth Soc.(Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2000**, **18**(1):18~20
- [11] LONG Zhi-Qi(龙志奇), HUNAG Xiao-Wei(黄小卫), HUANG Wen-Mei(黄文梅), et al. *CN* 02117300.1, **2002**.
- [12] LONG Zhi-Qi(龙志奇), HUNAG Xiao-Wei(黄小卫), HUANG Wen-Mei(黄文梅), et al. *CN* 02232964.1, **2002**.
- [13] ZHANG Guo-Cheng(张国成), HUANG Xiao-Wei(黄小卫), GU Bao-Jiang(顾保江), et al. *CN* 86105043, **1986**.
- [14] HUANG Xiao-Wei(黄小卫), ZHANG Guo-Cheng(张国成). *CN* 95103694.7, **1995**.
- [15] LI De-Qian(李德谦), MENG Shu-Lan(孟淑兰), YE Wei-Zhen(叶伟贞), et al. *CN* 99118261.8, **1999**.
- [16] LI De-Qian(李德谦), LU Jun(陆军), WEI Zheng-Gui(魏正贵), et al. *CN* 98122348.6, **1998**.
- [17] LI De-Qian(李德谦), ZUO Yong(左勇), BAI Yan(白彦). *CN* 02123913.4, **2002**.
- [18] LI De-Qian(李德谦), MENG Shu-Lan(孟淑兰), WANG Yi-Ge(王弋戈), et al. *CN* 02123912.6, **2002**.
- [19] YAN Chun-Hua(严纯华). *Thesis for the Master of Peking University*(北京大学硕士论文). **1985**.
- [20] YAN Chun-Hua(严纯华). *Thesis for the Doctorate of Peking University*(北京大学博士论文). **1987**.
- [21] TAN Ya-Jun(谭亚军), LI Ji-Min(李纪民). *Atomic Energy Science and Technology(Yuanzining Kexue Jishu)*, **1991**, **25**(4):18~22
- [22] LI Zeng-Qiang(李增强), WU Wen-Qi(吴文琪). *Chinese Rare Earths(Xitu)*, **1991**, **12**(5):43~48
- [23] GONG Xi-Tai(公锡泰), WANG Xin-Chang(王欣昌), YAN Jun(阎军), et al. *Chinese Rare Earths(Xitu)*, **1995**, **16**(2):82~85
- [24] WANG Zhen-Hua(王振华), WANG Jin-Rong(王金荣), LIU Yan(刘艳), et al. *Chinese Rare Earths(Xitu)*, **1996**, **17**(5):1~11
- [25] CHEN Jian-Li(陈建利), SONG Xiao-Ming(宋小明), ZHANG Tai-Hong(张太红). *Chinese Rare Earths(Xitu)*, **2002**, **23**(6):31~35
- [26] CHAI Tian-You(柴天佑), YANG Hui(杨辉). *J. Chinese Rare Earth Soc.(Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2004**, **22**(4):427~433
- [27] LI Biao-Guo(李标国), YAN Chun-Hua(严纯华), QIAO Shu-Ping(乔书平), et al. *J. Chinese Rare Earth Soc.(Zhongguo Xitu Xuebao)*, **1986**, **4**(2):1~7
- [28] Yan C H, Zhang Y W, Liao C S, et al. *J. Rare Earths*, **1996**, **14**(2):88~93
- [29] Yan C H, Zhang Y W, Liao C S, et al. *Value Adding Through Solvent Extraction, Vol.1*. Melbourne: University of Melbourne, **1996**.721~726
- [30] ZHANG Ya-Wen(张亚文). *Thesis for the Master of Peking University*(北京大学硕士论文). **1994**.
- [31] LIAO Chun-Sheng(廖春生), YAN Chun-Hua(严纯华), GAO Song(高松), et al. *Proceedings of Third Conference of Chinese Rare Earth Society, Vol.1*(中国稀土学会第三届学术年会论文集, 第一分册). Beijing, **1994**.297~301
- [32] Liao C S, Yan C H, Wang J F, et al. *Value Adding Through Solvent Extraction, Vol.2*, Melbourne: University of Melbourne. **1996**.1103~1108
- [33] YAN Chun-Hua(严纯华), WU Sheng(吴声), LIAO Chun-Sheng(廖春生), et al. *China Computer Software Copyright Registration*(中国计算机软件著作权登记), No. 2003SR4279, **2002**.
- [34] WU Sheng(吴声), JIA Jiang-Tao(贾江涛), ZHANG Ya-Wen(张亚文), et al. *J. Chinese Rare Earth Soc.(Zhongguo Xitu Xuebao)*, **1999**, **17**(Special Issue):102~105
- [35] WU Sheng(吴声), JIA Jiang-Tao(贾江涛), ZHANG Ya-Wen(张亚文), et al. *J. Chinese Rare Earth Soc.(Zhongguo Xitu Xuebao)*, **1999**, **17**(Special Issue):106~108
- [36] WU Sheng(吴声). *Thesis for the Post-Doctorate of Peking University*(北京大学博士后出站报告). **2000**.
- [37] WU Sheng(吴声), LIAO Chun-Sheng(廖春生), JIA Jiang-Tao(贾江涛), et al. *J. Chinese Rare Earth Soc.(Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2004**, **22**(1):17~21
- [38] WU Sheng(吴声), LIAO Chun-Sheng(廖春生), JIA Jiang-Tao(贾江涛), et al. *J. Chinese Rare Earth Soc.(Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2004**, **22**(2):171~176
- [39] LIAO Chun-Sheng(廖春生). *Thesis for the Doctorate of Peking University*(北京大学博士论文). **1996**.
- [40] YAN Chun-Hua(严纯华), LIAO Chun-Sheng(廖春生), YI Tao(易涛), et al. *CN* 95117986.1, **1995**.
- [41] LIAO Chun-Sheng(廖春生), YAN Chun-Hua(严纯华), JIA Jiang-Tao(贾江涛), et al. *CN* 98100226.9, **1998**.
- [42] LIAO Chun-Sheng(廖春生), GAO Song(高松), YAN Chun-Hua(严纯华), et al. *Proceedings of Third Conference of Chinese Rare Earth Society, Vol.1*(中国稀土学会第三届学术年会论文集, 第一分册). Beijing, **1994**.302~305
- [43] LIAO Chun-Sheng(廖春生), YAN Chun-Hua(严纯华), JIA Jiang-Tao(贾江涛), et al. *CN* 98100227.7, **1998**.
- [44] ZHANG Yi(张毅). *Thesis for the Master of Peking University*(北京大学硕士论文). **1988**.
- [45] ZHANG Yi(张毅). *Thesis for the Doctorate of Peking University*(北京大学博士论文). **1990**.

- University(北京大学博士论文). **1992**.
- [46]WEI Zhao-Jie(魏兆杰). *Thesis for the Master of Peking University*(北京大学硕士论文). **1994**.
- [47]LIAO Chun-Sheng(廖春生), XU Gnag(徐 刚), YAN Chun-Hua(严纯华), et al. *J. Chinese Rare Earth Soc.(Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2001**,**19**(4):289~297
- [48]XU Gang(徐 刚), LIAO Chun-Sheng(廖春生), YAN Chun-Hua(严纯华). *Chinese J. Non-Ferrous Metals (Zhongguo Youse Jinshu Xuebao)*, **2001**,**11**(z1):232~235
- [49]JIA Jiang-Tao(贾江涛). *Thesis for the Doctorate of Peking University*(北京大学博士论文). **1998**.
- [50]Jia J T, Ma X T, Yan C H, et al. *J. Rare Earths*, **1997**,**15**(4):308~312
- [51]Yan C H, Jia J T, Liao C S, et al. *J. Alloys Compd.*, **1998**, **275~277**:940~943
- [52]Yan C H, Jia J T, Liao C S. *Proceedings of the 14th Annual Conference of the Japanese Rare Earths Society, Japan*, **1997**.1P-50
- [53]YAN Chun-Hua(严纯华), JIA Jiang-Tao(贾江涛), LIAO Chun-Sheng(廖春生), et al. *Chinese Rare Earths (Xi Tu)*, **1996**,**17**(6):10~15
- [54]LIAO Chun-Sheng(廖春生), LI Biao-Guo(李标国), JIA Jiang-Tao(贾江涛), et al. *Proceedings of the 5th Annual Conference on Rare Earth Chemistry and Hydrometallurgy of Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学会稀土化学与湿法冶金专业委员会第五届学术年会论文集). Beijing, **1992**.VII
- [55]WANG Jian-Fang(王建方). *Thesis for the Master of Peking University*(北京大学硕士论文). **1994**.
- [56]YAN Chun-Hua(严纯华), LIAO Chun-Sheng(廖春生), LI Biao-Guo(李标国), et al. *Proceedings of Third Conference of Chinese Rare Earth Society, Vol.1*(中国稀土学会第三届学术年会论文集,第一分册). Beijing, **1994**.39~48
- [57]Yan C H, Liao C S, Wang J F. *Proceedings of the 3rd International Conference on Rare Earth Development and Applications, Vol.1*. Beijing: Metallurgical Industry Press, **1995**.16~23
- [58]YAN Chun-Hua(严纯华), JIA Jiang-Tao(贾江涛), LIAO Chun-Sheng(廖春生), et al. *Chinese Rare Earths (Xi Tu)*, **1997**,**18**(2):37~42
- [59]Yan C H, Liao C S, Jia J T, et al. *J. Rare Earths*, **1999**,**17**(1):58~63
- [60]Jia J T, Yan C H, Liao C S, et al. *J. Rare Earths*, **1999**,**17**(2):84~87
- [61]YAN Chun-Hua(严纯华), LIAO Chun-Sheng(廖春生), JIA Jiang-Tao(贾江涛), et al. *Progress on Solvent Extraction*(溶剂萃取新进展). Guangzhou: Jinan University Press, **1998**.
- [62]Jia J T, Wang J F, Yan C H, et al. *J. Rare Earths*, **1999**,**17**(4):246~249
- [63]YAN Chun-Hua(严纯华), LIAO Chun-Sheng(廖春生), JIA Jiang-Tao(贾江涛), et al. *J. Chinese Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **1999**,**17**(3):256~262
- [64]Jia J T, Wu S, Zhang Y W, et al. *Proceedings of the Third Korea-China Joint Workshop on Adv. Mater. Cheju, Korea*, **1999**.289~294
- [65]Jia J T, Yan C H, Liao C S. *Book of Abstracts, ISEC'99*. Barcelona, **1999**.258
- [66]Liao C S, Jia J T, Yan C H. *Book of Abstracts, ISEC'99*. Barcelona, **1999**.259
- [67]Jia J T, Wu S, Zhang Y W, et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2001**,**46**(9):744~746