2017 年 10 月 October 2017

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2017.10.27

南方离子型稀土中 铀和钍的放射性调查及萃取分离



张魁芳, 刘志强, 郭秋松, 朱 薇, 曹洪杨, 李 伟

(广东省稀有金属研究所,广东省稀土开发及应用重点实验室,广州 510650)

摘 要:针对南方离子型稀土中铀、钍的放射性水平开展了调查,并根据南方离子型稀土生产过程中放射性元素 铀、钍的分布、走向规律特点,首次提出采用环烷酸萃取剂预先萃取分离浸矿原液中的铀、钍。考察料液酸度、 萃取相比、萃取时间、萃取剂皂化度及萃取级数对萃取的影响规律,并对反萃实验进行研究。实验表明:REO=1.75 mol/L 的稀土料液,采用 15%环烷酸+15%异辛醇+70%磺化煤油(体积分数)萃取剂体系,在最佳萃取条件下:料液 酸度 pH 为 1.0~3.5,萃取时间 10 min,萃取相比 O/A=2:1,采用边萃取边皂化方式,按 6 mL/min 速度加入 0.6 mol/L NaOH 溶液(*V*_{NaOH}:*V*_{extractant}=1:100)单级铀萃取率达 98.6%, 钍萃取率达 33.3%,负载有机相采用 5 mol/L 盐酸按相 比(O/A)20:1 三级逆流反萃,铀、钍反萃取率均达 100%。

关键词:南方离子型稀土;放射性;环烷酸;萃取;铀;钍 文章编号:1004-0609(2017)-10-2180-07 中图分类号:TF845.3 文献标志码:A

随着现代科技的发展,稀土在各类新材料领域具 有重要的作用,素有"工业味精"之称^[1]。我国稀土 资源矿产丰富,种类多样^[2],其中南方离子吸附型稀 土矿是一种特殊稀土矿物,其 60%~95%稀土(质量分 数)以离子相稀土存在,具有分布广、储量大、开采易 等优点^[3],为我国稀土领域的发展作出了巨大贡献^[4]。 稀土矿物均含有一定数量的放射性物质^[5],除稀土自 身的放射性同位素外,还伴生有钍系和铀系等放射性 核素,不同稀土矿物中放射性含量有较大的差别,因 此我国环保部门一直非常重视稀土资源开发利用过程 中的放射性污染情况^[6]。过去科研者工作重点主要集 中于独居石和氟碳铈稀土矿方面,对我国的离子型稀 土矿及其生产过程的放射性水平情况研究较少。加强 对我国特有的离子吸附型稀土矿放射性的基础研究, 环境保护综合治理,是势在必行。

南方离子型稀土料液中存在微量的铀、钍元素, 这些放射性元素在分离过程中进一步分散,导致生产 环境中放射性污染面积增加,处理难度加大。因此, 需从放射卫生防护或环境保护角度对离子型稀土分离 过程放射性危害提出相应处理方案,在萃取分组前将 稀土浸出液中的放射性元素进行深度富集分离,减少 放射性元素在稀土萃取分离过程的分布, 有利于改善 生产环境。目前,分离铀、钍的方法主要有化学沉淀 法、浓缩结晶法、离子交换法、吸附法、萃取法等[7-13], 其中萃取法是较为常用的方法,具有操作简单、选择 性强,同时可获得相对纯度高的放射性元素富集液, 便于回收利用。现有从稀土浸出液中萃取去除铀和钍 的萃取剂主要有 TBP、P204、P350、N1923 等^[14-16]。 N1923 只能在硫酸体系中萃取钍; 其他萃取剂虽然能 从盐酸体系中萃取铀、针,但对萃取条件要求较高, 萃取去除铀、钍的效果有限。在环烷酸体系中金属元 素的萃取顺序由大到小依次为 Fe³⁺、U⁴⁺、Zr⁴⁺、Th⁴⁺、 In³⁺、UO₂²⁺、Al³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Re³⁺,因此可以考虑 利用环烷酸对铀、钍的易萃性,将稀土料液中的铀钍 选择性萃取分离。目前还未有从南方离子型稀土浸出 液中萃取铀和钍的报道,同时以环烷酸作为萃取剂萃 取铀、钍的研究也未见报道。

综上所述,本文作者就南方离子型稀土中铀、钍 的放射性水平展开了调查,并对环烷酸萃取分离铀、 钍进行研究,旨在为南方离子型稀土中微量放射性元 素铀、钍的危害防治提供理论指导。

基金项目: 广东省科技计划项目(2015B010105010, 2016B070701022, 2016B090931003)

收稿日期: 2016-11-02; 修订日期: 2017-03-29

通信作者: 刘志强,教授级高级工程师; 电话: 020-37238410; E-mail: lzqgd168@126.com

离子型稀土中铀、钍放射性水平 调查

将不同离子型稀土矿山生产的碳酸稀土精矿 (TREO 20%左右)放射性水平列于表 1。

从表1可以看出,各地离子型稀土放射性水平不

 Table 1
 Radioactivity level of ionic rare earth carbonate concentrate

表1 离子型碳酸稀土精矿放射性水平

完全相同,主要是铀波动比较大,由于铀的波动比较 大,造成精矿的总α、β变化较大。由于稀土原料含有 放射性元素,因此,需要分析稀土分离过程中放射性 元素的分布及水平,从放射卫生防护或环境保护角度 提出相应处理方案。目前南方离子型稀土分离厂主要 流程及过程中放射性水平如下图1及表2所示。

从图1可以看出,稀土分离厂主要产出物质为:

Survey area	Sample No.	Total $\alpha/(Bq \cdot kg^{-1})$	Total $\beta/(Bq \cdot kg^{-1})$	w(U)/10 ⁻⁶	w(Th)/10 ⁻⁶
Area A	10	7896	4151	95.5	10.9
Area B	10	6883	2884	5.3	9.0
Area C	10	13990	7493	152	9.0

表2 某离子型稀土分离厂生产过程中放射性水平(生产中在线取样)

 Table 2
 Radioactive level of production process of Ionic rare earth separation plant

Survey area	Sample No.	Total α	Total β	U	Th
Rare earth leaching liquid	10	23494 Bq/L	5369 Bq/L	14.15 mg/L	8.53 mg/L
LaCePrNd feed liquid	10	4951 Bq/L	2593 Bq/L	_	_
SmEuGdTbDy feed liquid	10	985 Bq/L	947 Bq/L	_	_
Rich Y feed liquid	10	8343 Bq/L	2114 Bq/L	_	_
Total wastewater (before treatment)	10	817 Bq/L	200 Bq/L	-	_
Discharge wastewater	10	1.42 Bq/L	6.39 Bq/L	_	_
Slag of acid leaching	10	525072 Bq/kg	424018 Bq/kg	52.3×10^{-6}	1574×10^{-6}
Slag of wastewater	10	42300 Bq/kg	13600 Bq/kg	_	_



图1 南方离子型稀土分离流程

Fig. 1 Separation process of ion-adsorption rare earth

中国有色金属学报

稀土产品和排放废物;排放废物主要包括:废水和废 渣: 废渣可分为酸溶废渣和废水渣。现将稀土分离厂 分离过程中主要中间产品及排放物的放射性水平一并 列于表 2。从表 2 结果可以看出: 废水、废渣的放射 性水平都较高,特别是酸溶废渣总比活度远高过国标 GB 88703-88《辐射防护标准》总活度 7×10⁴ Bq/kg 的要求: 废水无论处理前后都大大超过国标 GB 8978 一1996《污水综合排放标准》中第一类污染物最高允 许排放浓度总 α : 1 Bq/L、总 β : 10 Bq/L 的规定。还 可以看出,稀土浸出液中还含有少量的放射性元素, 导致料液总放比较高。可见,放射性元素铀、钍在稀 土分离过程中进一步分散,导致生产环境中放射性污 染面积增加,处理难度加大。为有效防治放射性元素 危害, 需在萃取分组前将稀土浸出液中的放射性元素 进行深度分离,减少放射性元素在萃取分离过程的分 散。为此,本文作者提出在萃取分组前增加环烷酸萃 取工序, 萃取分离放射性元素铀和针。

2 离子型稀土料液中铀、钍萃取分离 实验

2.1 实验试剂与设备

1) 实验试剂: 萃取剂为环烷酸, 改质剂为异辛醇,
 稀释剂为磺化煤油。由于环烷酸黏度大, 环烷酸极性强, 为避免分相及溶解性问题, 环烷酸浓度不宜过高。
 同时, 需加入改质剂异辛醇进行改性, 采用 15%环烷酸+15%异辛醇+70%磺化煤油(体积分数)萃取剂体系。
 料液为南方离子型稀土料液, 料液成分主要见表 3。

2) 实验设备: 500 mL 玻璃烧杯, 5000 mL 玻璃 烧杯,搅拌装置为 JJ-1A 型精密增力电动搅拌器(常州 澳华仪器有限公司生产), XSP 型电感耦合等离子光谱

表4 稀土料液酸度对萃取的影响

Table 4 Ef	ffect of rare earth	leaching liquid	acidity on	extraction
------------	---------------------	-----------------	------------	------------

表	3	稀土浸出液成分
~~~	•	

Table 3	Chemical	components	of	leaching	liqui	d
---------	----------	------------	----	----------	-------	---

$\frac{\text{REO}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})}$	$ ho(\mathrm{U})/(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1})$	$ ho(\text{Th})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$ ho(Al)/(g\cdot L^{-1})$	$ ho(Fe)/(g\cdot L^{-1})$	pН
1.75	16.5	8.94	2.36	0.028	2.45

发射仪(Thermo Electron Corporation, USA)。

### 2.2 实验方法

1) 有机相的配制: 萃取剂、改质剂和磺化煤油按 需要的体积分数,量取于烧杯中,充分搅拌混匀后备 用。

2) 萃取实验:先量取一定体积的料液于玻璃烧杯 中,再量取需要体积的配制好的有机相,加入装有水 相的烧杯中,置于搅拌装置中匀速搅拌,根据实验所 要求的条件来控制搅拌过程,搅拌结束后,静置分相。 分析萃余液中元素的浓度,并计算萃取率。

3) 反萃实验: 先量取一定体积的料液于玻璃烧杯 中,在量取需要体积的负载有机相,加入装有水相的 烧杯中,置于搅拌装置中匀速搅拌,根据实验所要求 的条件来控制搅拌过程,搅拌结束后,静置分相。分 析反萃液中元素的浓度,并计算反萃率。

# 3 结果与讨论

### 3.1 稀土料液酸度对萃取的影响

料液成分如表 3 所列,调节使得料液 pH 分别为 -0.22、0.40、0.97、1.41、2.05、2.45、3.14,有机相: 15%环烷酸+15%异辛醇+70%磺化煤油,萃取条件: O/A=2:1,萃取时间 30 min,室温,研究料液酸度对 萃取的影响,如表 4 所列。

pН	$ ho(\mathrm{U})/(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1})$	Extraction ratio of U/%	$ ho(\text{Th})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Extraction ratio of Th/%	$ ho(Fe)/(g\cdot L^{-1})$	Extraction ratio of Fe/%	$ ho(\mathrm{Al})/(\mathrm{g\cdot L}^{-1})$	Extraction ratio of Al/%	Extraction ratio of REO/%
-0.22	19.2	46.37	7.56	0	0.009	68.9	2.42	0	1.94
0.40	6.55	78.33	7.26	0	0.011	64.5	2.51	0	2.11
0.97	0.38	98.66	6.84	18.26	0.010	64.28	2.44	0	1.60
1.41	0.65	97.74	7.28	18.33	0.010	64.28	2.60	0	2.46
2.05	0.64	97.89	6.78	19.60	0.010	64.28	2.10	11.02	2.42
2.45	0.89	98.62	7.32	18.12	0.009	67.86	1.97	16.44	2.29
3.14	0.56	97.36	5.58	17.92	< 0.005	84.1	1.60	32.20	2.76

可以看出,随着 pH 升高,各金属离子的萃取率 均呈上升趋势,但不同的金属离子萃取率趋于平衡的 pH 值有所不同,铁在 pH=-0.22 时萃取率已到达平衡, 铀、钍在 pH=0.97 萃取率达到平衡,而铝的平衡 pH>3.0,所呈现的规律与环烷酸体系中金属元素的萃 取顺序由大到小为 Fe³⁺、U⁴⁺、Zr⁴⁺、Th⁴⁺、In³⁺、UO2²⁺、 Al³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Re³⁺规律一致,萃取选择性越强的 金属在较低 pH 下即可进行萃取,萃取率更快达到稳 定。稀土萃取率一直维持在 2%左右主要原因是溶液 稀土浓度高,萃取过程主要是以夹带方式进入有机相 中,所以所得的萃取率变化不大。因此控制萃取 pH 在 1.0~3.5 范围内,均可获得较好萃取效果,本实验 中稀土料液 pH 为 2.45,为此可不用进行酸度调节。

#### 3.2 萃取相比对萃取的影响

料液成分如表 3 所列,有机相: 15%环烷酸+15% 异辛醇+70%磺化煤油,萃取条件: 萃取时间 20min, 室温,控制萃取相比 O/A 分别为 1:1、2:1、3:1、4:1、 5:1,研究相比对萃取的影响,实验结果如表 5 所列。

可以看出,随着相比增加,铀、钍、稀土、铝的 萃取率逐渐升高,在 O/A 达到 2:1 之后,萃取率逐渐 趋于平稳,为保证铀、钍的萃取率,同时,为避免 O/A

# 表5 萃取相比对萃取的影响

 Table 5
 Effect of extraction phase ratio on extraction

过大产生的有机相利用率低、料液处理效率低等弊端,相比控制在 O/A 为 2:1~3:1 较为合适。

### 3.3 萃取时间对萃取的影响

料液成分如表 3 所列,有机相: 15%环烷酸+15% 异辛醇+70%磺化煤油,萃取条件:萃取相比 O/A=2:1, 室温,控制萃取时间分别为 5、10、15、20、25 min, 研究萃取时间对萃取的影响,实验结果如表 6 所列。

可以看出,随着萃取时间延长,铀、钍、铁、铝、 稀土的萃取率均无明显变化,说明环烷酸萃取速度较 快,萃取平衡时间短,为此,选择萃取时间为 5~10 min 即可。

#### 3.4 环烷酸皂化度对萃取的影响

料液成分如表 3 所列,有机相: 15%环烷酸+15% 异辛醇+70%磺化煤油,萃取条件: 萃取相比 O/A=2:1, V(O)=100 mL,室温,控制萃取时间 10 min,由于环 烷酸容易乳化,因此,环烷酸皂化方式为边萃取边添 加 0.6 mol/L 氢氧化钠溶液进行皂化,按 6 mL/min速 度分别加入 0.6 mol/L 氢氧化钠溶液 0、0.5、1、1.5、 2、3 mL,设计加完氢氧化钠后搅拌 0.5 h,研究环烷 酸皂化度对萃取的影响,实验结果如表 7 所列。

O/A	$ ho(\mathrm{U})/(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1})$	Extraction ratio of U/%	$ ho(\text{Th})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Extraction ratio of Th/%	$ ho(Fe)/(g\cdot L^{-1})$	Extraction ratio of Fe/%	$ ho(Al)/(g\cdot L^{-1})$	Extraction ratio of Al/%	Extraction ratio of REO/%
1:1	1.26	92.36	7.32	18.12	0.012	57.14	2.12	10.17	0.019
2:1	0.56	96.60	6.56	26.62	0.009	67.86	1.97	16.44	2.28
3:1	0.51	96.91	6.68	25.28	0.010	64.28	2.04	13.56	1.82
4:1	0.39	97.63	6.59	26.33	0.010	64.28	1.97	16.44	2.97
5:1	0.54	96.72	6.36	28.85	0.010	64.28	1.95	17.37	5.37

表6 萃取时间对萃取的影响

Table 6	Effect of	extraction	time on	extraction
---------	-----------	------------	---------	------------

Time/ min	$ ho(\mathrm{U})/(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1})$	Extraction ratio of U/%	$ ho(\text{Th})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Extraction ratio of Th/%	$ ho(Fe)/(g\cdot L^{-1})$	Extraction ratio of Fe/%	$ ho(Al)/(g\cdot L^{-1})$	Extraction ratio of Al/%	Extraction ratio of REO/%
5	0.51	96.91	6.52	27.07	0.010	64.28	1.87	20.76	2.05
10	0.30	98.18	6.67	25.41	0.010	64.28	1.89	19.92	2.05
15	0.92	94.42	6.59	26.28	0.010	64.28	1.87	20.76	2.40
20	0.56	96.60	6.56	26.62	0.007	65.00	1.97	16.44	2.28
25	0.91	94.48	6.58	26.30	0.007	65.00	1.86	21.19	2.28

Table 7	Effect of	naphthenic aci	d saponifica	ation degrees on	extraction	1			
V _(NaOH) / mL	$ ho(U)/(mg\cdot L^{-1})$	Extraction ratio of U/%	$ ho(\text{Th})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Extraction ratio of Th/%	$ ho(Fe)/(g\cdot L^{-1})$	Extraction ratio of Fe/%	$ ho(\mathrm{Al})/(\mathrm{g}\cdot\mathrm{L}^{-1})$	Extraction ratio of Al/%	Extraction ratio of REO/%
0	0.30	98.18	6.67	25.39	0.010	64.28	1.89	19.92	2.05
0.5	0. 27	98.36	6.73	24.68	0.010	64.28	1.87	20.76	2.03
1	0.23	98.61	5.96	33.33	0.007	75.00	1.52	35.59	2.68
1.5	0.22	98.67	6.14	31.32	0.007	75.00	1.50	36.44	2.40
2	0.44	97.33	6.22	30.43	0.008	71.43	1.57	33.47	2.40
3	1.26	92.36	7.42	17.00	0.008	71.43	1.94	17.80	2.68

表 7 环烷酸皂化度对萃取的影响

可以看出,随着皂化度增加,铀、钍、铁、铝以 及稀土的萃取率均呈现先增加后降低的规律,主要原 因是:在初始阶段,皂化过程中加入的氢氧化钠可以 中和萃取过程中由金属离子所置换下有机相环烷酸中 的氢离子,避免水相中酸度升高,可促进萃取平衡向 右移动,金属离子的萃取率逐渐升高。但当皂化度过 高,加入的氢氧化钠的量超过2 mL 之后,使得过量 的氢氧化钠直接与环烷酸的氢发生反应而生成环烷酸 钠盐,由于有机钠盐极性增强,在煤油体系中的溶解 性能差于环烷酸,导致萃取性能下降,萃取率降低。 为此,选择滴加 0.6 mol/L 的氢氧化钠溶液的体积与萃 取剂的体积比为 1:100 进行皂化。

#### 3.5 萃取级数对萃取铀钍的影响

料液成分如表 3 所列,有机相: 15%环烷酸+15% 异辛醇+70%磺化煤油,萃取条件:萃取时间 10 min, 室温,萃取相比 O/A=2:1,采用边萃取边皂化方式, 按 6 mL/min 速度加入 0.6 mol/L NaOH 溶液 (*V*_{NaOH}:*V*_{extractant}=1:100),分别研究单级萃取和三级萃取 对萃取的影响,结果如表 8 所列。

### 表8 萃取级数对铀钍萃取的影响

Table 8         Effect of extraction series on extraction of U	and Th	h
----------------------------------------------------------------	--------	---

Extraction	$ ho(U)/(mg\cdot L^{-1})$	Extraction ratio of U/%	$ ho({ m Th})/({ m mg}\cdot{ m L}^{-1})$	Extraction ratio of Th/%
Single-stage	0.23	98.61	5.96	33.33
Three-stage	0.22	98.67	5.95	33.45

可以看出,单级萃取与三级萃取,铀、钍的萃取 率基本一致,增加萃取级数对萃取效果的影响不明显, 为此选择单级萃取方式进行即可。

### 3.6 负载环烷酸中铀钍的反萃

从前面实验可以看出,环烷酸对铀钍有较好的萃 取选择性,但反萃取性能还需考察。根据条件实验结 果,将稀土料液(REO=1.75 mol/L, $\rho$ (U)=16.5 mg/L,  $\rho$ (Th)=8.94 mg/L, $\rho$ (Al)=2.36 g/L, $\rho$ (Fe)=0.028 g/L, pH=2.45)500 mL 与环烷酸萃取剂 1000 mL,采用边萃 取边皂化方式,按 6 mL/min 速度滴加 0.6 mol/L NaOH 溶液 10 mL( $V_{\text{NaOH}}$ :V_{extractant}=1:100),萃取 10 min 制备 负载有机相,经分析负载环烷酸萃取剂中 $\rho$ (U)=8.135 mg/L, $\rho$ (Th)=1.49 mg/L;将负载环烷酸萃取剂 1000 mL 采用 5 mol/L 盐酸按相比(O/A)20:1 逆流三级反萃,得 到反萃液 50 mL,分析反萃液中 $\rho$ (U)=162.7 mg/L,  $\rho$ (Th)=29.9 mg/L,经计算铀反萃取率达 100%,钍反 萃取率达 100%。

# 4 结论

 南方离子型稀土在生产分离过程中,稀土中的 铀、钍放射性元素会进一步分散,导致生产环境中放 射性污染面积增加,处理难度加大。因此,需在萃取 分组前将稀土浸出液中的放射性元素进行深度分离。

2) 采用环烷酸萃取分离稀土浸出液中的放射性 元素铀、钍,无须调整现有稀土生产工序,只需在萃 取分组前增加萃取分离铀钍工序。

3) REO=1.75 mol/L 的稀土料液,采用 15%环烷 酸+15%异辛醇+70%磺化煤油萃取剂体系,在最佳萃 取条件下:料液酸度 pH 为 1.0~3.5,萃取时间 10 min, 萃取相比 O/A=2:1,采用边萃取边皂化方式,按 6 mL/min 速度滴加 0.6 mol/L NaOH 溶液 (*V*_{NaOH}:*V*_{extractant}=1:100),单级铀萃取率达 98.6%,钍萃 取率达 33.3%,负载有机相采用 5 mol/L 盐酸按相比 (O/A)20:1逆流三级反萃,铀、钍反萃取率均达 100%。

# REFERENCES

- HUANG Xiao-wei, LONG Zhi-qi, WANG Liang-shi, FENG Zong-yu. Technology development for rare earth cleaner hydrometallurgy in China[J]. Rare Met, 2015, 34(4): 215–222.
- [2] 肖燕飞,李开中,王 莉,杨幼明,刘徽平,王 超,徐海波. 离子吸附型稀土矿稀土提取过程中天然放射性核素分布调查 分析[J]. 中国稀土学报, 2016, 34(5): 625-631.
  XIAO Yan-fei, LI Kai-zhong, WANG Li, YANG You-ming, LIU Hui-ping, WANG Chao, XU Hai-bo. Investigation of natural radionuclide distribution in rare earth extraction process from ion-adsorption type rare earths ore[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2016, 34(5): 625-631.
- [3] 池汝安,田 君.风化壳淋积型稀土矿化工冶金[M].北京: 科学出版社, 2006: 13-21.
  CHI Ru-an, TIAN Jun. Chemical and metallury process of weathered crust rare earth ore[M]. Beijing: Science Press, 2006: 13-21
- [4] XIAO Yan-fei, LIU Xiang-sheng, FENG Zong-yu, HUANG Xiao-wei, HUANG Li, CHEN Ying-ying, WU Wen-yuan. The role of minerals properties on leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. J Rare Earths, 2015, 33(5): 545–552.
- [5] 刘徽平, 钟明龙, 胡咏梅. 江西省赣南地区稀土天然放射性 核素调查[J]. 辐射防护, 2014, 34(4): 255-258.
   LIU Hui-ping, ZHONG Ming-long, HU Yong-mei. Investigation of rare earth natural radionuclide in Gannan Region, Jiangxi Province[J]. Radiation Protection, 2014, 34(4): 255-258.
- [6] 刘 华, 赵顺平, 梁梅燕, 邵海江, 倪士英. 我国辐射环境监测的回顾与展望[J]. 辐射防护, 2008, 28(6): 362-366.
  LIU Hua, ZHAO Shun-ping, LIANG Mei-yan, SHAO Hai-jiang, NI Shi-ying. Review and prospect of environmental radiation monitoring in China[J]. Radiation Protection, 2008, 28(6): 362-366.
- [7] 左天明, 左魏铭, 李金莲. 活性炭吸附法处理含铀放射性废水[J]. 四川地质学报, 2015, 35(3): 473-475.
   ZUO Tian-ming, ZUO Wei-ming, LI Jin-lian. Treatment of U-bearing wastewater by active carbon adsorption[J]. Acta Geologica Sichuan, 2015, 35(3): 473-475.
- [8] 崔春龙,李 强,王晓丽,吴 涛,张 东,易发成,张 玲. 模拟含铀废液的处理方法与效果[J].环境工程学报,2015, 9(1):145-149.

CUI Chun-long, LI Qiang, WANG Xiao-li, WU Tao, ZHANG Dong, YI Fa-cheng, ZHANG Ling. Technique and effect of removing uranium from simulant uranium-bearing wastewater[J]. Chinese Journal of Environment Engineering, 2015, 9(1): 145–149.

[9] 邓文静,周书葵,刘迎九,曾光明,江海浩,康 丽,方 良.

木屑季铵螯合吸附剂的制备及其吸附铀矿酸法废水中 U(VI)[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2604-2611.

DENG Wen-jing, ZHOU Shu-kui, LIU Ying-jiu, ZENG Guang-ming, JIANG Hai-hao, KANG Li, FANG Liang. Preparation of quaternary ammonium salt modified sawdust chelate adsorbent and its U(VI) adsorption in wastewater from uranium milling plant[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(9): 2604–2611.

- [10] SCHIERZ A, ZANKER H. Aqueous suspensions of carbon nanotubes:Surface oxidation, colloidal stability and uranium sorption[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(4): 1088–1094.
- [11] 陈志强,刘浩,黄永,李宏宇.木质素吸附剂合成及吸附 铀性能研究[J]. 铀矿冶, 2011, 30(1): 32-35.
  CHEN Zhi-qing, LIU Hao, HUANG Yong, LI Hong-yu. Synthesis and uranium adsorption performance of a novel modified lignin-based adsorbent[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2011, 30(1): 32-35.
- [12] 苑士超,谢水波,李仕友,刘金香,刘迎九,唐振平. 厌氧活 性污泥处理废水中的 U(VI)[J]. 环境工程学报, 2013,7(6): 2081.

YUAN Shi-chao, XIE Shui-bo, LI Shi-you, LIU Jin-xiang, LIU Ying-jiu, TANG Zhen-ping. U(VI) removal from wastewater by anaerobic sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(6): 2081.

[13] 李 卓. 铀矿冶排水环境中吸附铀的一种新材料—硅胶[J]. 能源环境保护, 2014, 28(6): 26-30.

LI Zhuo. A new material about adsorption og uranium in the environment of uranium mining and metallurgy drainage-silicagel[J]. Energy Environment Protection, 2014, 28(6): 26–30

[14] 牛玉清,赵凤岐,舒祖骏,庄海兴,黄伦光,张永明,周志全. 用TBP溶剂萃取法制备电纯二氧化铀[J].核化学与放射化学, 2011,33(3):136-147.

NIU Yu-qing, ZHAO Feng-qi, SHU Zu-jun, ZHUANG Hai-xing, HUANG Lun-guang, ZHANG Yong-ming, ZHOU Zhi-quan. Preparation of nuclear power grade UO₂ By TBP solvent extraction technology[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2011, 33(3): 136–147.

- [15] 肖雄伟. 萃取法处理钽铌生产废水中的铀钍的研究[J]. 稀有 金属与硬质合金, 2002, 30(1): 46-48.
  XIAO Xiong-wei. Study of efftuent Treatment in Nb/Ta Plants by Extraction of U and Th[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2002, 30(1): 46-48.
- [16] 李诗萌,谈梦玲,丁颂东,李 方,李晴暖,张 岚,刘春霞. 三种中性磷萃取剂萃取分离铀(VI)与钍(IV)的研究[J]. 化学研 究与应用,2016,28(3):307-315.

LI Shi-meng, TAN Meng-ling, DING Song-dong, LI Fang, LI Qin-yuan, ZHANG Lan, LIU Chun-xia. Extraction of U(VI) and Th(IV) with three neutral extractants containing phosphorus[J]. Chemical Research and Application, 2016, 28(3): 307–315.

# Radioactivity survey and extraction separation of U and Th in ion-adsorption rare earth

ZHANG Kui-fang, LIU Zhi-qiang, GUO Qiu-song, ZHU Wei, CAO Hong-yang, LI Wei

(Guangdong Province Research Institute of Rare Metals,

Guangdong Province Key Laboratory of Rare Earth Development and Application, Guangzhou 510650, China)

**Abstract:** The radioactivity level of U and Th in ion-adsorption rare earth was surveyed. And basing on the distribution and movement law characteristics of radioactive elements U and Th in the production process of ion-adsorption rare earth, extraction and separation of U and Th in rare earth leaching liquid beforehand by Naphthenic acid were put forward. The effects of feed acidity, extraction time, extraction phase ratio, extractant saponification degree on the extraction and stripping experiments were investigated. The results show that with 15% (volume fraction) naphthenic acid and 15% isooctyl alcohol in 70% sulphonated kerosene as extractant, the extraction ratios of U and Th from the solution (REO=1.75 mol/L) with pH 1.0–3.5 reach 98.6 % and 33.3%, respectively, in single-stage extraction process with O/A ratio of 2:1 for 10 min which is added 0.6 mol/ L NaOH solution( $V_{NaOH}: V_{extractant}=1:100$ ) at speed of 6 mL/min at the same time. The U and Th in loaded organic can be stripped completely using 5 mol/L HCl solution in three-stage counter current stripping process with O/A ratio of 20:1.

Key words: ion-adsorption rare earth; radioactivity; naphthenic acid; extraction; U; Th

Foundation item: Projects(2015B010105010, 2016B070701022, 2016B090931003) supported by Science and Technology Plan of Guangdong Province, China

Received date: 2016-11-02; Accepted date: 2017-03-29

Corresponding author: LIU Zhi-qiang; Tel: +86-20-37238410; E-mail: lzqgd168@126.com

(编辑 王 超)