

氟碳铈矿伴生元素钍的富集与纯化工艺探索

姚 佳,王金镛,方旭升,陈读青

(乐山盛和稀土有限公司,四川 乐山 614802)

摘要:针对氟碳铈矿冶炼过程中伴生钍资源的回收利用及放射性污染控制问题,系统研究了钍元素在冶炼分离各环节的迁移规律与分布特征。提出了通过碱分解预处理氟碳铈矿后,将浸出酸度调至 3~5 mol/L,使钍浸出率提升至 98%;采用 N235 萃取剂预先选择性脱除料液中的 Fe^{3+} ,再利用 P507 萃取剂定向萃取钍。结果表明,稀释的 P507-磺化煤油萃取体系对氧化钍的饱和负载量可达 25 g/L,经草酸反萃取、洗涤及 1 000 °C 灼烧后,最终产品中氧化钍纯度达 98.88%;对于含钍 0.2%~0.3% 的氟碳铈矿原料,钍总收率超过 96%。该法高效、环保,在含钍固废的脱放处理方面具有一定推广应用潜力。

关键词:氟碳铈矿;氧化钍;N235;P507;萃取;分离

中图分类号:TF845

文献标识码:A

文章编号:1009-2617(2026)04-0530-07

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.04.009

钍(Th)作为原子序数 90 的锕系放射性元素,其天然同位素²³²Th 可通过快堆技术增殖转化为核燃料²³³U,是极具战略价值的潜在核能资源^[1-2]。中国稀土矿床中伴生的钍资源储量丰富,主要赋存于独居石、钍石、氟碳铈矿(CeFCO_3)等矿物中^[3-4],其中氟碳铈矿作为重要的轻稀土工业原料,在内蒙古、四川、山东等地广泛分布^[5],其精矿中通常含钍 0.2%~0.3%(以 ThO_2 计),已达到国土资源部规定的 0.1% 的工业利用品位标准,具备重要的回收利用价值。

氟碳铈矿的主流冶炼工艺分为硫酸法和盐酸法。其中,硫酸法多用于北方混合稀土精矿分解。采用高温硫酸焙烧法时,钍以焦磷酸钍形式残留在水浸渣中,难以回收^[6-7];而近年来经优化改进后提出的低温硫酸焙烧法,则可使钍可进入硫酸稀土溶液中,通过萃取即可回收^[8]。然而硫酸法的主要缺点是废气处理设施庞大且复杂,同时硫酸稀土溶解度低,料液体积庞大。盐酸法又称氧化焙烧酸碱联合法,是先进行氧化焙烧,再用盐酸浸出部分稀土,之后用氢氧化钠脱氟,最后用盐酸浸出剩余稀土^[9]。盐酸法主要用于处理四川等地

产出的纯氟碳铈矿。该法的主要缺点是只有少部分钍进入料液中,而大部分分散于浸出渣、调值渣等多种废弃物中,不仅造成钍资源浪费,还产生大量低放射性固废,进而给环境安全带来长期隐患。

目前,针对料液中的钍元素的分离主要有萃取法和吸附法。吸附法通常需合成专用吸附材料^[10],且需在严格控制酸度的环境下才能吸附分离钍,对高铁溶液体系不适用;此外,吸附材料因吸附容量降低而成为固废,还存在处置问题。萃取法主要采用中性膦萃取剂在硫酸或硝酸体系中萃取钍^[11-15],通过多级洗涤和反萃取得到硝酸钍溶液,之后还需浓缩或沉淀才能获得钍产品,流程较复杂,且由于硝酸试剂价格较高,消耗量较大,还易导致成本增加。

近年来,随着钍基熔盐堆等先进核能技术的发展,高纯度钍产品的市场需求日益迫切^[16-18]。因此,开发高效、经济可行的工艺以实现钍资源的资源化回收与放射性污染源的控制,对稀土行业绿色可持续发展及国家核能资源战略储备具有重要意义。目前,相关研究多聚焦于从硫酸和硝酸体系回收稀土后溶液中提取钍,而针对高酸度盐

收稿日期:2026-03-24;修订日期:2026-04-27

基金项目:四川省财政科技计划专项资金项目(2025ZDZX0020)。

第一作者简介:姚佳(1988—),男,本科,工程师,主要研究方向为稀土湿法冶金。

通信作者简介:陈读青(1974—),男,本科,高级工程师,主要研究方向为稀土湿法冶金。E-mail:852401052@qq.com。

酸体系下高杂质、高稀土共存环境中钍回收工艺的研究相对较少。因此,基于氟碳铈矿盐酸法冶炼过程中钍的迁移规律,通过矿物碱处理技术提升盐酸体系下钍浸出率,研究了采用“稀土料液 N235 预除铁—P507 选择性萃取钍”联合工艺提取钍。通过 N235 预除铁步骤,解决 P507 萃取 Fe^{3+} 后导致钍负载量与萃取率下降问题,以期为解决钍放射性固废问题提供一条有效途径。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

试验原料为氟碳铈矿精矿,其主要化学成分见表 1。

表 1 氟碳铈矿精矿的主要化学成分
Table 1 Main chemical composition of bastnaesite concentrate %

REO	CeO ₂	F	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	Al ₂ O ₃
65.80	32.50	9.21	0.68	0.29	0.35

试验试剂:盐酸(分析纯,37%),氢氧化钠(分析纯),草酸(分析纯),N235 萃取剂(工业级,纯度 $\geq 98\%$),P507 萃取剂(工业级,纯度 $\geq 95\%$),磺化煤油(工业级,作为稀释剂)。

1.2 试验设备

万用电炉(DL-1,北京中兴伟业世纪仪器有限公司)、循环水多用真空泵(北京科伟永兴)、马弗炉(SX2-12-10,北京科伟永兴)、电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP AES, ULTIMA ②, HORIBA JOBIN YVON)、原子吸收分光光度计(GGX-600,北京海光仪器有限公司)、X 射线荧光光谱仪(XRF-1800,日本岛津)、X 射线衍射仪(UltimaV,日本理学)。

1.3 试验方法

1.3.1 钍浸出试验

针对氧化焙烧和碱分解的 2 种氟碳铈矿,分别采用不同酸度的盐酸,在高温条件下浸出其中的钍元素。

氧化焙烧:氟碳铈矿通过氧化焙烧分解后,按体积比 1:1 加入清水调浆,升温至 80 ℃ 以上,定速滴加盐酸以保持终点酸度稳定 1 h 后,分离出料液,测量体积并测定钍元素浓度。

碱分解脱氟:氟碳铈矿加固体氢氧化钠,高温碱分解后水洗脱氟,按体积比 1:1 加入清水调

浆,升温至 80 ℃ 以上,定速滴加盐酸保持终点酸度后,分离出料液,测量体积并测定钍元素浓度,按式(1)计算钍浸出率。

$$r = \frac{\rho V}{mw} \times 100\% \quad (1)$$

式中: r —钍浸出率,%; ρ —浸出液中钍元素质量浓度,g/L; V —浸出液体积,L; m —固体原料质量,g; w —固体原料中钍元素质量分数,%。

1.3.2 萃取钍试验

取一定量低铁含钍稀土料液,配制含钍 10 g/L、HCl 浓度分别为 1、2、3、4、5、6 mol/L 的溶液。按体积比 1:1 加入煤油稀释 P507,作为有机相,在相比(V_o/V_a)为 1/1 条件下,将有机相加入上述溶液中萃取其中的钍。之后离心,分相,测定水相中钍元素浓度,按式(2)计算钍萃取率。

$$E = (1 - \frac{\rho_2 V_2}{\rho_1 V_1}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: E —钍萃取率,%; ρ_1 —萃取前水相中钍质量浓度,g/L; ρ_2 —萃余液中钍质量浓度,g/L; V_1 —萃取前水相体积,L; V_2 —萃余液体积,L。

1.3.3 反萃取钍试验

采用质量浓度为 50 g/L 的草酸作为反萃剂,在草酸用量(草酸与负载钍物质的量比)2.0~4.0、温度 50 ℃,反萃取时间 20 min 条件下,从负载钍的有机相中反萃取钍。反萃取结束后,分离出草酸盐晶体,对其进行洗涤,去除残留有机相,之后在 1 000 ℃ 下灼烧成氧化物。检测氧化物中氧化钍质量分数,按式(3)计算钍反萃取率。

$$S = \frac{m_{s1} w_{s1}}{\rho_o V_o} \times 100\% \quad (3)$$

式中: S —钍反萃取率,%; m_{s1} —反萃草酸盐灼烧氧化物质量,g; w_{s1} —反萃草酸盐灼烧氧化物中钍质量分数,%; ρ_o —负载有机相中钍质量浓度,g/L; V_o —负载有机相体积,L。

1.3.4 稀土料液调值试验

将浸出钍后的稀土料液升温至 80 ℃ 以上,加入氨水或 NaOH 溶液,搅拌反应,使酸度逐步降至 pH=4~5,固液分离,得到钍富集的调值渣。

1.3.5 调值渣浸出液制备氧化钍

向调值渣中加入 NaOH 溶液,高温分解,水洗脱氟后,再加入盐酸浸出其中的稀土和钍。

向调值渣的盐酸浸出液中加入 N235,控制 $V_o/V_a = 1/1$,混合搅拌反应 10 min 后,离心,分相,测定萃余液中钍浓度。按照体积比 1:1 加入

煤油以稀释 P507,在相比(V_o/V_a)为 1/1 下萃取萃余液中的钍,之后再用草酸反萃取负载钍的 P507,反萃取后分离出草酸盐晶体,用热水洗涤脱水后,在 1 000 °C 下灼烧成氧化物。测定氧化物中钍质量分数,按式(4)计算钍收率。

$$R = \frac{m_{s2} \omega_{s2}}{m_f \omega_f} \times 100\% \quad (4)$$

式中: R —钍元素收率,%; m_f —氟碳铈矿质量,g; m_{s2} —反萃草酸盐灼烧氧化物质量,g; ω_f —氟碳铈矿中钍质量分数,%; ω_{s2} —反萃草酸盐灼烧氧化物中钍质量分数,%。

1.4 样品表征

采用 ICP-AES 和原子吸收分光光度计测定料液中 Th、RE、Fe、Al 等元素含量;采用 XRF 分析固体产物(调值渣、浸余渣、氧化钍产品等)化学成分。采用 X 射线衍射仪测定样品的物相。

2 试验结果与讨论

2.1 酸度对钍浸出率的影响

针对氧化焙烧氟碳铈矿、碱分解脱氟后的氟碳铈矿,分别加入盐酸,考察酸度对钍浸出率的影响,结果如图 1 所示。

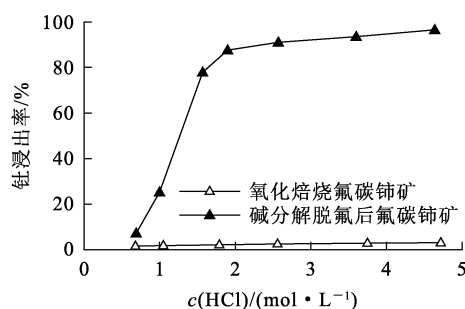
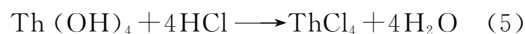


图 1 酸度对钍浸出率的影响

Fig. 1 Effect of acidity on leaching rate of thorium

由图 1 可知,碱分解脱氟试验组的钍浸出率随酸度升高而显著升高,最高可达 98%,这是因为经氢氧化钠分解预处理后,含钍矿物转化为易溶的氢氧化钍^[19],破坏了氟碳铈矿中钍的稳定赋存状态,生成的 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 可与盐酸发生反应(式(5)),从而实现钍的高效溶解;而氧化焙烧试验组的钍浸出率随酸度升高变化很小,当酸度为 1 mol/L 时,仅为 1.5%,酸度升至 4.7 mol/L 时,仅达 3%,主要原因是氧化焙烧和浸出过程生成了钍的氟化物,而钍的氟化物在盐酸中溶解度极低,即使提高盐酸

酸度也难以被溶解。



可见,通过碱分解脱氟可极大提高钍浸出率,浸出渣中未浸出的钍主要是未碱分解矿物,可通过将浸出渣返回循环处理方式,将剩余的钍从浸出渣中脱除,使低放固废变成一般固废。

2.2 稀土料液中钍的分离条件试验

2.2.1 酸度对钍萃取率的影响

试验研究了只含稀土和钍的料液环境中, P507 在不同酸度料液条件下对钍萃取率的影响,结果如图 2 所示。

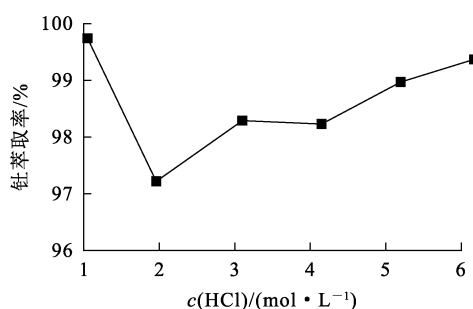
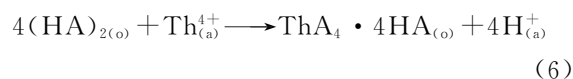


图 2 不同酸度稀土溶液中 P507 对钍的萃取率

Fig. 2 Extraction rate of thorium by P507 from rare earth solutions with different acidities

由图 2 可知,不含铁的溶液酸度对钍萃取率影响极小,在酸度考察范围内, P507 对钍的单次萃取率均大于 97%,且在酸度接近 1 mol/L 和大于 6 mol/L 条件下对钍的单次萃取率均达 99% 以上。

P507 作为萃取剂,可在有机相中通过氢键二聚形成 $(\text{HA})_2$, $(\text{HA})_2$ 会与水相中 Th^{4+} 发生阳离子交换反应,生成中性萃合物 $\text{ThA}_4 \cdot 4\text{HA}$,反应如式(6)所示。 Th^{4+} 具有高电荷和较大离子半径,因此其与 P507 形成的配位键非常稳定,这导致萃取平衡常数 K_{ex} 非常大,而反萃取平衡常数 K_{strip} 非常小,在极高酸度下才能反萃取,因此能实现高酸度稀土料液中对钍的选择性萃取^[20-22]。



综上所述,采用 P507 作为钍的萃取剂具有酸度适应范围广、萃取效率高等特点,但由于钍离子价态高、与 P507 结合能力强,导致反萃困难,因此需对反萃剂进行筛选。

2.2.2 草酸用量对钍反萃取率的影响

采用质量浓度为 50 g/L 的草酸,对负载钍的 P507 反萃取钍。草酸用量(草酸与负载钍物质的量比)与钍反萃取率的关系如图 3 所示。

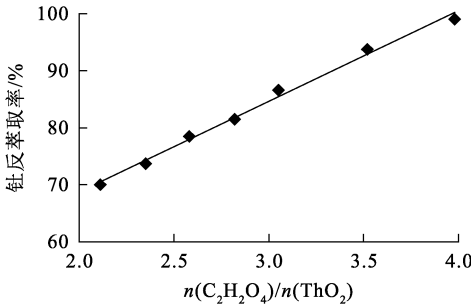
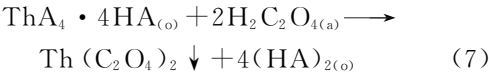


图 3 草酸用量与钍反萃取率的关系
Fig. 3 Relationship between oxalic acid dosage and thorium stripping rate

反萃取过程为生成草酸钍沉淀过程,如式(7)所示,可知,沉淀钍所需草酸理论用量为 2.0。由图 3 可知:草酸用量为 2.0 时,钍反萃取率为 70%;草酸用量升至 4.0 时,钍反萃取率升至 99.05%,此时草酸用量已是理论用量的 2 倍,因此反萃取液中有未反应的草酸。



由式(7)看出,草酸反萃取钍的过程只会消耗反萃取液中草酸,降低其浓度,并不会引入新杂质离子,因此反萃取后,反萃取液中还有未反应完的过量草酸,可补加少量新鲜草酸循环使用,使反萃取剂消耗趋近于化学计量比。

2.3 调值过程中钍的富集行为

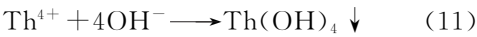
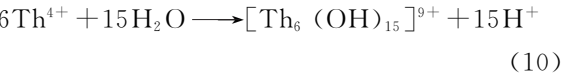
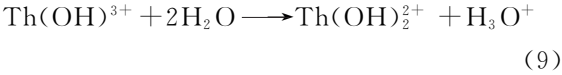
试验采用终点控制法,以 2.5 mol/L 盐酸浸出碱分解后的氟碳铈矿料液,再通过调值产出调值渣。调值渣的化学组成见表 2。可知,通过调值,钍和铁富集于调值渣中,钍质量分数由原矿的 0.29% 提高至 6.51%,富集倍率为 22.44。由于调值渣含有大量稀土和氟,因此需在碱转分解后回收稀土,为进一步富集纯化钍提供有利条件。

表 2 调值渣化学组成
Table 2 Composition of regulation slag %

H ₂ O	REO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F	ThO ₂
51.02	20.05	2.72	15.26	3.95	6.51

钍在水溶液中主要以 Th⁴⁺ 形式存在,具有强

烈的水解特性,其水解行为与溶液 pH 密切相关^[22-24]。在稀土料液调值净化过程中,随 pH 升高,Th⁴⁺ 逐步发生水解聚合,最终在 pH=4~5 时,生成 Th(OH)₄ 沉淀,反应方程式如下:



不同 pH 下钍的形态分布如图 4 所示。可知,料液酸度调值至 pH=5 时可将钍沉淀完全,说明采用调值工艺可将低钍稀土料液中的钍彻底分离。

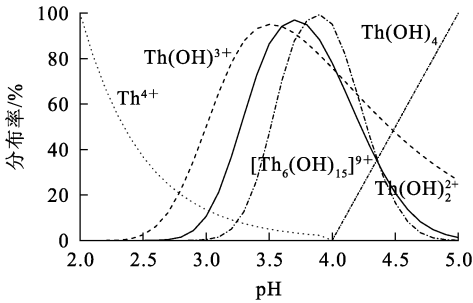


图 4 不同 pH 下钍的形态分布
Fig. 4 Speciation distribution of thorium under different pH values

2.4 调值渣制备氧化钍

2.4.1 调值渣产出高钍高铁料液

调值渣经碱转脱氟后,再采用高酸度料液溶解产出料液,其化学组成见表 3。可知:原料液中 Fe₂O₃ 质量浓度为 29.9 g/L,钍质量浓度为 13.5 g/L,说明调值渣通过碱转脱氟后,钍和铁全部进入原料液中,二者得到了有效富集。但由于铁和钍含量过高,特别是 Fe³⁺ 易使 P507 中毒,不适合采用调值分离或 P507 直接萃取分离,因此需先分离铁再萃取钍。

表 3 选择性萃取钍试验过程的料液化学组成
Table 3 Feed solution compositions for selective thorium extraction experiment g/L

样品	REO	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	Al ₂ O ₃	F	HCl
原料液	165.0	29.9	13.5	6.0	5.8	102.2
除铁后料液	164.8	0.01	13.5	5.9	5.7	85.7
除钍后料液	164.5	0.01	0.03	5.9	5.7	82.7

2.4.2 N235 萃取高钍料液中的铁

N235 在高酸度条件下对铁具有高选择性。N235 在强酸性环境中会与 H^+ 结合转化为带正电铵盐阳离子 R_3NH^+ ; Fe^{3+} 在高酸度环境下会与高浓度 Cl^- 结合转化为带负电的配合阴离子 $[\text{FeCl}_4]^-$, 二者通过静电引力会结合生成中性离子缔合物 $\text{R}_3\text{NH}^+ \cdot [\text{FeCl}_4]^-$, 从而完成萃取过程, 但稀土和钍在高酸度环境下难以形成与 Fe^{3+} 类似的配合阴离子, 不会被萃取, 因此 N235 在强酸性环境可选择性萃取铁^[25]。由 N235 萃取除铁后料液组成(见表 3)可知: 除铁后料液中 Fe_2O_3 质量浓度降至 0.01 g/L, 而钍与稀土几乎无损失, ThO_2 质量浓度仍保持在 13.46 g/L, REO 质量浓度为 164.8 g/L。经计算可知, 采用 20% N235-磺化煤油体系, 在相比 $V_o/V_a = 4/1$ 、接触时间 10 min 条件下, 铁萃取率可达 99.9%。试验结果表明, 负载铁的 N235 有机相采用清水反萃取即可获得浓度为 1.5 mol/L 左右的氯化铁溶液, 反萃取条件简单, 成本低廉。

2.4.3 非皂化 P507 萃取低铁料液中的钍

试验优化了 P507 的稀释比例, 结果表明, 稀释的 P507-磺化煤油体系(体积比 1:1)对氧化钍的饱和负载量可达 25 g/L, 在适宜条件下, 钍萃取率可达 99.7%。由萃钍后料液组成(见表 3)。可知: ThO_2 质量浓度降至 0.03 g/L, REO 质量浓度保持在 164.5 g/L, 铝与氟含量基本无变化, 说明该工艺实现了钍的选择性萃取。

2.4.4 反萃、洗涤与灼烧

负载钍的 P507 采用草酸溶液反萃取, 相比 $V_o/V_a = 2/1$ 、反萃取时间 10 min 条件下, 钍反萃取率超过 99%。在 60 °C 下恒温搅拌 30 min 后, 草酸钍晶体达到生长稳定状态, 分相, 固液分离, 洗涤沉淀物, 去除表面吸附有机相, 再置于马弗炉中, 于 1 000 °C 下灼烧 2 h, 草酸钍分解生成氧化钍, 其 XRD 分析结果如图 5 所示, 化学组成见表 4。

由图 5 可知: 主要衍射峰与氧化钍标准卡片的峰位基本重合, 说明样品主晶相为 ThO_2 ; 衍射峰尖锐且基线平稳, 表明样品结晶度良好, 晶粒尺寸较为均一, 无明显非晶相或严重晶格畸变; 未观察到明显的额外杂峰, 仅存在极少量背景噪声, 说明样品纯度较高。

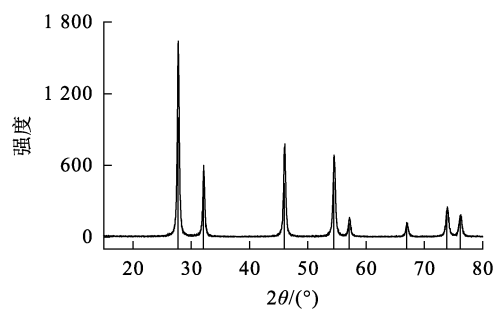


图 5 氧化钍样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of thorium dioxide samples

表 4 氧化钍产品的化学组成

Table 4 Chemical composition of thorium oxide product

oxide product				%
ThO_2	P_2O_5	REO	Fe_2O_3	
98.88	0.22	0.55	0.004	

由表 4 可知, 氧化钍纯度达 98.88%, 磷杂质主要来源于草酸盐吸附的 P507 萃取剂, 稀土杂质则来自少量易萃难反的稀土组分。

2.5 试验过程中钍元素平衡

对试验各环节物料中的钍含量进行分析, 结果如图 6 所示。可知: 原矿中的钍质量分数为 0.29%, 氧化钍样品纯度达 98.88%, 经计算可知, 全流程钍收率为 96.23%。经分析可知, 主要损失分成 4 部分: 浸出渣中残余 2.01%, 主要是有少量含钍矿物未被碱分解; 有机相未反萃部分占 0.95%; 中和液调值后残余毫克级钍占 0.23%; 试验过程操作损失占 0.58%。

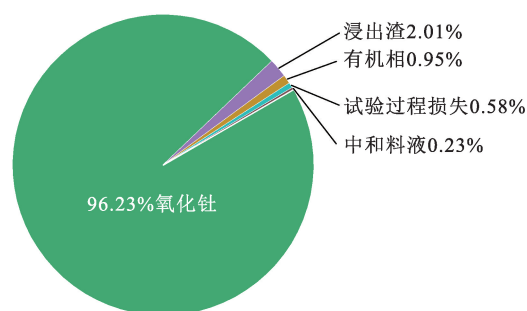


图 6 钍元素平衡

Fig. 6 Thorium element balance

3 结论

1) 氟碳铈矿中的伴生钍极难直接浸出, 经氢氧化钠分解预处理后, 再用盐酸浸出, 能显著改善

浸出效果。在盐酸酸度 ≥ 2 mol/L 时,钍浸出率可达 90%以上,酸度升至 3~5 mol/L 时,钍浸出率能稳定在 96%以上,最高可达 98%。

2) N235 萃取剂在高酸度条件下对铁具有高选择性,萃取率达 99.9%,可实现铁与钍、稀土的高效分离,且反萃取条件简单,成本低廉。

3) 稀释的 P507-磺化煤油(体积比 1:1)萃取剂对氧化钍的饱和负载量为 25 g/L,在低铁高酸度料液中对钍的萃取率达 99.7%,可实现钍与稀土、铝等杂质的深度分离。P507 作为稀土萃取分离领域应用广泛的萃取剂,具有工艺系统兼容性,且无需额外增加萃取剂种类;同时,在高酸度环境中,用其萃取钍可减少酸洗工序,直接进行萃取—反萃取即可得到纯度较高的钍产品。

4) 经草酸反萃、洗涤及 1 000 °C 灼烧后,可获得纯度为 98.88% 的氧化钍产品;对于含钍 0.29% 的氟碳铈矿,该工艺的钍总收率超过 96%。若对钍纯度有更高需求,可进一步采用草酸钍为原料进行纯化。草酸钍以固体形式存在,便于储存和运输。需要指出的是,草酸直接从有机相沉淀钍时会因吸附少量 P507 而导致钍产品中磷质量分数达 0.22%。

5) 与 N1923 和中性膦萃取钍工艺相比,该工艺的优势在于无需考虑含钍料液酸度,直接萃取即可;采用草酸溶液直接反萃取后,在反萃取液中可通过补加少量新鲜草酸循环使用,反萃取液中草酸的重复使用能减少废水处理量,且不产生额外含盐废水。与同类 P507 萃取稀土冶炼废水中放射性工艺相比,引入 N235 预除铁工序可在 P507 萃取工序前实现铁和钍的去除,能确保冶炼分离工艺清洁。同时该工艺还能应用于已有含钍固废的脱放射处理,具有一定环保价值和推广应用前景。

参考文献:

- [1] 王强,曾丽娜,艾自辉,等.快中子辐照 $^{232}\text{ThO}_2$ 样品生成 ^{233}U 的产生率及 ^{232}Th 俘获反应平均截面的测量[J].核技术,2014,37(3):61-66.
Wang Qiang, Zeng Lina, Ai Zihui, et al. Measurement of the generation ratio of ^{233}U and the average radiation capture cross section of ^{232}Th with $^{232}\text{ThO}_2$ irradiated by fast neutrons[J]. Nuclear Techniques, 2014, 37(3): 61-66.
- [2] 中国科学院学部.钍的核能利用研究[J].中国科学院院刊,2007,22(4):303-305.
Academic Divisions of the Chinese Academy of Sciences, Research on nuclear energy utilization of thorium[J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences, 2007, 22(4): 303-305.
- [3] 罗明标,郭国龙,郭国林,等.包头稀土精矿中钍的赋存状态研究[J].稀有金属,2010,34(3):471-474.
Luo Mingbiao, Guo Guolong, Guo Guolin, et al. Research on the occurrence state of thorium in Baotou rare earth concentrate[J]. Rare Metals, 2010, 34(3): 471-474.
- [4] 仇宝聚,张书成.钍矿成矿特征与地质勘查[J].世界核地质科学,2005,22(4):203-210.
Zhang Baoju, Zhang Shucheng. Ore-forming features and geological exploration of thorium deposits[J]. World Nuclear Geoscience, 2005, 22(4): 203-210.
- [5] 余金杰,陈绍聪,陈小丹.中国稀土矿床的矿床类型、时空分布和找矿方向[J].地质学报,2025,99(8):2493-2512.
Yu Jinjie, Chen Shaocong, Chen Xiaodan. The deposit types, spatial and temporal distribution and prospecting direction of rare earth deposits in China[J]. Acta Geologica Sinica, 2025, 99(8): 2493-2512.
- [6] 胡铁文,曹钊,王志超,等.白云鄂博矿焙烧浸出-萃取沉淀分离稀土及钍的试验研究[J].矿冶工程,2020,40(6):82-86.
Hu Yiwen, Cao Zhao, Wang Zhichao, et al. Experimental study on separation of rare earth and thorium from Baiyun Obo Ore by roasting-leaching and extraction-precipitation process[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020, 40(6): 82-86.
- [7] 刘建亮,罗明标,平爱东,等.稀土精矿中钍的提取工艺研究进展[J].稀有金属,2012,36(4):651-658.
Liu Jianliang, Luo Mingbiao, Ping Aidong, et al. Progress in extraction technology of thorium from rare earth concentrate[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2012, 36(4): 651-658.
- [8] 赵铭,谢隆安,胡政波.混合稀土精矿浓硫酸低温焙烧工业化的研究[J].包钢科技,2013,39(3):47-49.
Zhao Ming, Xie Longan, Hu Zhengbo. Study on industrialization of roasting mixed rare earth concentrate with concentrated sulfuric acid at low temperature[J]. Science and Technology of Baotou Steel, 2013, 39(3): 47-49.
- [9] 黄小卫,李红卫,薛向欣,等.我国稀土湿法冶金发展状况及研究进展[J].中国稀土学报,2006,24(2):129-133.
Huang Xiaowei, Li Hongwei, Xue Xiangxin, et al. Development status and research progress in rare earth hydrometallurgy in China[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2006, 24(2): 129-133.
- [10] 周秋红.一种高效去除废水中钍的吸附材料及其制备方法:CN120885201A [P]. 2025-11-04.
- [11] Gupta B, Malik P, Deep A. Extraction of uranium, thorium and lanthanides using Cyanex-923: their separations and recovery from monazite[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2002, 251(3): 451-456.

- [12] Li Deqian, Zuo Yong, Meng Shulan. Separation of thorium(IV) and extracting rare earths from sulfuric and phosphoric acid solutions by solvent extraction method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 374(1/2): 431-433.
- [13] 李德谦, 陆军, 魏正贵, 等. 一种从氟碳铈矿浸出液中萃取分离铈、钍的工艺: CN1254024A[P]. 2000-05-24.
- [14] 廖伍平, 卢有彩, 张志峰, 等. 一种分离四价铈、钍和稀土的方法: CN105734287B[P]. 2017-07-21.
- [15] 赵常军, 常贤龙, 刘朋波, 等. 一种萃取铈和钍元素的方法 CN114182092A[P]. 2022-03-15.
- [16] 蔡翔舟, 戴志敏, 徐洪杰. 钍基熔盐堆核能系统[J]. 物理, 2016, 45(9): 578-590.
Cai Xiangzhou, Dai zhimin, Xu Hongjie. Thorium molten salt reactor nuclear energy system[J]. Physics, 2016, 45(9): 578-590.
- [17] He Liaoyuan, Cui Yong, Chen Liang, et al. Effect of reprocessing on neutrons of a molten chloride salt fast reactor [J]. Nuclear Science and Techniques, 2023, 34(3): 46.
- [18] Leblanc D. Molten salt reactors: a new beginning for an old idea[J]. Nuclear Engineering and Design, 2010, 240(6): 1644-1656.
- [19] 杨珍, 何利华, 郭福亮. 氢氧化钠分解独居石的热力学分析[J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(6): 13-17.
Yang Zhen, He Lihua, Guo Fuliang. Thermodynamic analysis of monazite decomposition by sodium hydroxide[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2016, 44(6): 13-17.
- [20] Graham T R, Castillo J, Sinkov S, et al. Multiplicity of Th(IV) and U(VI) HEH[EHP] chelates at low temperatures from concentrated nitric acid extractions[J]. Inorganic Chemistry, 2023, 62(2): 792-801.
- [21] 张永奇, 胡丰, 黄小卫, 等. HEH/EHP 萃取剂中钍的反萃性能研究[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(6): 660-664.
Zhang Yongqi, Hu Feng, Huang Xiaowei, et al. Research on the stripping performance of thorium in HEH/EHP extractant[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2010, 28(6): 660-664.
- [22] 程建忠, 侯运炳, 车丽萍. 从稀土浸出液萃钍萃稀土后的废水中回收钍的试验研究[J]. 稀土, 2008, 29(2): 76-77.
Cheng Jianzhong, Hou Yunbing, Che Liping. Recovery of Th from RE industrial wastewater of the dip solution of RE after extraction RE and Th[J]. Chinese Rare Earths, 2008, 29(2): 76-77.
- [23] Ekberg C, Albinsson Y, Comarmond M J, et al. Studies on the complexation behaviour of thorium(IV):1 hydrolysis equilibria[J]. Journal of Solution Chemistry, 2000, 29(1): 63-86.
- [24] Sirkka H. The mechanism of thorium(IV) and uranium(IV) hydrolysis[J]. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1956, 75(6): 711-715.
- [25] 刘葵, 成亚飞, 韦梦梅, 等. 用 N235 从盐酸溶液中萃取 Fe^{3+} [J]. 湿法冶金, 2020, 39(1): 41-45.
Liu Kui, Cheng Yafei, Wei Mengmei, et al. Solvent extraction of Fe^{3+} in chloride media using N235[J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(1): 41-45.

Exploration on Enrichment and Purification Technology of Associated Element Thorium in Bastnaesite

YAO Jia, WANG Jinyong, FANG Xusheng, CHEN Duqing

(Leshan Shenghe Rare Earths Co., Ltd., Leshan 614802, China)

Abstract: In view of the recovery and utilization of associated thorium resources and the control of radioactive pollution in the process of bastnaesite smelting, the migration and distribution characteristics of thorium elements in each link of smelting separation were systematically studied. After the pretreatment of bastnaesite by alkali decomposition, the leaching acidity was adjusted to 3-5 mol/L, and the thorium leaching rate was increased to 98%. Fe^{3+} in the feed solution was selectively removed by N235 extractant in advance, and then thorium was directional extracted by P507 extractant. The results showed that the saturated loading of thorium oxide in the diluted P507-sulfonated kerosene extraction system could reach 25 g/L. After oxalic acid back extraction, washing and burning at 1 000 °C, the purity of thorium oxide in the final product reached 98.88%. The total yield of thorium is more than 96% for the raw material of bastnaesite containing 0.2%-0.3% thorium. The method is efficient and environmentally friendly, and has certain application potential in the release treatment of thorium-containing solid waste.

Key words: bastnaesite; thorium oxide; N235; P507; extraction; separation