

离子液体浮选分离模拟乏燃料中的稀土元素

王洁茹^{1,2,3}, 范芳丽^{1,2,*}, 秦 芝^{1,2,*}, 杨 帆⁴, 刘 哲⁵, 周 桐⁵

1. 中国科学院 近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 兰州大学 核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000;
3. 中国科学院大学 核科学与技术学院, 北京 100000; 4. 中国科学院 海西研究院 厦门稀土材料研究所, 福建 厦门 361021;
5. 中广核研究院有限公司, 广东 深圳 518000

摘要:从乏燃料中高效分离稀土元素(中子毒物)是实现乏燃料再生循环利用的关键步骤。利用双有机相离子液体选择性浮选分离乏燃料中的稀土元素,使氧化铀和稀土氧化物几乎不被溶解,实现两者固相之间的分离,避免了二次废液的产生,具有节能和环保的双重意义。以 2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯(P507)为稀土元素的捕收剂、煤油或油酸为稀释剂,以 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([C₄mim][PF₆])和 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲烷磺酰亚胺盐([C₄mim][Tf₂N])两种离子液体作为浮选体系的另一相,优化得到了浮选分离稀土氧化物的最佳条件。结果发现:浮选分离去除率随着混合物中初始 Nd 含量以及浮选次数的增加而增加。另外,对所有稀土元素与 U₃O₈ 分别组成的二元体系混合物进行了浮选分离研究,发现在相同条件下,该体系对不同稀土元素的分离也不同,浮选分离的去除率与稀土氧化物的密度有一定的相关性。在此基础上,利用浮选机开展了工艺化的初步探索,发现该浮选体系对 Nd 的去除率可达 80% 以上。

关键词:模拟乏燃料;稀土元素;浮选分离;离子液体

中图分类号:TL24 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2019)04-0378-08

doi:10.7538/hhx.2019.41.04.0378

Separation of Rare Earth Elements From Simulated Spent Fuels by Flotation Process Using Ionic Liquid

WANG Jie-ru^{1,2,3}, FAN Fang-li^{1,2,*}, QIN Zhi^{1,2,*}, YANG Fan⁴, LIU Zhe⁵, ZHOU Tong⁵

1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
2. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;
3. School of Nuclear Science and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100000, China;
4. Xiamen Institute of Rare Earth Materials, Haixi Institute, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China;
5. China Nuclear Power Technology Research Institute Co., Ltd., Shenzhen 518000, China

Abstract: Effective separation of rare earth elements(REs, neutron poisons) from spent nuclear fuels is the key step in recycle of spent nuclear fuel. In the present study, the organic two-phase with ionic liquid used for the flotation separation of rare earths from simulated

收稿日期:2019-01-28;**修订日期:**2019-04-30

基金项目:中国科学院战略性先导科技专项(XDA21010202, XDA03010402);中国科学院西部之光青年学者项目(2016-84);甘肃省自然科学基金项目(17JR5RA298)

作者简介:王洁茹(1988—),女,甘肃平凉人,研究实习员,放射化学专业,E-mail: wangjr@impcas.ac.cn

* **通信联系人:**范芳丽(1981—),女,陕西蒲城人,副研究员,放射化学专业,E-mail: fanfangli@impcas.ac.cn

秦 芝(1966—),男,甘肃会宁人,研究员,放射化学专业,E-mail: qinzhi@impcas.ac.cn

spent fuels was provided firstly. U_3O_8 and rare earths oxide will not be dissolved in these liquids during the flotation process. The flotation system contain kerosene(oleic acid) as an diluent, P507 as collector, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ and $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. The optimal experimental condition of flotation separation was obtained. Rare earths oxide will be removed from the mixture and the amount will be minimized after several flotation cycles. It was found that the density of rare earth oxide(REO) had important influence on the ratio of REs removal from the mixture. Based on above, the flotation separation using one stage flotation machine was also conducted. The results show that the ratio of Nd removal can reach more than 80%.

Key words: simulated spent nuclear fuels; rare earth elements; flotation separation; ionic liquid

核电作为一种清洁、经济和高效的能源,已成为经济可持续发展的必然选择。但是目前,核电发展主要面临两个重大问题:核燃料资源的持久性和乏燃料处置的安全性,尤其是后者给人类带来了现实和潜在的危害。因此,如何处理处置这些放射性强、毒性大的乏燃料已成为影响核电可持续发展的关键问题。为了保持核能的可持续发展,遵循铀的资源利用率最大化及产生的核废物地质处置量最小化原则的先进核燃料闭式循环方式逐渐成为各国核燃料循环的主流研究方向。随着快堆和 ADS 燃料循环的逐步引入,今后的先进后处理技术将能够处理热堆和快堆 ADS 乏燃料,实现 U、Pu 和 MA 的闭式循环,从而在充分利用铀资源的同时,实现核废物体积和毒性的最小化^[1-4]。

但是,乏燃料裂变产物中存在大量的稀土元素(REs),而这些元素具有很大的中子吸收截面,如¹⁴⁹Sm($\sigma=74\ 500\ \text{b}$, $1\ \text{b}=10^{-28}\ \text{m}^2$),被称为中子毒物,阻碍了次锕系元素的后续嬗变^[5-6]。因此,进行乏燃料中稀土元素的分离十分必要。目前,针对乏燃料中镧系元素的分离,主要通过溶剂萃取的方法来实现^[7-9],这样就会产生大量的酸性高放废液,严重污染环境,而且存在溶剂萃取体系耐辐照性差、产生二次废物、易形成第三相等缺点,而乏燃料的干法后处理技术则会避免这些缺点,成为目前乏燃料后处理的研究热点^[10]。其中,最具有代表性的四种技术分别为氟化物挥发法、熔盐过程、金属熔盐萃取和氯化物挥发法。尽管它们都已被证明化学原理可行,甚至完成了一定规模的模拟实验^[11],但由于该技术存在乏燃料转化以及材料严重被腐蚀等缺点,在工业应用中受到极大的限制。因此,亟需开发新型的分离方法来实现乏燃料中稀土元素的去除。

众所周知,矿物的分选主要是利用浮选技术来分离,它的原理就是利用物料颗粒表面的性质差异进行分离。这种分离技术效率较高,无需高温操作,并适用于细粒物料的处理。更为重要的是,浮选过程中不需对物料进行溶解,通过过滤等操作即可实现物料的回收。若能将此技术引入乏燃料中稀土元素的分离,可很大程度改善干法和水法后处理中的不足。根据调研,浮选技术常用于稀土矿物的分选,可利用的捕收剂种类较多,例如羟肟酸类捕收剂^[12-13]、羧酸类捕收剂^[14]以及磷酸酯类捕收剂^[15]等。其中,磷酸酯类捕收剂是一种阴离子捕收剂,通过其官能团上的磷氧键与微溶的物料颗粒表面的稀土离子发生化学作用^[16],从而对稀土元素具有较好的浮选分离效果。周高云等^[17]报道了利用单烷基磷酸酯 P538 ($\text{ROPO}(\text{OH})_2$, R 为 $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$)实现了稀土矿物的浮选分离。同时,在乏燃料水法后处理中,也常采用磷酸酯类萃取剂(如:二(2-乙基己基)磷酸酯(P204)和 2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯(P507,图 1))分离稀土元素,均表现出良好的萃取和分离能力^[18-20]。因此,如果能将单烷基磷酸酯结合浮选的方式应用于乏燃料后处理中,在很大程度上会解决水法后处理中二次废物的问题。

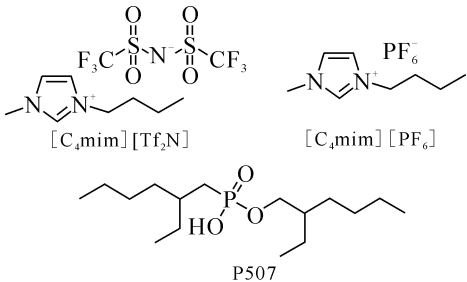


图 1 离子液体和 P507 结构图

Fig. 1 Chemical structure of ionic liquid and P507

目前,离子液体作为绿色溶剂已被广泛用于乏燃料后处理中代替传统溶剂萃取的稀释剂,以提高萃取效率和选择性^[21-23]。Yoon 等^[24]报道了 P204 在离子液体 ($[C_2mim][PF_6]$ 、 $[C_4mim][PF_6]$ 、 $[C_4mpy][PF_6]$) 和正己烷中萃取 RE(Ⅲ) 的对比情况。结果发现,在离子液体中 P204 对 RE(Ⅲ) 的萃取能力显著提高,其萃取分配比是正己烷中的三倍以上。可以看出,离子液体的加入,可明显改善对稀土元素的萃取分离能力。

本工作拟首次将传统的浮选分离应用于乏燃料后处理中,采用对稀土元素具有特征作用的 P507 为捕收剂、油酸或者煤油为稀释剂,以常见的两种离子液体作为另一有机相体系,开展含有稀土氧化物的 U_3O_8 混合物中稀土氧化物的浮选分离研究,并对浮选机理进行初步的讨论。在浮选过程中稀土氧化物和铀氧化物均处于固态,几乎不被溶解,通过固-固相之间的分离,将乏燃料中的稀土元素有效除去,为乏燃料的循环再使用提供可能。这种方法不同于传统的液相分离,避免了传统液相分离所产生的高酸性放射性废液,减少核废物的产生,为用于乏燃料后处理的实际应用提供一定的理论数据和科学依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

U_3O_8 粉末,纯度大于 99.9%,湖北楚盛威化工有限公司;稀土氧化物(REO),纯度大于 99.99%,上海百灵威化学试剂有限公司;油酸,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[C_4mim][PF_6]$)和 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲烷磺酰亚胺盐($[C_4mim][Tf_2N]$),纯度大于 99.9%,中国科学院兰州化学物理研究所;2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯(P507),纯度大于 95%,中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所;煤油,密度为 0.80 g/cm^3 ,Acros Organics 试剂有限公司。其余试剂均为市售分析纯。

EXP-1 X 射线荧光衍射仪(XRF,探测器为 SDD),阿美特克 AMPTEK 有限公司;激光粒度仪,丹东百特仪器有限公司;QDM-50 mL 高效球磨机,天津市科器高新技术公司;超声波材料乳化分散器,上海豫明仪器有限公司;XFGC II 型 5-35 克充气柱挂槽浮选机,武汉恒乐矿物工程设备有限公司。

1.2 浮选

1.2.1 试管模拟实验 称取一定量的 U_3O_8 和

REO 粉末,充分混合后,分别加入 1 mL 的 $[C_4mim][Tf_2N]$ 和 $[C_4mim][PF_6]$,超声混合 2~3 min。再依次加入 0.5 mL 的 P507 和 4 mL 煤油(油酸),超声混合 5 min 后,静置或低速离心($<1\ 000\text{ r/min}$, 5 min),待分相后取出上层有机相。分别高速离心($>8\ 000\text{ r/min}$, 5 min)上层有机相和下层离子液体相。将下层离子液体相中的固体取出进行 XRF 定量测量,同时将上层有机相和下层离子液体重复回收利用。具体实验流程示于图 2。

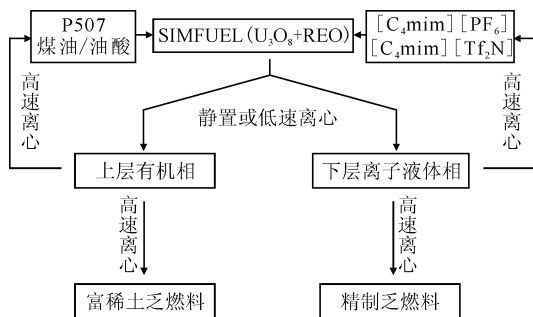


图2 浮选分离模拟乏燃料中稀土元素的实验流程图

Fig. 2 Scheme of flotation separation of REs from simulated spent nuclear fuel(SIMFUEL)

1.2.2 浮选机模拟实验 称取一定量的 U_3O_8 和 REO 的粉末,充分混合 2~3 min 后置入浮选槽中,分别加入 5 mL $[C_4mim][Tf_2N]$ 和 5 mL $[C_4mim][PF_6]$,超声混合 3~4 min 后,再依次加入 15 mL 油酸以及 2 mL 的 P507。开启浮选机,以 400 r/min 的搅拌速率进行搅拌并鼓泡。运转 5 min 后,取出外槽有机相并高速离心,将离心后的有机相清液重复利用。重复上述步骤几次后,分别将外槽有机相和内槽离子液体相取出,高速离心,将得到的内槽固体进行定量测量。浮选系统示意图示于图 3。

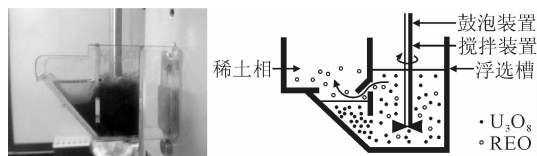


图3 浮选系统示意图

Fig. 3 Schematic diagram of flotation system

1.3 定量测量

1.3.1 原理 本工作待测样品均以氧化物的形式存在,其中 U 和 RE 两种金属元素的质量分数

可变,因此适用 X 射线荧光光谱二元比例法进行定量测量。该测量方法是依据两种元素谱线的强度比与浓度比的对数关系实现元素的定量分析。对于金属元素而言,其强度计算公式为:

$$I_i = k_i c_i n_i \tag{1}$$

元素的浓度与特征 X 谱线的净强度的关系式为:

$$\lg(\omega_A/\omega_B) = n\lg(I_A/I_B) + \lg k \tag{2}$$

式中: I 为谱线强度, s^{-1} ; c 为元素的浓度; ω 为元素的质量分数; k 为与待测元素有关的常数; n 为与元素特征 X 谱线(K 系或 L 系)有关的常数,对于同系元素, n_i 近似相等。

1.3.2 测量条件的选择 在 X 射线荧光光谱分析中,各个元素测量条件的选择关键是寻找无干扰或干扰小的分析线,按 X 射线分支比,考虑各分析线及相应背景位置可能存在的干扰并准确地扣除相应的背景。为了提高测量的准确度,优化了测量条件,确定测试的电压和电流分别为 30 kV、50 μA ,测量时间为 120 s。各元素的分析条件列入表 1。

1.3.3 测量方法 以 U 和 Nd 为例,称量不同质量的 U_3O_8 和 Nd_2O_3 作为标准样品,混合均匀,

并计算其质量分数 $\omega(U)$ 和 $\omega(Nd)$ 。并对标准样品进行 XRF 测定,得到混合物中 U(13.618 keV) 和 Nd(5.23 keV) 的积分面积即为净强度 $I(U)$ 和 $I(Nd)$,结果列入表 2。通过公式(2)计算,得到标准曲线如图 4。如上述方法,同样可得到 U_3O_8 与其他 REO 的标准计算公式。测量浮选分离前后样品中 U 和 Nd 的计数,得到积分面积的比值,根据标准曲线公式,计算浮选前后样品中 U 和 Nd 的质量分数,从而确定分离前后样品中 Nd 含量的变化。其它稀土元素的含量测定遵循同样的计算方法。

表 1 U 和 RE 的 XRF 分析条件

Table 1 XRF measurement conditions of U and RE			
元素	分析线(keV)	元素	分析线(keV)
La	L α (4.651)	Tb	L α (6.273)
Ce	L α (4.840)	Dy	L α (6.495)
Pr	L α (5.033)	Ho	L α (6.720)
Nd	L α (5.230)	Er	L α (6.949)
Sm	L α (5.636)	Tm	L α (7.180)
Eu	L α (5.846)	Yb	L α (7.416)
Gd	L α (6.058)	Lu	L α (7.656)
U	L α (13.618)		

表 2 标准样品中 U 和 Nd 的质量以及 XRF 测量的结果

Table 2 Contents of U and Nd in standard samples and XRF measurement results					
$m(U_3O_8)/mg$	$m(Nd_2O_3)/mg$	$\omega(U)/\%$	$\omega(Nd)/\%$	$I(U)/s^{-1}$	$I(Nd)/s^{-1}$
100.24	1.23	83.77	1.04	1 484 414	11 388
100.69	3.12	82.25	2.58	1 492 375	25 529
100.98	5.38	80.51	4.34	1 326 801	41 729
100.37	6.64	79.54	5.32	1 469 874	57 475
100.16	9.59	77.39	7.49	1 483 368	89 097

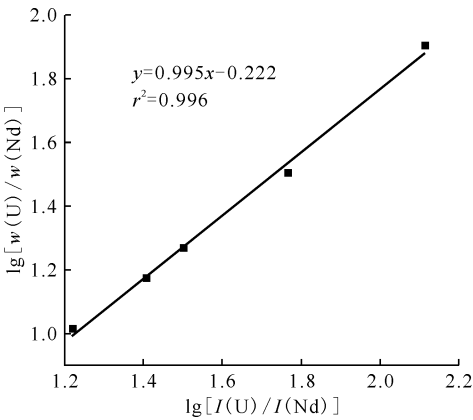


图 4 XRF 二元比例法 U 和 Nd 混合物的标准曲线

Fig. 4 Determination of standard curve of U and Nd by using binary ratio XRF method

1.4 粒径测定

将 U_3O_8 粉末利用球磨机球磨 10 min,重复 4 次,进行粒径的测定。将稀土氧化物粉末在 700 $^{\circ}C$ 下灼烧 4 h,以除去碳氢杂质含量,并在降温后对其进行粒径的测定。

2 结果与讨论

2.1 U_3O_8 和 Nd_2O_3 混合模拟乏燃料的试管分离实验

首先开展了对稀土元素具有良好作用能力的 P507 对其浮选分离的影响,结果示于图 5。在这些条件实验中,以 Nd 作为稀土元素的代表,这是由于在乏燃料裂变产物中 Nd 的含量比其他稀土

元素的产额都大。由图 5 可知:在相同条件下,随着捕收剂 P507 体积的增加,在煤油或油酸中,Nd 的去除率均随之增大;当 P507 体积达到 0.5 mL 以后,Nd 的去除率无明显变化。因此,为保证浮选分离充分进行,加入 0.5 mL 的 P507 作为捕收剂进行后续实验。当上层有机相的稀释剂不同时,Nd 去除率略有不同,但二者相比,以油酸为稀释剂,Nd 的浮选分离效果好于煤油,其去除率可达 40%左右。因此,后续实验以油酸作为上层有机相的稀释剂。

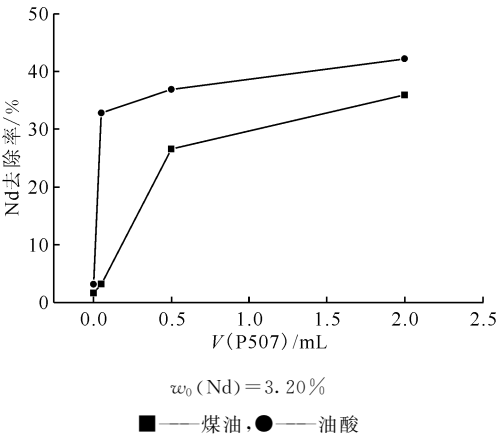


图 5 不同上层有机相对浮选分离的影响
Fig. 5 Effect of organic phase on flotation separation of Nd from mixture of U_3O_8 and Nd_2O_3

分离前后下层离子液体相固体样品中 Nd 和 U 的 XRF 谱图示于图 6。由图 6 可知:分离前后所得到的固体样品中 U 的出峰强度无明显变化,

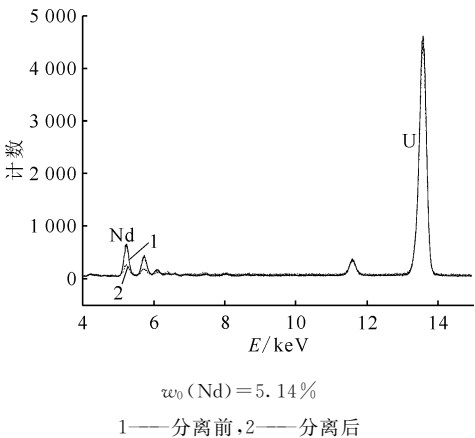


图 6 浮选分离前后下层离子液体相固体样品中 Nd 和 U 的 XRF 谱图
Fig. 6 XRF spectra of Nd and U in ionic liquid phase after and before flotation separation

而分离后的固体混合物中 Nd 的出峰强度明显降低。这表明经过浮选分离后,混合样品中的稀土氧化物 Nd_2O_3 进入了上层有机相,该体系对稀土元素 Nd 具有良好的浮选分离能力。

为了检验该浮选体系的有效性,针对含有不同初始含量 Nd 的 U_3O_8 和 Nd_2O_3 混合物进行了多次的浮选分离,结果示于图 7。由图 7 可知:混合物中稀土氧化物 Nd_2O_3 的含量越大,浮选分离的效果越好,如当混合物中的稀土 $w_0(\text{Nd}) = 15.58\%$,三次浮选分离的去除率就可达到 70%左右,而且增加浮选分离次数,稀土氧化物的去除率也随之提高,如当混合物中稀土氧化物 $w_0(\text{Nd}) = 3.06\%$ 时,通过六次浮选分离可去除 55%以上的 Nd。因此,该浮选分离体系可为乏燃料后处理中稀土元素的分离提供实验依据。

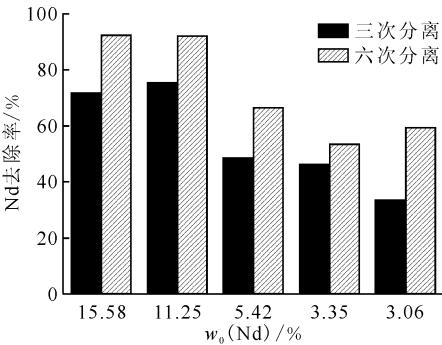


图 7 不同 Nd 初始含量对浮选分离的影响
Fig. 7 Effect of initial content of Nd on flotation separation

2.2 U_3O_8 和 REO 混合模拟乏燃料的试管分离实验

由于乏燃料裂变产物中稀土元素的种类比较多,为了考察该体系对其他稀土氧化物的浮选分离情况,制备了各种稀土氧化物与 U_3O_8 的二元混合物。利用上述体系进行了多次的浮选分离研究,结果示于图 8。由图 8 可知:该浮选体系可以有效地将各种稀土氧化物从模拟乏燃料中进行分离,但分离效果随着稀土元素原子序数的增加基本在减小,轻稀土的分离效果明显好于重稀土。对于轻稀土元素,其分离效果最好,最高去除率可以达到 70%左右;对于中稀土元素,去除率在 40%~55%;对于重稀土元素,其分离效果较差,去除率在 30%左右。由于实验中的样品为粉末颗粒,考虑到氧化物的密度可能会影响到浮选分离的

效果。因此,通过分析稀土氧化物的密度(表 3),发现稀土氧化物的密度随着稀土元素原子序数的增加而增加,而浮选分离的去除率随着稀土原子序数的增加而减小。因此,可以推断浮选分离性能与稀土氧化物的密度有一定的相关性,随着稀土氧化物密度的增大,浮选能力有所下降。

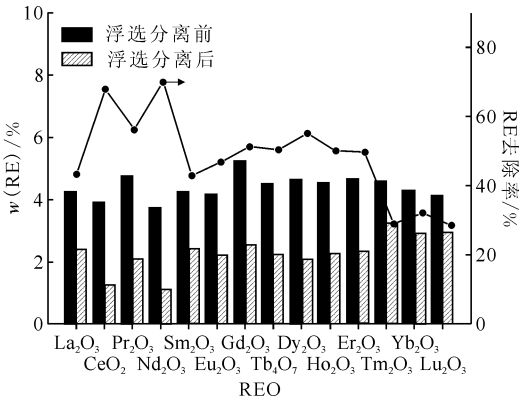


图 8 REO 与 U_3O_8 的浮选分离
Fig. 8 Flotation separation of REs from mixture of U_3O_8 and REO

另外,由于浮选针对的体系是固体颗粒,所以样品的粒径大小也可能对浮选分离的效果产生影响。因此,对各种稀土氧化物以及 U_3O_8 的粒径(d)分别进行了测量,结果示于图 9。由图 9 可知:稀土氧化物的粒径主要分布在 $1\ \mu\text{m}$ 左右,而 U_3O_8

的粒径范围分布比较广,主要在 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 。虽然不同稀土氧化物的粒径基本一致,但浮选分离效果有所差异。因此,可以推断该差异主要源于稀土氧化物粒径以外的其它因素。

表 3 稀土氧化物的密度
Table 3 Density of REO

REO	密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	REO	密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
La_2O_3	6.51	Tb_4O_7	7.30
CeO_2	7.22	Dy_2O_3	7.81
Pr_2O_3	7.07	Ho_2O_3	8.16
Nd_2O_3	7.24	Er_2O_3	8.64
Sm_2O_3	8.35	Tm_2O_3	8.60
Eu_2O_3	7.42	Yb_2O_3	9.17
Gd_2O_3	7.41	Lu_2O_3	9.42

2.3 浮选机模拟实验

为了检验该浮选体系的工艺可靠性,利用浮选机对不同初始 Nd 含量的 U_3O_8 和 Nd_2O_3 混合物进行了多次循环的浮选,结果列入表 4。由表 4 可知:在浮选机的分离实验中,Nd 同样可从模拟乏燃料中进行分离,当混合物中 Nd 的含量越大,浮选分离的效率越高;经过三次浮选分离后,体系对 Nd 的去除率均可达 80% 以上。当 $w_0(\text{Nd})=15\%$ 左右时,在浮选机模拟实验中,三次分离后去除率即可达 80%。由此证明,在浮选过程中,鼓泡起到一定的辅助分离作用。

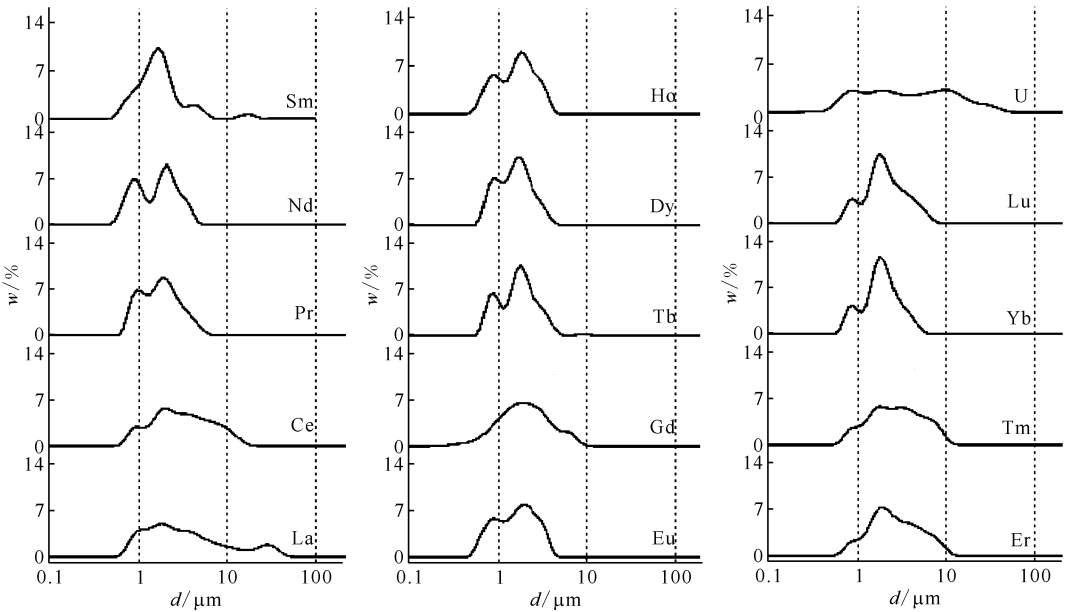


图 9 稀土氧化物的粒径分布
Fig. 9 Size distribution of REO

表 4 不同初始 Nd 含量对浮选分离的影响
Table 4 Effect of initial content of Nd on flotation separation %

$w_0(\text{Nd})$	一次分离		二次分离		三次分离	
	$w(\text{Nd})$	去除率	$w(\text{Nd})$	去除率	$w(\text{Nd})$	去除率
15.8	5.02	68.2	2.03	88.2	1.56	90.1
9.89	3.56	64.1	2.26	77.1	1.48	85.1
7.23	3.03	58.1	1.76	75.7	1.12	84.5

3 结 论

基于乏燃料中稀土元素分离的这个关键难题,首次提出利用双有机相体系(有机相+离子液体相)浮选分离乏燃料中的稀土元素。主要研究了浮选对 U_3O_8 与 Nd_2O_3 以及其他 REO 的分离行为。同时,进行了浮选机工艺流程实验,得到如下结论。

(1) 以 P507 为捕收剂,研究了不同初始 Nd 含量对浮选分离模拟乏燃料的影响,结果表明:随着 Nd 初始含量的增加,浮选分离效果越好,并且经过六次浮选分离后,体系对 Nd 的去除率均可达 50%左右。

(2) 研究了不同稀土氧化物与 U_3O_8 混合物的浮选分离效果,结果表明:随着稀土氧化物密度的增大,该浮选体系的浮选能力也随之下落,此浮选体系对轻稀土元素的浮选能力最高,体系对 Nd 的去除率可达 70%左右。

(3) 浮选机实验结果表明:鼓泡可以明显改善该体系浮选分离稀土氧化物的能力,三次浮选分离后,体系对 Nd 的去除率可达 80%以上。

总之,双有机相离子液体浮选体系可以将稀土元素从模拟乏燃料中进行分离,可为乏燃料中稀土元素的分离提供一种参考方案。

参考文献:

[1] Eyre B L. Power generation for the twenty-first century: what role for nuclear? [J]. Nucl Energ-J Br Nucl, 1998, 37(1): 59-72.

[2] 顾忠茂. 我国先进核燃料循环技术发展战略的一些思考[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(1): 1-10.

[3] 张生栋,严叔衡. 乏燃料后处理湿法工艺技术基础研究发展现状[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(5): 266-275.

[4] 詹文龙,徐珊珊. 未来先进核裂变能 ADS 嬗变系统[J]. 中国科学院院刊, 2012, 27(3): 375-381.

[5] Mathur J N, Murali M S, Nash K L. Actinide par-

tioning: a review[J]. Solv Extra Ion Exch, 2001, 19(3): 357-390.

[6] Muller J M, Galley S S, Albrecht-Schmitt T E, et al. Characterization of lanthanide complexes with bis-1, 2,3-triazole-bipyridine ligands involved in actinide/lanthanide separation[J]. Inorg Chem, 2016, 55: 11454-11461.

[7] Ansari S A, Pathak P, Mohapatra P K, et al. Aqueous partitioning of minor actinides by different processes[J]. Sep Purif Rev, 2011, 40: 43-76.

[8] Leoncini A, Huskens J, Verboom W. Ligands for f-element extraction used in the nuclear fuel cycle[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46: 7229-7232.

[9] Panak P J, Geist A. Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine N donor ligands[J]. Chem Rev, 2013, 113: 1199-1236.

[10] 刘学刚. 乏燃料干法后处理技术研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(Suppl): 35-44.

[11] Herrmann S. Pilot-scale equipment development for pyrochemical treatment of spent oxide fuel[C]. Global 99 International Conference on Future Nuclear Systems, Argonne National Lab., IL(US), 1999.

[12] Cui J L, Hope G A, Buckley A N. Spectroscopic investigation of the interaction of hydroxamate with bastnaesite(cerium) and rare earth oxides[J]. Miner Eng, 2012, 36-38: 91-99.

[13] Fuerstenau P D W. The role of inorganic and organic-reagents in the flotation separation of rare-earth ores[J]. Int J Miner Process, 1991, 32(1-2): 1-22.

[14] Ren J, Song S X, Lopez-Valdivieso A, et al. Selective flotation of bastnaesite from monazite in rare earth concentrates using potassium alum as depressant[J]. Int J Miner Process, 2000, 59(3): 237-245.

[15] Jordens A, Marion C, Kuzmina O, et al. Surface chemistry considerations in the flotation of bastnasite[J]. Miner Eng, 2014, 66-68: 119-129.

- [16] Nagaraj D. The chemistry and application of chelating or complexing agents in minerals separations[M]// Reagents in Mineral Technology. New York: Marcel Dekker, Inc., 1987: 257-334.
- [17] 周高云,罗家珂. 单烷基磷酸酯浮选稀土矿物及机理研究[J]. 中国稀土学报,1990,8(3):261-264.
- [18] Kubota F, Goto M, Nakashio F. Extraction of rare-earth-metals with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester in the presence of diethylenetriaminepentaacetic acid in aqueous-phase[J]. Solv Extra Ion Exch, 1993, 11(3): 437-453.
- [19] 马恩新,严小敏,王三益,等. 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯萃取镧系元素的化学[J]. 中国科学, 1981,5:565-573.
- [20] Ioannou T K, Smutz M, Bautista R G. Single and multicomponent equilibrium data for the extraction of SmCl_3 , NdCl_3 , and CeCl_3 in acidic chloride solutions with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid[J]. Metallurgical Transactions, 1972, 3 (10): 2639-2648.
- [21] Visser A E, Rogers R D. Room-temperature ionic liquids: new solvents for f-element separations and associated solution chemistry[J]. J Solid State Chem, 2003, 171(1-2): 109-113.
- [22] Nakashima K, Kubota F, Maruyama T, et al. Feasibility of ionic liquids as alternative separation media for industrial solvent extraction processes[J]. Ind Eng Ion Res, 2005, 44(12): 4368-4372.
- [23] 刘海望,杨涛,陈庆德,等. 离子液体体系的萃取行为及其在乏燃料后处理中的应用前景[J]. 核化学与放射化学,2015,37(5):286-309.
- [24] Yoon S J, Lee J G, Tajima H, et al. Extraction of lanthanide ions from aqueous solution by bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid with room-temperature ionic liquids[J]. J Ind Eng Chem, 2010, 16 (3): 350-354.