

## 이온交換樹脂에 依한 토리움分離

崔 漢 石 \* 河 英 龜 \*\*

(1961. 4. 20. 受理)

## Ion-Exchange Separation of Thorium in Monazite.

By Han Suk Choi and Young Gu Ha

Central Industrial Research Institute.

Ion exchange procedure was studied for the separation of thorium from the acidic solution obtained by means of decomposition of monazite with alkali solution.

Present cation exchange method consists of adsorption of cations from the sample solution (ca. 0.6N HCl acidic) onto Amberlite IR-120 resin, elution of all of the rare earth cations with 700 ml. of 2N Hydrochloric acid, and recovery of the thorium by elution with 200 ml. of 6N sulfuric acid.

Thorium recovery by the ion-exchange method mentioned above<sup>[1]</sup> was quantitative, and it is concluded that this ion-exchange method may be used not only for industrial separation of thorium from rare earths but also for quantitative determination of thorium with relative error,  $\pm 1.0$ .

### 總 括

모나사이트의 알칼리分解에 依해서 얻은 토리움 稀土類 其他 夾雜 金屬鹽을 包含하는 鹽酸 酸性溶液으로부터 從來의 分別沈澱法 또는 有機溶媒 抽出法과 같은 方法을 使用치 않고, 이온交換樹脂(Amberlite IR-120)에 對한 吸着力을 利用하는 토리움의 分離를 試圖하였다. 우선 樹脂로서 Amberlite IR-120 (20~50 mesh)을 SO<sub>3</sub>H-型으로 해서 使用하고, Column 은 容量 100 ml., 直徑 15 mm의 것을 써서, 알칼리分解에서 얻은 鹽酸 酸性溶液(約 0.6 N) 50 ml. (ThO<sub>2</sub> 0.0760g, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.9046 g 含有)를 流出速度 1 ml / min.로 樹脂를 通해 流下시킴으로서 토리움 및 稀土類의 全量이 樹脂에 吸着됨을 確認하였고, 다음에 이 樹脂를 2N HCl 700 ml로 洗滌 하므로서 稀土類 및 其他 不純物들을 먼저 分離해 낼 수 있음을 알았으며, 끝으로 이 樹脂를 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 ml로 洗滌하므로서 純粹한 토리움만을 定量的으로 回收할 수 있음을 알았다. 이 方法으로 稀土類中 토리움의 工業的 分離가 可能할 것이고, 모나사이트中 토리움定量도 相對誤差  $\pm 1.0\%$ 로서 可能하다는 結論을 얻었다.

### 緒 論

모나사이트의 알칼리 分解時 얻는 토리움, 稀土類, 鐵 및 其他 不純物等의 水酸化物 沈澱을 鹽酸에 溶해서 얻는 토리움 및 稀土類 混合溶液으로부터 토리움과 稀土類를 分離하는 데는 溶液을 鹽基로 中和해서 pH를 調節함으로서 토리움과 稀土類의 水酸化物 沈澱을 分別沈澱시키는 方法<sup>[2]</sup>이 있으나, 이와 같은 方法만으로는 分別回數를 거듭한다 하더라도 完全히 토리움과 稀土類를 分離精製함은 不可能하고 다음에 有機溶媒로 抽出<sup>[3..4]</sup>한다 든가 하는 精製過程이 더욱 必要하게 된다.

그런데 토리움이 이온交換樹脂에 對하여 稀土類 보다 吸着力이 크다는 것을 利用하면 토리움과 稀土類의 分離를 簡便 또 完全히 할 수가 있을 것임으로 이에 關한 基礎的 資料를 얻기 為한 實驗을 하였으며, 同時に 이와 같은 分離가 稀土類中 토리움의 分離定量에도 利用될 수 있는 가도 檢討하였다.

### 試 驗 方 法

#### 1. 器具 및 試藥

##### A. 이온交換樹脂

Amberlite IR-120, 20~50 mesh 의 Na-型인 阳이 온交换樹脂를 9N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 빠르게 洗滌하여 SO<sub>3</sub>H-型으로 樹脂를 活性化한다.

#### B. 뷔-렛트

容量 100 ml, 直徑이 15 mm 인 초자판을 Column 으로 使用하여 上, 下에 硝子棉으로 樹脂가 흐르지 못하게 한다. Column 上部에 容量 100 ml. 的 分液漏計를 장치한다. 流出速度(Flow rate)는 모-든 實驗에서 每分當 1 ml (12 drops/min.)로 한다.

#### C. 토리움溶液

窒酸토리움(Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O)을 25 ml 當 0.2 g 程度가 되게 50 g. 을 1000 ml. 的 물(이 온交换樹脂로 淨水한 물)에 溶解시킨다.

#### D. 모나사이트 알칼리分解液<sup>5)</sup>

325 mesh 의 井邑產 모나사이트를 무게比로 NaOH 와의 比가 1:1.7 물과의 比도 1:1.7 (約 45% 溶液)되게 하여 130~140°C에서 3時間가량 分解하여 토리움 및 稀土類 水酸化物沈澱을 鑑別한 後 HCl로 抽出한 溶液을 使用하였다. R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0.9046 g/50 ml.

$$\text{ThO}_2=0.0760 \text{ g}/50 \text{ ml.}$$

#### E. 試藥

9N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2N HCl, Conc. HNO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 10% NH<sub>4</sub>OH 水, Conc. NH<sub>4</sub>OH, Sebacic Acid

#### F. 指示藥

Thymol Blue, Benzidine, Potassium iodate, Hydroxylamine Hydrochloride Acid.

### 2. 實驗方法

#### A.豫備實驗

Amberlite IR-120을 使用하여 토리움을 定量的으로 吸着 및 分離시킬 수 있는 가를 檢討하기 爲하여 우선 純粹한 窒酸토리움 溶液을 使用해서豫備實驗을 行하였다.

Amberlite IR-120은 使用하기 前에 24時間 동안 물 속에 담가서 물을 充分히 吸收시키고, 9N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로活性化한 것을 使用하였으며, 裝置는 Fig. 1. 과 같이하였다.

토리움溶液 50 ml를 피필으로 取하여 分液漏斗에 넣고 活栓을 열어서 흘려 내리게 한다. 이 때에 流出速度를 1 ml/min. 를 維持하고 溶液이 Column 을 넘지 않도록 注意한다. 溶液을 全部 流下시킨 다음 少量의 물로 洗滌하고, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 吸着된 토리움을 樹脂로 부터 Elute 시킨다.

文獻<sup>7)</sup>에 依하면 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 HCl의 酸度에 따르는 토리움의 分離는 Fig. 2.에 表示된 바와 같으며 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 依하여 樹脂로부터 토리움이 定量的으로 分離되고

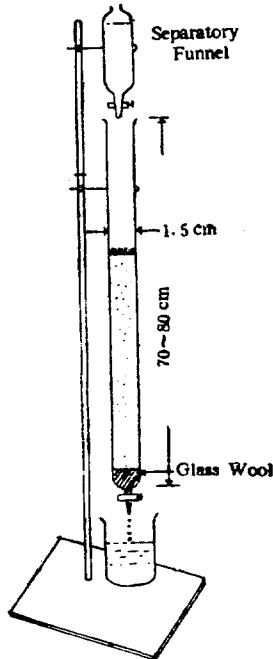


Fig. 1. Column Apparatus.

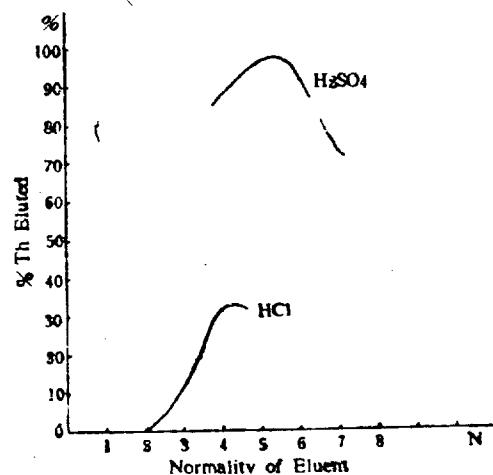


Fig. 2.

2N 以下의 HCl로는 樹脂에 吸着된 토리움이 全然 分離되지 않는다는 것은豫知할 수 있었다. 그려므로 本豫備實驗에서는 토리움을 Elute 시키는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의濃度를 6N로 하고, Spot Test<sup>6)</sup>로서 토리움이 檢出되지 않을 때까지 所要되는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>量과 Elute 된 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸性 토리움溶液中의 토리움量을 測定하기로 하였다. 이 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸性 토리움溶液을 蒸發乾涸하여 100

ml.의 물로 稀釋한 다음 암모니아水로 中和하여 토리움을 水酸化物로 回收하여 태워서 秤量하였다.

### B. 本實驗

모나사이트의 알칼리分解液(約 0.6N 鹽酸 酸性溶液)을 試料로 하여 Amberlite IR-120에 依한 토리움分離實驗을 하였다.

試料溶液 50 ml.를 피펫으로 取하여 分液漏斗에 넣고 活栓을 열어 流下시켜서 試料中の 토리움, 稀土類 및 其他의 鹽化物를 樹脂에 吸着시킨 다음 少量의 물로 樹脂를 洗滌한다. 이렇게 樹脂를 通過하여 流出된 溶液을 便宜上 第一流出液(First Eluted Solution)이라고 한다.

다음에 2N HCl로 樹脂를 洗滌하여 稀土類 및 其他不純物을 elute 시키도록 하였으며, 이때에 必要한 2N HCl量을 알기 為하여 Benzidine test<sup>6)</sup>로 세리움 및 다른 不純物이 檢出되지 않을 때까지 100 ml 씩의 2N HCl로 洗滌하여 나오는 液을 따로 모아서 그 각 液中の 稀土類를 따로 따로 定量하였다. 最終에는 少量의 물로 樹脂를 洗滌하였다. 이렇게 2N HCl로 洗滌한 溶液들을 第二流出液(Second eluted solution)이라고 한다.

第一, 第二 및 第三流出液中の 稀土類 및 토리움의 Elution 與否를 다음과 같이 檢討하였다.

먼저 第一流出液은 그대로 20°C에서 饋和 蔗酸溶液 25 ml.를 加하여 一夜 放置하여 稀土類 또는 토리움의沈澱生成與否를 調査하고 第二流出液은 HCl酸性이 強하므로 이를 約 10 ml. 程度까지 蒸發한 後를 100 ml.로 稀釋한 다음 25 ml.의 饋和 蔗酸溶液을 加하여 一夜放置시키고 漣過하여 태워서 酸化稀土類量( $R_2O_3$ ,  $Ce^{+4}$ 도 便宜上  $Ce^{+3}$ 로 表示)를 求하였다.

다음 第三流出液은 6N  $H_2SO_4$ 酸性이므로 이를 蒸發시켜서 白煙을 發生시켜서 어느程度  $H_2SO_4$ 를 내여 끓여 버리고 나서 다시 100 ml의 물로 稀釋하여 암모니아水로 中和하여 토리움을 水酸化物로 回收하여 태워서 秤量하였으며, 또 이렇게 해서 얻는 것이 全量이 토리움酸化物인가를 確認하기 為하여 上記 方法과 같이 別途로 分離한 토리움水酸化物沈澱을 Conc.  $HNO_3$  1 ml에 녹히고, 70 ml의 물로 稀釋한 다음 Sebacic acid法<sup>1)</sup>으로 토리움을 定量하여 比較하였다.

### 實驗結果

實驗方法 A.에서 純 硝酸토리움溶液을 使用하였을 때의 實驗結果는 Table 1과 같으며 토리움이 Amberlite

IR-120에 定量的으로 吸着되고, 또 6N  $H_2SO_4$ 에 依해서 定量的으로 elute됨을 確認하였다. 이 때에 所要되는 6N  $H_2SO_4$ 量은 200 ml.면 充分함을 알았다.

Table 1. Adsorption and Elution test of Thorium with Cation Exchange Resin.

Sample No.	Taken $ThO_2$ , g.	Found $ThO_2$ , g.	Difference $ThO_2$ , g.
1	0.3739	0.3736	-0.0003
2	0.3739	0.3730	-0.0009
3	0.3739	0.3743	+0.0004
Mean	0.3739	0.3736	-0.0003

그러므로 다음에 實驗方法 B.와 같이 모나사이트의 알칼리分解液으로 토리움을 分離하는 實驗을 하였든 바 첫째로 第一流出液에 對하여 稀土類 및 토리움의 elute 與否를 檢討하기 為하여 行한 Test의 結果는 Table 2.와 같다. 이 結果로 보건대 第一流出液에서는 稀土類 및 토리움의 檢出을 보지 않으므로 稀土類 및 토리움의 全量이 樹脂에 吸着하였다고 볼 수 있다.

Table 2. Test of the First Eluted Solution

Sample No.	Oxalic Acid		Benzidine	Potassium Iodate
	$R_2O_3$	$ThO_2$	$Ce^{+3}, Ce^{+4}$	$Th^{+4}$
1	(-)	(-)	(-)	(-)
2	(-)	(-)	(-)	(-)
3	(-)	(-)	(-)	(-)

다음에 樹脂에 吸着한 稀土類, 特히 토리움과 性質이 비슷한 세리움을 토리움보다 먼저 分離하지 않으면 않되였는데 세리움이 토리움보다 이온交換樹脂에 對한 吸着力이若干弱하여 토리움이 分離되지 않는 程度의 酸은 酸으로도 分離될 것이라 2N HCl로 樹脂를 充分히 洗滌하므로서 稀土類만을 먼저 分離시킬 수가 있었다. 그 實驗結果는 Table 3과 같으며, 2N HCl 100 ml 씩 使用해서 洗滌한 각 溶液中の 稀土類量과 그 合計를 나타내는 것이다. 이에 依하면 2N HCl 700 ml로서 吸着되었던 稀土類 全量을 分離할 수 있고 또 그 合計는 理論值와 잘一致하므로 稀土類는 定量의으로 分離되었다고 볼 수 있다. 稀土類와 함께 樹脂에 吸着될 稀土類以外의 可能한 不純物 Fe, Ti, Zr等은 2N HCl으로 洗滌할 때에 初期에 쉽게 分離됨을 確認하였다.

Table 3. Effect of 2N HCl on Rare Earths Elution

HCl, ml Sample No.	100 R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g.	Total R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g.							
1	0.1589	0.3485	0.1990	0.0990	0.0668	0.0301	0.0032	—	0.9047
2	0.1535	0.3221	0.1749	0.1240	0.0875	0.0345	0.0076	0.0009	0.9050
3	0.1504	0.3595	0.1899	0.1099	0.0922	0.0020	0.0006	—	0.9045

끝으로 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 elute 시킨 第三 流出液中 토리움이 全量 分離되었는가를 確認하기 為하여 行한 實驗結果는 Table 4. 및 Table 5. 와 같으며, 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 ml 로 elute 시킨 液中에서 水酸化物로沈澱시킨結果와 Sebacic Acid法으로 定量한 結果가 다 같이 ThO<sub>2</sub> 理論值와 好은一致를 보여 基으로 토리움은 定量的으로 全量이 分離되었고, 또 토리움以外의 不純物이混入하지 않았다는 結論을 얻었다.

Table 4. Effect of 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on Thorium Recovery

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ml. Sample No.	100 ThO <sub>2</sub> , g.	50 ThO <sub>2</sub> , g.	50 ThO <sub>2</sub> , g.	Total ThO <sub>2</sub> , g.
1	0.0485	0.0263	0.0013	0.0761
2	0.0514	0.0248	0.0006	0.0768
3	0.0497	0.0272	0.0004	0.0773
Mean	—	—	—	0.0767

Table 5. Comparison of ThO<sub>2</sub> amount recovered with ThO<sub>2</sub> Amount determined by Sebacic Acid Method

Sample No.	Hydroxide Method ThO <sub>2</sub> , g.	Sebacic Acid Method ThO <sub>2</sub> , g.
1	0.0761	0.0758
2	0.0768	0.0753
3	0.0773	0.0762
Mean	0.0767	0.0757

## 結論

以上의 實驗結果에 依하에 Amberlite IR-120 을

使用하여 토리움 및 稀土類 混合溶液 (0.6N 鹽酸酸性) 을 elute 시키고 2N HCl로洗滌해서 稀土類 및 其他 不純物을 除去하고 난 後 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 토리움을 elute 시키므로서 工業的으로 토리움을 分離 清製하는 것이 可能하고, 또 이 方法은 稀土類中 토리움의 分離 定量에 까지도 相對誤差 ±1.0%로 利用할 수 있다고 認定된다.

工業的으로는 使用한 酸을 다시 순환하여 使用할 수도 있을 것이며, 單位容量當 더 많은 稀土類 및 토리움을 elute 시킬 수도 있을 것이다. 이와 한 工業的 實施에 緊要한 資料를 얻기 為한 檢討가 앞으로 더욱 實施되어야 할 것이다.

끝으로 本研究遂行에 있어서 모나자이트의 알칼리分解에 關하여 中工研, 無機化學科 李日然君의 많은 協力이 있었으며, 또 李源海氏의 많은 助言이 있었음을 附記하여 두분에게 謝意를 表한다.

## 引用文獻

- (1) Carron, Skinner, Steven : *Anal. Chem.*, 27, 1059 (1955)
- (2) H.T.S. Britton : *J. Chem. Soc.*, 127, 2142(1925)
- (3) James J. Fritz John J. Ford : *Anal. Chem.*, 25, 1640(1953)
- (4) Charles V. Branks & Carol H. Byro : *Anal. Chem.*, 25, 416(1953)
- (5) 崔漢石, 咸鎔默 : 中工研, 9, 1(1959)
- (6) F. Feigl : *Spot Test*. p. 130(1934)
- (7) O.A. Nietzel, B. W. Wessling, M. A. Desesa : *Anal. Chem.*, 30, 1182(1958)