

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Zbigniew HUBICKI,
Stanisław JUSIAK, Andrzej KRUPIŃSKI

**Oddzielanie uranu i toru od lantanowców na jonitach
polistyrenosulfonowych**

Отделение урана и тория от лантанидов на полистиролосульфоновых ионитах

Separation of Uranium and Thorium from Lanthanides on Some Polystyrene Sulfonic
Cation Exchangers

Pomimo kłopotliwego przerobu monacytu jest on nadal podstawowym surowcem do uzyskiwania pierwiastków ziem rzadkich, szczególnie w tych przypadkach, gdy idzie o produkcję poszczególnych lantanowców lekkich. Monacytowi w odróżnieniu od drugiego, bogatego w cerytowce, minerału, jakim jest bastnezyt, zawsze towarzyszy tor, a często i uran. Przy czym zawartość tego pierwszego pierwiastka dochodzi niekiedy do 41%, jak to ma miejsce w monacytach tuwańskich. Oba pierwiastki, zarówno tor, jak i uran, ze względu na ich potencjalne czy też aktualne wartości w technice jądrowej należy wydzielić przy przerobie minerałów pierwiastków ziem rzadkich. Uzysk zarówno toru, jak uranu przy rozkładzie monacytu kwasem siarkowym jest stosunkowo prosty i wydajny, natomiast przy przerobie alkalicznym (z NaOH lub Na₂CO₃) oba te pierwiastki przechodzą do frakcji wodorotlenkowej, zawierającej całość ziem rzadkich. Ze względu na to, że metoda alkaliczna przeróbki monacytu daje możliwość produkcji ubocznej Na₃PO₄, jest ona coraz częściej stosowana do oddzielania toru i uranu od pierwiastków ziem rzadkich. Piśmiennictwo na ten temat jest obszerne. Główną masę toru można oddzielić przez trawienie tlenków pierwiastków ziem rzadkich zawierających ten pierwiastek za pomocą rozcieńczonych kwasów albo przez doprowadzenie roztworów chlorków, azotanów lub siarczanów zawierających tor i lantanowce do pH 3—4 za pomocą amoniaku gazowego rozcieńczonego powietrzem i następnie odsączenie od osadu zawierającego tor. W metodach tych nie oddziela się toru całkowicie i śladowe jego ilości zawsze pozostają w roztworze obok całkowitej pierwotnej zawartości UO₂⁺². W monografii Korkischa [1]

można znaleźć kilkadziesiąt jonowymiennych metod, pozwalających na oddzielenie Th^{+4} od UO_2^{+2} i tych pierwiastków od innych; w większości tych metod wykorzystywane są do rozdzielania zarówno kationity, jak i anionity.

Tab. 1. Współczynniki podziału UO_2^{+2} , Th^{+4} i lantanowców pomiędzy kationit Bio-Rad AG-50 $\times$ 8 i kwas siarkowy według Korkischa i Strelowa [1, 6]

Jon	Stężenie kwasu siarkowego				
	0,1n	0,5n	1n	2n	4n
UO_2^{+2}	546	29,2	9,6	3,2	1,8
Th^{+4}	10^4	263	52	9,0	1,8
Y^{+3}	10^4	1380	253	50	9
La^{+3}	10^4	1860	329	68	12
Ce^{+3}	10^4	1800	318	66	12
Sm^{+3}	10^4	1466	269	56	10
Gd^{+3}	10^4	1390	246	47	9
Yb^{+3}	10^4	1330	249	48	9
Er^{+3}	10^4	1300	242	49	8

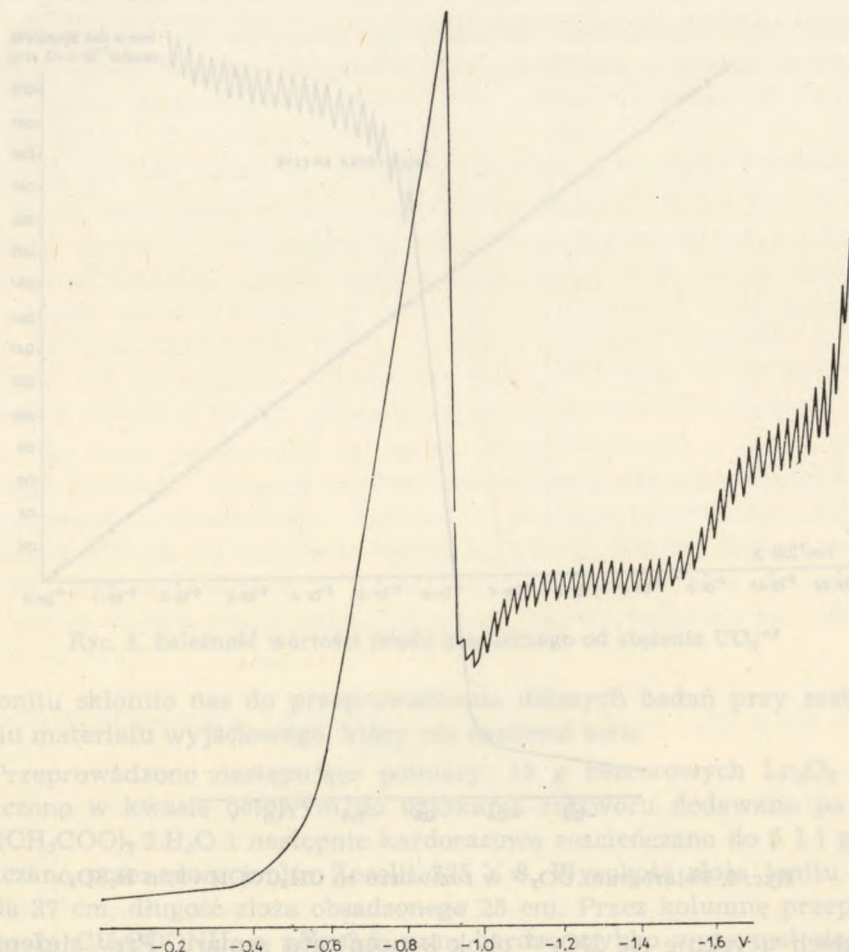
Celem niniejszej pracy było znalezienie metody jonowymiennego rozdziału jonów Th^{+4} , UO_2^{+2} i sumy jonów pierwiastków ziem rzadkich od siebie, przy zastosowaniu jako eluentów roztworów octanu amonu oraz roztworu 1n $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,5\text{n H}_2\text{SO}_4$. Jak wiadomo, roztworami octanu amonu można na kationitach polistyrenosulfonowych dobrze rozdzielać lantanowce lekkie [2, 3, 4, 5], natomiast brak jest danych w piśmiennictwie na temat zachowania się jonów UO_2^{+2} i Th^{+4} wobec tego eluentu. Kwas octowy, nawet 3n, nie eluuje z jonitu polistyrenosulfonowego ani Th^{+4} , ani UO_2^{+2} , ani lantanowców. Kwas siarkowy zależnie od stężenia w różnym stopniu eluuje te pierwiastki, jak to podaje tab. 1. Zastosowanie mieszaniny 1n $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,5\text{n H}_2\text{SO}_4$ do elucji toru, uranu i lantanowców znajduje uzasadnienie, ponieważ wspomniane pierwiastki tworzą kompleksy octanowe różnego typu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i odczynniki

Polarograf produkcji węgierskiej firmy Radelkis OH-102; pehametr LBS-63A produkcji polskiej; lampa rtęciowa Philips HPW.

Jonity: Zerolit 225 $\times$ 8% DVB Permutit Anglia o wymiarach ziarna 0,15—0,3 mm — kationit polistyrenosulfonowy; Zerolit 225 $\times$ 12% DVB Permutit Anglia o wymiarach ziarna 0,15—0,3 mm — kationit polistyrenosulfonowy; Lewatit S100 Bayer NRF o wymiarach ziarna 0,3—1,2 mm — kationit polistyrenosulfonowy, prawdopodobnie 8% DVB. Użyte kolumny szklane miały wymiary ϕ 2,5 cm, wysokość 50 cm, u dołu były zaopatrzone w spiek szklany G2; $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Schuchardt NRF,



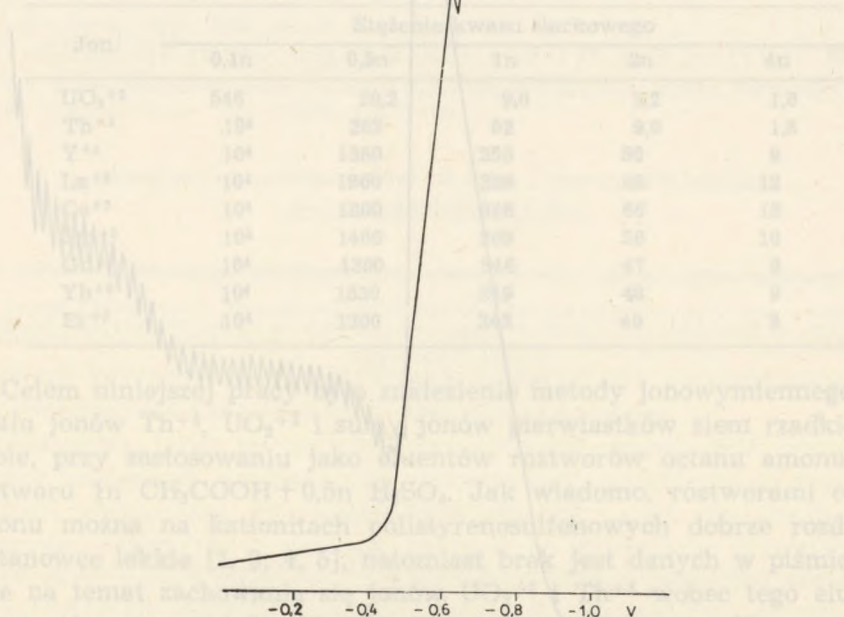
Ryc. 1. Polarogram UO_2^{+2} w 1n roztworze kwasu octowego

$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ p.a. Merck NRF, CH_3COOH lodowaty cz.d.a. Zakłady Chemiczne Oświęcim, H_2SO_4 cz.d.a. POCh Gliwice, HNO_3 cz.d.a. Zakłady Azotowe Tarnów, HCl cz.d.a. Zakłady Azotowe Tarnów, kwas mlekowy cz.d.a. POCh Gliwice.

Tlenki lantanowców: Nd 46,22%, Pr 8,35%, Sm 35,33%, pozostałość La, Y oraz lantanowce ciężkie.

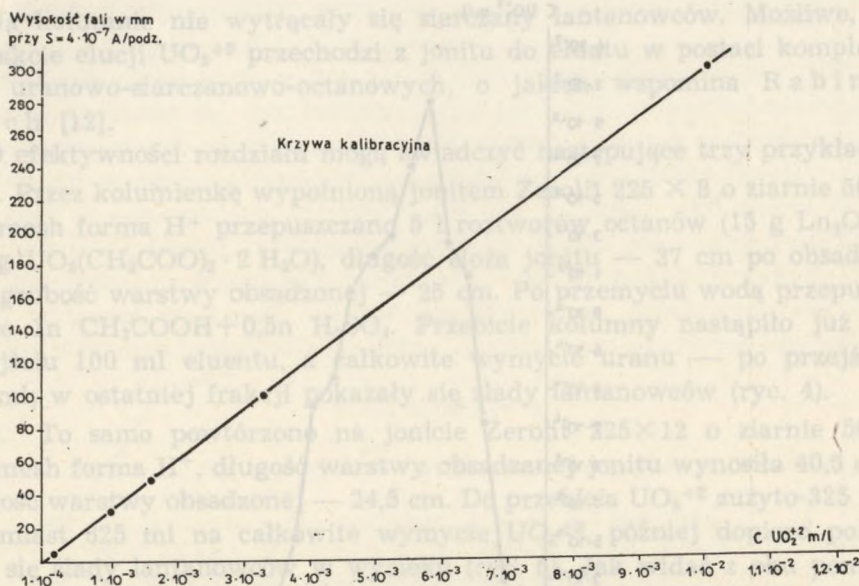
WYNIKI I DYSKUSJA

Jak stwierdzono w badaniach wstępnych, octan amonu o pH 7 w zakresie stężeń 0,3—1n wymywa jednocześnie z Zerolitu 225×8 lantanowce i UO_2^{+2} , przy czym przy niższych stężeniach octanu amonu w pierwszych

Ryc. 2. Polarogram UO_2^{+2} w roztworze 1n $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,5\text{n H}_2\text{SO}_4$

frakcjach uzyskuje się UO_2^{+2} obok koncentratu samaru. Przy stężeniach ok. 0,5n uranowi w eluacie towarzyszą Y, Gd, Sm i Nd i lantanowce ciężkie. Octan amonu 1n wymywa bardzo szybko UO_2^{+2} , wszystkie lantanowce i większość lantanu, natomiast na jonicie pozostaje całkowicie tor i resztki lantanu. Te spostrzeżenia nasunęły nam następujący tok postępowania. Roztwór zawierający pierwiastki ziem rzadkich, UO_2^{+2} i Th^{+4} kierujemy na złożę jonitu sulfonowego w formie H^+ , następnie przepuszczamy przez kolumnę roztwór 1n $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ o $\text{pH} = 7$ aż do zaniku w eluacie prążków absorpcyjnych przeodymu. Eluat rozcieńczamy wodą, zadajemy amoniakiem do silnie alkalicznej reakcji $\text{pH} > 10$. Po opadnięciu osadu ciecz znad osadu dekantuje się, a osad rozpuszcza się w małej ilości kwasu i roztwór zawierający lantanowce oraz UO_2^{+2} kieruje się na złożę jonitu polistyrenosulfonowego.

Stwierdzenie całkowitej elucji UO_2^{+2} i lantanowców za pomocą 1n $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ z Zerolitu 225, a pozostawienie Th^{+4} i większości La^{+3} w zło-

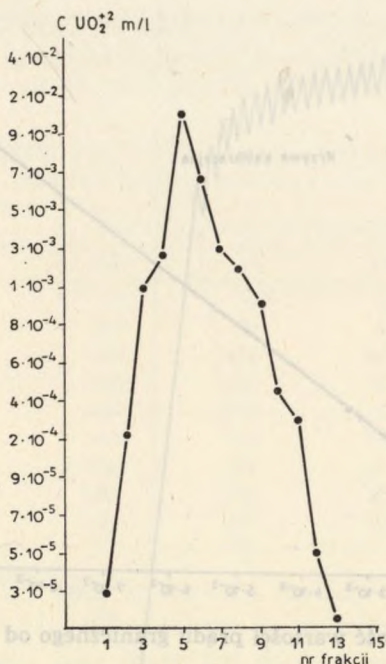


Ryc. 3. Zależność wartości prądu granicznego od stężenia UO_2^{2+}

zu jonitu skłoniło nas do przeprowadzenia dalszych badań przy zastosowaniu materiału wyjściowego, który nie zawierał toru.

Przeprowadzono następujące pomiary: 15 g bezcerowych Ln_2O_3 rozpuszczono w kwasie octowym do uzyskania roztworu dodawano po 1 g $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i następnie każdorazowo rozcieńczano do 5 l i przepuszczano przez złożę jonitu Zerolit 225×8 . Wysokość złoża jonitu wynosiła 37 cm, długość złoża obsadzonego 25 cm. Przez kolumnę przepuszczano 1n $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ o $\text{pH}=3,5$, uran bardzo szybko wymywał się, ale razem z lantanowcami. Identyczny pomiar przeprowadzony z zastosowaniem jako eluentu roztworu $0,5\text{n } \text{CH}_3\text{COOH} + 0,1\text{n } \text{NH}_4\text{Cl}$ wykazał, że UO_2^{2+} lepiej się w tych warunkach oddziela od lantanowców, co można było zauważyć w świetle lampy Philips HPW po lepiej wykształconym paśmie uranu znajdującego się na czole kolumny. Jednak i w tym przypadku jony UO_2^{2+} wymywane są od początku wraz z lantanowcami. W obu przypadkach można było oddzielać dalej UO_2^{2+} od lantanowców, kierując wyciek na kolumnę wypełnioną anionitem w formie CH_3COO^- , na którym zgodnie z wynikami prac [7, 8, 9, 10], UO_2^{2+} powinien się zatrzymać jako kompleks octanowy, lantanowce natomiast nie.

O dalszym jednak toku badań zdecydował wybór metody oznaczania uranu. Ze względu na to, że przy elucji stosowano eluent o stałym składzie i stężeniu, wybrano metodę polarograficzną. W tej metodzie eluent byłby zarazem roztworem podstawowym. Przeprowadzone pomiary pola-



Ryc. 4. Elucje UO_2^{+2} z jonitu Zerolit 225X8 w formie H^+ za pomocą $1\text{n CH}_3\text{COOH} + 0,5\text{n H}_2\text{SO}_4$

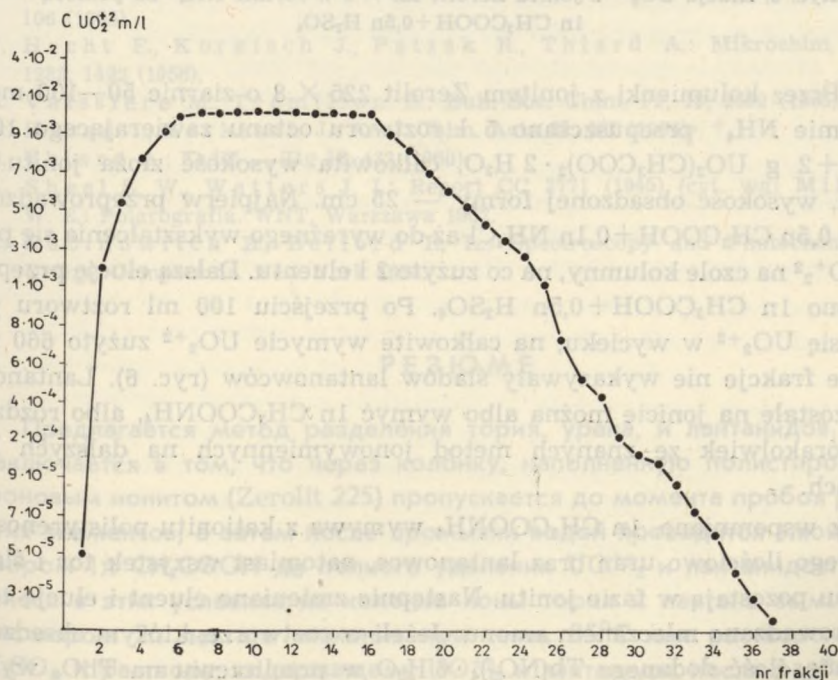
rograficzne wykazały, że w roztworach kwasu octowego oraz octanu amonu uran daje obraz polarograficzny trudny do interpretacji o jednym maksimum i źle wykształconych falach (ryc. 1), których wysokości nie były proporcjonalne w zakresie nawet małych stężeń UO_2^{+2} . Ponieważ z prac Sheela i Watersa [11] wiadomo, iż uran daje dobrze wykształconą falę w roztworach kwasu siarkowego, jako eluent w dalszych rozdzielach lantanowców zastosowano roztwór $1\text{n CH}_3\text{COOH} + 0,5\text{n H}_2\text{SO}_4$. W roztworze tym UO_2^{+2} daje dobrze wykształconą falę przy $E_{1/2} = -0,62\text{ V}$, mierzonym względem elektrody rtęciowej wewn. (ryc. 2). Tlen usuwano przepuszczając przez badany roztwór azot. Czas trwania kropli mierzony w roztworze (UO_2^{+2} w $1\text{n CH}_3\text{COOH} + 0,5\text{n H}_2\text{SO}_4$) wynosił 2,95 sek., wydajność kapilary 2,23 mg/sek. Wartość granicznego prądu dyfuzyjnego jest liniowo zależna od stężenie UO_2^{+2} w dość szerokich granicach — od $2 \cdot 10^{-4}$ do 10^{-2} m/l (ryc. 3). Ekstrapolacja krzywej kalibracyjnej dla stężeń niższych — od 10^{-4} m UO_2^{+2} /l — prowadzi do przecięcia się jej z początkiem układu współrzędnych. Skorzystano z tego przy oznaczaniu stężeń UO_2^{+2} niższych niż 10^{-4} m/l. Roztwór $1\text{n CH}_3\text{COOH} + 0,5\text{n H}_2\text{SO}_4$ okazał się lepszym eluentem do rozdzielu UO_2^{+2} od lantanowców niż $0,5\text{n H}_2\text{SO}_4$ (tab. 1).

Na kolumnie nie wytrącały się siarczany lantanowców. Możliwe, że w trakcie elucji UO_2^{+2} przechodzi z jonitu do eluatu w postaci kompleksów uranowo-siarczanowo-octanowych, o jakich wspomina Rabinowitch [12].

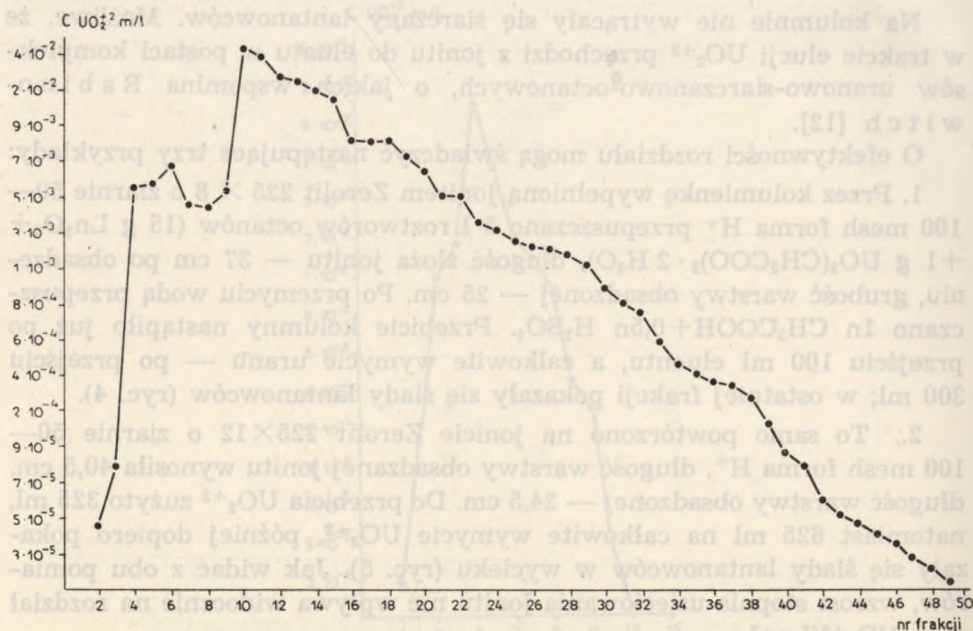
O efektywności rozdzielu mogą świadczyć następujące trzy przykłady:

1. Przez kolumnkę wypełnioną jonitem Zerolit 225 $\times$ 8 o ziarnie 50—100 mesh forma H^+ przepuszczano 5 l roztworów octanów ($15 \text{ g Ln}_2\text{O}_3 + 1 \text{ g UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$), długość złoża jonitu — 37 cm po obsadzeniu, grubość warstwy obsadzonej — 25 cm. Po przemyciu wodą przepuszczano $1n \text{ CH}_3\text{COOH} + 0,5n \text{ H}_2\text{SO}_4$. Przebicie kolumny nastąpiło już po przejściu 100 ml eluentu, a całkowite wymycie uranu — po przejściu 300 ml; w ostatniej frakcji pokazały się ślady lantanowców (ryc. 4).

2. To samo powtórzono na jonicie Zerolit 225 $\times$ 12 o ziarnie 50—100 mesh forma H^+ , długość warstwy obsadzonej jonitu wynosiła 40,5 cm, długość warstwy obsadzonej — 24,5 cm. Do przebicia UO_2^{+2} zużyto 325 ml, natomiast 625 ml na całkowite wymycie UO_2^{+2} , później dopiero pokazały się ślady lantanowców w wycieku (ryc. 5). Jak widać z obu pomiarów, wzrost stopnia usieciowania jonitu nie wpływa widocznie na rozdział pary $\text{UO}_2^{+2}/\text{Ln}^{+3}$.



Ryc. 5. Elucja UO_2^{+2} z jonitu Zerolit 225 $\times$ 12 w formie H^+ za pomocą $1n \text{ CH}_3\text{COOH} + 0,5n \text{ H}_2\text{SO}_4$.



Ryc. 6. Elucja UO_2^{+2} z jonitu Zerolit 225×8 w formie NH_4^+ za pomocą
 $1\text{n } \text{CH}_3\text{COOH} + 0,5\text{n } \text{H}_2\text{SO}_4$

3. Przez kolumnienki z jonitem Zerolit 225×8 o ziarnie 50—100 mesh w formie NH_4^+ przepuszczano 5 l roztworu octanu zawierającego 10 g $\text{Ln}_2\text{O}_3 + 2 \text{ g } \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, całkowita wysokość złoża jonitu — 40 cm, wysokość obsadzonej formy — 25 cm. Najpierw przeprowadzono elucję $0,5\text{n } \text{CH}_3\text{COOH} + 0,1\text{n } \text{NH}_4\text{Cl}$ aż do wyraźnego wykształcenia się pasma UO_2^{+2} na czole kolumny, na co zużyto 2 l eluentu. Dalszą elucję przeprowadzono $1\text{n } \text{CH}_3\text{COOH} + 0,5\text{n } \text{H}_2\text{SO}_4$. Po przejściu 100 ml roztworu pojawił się UO_2^{+2} w wycieku, na całkowite wymycie UO_2^{+2} zużyto 660 ml, badane frakcje nie wykazywały śladów lantanowców (ryc. 6). Lantanowce pozostałe na jonicie można albo wymyć $1\text{n } \text{CH}_3\text{COONH}_4$, albo rozdzielić którąkolwiek ze znanych metod jonowymiennych na dalszych kolumnach.

Jak wspomniano, $1\text{n } \text{CH}_3\text{COONH}_4$ wymywa z kationitu polistyrenosulfonowego ilościowo uran oraz lantanowce, natomiast wszystkich tor i ślady lantanu pozostają w fazie jonitu. Następnie zmieniano eluent i elucję toru przeprowadzano mleczanem amonu. Jeżeli w roztworze, którym obsadzono kolumnę, ilość dodanego $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ w przeliczeniu na ThO_2 wynosiła 2,1194 g, to 2 l 1n mleczanu amonu o $\text{pH} = 6$ w temp. 85°C wymywały 1,3588 g ThO_2 , następną porcję Th^{+4} wymyło 2 l 2n mleczanu amo-

nu o $pH = 7$ w temp. $85^{\circ}C$, wynosiła ona 0,7322 g ThO_2 . Straty masy ThO_2 wynosiły 1,5% (pomiaru A. Krupińskiego).

Badania elucji toru za pomocą roztworów mleczanu amonu miały na celu przekonanie się, jak zachowuje się tor przy rozdziale jonowymien-
nym lantanowców za pomocą mleczanu amonu. Tor, jak stwierdzono, wy-
mywa się szybko i całkowicie, np. roztworem NH_4EDTA o $pH = 7$ jak
również 2n—4n kwasem siarkowym. Kwas siarkowy jako eluent w tym
wypadku jest lepszy, bowiem z roztworów kwasu siarkowego można tor
wychwytywać na anionicie w formie SO_4^{-2} lub po zalkalizowaniu do $pH =$
 $= 3$ wytrącać w postaci trudno rozpuszczalnego zasadowego siarczanu.
W obu wariantach uzyskuje się dobry rozdział toru od resztek lantanu.

PIŚMIENNICTWO

1. Korkisch J.: Modern Methods for the Separation of Rare Metal Ions. Pergamon Press, Oxford 1969.
2. Vickery R.: J. Chem. Soc. 4357 (1952); C.A. 47, N 7 3169 (1953).
3. Auer Welsbach H., Knotik K., Mikkler J., Brühl A.: Monatsh. Chem. 93, 1388 (1962); 94, 124 (1963).
4. Mikler J.: Monatsh. Chem. 96, 1007 (1965).
5. Ziółkowska-Hubicka H.: Praca doktorska, Lublin 1970.
6. Strelow F. W. E., Rethemeyer R., Bothma C. J. C.: Anal. Chem. 37, 106 (1965).
7. Hecht F., Korkisch J., Patzak R., Thiard A.: Mikrochim. Acta 3, 1283, 1422 (1956).
8. Vaissière M., Trémillon B.: Bull. Soc. Chim. Fr. 10, 2099 (1965).
9. Hazan I., Korkisch J.: Anal. Chim. Acta 31, 467 (1964).
10. Thiard A.: Erdöl — Ztg 12, 432 (1960).
11. Sheel S. W., Watters J. I.: Report CC 2771 (1945) [cyt. wg] Milner G. W. E.: Polarografia. WNT, Warszawa 1962.
12. Rabinowitch E., Belford R. L.: Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds. New York 1964.

РЕЗЮМЕ

Предлагается метод разделения тория, урана, и лантанидов. Метод заключается в том, что через колонку, наполненную полистиролосуль-
фовым ионитом (Zerolit 225) пропускается до момента пробоя раствор
этих элементов, а затем после промывки водой проводится элюция рас-
твором 1n CH_3COOH до полного удаления UO^{+2}_2 и лантанидов. Остав-
шиеся в этих условиях на колонке ионы тория и лантана вымываются
раствором 2n лактата аммония при темп. $85^{\circ}C$ или раствором 2—4n
 H_2SO_4 . К раствору, содержащему UO^{+2}_2 и лантаниды, после разбавления
водой добавляются аммиак, а затем раствор декантируется от осадка.
Осадок растворяется в уксусной кислоте, а полученный раствор нано-

сится на колонку, наполненную полистиролосульфоновым катионитом. Ион UO_2^{+2} из колонки вымывается раствором $1\text{N CH}_3\text{COOH} + 0,5\text{N H}_2\text{SO}_4$. Полученный раствор UO_2^{+2} не содержит лантанидов. Процесс вымывания урана контролируется полярографическим методом. Оставшиеся на колонке лантаниды извлекаются раствором $1\text{N CH}_3\text{COONH}_4$; можно также разделить остальные элементы, используя добавочные колонки и другие элюенты.

SUMMARY

In the present paper a method is given for a complete separation of all lanthanides from thorium and uranium. A solution containing the cations of the above elements is passed through a bed of polystyrene sulphonic exchanger Zerolite 225 until the cations appear in the effluent, then elution is carried out by means of $1\text{N CH}_3\text{COONH}_4$ (after that the cationite was washed with water) until UO_2^{+2} and the lanthanides are entirely eluted. Thorium and lanthanum which are still retained in the cationite layer are eluted by means of 2N ammonium lactate solution or $2\text{--}4\text{N H}_2\text{SO}_4$ at 85°C . The eluent contains UO_2^{+2} ions and lanthanides and after being diluted with water the ammonia solution is added to it and the solution is decanted from the precipitate. The precipitate is dissolved in CH_3COOH and the solution is passed through the column filled with polystyrene sulphonic cationite. UO_2^{+2} cations are eluted from the column with $1\text{N CH}_3\text{COOH} + 0,5\text{N H}_2\text{SO}_4$. This way a solution of UO_2^{+2} free of lanthanide traces is obtained. The process of uranium elution is controlled polarographically. The other lanthanides which still remain on the column can be eluted either with $1\text{N CH}_3\text{COONH}_4$ or they can be separated on additional columns by means of other eluents.