

УДК 546.796

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ
БОЛЕЕ ЧЕМ 100 г ПРОТАКТИНИЯ-231 ИЗ ОТХОДОВ
ОЧИСТКИ УРАНА*

Д. А. Коллинс, Дж. Дж. Хиллари, Дж. С. Найри и
Г. М. Филлипс

Знание химии протактиния важно для технологии в связи с химической обработкой облученного тория; оно имеет также теоретический интерес потому, что протактиний представляет собой первый актинидный элемент, для которого возможно проведение резкого различия между обычными групповыми и актинидными свойствами. Протактиний-231, α -излучатель с периодом полураспада $\sim 3,4 \cdot 10^4$ лет, является наиболее долгоживущим изотопом и наиболее пригоден для химических исследований.

В природе протактиний-231 встречается как член $4n+3$ радиоактивного ряда. Его содержание в урановых рудах составляет 0,2—0,3 промилли** от количества присутствующего урана. Во время переработки руд протактиний отделяется от урана и распределяется между различными фракциями отходов процесса очистки. ^{231}Pa может быть получен искусственно нейтронным облучением ^{230}Th , но торий-232 почти всегда сопутствует торию-230 и приводит к образованию ^{233}Pa , ^{233}U и продуктов расщепления, усложняющих выделение. Более предпочтительным является поэтому метод извлечения граммовых количеств ^{231}Pa из природных источников.

При обработке богатых руд смоляной обманки значительные количества протактиния поступали на завод УАЭСК*** по очистке урана прямо с спрингфилдского месторождения, но, позднее, перерабатывались концентраты бедных руд, которые были получены предварительным высоко-селективным концентрированием (при этом протактиний почти наверняка не следовал за ураном), прежде чем поступить в процесс очистки. Таким образом, только фракции отходов, возникающие во время переработки смоляной обманки, являются, вероятно, пригодным источником протактиния.

Процесс экстракции урана, разработанный в Спрингфилде для переработки руд смоляной обманки, был исследован Меддоком¹, который установил, что лучшим источником протактиния, получающимся в этом случае, является «эфирный шлам». Этот материал, вероятно, возникает в условиях весьма низкой кислотности, которые существуют при растворении перекиси урана в азотной кислоте. Последняя способствует отделению силиката и других легко гидролизующихся при-

* Перев. с англ. Л. Г. Власова и С. С. Бердоносова. J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 441—459 (1962). Статья публикуется с некоторыми сокращениями.

** 1 промилли = $1 \cdot 10^{-4}\%$ (прим. перев.).

*** Управление по атомной энергии Великобритании (прим. перев.).

месей, способных уносить протактиний. Некоторое количество шлама образовывалось при регенерации урана из кальцийфторидного шлака. Оно захватывало значительное количество фторида, который позднее, во время вторичной обработки в барабане, распределялся по всем шламовым массам. Среднее содержание протактиния, как было заранее сообщено, составляло ~ 3 промилли², и, так как было использовано 40 т шлама (в пересчете на сухой вес содержащихся в нем веществ), имелось более чем 100 г протактиния-231. В шламе также находилось ~ 12 т урана.

НЦАЭ* в Харуэлле содействовал проекту выделения протактиния из этого остатка. Эта статья описывает разработку процесса извлечения как урана, так и протактиния. Впоследствии производственные операции вплоть до стадии конечной очистки, осуществлявшейся НЦАЭ, выполнялись в Спрингфильде и Виндскале.

ОБЗОР МЕТОДОВ

Первоначальное рассмотрение возможных процессов было основано на опубликованных материалах, суммированных в обзорах Элсона³, Хюда⁴, Уелча⁵ и Каца и Сиборга⁶. Меддок в Кембридже уже разработал успешный метод выделения протактиния из эфирного шлама⁷ и использовал этот процесс в масштабе нескольких сотен килограммов шлама. Салюцкий и другие⁸ недавно также сообщили об успешном извлечении протактиния из в некоторой степени подобного сырья. Мак-Кей и сотрудниками в НЦАЭ выполнили в малом масштабе отделение при помощи анионообменного метода⁹.

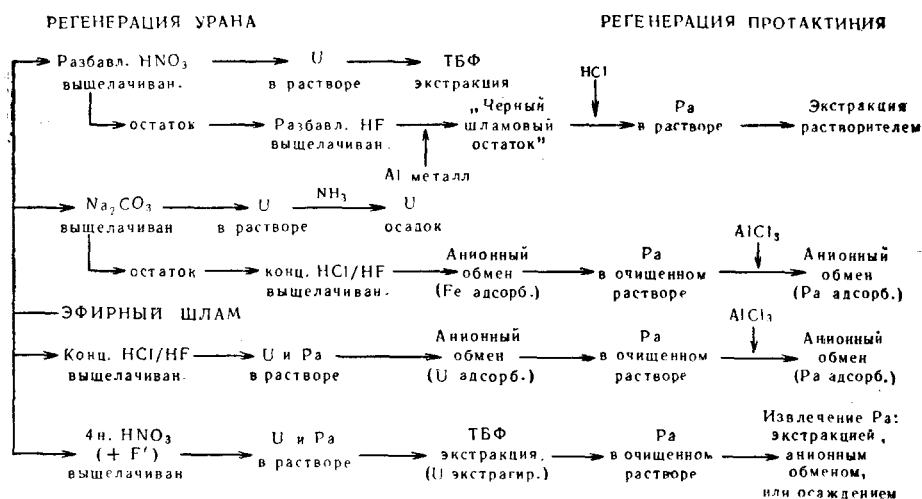


Рис. 1. Различные процессы выделения урана и протактиния из эфирного шлама

Наиболее перспективные селективные процессы показаны на рис. 1. Эти методы подразделяются на 2 класса: 1) дифференциально выщелачивающие методы, в которых уран полностью извлекается из шлама, оставляя весь протактиний в остатке; 2) интегрально выщелачивающие методы, в которых и уран и протактиний извлекаются из шлама с последующим их разделением в растворе.

* Научно-исследовательский центр по атомной энергии (прим. перев.).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Поведение протактиния в экспериментах контролировалось проведением анализов ^{231}Pa . При анализах был использован в некоторой степени громоздкий процесс химического отделения протактиния-231. Для более быстрой оценки экспериментальных результатов неоднократно применялся с соответствующей точностью простой α -счет, и полученные данные подтверждались затем химическим путем. Результаты аналитического изучения эфирного шлама и других веществ выражены в процентах сухого веса основы.

Определение протактиния-231. Образец обрабатывали фтористоводородной кислотой, и нерастворимый остаток отфильтровывался. К аликвотной части фильтрата после добавления протактиния-233, который играл роль радиоактивного индикатора, и хлорида алюминия, связывающего фторид в комплекс, прибавляли кипящий раствор едкого натра. Осадок гидроокисей промывали и растворяли в смеси азотной и фтористоводородной кислот, после чего к нему приливали раствор циркония и бария в качестве носителей. Осадок фторцирконата бария и соответствующее соединение протактиния промывали и растворяли в 8 М соляной кислоте с добавлением хлорида аммония. Раствор экстрагировали диизобутилкетон (или диизопропилкетон), после чего протактиний реэкстрагировался 8 М соляной кислотой, содержащей немного фторида. Аликвотную часть раствора переносили на платиновый диск и измеряли α - и β -активность.

Для более быстрых анализов в крупномасштабных производственных операциях был использован метод, основанный на анализе α -импульса^{10, 11}. По этой методике скорость α -распада образца измеряют в симпсоновском α -пропорциональном счетчике, снабженном 1049 А насадкой, мощным усилителем и пересчетным устройством, с последующим анализом α -импульсов, проводимом на шестипозиционной сетчатой ионизационной камере, работающей совместно с вилкинсоновским анализатором 1414 А, имеющим насадку и мощный усилитель типа 1430.

Приготовленные вышеописанным способом образцы эфирного шлама или полученных из него растворов применяли во всех приведенных экспериментах.

Экспериментальную работу выполняли в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу, с предосторожностями, соответствующими относительно низкому уровню α -активности. Большинство растворов обрабатывали в полиэтиленовых сосудах из-за описанной в литературе тенденции протактиния к осаждению на стекле и стали¹, но иногда, в подходящих случаях успешно пользовались и аппаратурой из стекла и нержавеющей стали. Контрольные опыты показали, что концентрация протактиния при проведении выщелачивания и в получающемся выщелоченном очищенном растворе остается стабильной в течение длительного контакта с нержавеющей сталью. Поэтому возможность потери протактиния из-за осаждения на поверхности сосудов можно не принимать во внимание.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально были исследованы два процесса, использующие в качестве первой ступени избирательное выщелачивание урана из эфирного шлама. Согласно первому способу, основанному на результатах, которые получил Джексон в НЦАЭ⁹, для извлечения урана использовали горячий раствор 3,5 М карбоната натрия. После промывания водой остаток, содержащий протактиний, растворяли в смеси 8 N HCl и 0,5 N HF и полученный раствор пропускали через колонку с анионо-

обменной смолой марки «Ди-Айсидит FF», на которой адсорбировалось железо и часть оставшегося урана. Элюат из этой колонки обрабатывали хлоридом алюминия для того, чтобы закомплексовать фторид-ион, после чего следовала сорбция протактиния на второй колонке, заполненной смолой «Ди-Айсидит FF». Адсорбированный протактиний элюировали смесью 8 N HCl и 0,1 N HF.

Результаты четырех проверок этого процесса, проведенных на двух различных образцах эфирного шлама, оказались малообещающими. Ни в одном из четырех экспериментов не было достигнуто полное выделение в желаемых фракциях как протактиния, так и урана. Потери протактиния имели место при извлечении урана раствором карбоната натрия, при сорбции на первой анионообменной колонке, и, наконец, при неудачной попытке адсорбировать протактиний на второй анионообменной колонке. В связи с вышеизложенным этот метод в дальнейшем не использовался. Необходимо также отметить, что крупномасштабное проведение подобного процесса было бы связано с использованием раствора HF—HCl (на каждую тонну эфирного шлама необходимо $\sim 10\text{ м}^3$ смеси), к тому же практическая сорбционная емкость смолы марки «Ди-Айсидит» относительно протактиния, извлекаемого из этих растворов, оказалась неприемлемо низкой ($< 5\text{ мкг Ra/g}$ смолы) для выделения протактиния в граммовых количествах. По второму методу, применявшемуся ранее Меддоком¹², для извлечения урана из шлама используется 1 N HNO₃, причем протактиний остается в исходном растворе. Попытки проведения разделения таким способом окончились, однако, неудачей, так как оказалось невозможным проэкстрагировать весь уран, не извлекая при этом и протактиний.

Невозможность избирательного выщелачивания урана обусловлена, вероятно, присутствием в шламе фторида, из-за которого часть протактиния захватывалась вместе с ураном. Вследствие этого возникла задача отыскания условий разделения протактиния и урана в растворе, в котором они первоначально совместно бы присутствовали. Предпочтение было отдано азотнокислой системе, так как это позволяло упростить выделение урана. Для экстракции урана мог быть, далее, использован трибутилфосфат (ТБФ), и ожидали, что присутствие фторида будет препятствовать осуществлению экстракции протактиния. В табл. 1 приведены результаты изучения выщелачивания шлама с применением умеренно-концентрированной азотной кислоты. Холодная 4 N HNO₃ растворяла $\sim 90\%$ урана и протактиния за 4 часа. Проведение выщелачивания с помощью холодной 8 N HNO₃ дало не намного лучшие результаты. Дальнейшие опыты показали, что при вторичном выщелачивании с помощью 4 N HNO₃ остатка, образующегося после первого выщелачивания, может быть выделен весь уран и 95% протактиния. Результаты разработки этого метода выщелачивания следующие:

1. Эффективность однократного восьмичасового выщелачивания и последующего непродолжительного промывания приблизительно такая же, как и двух четырехчасовых стадий выщелачивания.

2. Отношение кислота : шлам может быть уменьшено до 2 л кислоты : 1 кг (невысушенного) шлама, что позволяет свести к минимуму общий объем жидкости, подлежащей обработке.

3. Эффективность извлечения протактиния не ухудшалась при работе в аппаратуре из нержавеющей стали.

4. При экспериментах не наблюдалось больших отклонений в поведении различных образцов эфирного шлама.

5. Добавление нитрата алюминия в раствор, используемый для выщелачивания, снижало эффективность выделения протактиния наполювину, что показывает важность наличия фторида для эффективного извлечения протактиния.

ТАБЛИЦА 1

Выщелачивание эфирного шлама холодной азотной кислотой в полиэтиленовых сосудах. Влияние концентрации азотной кислоты и времени перемешивания

Выщелачивающий раствор		Вес невысушенного шлама, г	Время перемешивания, часы	Распределение U и Pa				Вес остатка, г
конц. HNO ₃ , N	объем, мл			в выщелоченном растворе, %		в остатке, %		
				Pa	U	Pa	U	
1	400	100	2	—	40	98,5	40	47,4
			4	—	52			
			48	1,5	60			
4	400	100	2	80	77	7	3,6	12,3
			4	85	89			
			24	90	94			
8	400	100	48	93	96,4	3	2,9	12,4
			2	95	90			
			4	95	90			
			24	95	95			
			48	97	97,1			

ТАБЛИЦА 2

Попытки выделения протактиния из азотнокислого раствора эфирного шлама после экстракции урана

Метод отделения Pa	Условия			Pa, выделенный из раствора, %
	HNO_3 , M	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, M	Темп., °C	
Селективная экстракция 20% ТБФ — «керосин без запаха»	4	0,5	20	0
0,5 M TTA — бензол	4	0,5	20	3
0,5 M TTA — бензол	8	0,5	20	7
Ионный обмен. Катионная смола (Цео-Карб 225)	0,1	—	20	0—20
Анионная смола (Ди-Айсидит FF)	4	0,5	20	0—30
То же	8	0,5	20	0—50
»	12	0,5	20	0—40
Осаждение				
Двуокись марганца	3	—	90	12
То же	3	0,5	90	78
»	8	—	90	0
»	8	0,5	90	70
Фторид кальция	4	—	20	5—50
Фторид бария	4	0,5	90	73
Гидроокись	—	—	20	>99
Фосфат висмута	4	0,5	90	66
Силикат натрия	1	—	20	5
То же	1	0,5	20	24
»	1	—	90	7
»	1	0,5	90	65
Силикагель (заранее сформиров.)	4	0,5	20	0
То же	4	0,5	90	30
Окись титана (заранее сформиров.)	4	0,5	20	4
То же	4	0,4	90	26
Нитрат алюминия	4	0,5	90	21—43 (через 15 мин.)
То же	4	1,0	90	22 (через 15 мин.)
»	4	0,5	20	62 (через 24 часа)
»	4	0,5	20	72 (через 70 часов)
»	4	1,0	20	68 (через 70 часов)

6. При выщелачивании шлама могла быть с успехом использована смесь 4N HNO_3 и 0,1 M F' (для того, чтобы устранить возможный недостаток фторида в некоторой части загрузок шлама), причем эффективность не снижалась и в тех случаях, когда загрузки уже содержали фторид.

После того, как уран был количественно извлечен из этого раствора при помощи обычной селективной экстракции 20%-ным раствором ТБФ в керосине «без запаха», проводили его реэкстрагирование холодной 0,01 N HNO₃, а затем осаждали в виде чистого диураната аммония. Количество протактиния, экстрагировавшегося вместе с ураном, было весьма незначительно.

Были предприняты попытки извлечь протактиний прямо из оставшегося водного раствора («выщелоченный рафинат») при помощи ионообменных смол и органических растворителей. Несмотря на то, что концентрацию азотной кислоты варьировали при этом в широком интервале и добавляли нитрат алюминия с целью закомплексовать присутствующий в растворе фторид, результаты (табл. 2) показали, однако, малую перспективность подобной методики и не пролили свет на природу форм протактиния, существующих в таком растворе.

В очищенном выщелачиванием растворе было образовано большое число различных осадков (табл. 2), но только гидроокись обеспечивала воспроизводимое и достаточно полное соосаждение протактиния. Эффективность соосаждения составляла более 99%, но вместе с протактинием осаждалась большая часть присутствующих в растворе примесей, и масса получающегося влажного осадка приблизительно равнялась массе исходного эфирного шлама (сухой вес составлял приблизительно 1/5 от веса эфирного шлама), в результате чего происходило довольно незначительное концентрирование или очистка протактиния.

Эти факты привели к мысли о том, что необходимо растворять осадок гидроокиси в какой-либо из следующих кислот: HCl, H₂SO₄ или HNO₃. В большинстве случаев после обработки кислотой оставался нерастворимый остаток, но он не содержал большого количества протактиния. Для того чтобы установить, в каких случаях протактиний может быть легко выделен ионно-обменным или селективно-экстракционным методом, был проведен ряд экспериментов с использованием небольших образцов каждого из полученных растворов. Почти во всех подобных опытах извлеченное количество протактиния оказалось незначительным (табл. 3).

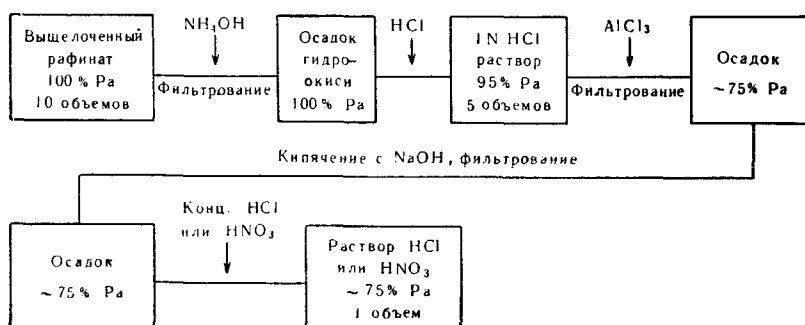
Добавление хлорида алюминия к раствору осадка гидроокиси в разбавленной HCl дало белый осадок, который захватывал с собой большую часть протактиния. Первоначальные результаты показали, что

ТАБЛИЦА 3

Попытки выделения протактиния из растворенного осадка гидроокиси анионным обменом и селективной экстракцией

Способ выделения	Условия в растворе	Выделенный Ра, %
Анионный обмен с использованием смолы «Ди-Айсидит FF»	8N HCl	0
	8N HCl+0,5 M AlCl ₃	0
	8N HCl+0,5N HF+0,5 M AlCl ₃	0
	8N HNO ₃	0
	12N HNO ₃	0
	8N HNO ₃ +0,5 M Al(NO ₃) ₃	95
	»	30
	8N HNO ₃ +0,1 M H ₃ BO ₃	10
	8N H ₂ SO ₄	0
	12N H ₂ SO ₄	0
Селективная экстракция с 100% ТБФ	{ 8N HCl	90
	{ 8N HCl	23
Селективная экстракция раствором 0,5 M ТБФ в бензоле	{ 6N HNO ₃	0
	{ 6N HNO ₃ +0,5 M Al(NO ₃) ₃	0

~95% протактиния соосаждалось, если создаваемая в растворе концентрация хлорида алюминия равнялась 0,5М. В крупномасштабных экспериментах средняя эффективность падала до 77%, но масса осадка (равная приблизительно одной восьмой от первоначального количества шлама, взятого во влажном состоянии) была значительно меньше осадка гидроокиси и обеспечивала возможность концентрирования протактиния. Осадок нельзя было растворить непосредственно в концентрированной HCl или концентрированной HNO₃, но, после предварительного кипячения с каустической содой (которая удаляла алюминий и двуокись кремния), он легко растворялся в любой кислоте, давая стабильный раствор, содержащий весь протактиний. Вышеприведенные стадии, а именно:



делают возможным получение стабильного раствора протактиния в концентрированных HCl или HNO₃, исходя из которого можно выполнить дальнейшее обогащение протактиния. Однако этот способ имеет определенные недостатки при проведении крупномасштабного процесса:

а. Разделение включало три большие фильтрационные ступени. Осадки плохо фильтровались, а получающийся осадок гидроокиси очень велик по объему.

б. На ранней стадии процесса требовалось использование HCl, причем масштаб операции уменьшается при этом только в 2 раза.

Более простой метод был найден тогда, когда было показано, что прибавление хлорида алюминия непосредственно к выщелоченному рафинату вызывает на холоду образование осадка, который захватывает большую часть протактиния (табл. 4). Эта стадия позволила концентрировать протактиний с фактором ~10*. Коррозионные испытания показали, что при работе с раствором, концентрация хлорида алюминия в котором составляет 0,5М, вполне может быть использована аппаратура из нержавеющей стали.

Осадок состоял в основном из гидрата окиси циркония и фосфата циркония с примесью окислов кремния, алюминия и небольшого количества окиси титана. Его образование можно представить как результат гидролиза и осаждения нерастворимых фосфатов после освобождения циркония и протактиния вследствие разрушения фторидных комплексов под влиянием конкурирующего действия алюминия.

Осадок не мог быть вновь растворен непосредственно в соляной или азотной кислоте, но, после кипячения с каустической содой, он легко

* В оригинале, видимо, опечатка: «с фактором около тонны» (прим. перев.).

растворялся в любой из этих кислот, давая стабильный раствор протактиния. Кроме удаления силикагеля и алюминия, каустическая сода способствовала реакции обмена нерастворимых фосфатов, превращая их в растворимый фосфат натрия, который удалялся затем при промывании. (Анализ осадка до и после обработки каустической содой показал очень большое уменьшение количества содержащихся в нем фосфатов.)

Эта обработка явилась главной ступенью процесса. После тщательного удаления фосфата, осадок легко растворялся в концентрированной соляной или азотной кислоте. Если выщелачивание было неполным, после добавления кислоты осадок, состоящий в основном из фосфата циркония, быстро образовывался вновь, и большую часть протактиния не удавалось перевести в раствор. Подобным поведением протактиния может быть объяснено его незначительное выделение во многих первоначальных экспериментах, при которых важность полного выщелачивания фосфатов еще не была выяснена. Было, однако, обнаружено, что в тех случаях, когда протактиний не удавалось сразу перевести в раствор и оставался твердый остаток, он мог быть выделен путем

ТАБЛИЦА 4

Выделение протактиния из «выщелоченного рафината» при помощи захвата осадком, образующимся при добавлении хлорида алюминия

Конц. хлорида алюминия в выщелоченном рафинате, М	Время, затраченное на осаждение, часы	Ра, соосажденный с осадком, %
0,5	1/4	Нет осадка
	1/2	43
	1	74
	2	85
	6	95
	20	95
1,0 Раствор, корродирующий нержавеющую сталь	2	97
0,5	2	80—95 Результаты приблизительно 50 экспериментов

повторения цикла обработки с каустической содой и стадии последующего промывания. В большинстве случаев низкое извлечение протактиния было связано со старением осадка, но эти результаты могли быть обусловлены и недостаточной обработкой каустической содой, поскольку в более поздних экспериментах было показано, что осадок, старевший 3 дня, иногда хорошо растворяется. Считалось, однако, нецелесообразным давать осадку возможность стареть более чем 24 часа.

Удовлетворительный процесс повторного растворения осадка состоял из двух последовательных обработок осадка избытком раствора каустической соды с промежуточным и конечным промыванием водой. На каждой стадии оказалось необходимым тщательно перемешать жидкость с осадком. Объем полученного раствора протактиния составлял 1/10 часть объема исходного раствора. Основными остающимися примесями были железо и цирконий, которые присутствовали в количествах, более чем в 1000 раз превышающих концентрацию протактиния. Вследствие этого требовалась дальнейшая очистка и концентрирование. Первые попытки провести концентрирование протактиния до объемов, соответствующих лабораторным масштабам, были проведены в азотно-кислой среде с тем, чтобы исключить корродирующее действие соляной кислоты. От 60 до 80% протактиния могло быть экстрагировано 20%-ным ТБФ в «керосине без запаха» из 5—8 N HNO₃, но цирконий также сильно экстрагируется при этих условиях и, таким образом, отсутствует ожидаемое разделение протактиния и циркония (рис. 2). В некоторых случаях эксперименты осложнялись образованием твердого цирконий-

органического комплекса, который делает разделение фаз более трудным и проявляет тенденцию к захвату протактиния. Сорбция протактиния на анионообменной смоле может быть проведена повышением кислотности до 12 N HNO₃. Слишком низкая емкость смолы (~5 мкг Ра/г смолы) не позволила концентрировать протактиний с помощью этой технологии.

Двуокись марганца часто используется как носитель протактиния в кислых азотнокислых растворах¹⁵, хотя Меддок^{7, 12} отмечает ненадежность этой технологии как общего процесса разделения. Было найдено необходимым в таком растворе доводить отношение Мп/Ра примерно до 100, чтобы достигнуть 85%-ной активности носителя:

отношение Мп/Ра	50	150	500	1000
% Ра на носителя	52	67	79	86

Наблюдалось небольшое отделение от циркония (фактор распределения 2,5), и осадок оказывается трудно фильтрующимся и не растворяется вновь. В результате фактор концентрирования оказывался равным около пяти. Эти попытки были поэтому оставлены и дальнейшая работа проводилась в солянокислых растворах.

Селективная экстракция с диизобутилкетон (ДИБК) была наиболее предпочтительной для этой ступени, однако сначала была исследована применимость анионообменных операций.

Анионный обмен. Сорбция как протактиния, так и железа (трехвалентного) на анионной смоле имеет место из раствора концентрированной соляной кислоты, но присутствие HF в соляной кислоте препятствует сорбции протактиния, не влияя на сорбцию железа¹⁶. Пара, таким образом, легко разделяется. Отделение циркония зависит от различия в коэффициенте распределения для этой пары элементов, который делает возможным разделение в 6—8 N HCl¹⁷. В этих границах кислотности протактиний сильно адсорбируется, тогда как цирконий в основном остается в растворе. В таком случае имеется два возможных способа разделения:

Способ I:

1. Сорбция железа и протактиния на смоле из 6—8 N HCl. Цирконий не сорбируется.

2. Элюация протактиния 8 N HCl, содержащей HF. Железо не элюируется.

Способ II.

1. Сорбция железа на смоле из 8 N HCl, содержащей HF. Нет сорбции протактиния и циркония.

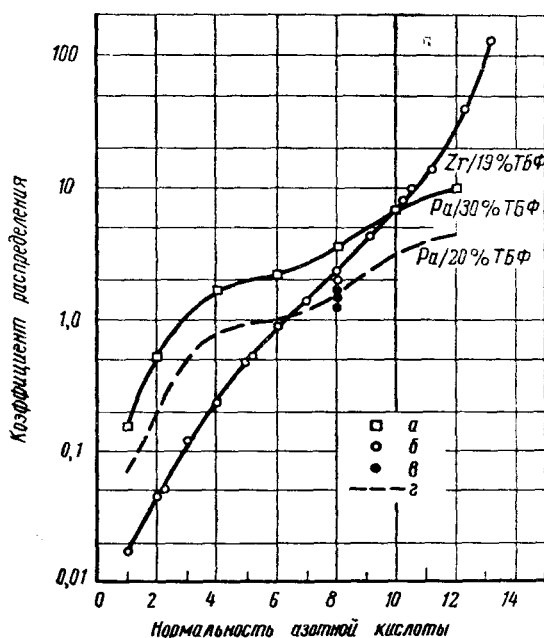


Рис. 2. Сравнение результатов экстракции протактиния и циркония с помощью ТБФ из азотнокислых растворов. а — Харди и др.¹³, б — Алкок и др.¹⁴, в — эта работа, г — рассчитано по данным Харди и др.²⁰

2. Связывание в комплекс фторида прибавлением AlCl_3 . Сорбция протактиния на смоле из 6—8 N HCl . Цирконий не сорбируется.

3. Элюация протактиния со смолы при помощи 8 N HCl , содержащей HF .

Ни тот, ни другой способ не оказался удовлетворительным для разрешения обсуждаемой проблемы. Большие количества циркония адсорбировались вместе с протактинием при условиях, описанных в

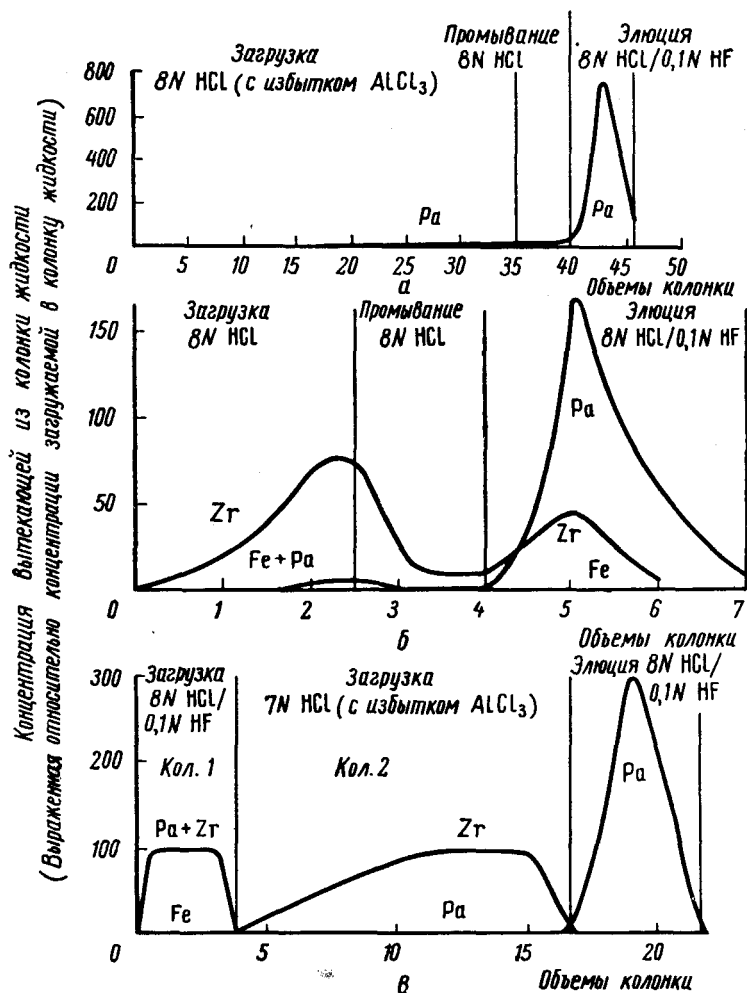


Рис. 3. Отделение протактиния от циркония и железа методом анионного обмена. *а* — Стадия 1, колонка 2. Емкость смолы ≈ 400 мг Pa/g ; $\text{DF}_{\text{Zr}} \approx 10$; DF_{Fe} значительно выше. *б* — Стадия 1, колонка 1. Емкость смолы ≈ 50 мг Pa/g ; $\text{DF}_{\text{Zr}} \approx 4$; DF_{Fe} значительно выше. *в* — Стадия 2, колонки 1 и 2. Емкость смолы 60 мг Pa/g ; $\text{DF}_{\text{Zr}} \approx 10^3$; DF_{Fe} значительно выше

способе I (рис. 3), и емкость смолы (Ди-Айсидит FF) для протактиния оказалась несколько ниже, ~ 50 мкг Pa/g смолы при скорости раствора $1 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Поведение протактиния и циркония было обусловлено устойчивостью их гидролизированных форм, возникающих вследствие обработки каустической содой. В способе II разделение протактиния, железа и циркония было удовлетворительным (рис. 3), но емкость смолы для протактиния на второй колонке была по-прежнему очень

низкой. В обоих способах требовались около пяти объемов колонки для вымывания протактиния, что вместе с низкой емкостью колонок лимитировало степень достигаемого концентрирования. Заметного повышения емкости смолы (до 0,4 мг Ра/г смолы) добились после того, как протактиниевый элюат был подвергнут вторичному процессу пропускания через вторую анионообменную колонку (после очередного связывания в комплекс фторида), но по-прежнему для элюации было необходимо около пяти объемов колонки.

Селективная экстракция. Известно большое количество растворителей для того, чтобы экстрагировать протактиний из растворов в соляной кислоте, но наиболее пригодны алкилкетоны и спирты. Экстракция протактиния этими растворителями проиллюстрирована на рис. 4. В работе¹⁸ отдано предпочтение диизопропилкетону (ДИПК), но в литературе было недавно показано¹⁹ преимущество использования диизобутилкетона (ДИБК) по сравнению с ДИПК. В опубликованных работах отсутствуют количественные данные по экстракции железа и циркония из солянокислых растворов при помощи ДИБК, но было предположено (сравни ДИПК¹⁸), что железо будет экстрагироваться вместе с протактинием, но будет оставаться в органическом растворителе при реэкстракции протактиния смесью $\text{HCl}-\text{HF}$, а цирконий будет экстрагироваться в значительно меньшей степени, чем протактиний. Дальтон и Синглер²¹ показали, что цирконий-95 хорошо экстрагируется из соляной кислоты, когда кислотность возрастает до 6N, и значительно лучше ДИБК'ом, чем ДИПК'ом. При 6N, и ниже оба растворителя экстрагируют незначительные количества циркония-95. Для эффективной экстракции протактиния существенно, что гидролизированные формы или следы фторида, которые могут комплексовать протактиний, должны отсутствовать.

Предварительные эксперименты показали, что 95—99% протактиния могут быть экстрагированы в результате совместного встряхивания равных объемов ДИБК и протактиниевого концентрата в 7—8 N HCl и далее количественно выделены реэкстракцией раствором 0,1—1,0 N HCl . При попытках сконцентрировать протактиний встряхиванием с малым объемом растворителя обнаружилось, что результатом установления твердой фазы на границе раздела растворитель — водный раствор. Это заставляет признать неудовлетворительной описываемую технологию, так как протактиний имеет склонность концентрироваться в твердой фазе (которая богата цирконием) и разделение фаз почти невозможно. Преодоление этих трудностей (которые отмечал еще Меддок²²) заключалось в создании возможно более мягких условий смешения фаз. Результатом было уменьшение коэффициента экстракции, что могло быть достигнуто также повторением экстракционного цикла. Использовался простой колончатый замыкатель, в котором растворитель образовывал стационарную фазу и через нее прокапывала водная фаза.

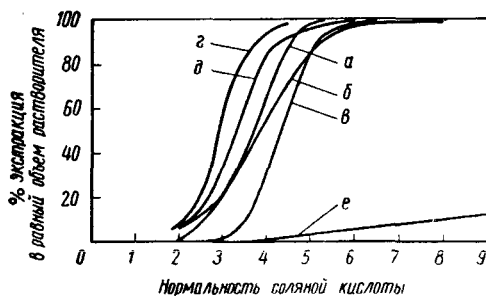


Рис. 4. Экстракция протактиния, железа и циркония из солянокислых растворов алкилкетонами и спиртами. а — экстракция Ра при помощи ДИПК¹⁸, б — экстракция Fe при помощи ДИПК¹⁸, в — экстракция Ра при помощи ДИБК¹⁹, г — экстракция Ра при помощи ДИБК²⁰, д — экстракция Ра при помощи ДИПК²⁰, е — экстракция Zr при помощи ДИПК¹⁸.

Предварительные эксперименты показали, что 95—99% протактиния могут быть экстрагированы в результате совместного встряхивания равных объемов ДИБК и протактиниевого концентрата в 7—8 N HCl и далее количественно выделены реэкстракцией раствором 0,1—1,0 N HCl . При попытках сконцентрировать протактиний встряхиванием с малым объемом растворителя обнаружилось, что результатом установления твердой фазы на границе раздела растворитель — водный раствор. Это заставляет признать неудовлетворительной описываемую технологию, так как протактиний имеет склонность концентрироваться в твердой фазе (которая богата цирконием) и разделение фаз почти невозможно. Преодоление этих трудностей (которые отмечал еще Меддок²²) заключалось в создании возможно более мягких условий смешения фаз. Результатом было уменьшение коэффициента экстракции, что могло быть достигнуто также повторением экстракционного цикла. Использовался простой колончатый замыкатель, в котором растворитель образовывал стационарную фазу и через нее прокапывала водная фаза.

Улучшение смещения фаз достигалось или набивкой колонки стеклянной спиралью, или использованием незаполненной колонки и диспергированием водной фазы в капли распределителем на конце колонки. После удаления растворителя из колонки он реэкстрагировался обычным встряхиванием или взбалтыванием.

Таким способом был первично очищен продукт от предыдущего ионообменного эксперимента, использованный как начальный материал. Этот раствор в 8 N HCl — 0,1 N HF был доведен до 0,5 M по $AlCl_3$ и пропущен три раза через колонку ~60 см длиной и наполненную стеклянной спиралью. Протактиний был затем экстрагирован из фазы растворителя 1 N HF, в результате чего было достигнуто общее десятикратное уменьшение объема. Результаты были следующими:

Протактиний в рафинате, %			Протактиний в реэкстрагенте, %
1 цикл	2 цикл	3 цикл	
41	13	5	95

Наблюдалась нулевая экстракция после первого цикла, когда была сделана попытка экстрагировать протактиний прямо из раствора осадка в 7 N HCl, полученного обработкой каустической соды. Предположили, что гидролизованные формы протактиния (продолжающие существовать после обработки каустической содой) мешали экстракции, и в растворе была создана концентрация 0,1 N по HF, после чего он был оставлен на 1 час перед добавлением $AlCl_3$, и полученный раствор циркулировал через растворитель второй раз. Во втором цикле после этого было экстрагировано 55% протактиния. На основании этого сделали вывод, что раствор осадка, полученного обработкой каустической содой, лучше растворять в HCl/HF, чем в одной HCl, и HF необходимо немедленно закомплексовать $AlCl_3$ перед проведением селективной экстракции, для того чтобы обеспечить наличие экстрагируемой формы протактиния.

С целью совершенствования метода для применения в больших масштабах и определения характеристик, которые могут быть рассчитаны при условиях проведения операции, были проведены дальнейшие эксперименты. После экстракционных циклов (в стеклянной колонке) фаза растворителя была промыта 8 N HCl, чтобы удалить следы $AlCl_3$ и содействовать удалению циркония. Протактиний был затем реэкстрагирован двумя последующими фракциями 8 N HCl — 0,1 N HF

ТАБЛИЦА 5

Экстракция протактиния ДИБК'ом
(Эффект высоты колонки и числа циклов)

Высота колонки для растворителя, см	Ра, экстрагированный после циклов, %			
	1-й цикл	2-й цикл	3-й цикл	4-й цикл
68	56,4	88,6	95,7	97,8
138	73,6	92,8	—	—

в полиэтиленовом сосуде. От 90 до 95% протактиния переходило в первую фракцию, и с целью поддержания высокого концентрационного фактора вторая фракция была использована как первая реэкстракция для следующей промывки. Растворитель окончательно промывался водой для удаления железа. Из полученных результатов (см., в частности, табл. 5) могут быть сделаны следующие основные выводы:

1. Использование заполненной колонки не давало ощутимых преимуществ.

2. Возрастание высоты колонки растворителя привело к возрастанию коэффициента экстракции, но не в прямой пропорции к высоте

возрастания колонки. Значительно большая степень экстракции была достигнута после четырех циклов через 68 см колонку, чем после двух циклов через 138 см колонку. Это навело на мысль, что существует зависящее от времени равновесие между неспособными и способными к экстракции формами протактиния.

3. Для эффективной экстракции протактиния желательнее сохранять молярное отношение $Al : F$ выше пяти. Концентрация HF , равная $0,05 N$

ТАБЛИЦА 6

Испытание процесса очистки образца протактиния

Этап процесса	Вес или объем	Содержание Pa , мг
Эфирный шлам	7,5 кг	16,2
Выщелоченный рафинат	15,9 фунта	14,3
Раствор «осадка $AlCl_3$ »	1,15 фунта (возрос до 2,5 фунта)	12,26
ДИБК-стадия: 1-й цикл, продукт	50 мл	11,0

в солянокислом растворе осадка, полученного обработкой каустической содой, является достаточной для разрушения гидролизированных форм протактиния.

4. Легко достигается концентрационный фактор, равный пятидесяти.

5. Эффективность реэкстракции протактиния $8 N HCl - 0,1 N HF$ была обычно ниже 100% (возможно, были расхождения в опре-

делении протактиния при низких концентрациях в рафинате и при высоких — в экстракте, что могло дать ошибочно высокие значения эффективности реэкстракции).

6. На практике можно было предположить, что общее количество извлекаемого протактиния для данного очистительного цикла составляет 80—90%.

В лабораторных испытаниях этой стадии объем конечного продукта был очень мал, а протактиний требовался для дальнейших экспериментов, так что только разбавленные пробы конечного продукта были доступны для химических анализов. Почти в каждом случае разбавленные образцы содержали железо и цирконий ниже предела определения. Было, таким образом, невозможно дать оценку степени очистки для этих элементов. Более поздний эксперимент проводили с количеством продукта, достаточно большим для точного определения содержания железа и циркония и нашли фактор очистки $7 \cdot 10^3$ для циркония и $\sim 6 \cdot 10^2$ для железа. Дальнейшая очистка может быть выполнена вторым циклом экстракции ДИБК'ом и реэкстракцией, которая дает продукт приблизительно 95%-ной химической чистоты. Конечное лабораторное испытание процесса было проведено на образце ~ 10 мг протактиния, которое началось с эфирного шлама и каждая стадия выполнялась в условиях, приближающихся, насколько возможно, к условиям переработки исходного материала. Основные детали этих испытаний представлены в табл. 6. В итоге было получено 67,9%-ное извлечение протактиния.

КРУПНОМАСШТАБНЫЙ ПРОЦЕСС

Лабораторный процесс извлечения протактиния было трудно применить в больших масштабах, включающих, согласно методике, несколько стадий фильтрования, а также операции с концентрированной соляной кислотой. Преимуществом разработанного процесса была его химическая воспроизводимость в большом масштабе, что наблюдалось далеко не всегда при попытках выделить протактиний с помощью лучшей технологии⁴. Все стадии, включая растворение осадка носителя в HCl/HF , были осуществлены на Спрингфилдской фабрике УАЭСК, в аппаратуре из нержавеющей стали и каучука или пластиковых материалов. Очистка и концентрирование селективной экстракцией осуще-

ставлялась в Виндскале на установках специальной конструкции из политена. Продукт этого процесса отправляли в Харуэлл, где он был подвергнут дальнейшему концентрированию и очищался до состояния высокой химической чистоты анионным обменом²³. На практике достигалась химическая эффективность процесса, ожидаемая из лабораторных опытов. Из общих 59,5 т шлама, содержащего 172 г протактиния и 11,65 т урана, было выделено в чистом виде 108,2 г протактиния и 11,5 т урана, т. е. эффективность выделения составила 63,0% для протактиния и 99,4% для урана. Данные относительно протактиния основаны на химическом методе анализа. α -Импульсный метод дает большие значения на всех стадиях и количество выделенного протактиния, равное 126 г. Принципиальные результаты крупномасштабных операций суммированы в табл. 7. Конечный продукт процесса, описанного в настоящей статье, состоял из 52,4 л 8 N HCl/0,5 N HF, содержащих 108,2 г Pa, 3,25 г Zr и 1,42 г Fe.

ТАБЛИЦА 7

Принципиальные результаты крупномасштабного процесса выделения протактиния

Стадия процесса	Вес или объем	Содержание Pa		Содержание Fe, г	Содержание Zr, г
		граммы	α -имп. активн.		
Эфирный шлам	59,542 кг	172,0	(204,74)	$\geq 1,19 \cdot 10^6$	$\geq 1,49 \cdot 10^5$
Раствор осадка носителя в HCl/HF ДИБК-стадия	15,386 л	137,2	(143,65)	$8,55 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$
Продукт 1-го цикла	387,7 л	108,8		205,5	205,5
Продукт 2-го цикла	52,4 л	108,2	(126,75)	1,42	3,25

Анионообменное разделение в НЦАЭ показало наличие следующих примесей:

Al	Pb	Fe	Mg	Cu	Na	B	Ca	Mn
1500	250	50	20	100	300	400	400	100 промиллей

учитывая, что чистота протактиния, согласно химическим анализам, составляла $>99,7\%$, а согласно α -импульсному анализу $99,5 \pm 0,5\%$.

Дополнение переводчиков

Как следует из недавно опубликованной работы Вальтера²⁴, улучшенный метод спектрального анализа показал наличие в выделенном образце протактиния примеси 4% ниобия, а не 0,3%, как предполагали ранее. Автор разработал удовлетворительный способ очистки протактиния, позволяющий снизить содержание ниобия в нем менее чем до 200 промиллей. Метод основан на работах^{25, 26} и состоит в двукратном осаждении протактиния перекисью водорода из 40% сернокислого раствора. Выход очищенного продукта составляет 80%.

Определение урана методом изотопного разведения (спектральный анализ для этой цели непригоден) указало на наличие 7 промиллей этого элемента в исследуемом 125-граммовом образце протактиния²⁷.

ЛИТЕРАТУРА

- 1*. J. Golden, A. G. Maddock, Protactinium extraction studies. Part 1. S. E. R. L. Technical Report MI, 1954.
- 2*. Minutes of meeting held at St. Giles' Court on 6.II.56. IGC-PASG/M5.
3. R. E. E l s o n, The Chemistry of protactinium. Chap. 5. The actinide elements (Edited by G. T. Seaborg and J. J. Katz), N. N. E. S. Div. IV, Vol. 14A. McGraw-Hill, New York, 1954.
4. E. K. H y d e, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, Vol. 7, p. 281, P/728. United Nations, 1956.

5. G. A. Welch, Thesis, University of London, 1956.
6. J. J. Katz, G. T. Seaborg, The chemistry of the actinide elements, Methuen, London, 1957.
7. A. G. Goble, J. Golden, A. G. Maddock, D. J. Toms, The extraction of protactinium from refinery residues. Process Chemistry, Vol. 2. Progress in Nuclear Energy, Series III (Edited by F. R. Bruce, J. M. Fletcher and H. H. Hyman), Pergamon Press, Oxford, 1960.
8. M. L. Salutsky и другие, J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 289 (1956).
- 9*. H. A. McKay, AERE C/M 286 (1956); см. также, H. A. C. McKay, N. Jackson, son, A. C. Fox, частное сообщение, 1956/57.
10. N. Jackson, F. J. G. Rogers, J. F. Short, AERE/R—3377, 1960.
11. K. M. Glover (Mrs.), F. J. G. Rogers, AERE/R-2971, 1959.
- 12*. J. Golden, A. G. Maddock, Protactinium extraction studies. Part II, S. E. R. L. Technical Report M2, 1954.
13. C. J. Hardy, D. Scargill, J. M. Fletcher, J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 257 (1958).
14. K. Alcock, F. C. Bedford, W. H. Hardwick, H. A. C. McKay, Там же, 4, 100 (1957).
15. L. I. Katzin, R. W. Stoughton, Там же, 3, 229 (1956).
16. K. A. Kraus, G. E. Moore, J. Am. Chem. Soc., 77, 1383 (1953).
17. A. G. Maddock, W. Pugh, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 114 (1956).
18. J. Golden, A. G. Maddock, Там же, 2, 46 (1956).
19. A. G. Goble, J. Golden, A. G. Maddock, Canad. J. Chem., 34, 284 (1956).
20. A. G. Maddock, в печати.
- 21*. J. C. Dalton, J. M. Sinclair, Report IGO-TM/W1050, 1958.
22. A. G. Maddock, Устное сообщение, 1957.
23. N. Jackson, F. J. G. Rogers, J. Short, AERE/R-3311, 1960.
24. A. J. Walter, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1301 (1963).
25. A. V. Grosse, Proc. Roy. Soc., 150, 363 (1935).
26. A. T. Casey, A. G. Maddock, J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 58 (1959).
- 27*. Progress report ORNL-3314.

* Ссылки, отмеченные звездочкой, отсутствуют в общедоступной литературе; они упоминаются для большей полноты описания процесса.