

双三唑吡啶硝酸溶液反萃 TODGA 中的 Am 和 Eu

吴芳芳¹, 刘栎锃¹, 何喜红², 吕洪彬¹, 谢书宝¹, 贾红伟¹,
何 辉^{1,*}, 叶国安¹, 张 烨¹

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413; 2. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710000

摘要: 合成了水溶性的 2,6-二[1-(羟丙基)-1H-1,2,3-三唑-4-基]吡啶(PTD), 研究了以 *N,N,N',N'*-四辛基-3-氧杂戊二酰胺(TODGA)为萃取剂、正十二烷为稀释剂时, PTD 对 Am 和 Eu 的反萃行为。研究了两相接触时间、PTD 浓度、初始硝酸浓度和温度对 Am 和 Eu 分配比的影响。结果表明: Am 与 PTD 形成 1:1 型和 1:2 型配合物, Eu 与 PTD 形成 1:1 型配合物; PTD 反萃 TODGA-TBP 中 Am 和 Eu 的反应均为吸热过程。在 PTD 浓度一定的情况下, 反萃硝酸浓度小于 0.7 mol/L 时, PTD 可以实现 TODGA 中的 Am 与 Eu 的反萃分离。

关键词: PTD; 反萃; 分配比; Am; Eu

中图分类号: TL241 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2021)05-0373-06

doi: 10.7538/hhx.2021.YX.2019075

Am and Eu Stripping by Bistriazol Pyridine Nitric Acid Solution From TODGA

WU Fang-fang¹, LIU Yue-kun¹, HE Xi-hong², LYU Hong-bin¹, XIE Shu-bao¹,
JIA Hong-wei¹, HE Hui^{1,*}, YE Guo-an¹, ZHANG Ye¹

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China;

2. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710000, China

Abstract: The water-soluble 2,6-bis[1-(hydroxypropyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]pyridine (PTD) was synthesized. The stripping behaviors of Am and Eu by PTD with TODGA as extractant, TBP as phase modifier and *n*-dodecane as diluent were studied. The effects of contact time, PTD concentration, initial nitric acid concentration and temperature on the distribution ratio of Am and Eu were studied. The results show that Am and PTD form 1:1 and 1:2 complex, Eu and PTD form 1:1 complex. Both stripping reaction of Am and Eu by PTD are endothermic processes. When the concentration of stripping nitric acid is less than 0.7 mol/L, PTD can realize the stripping separation of Am and Eu in TODGA.

Key words: PTD; stripping; distribution ratio; Am; Eu

乏燃料的长期放射性危害主要来源于 Pu 和次锕系元素(简称 MA, 包括 Np、Am 和 Cm), 在

漫长的地质储存期间, 这些元素需要严格与生物圈隔离。为了降低这些元素带来的风险, 需要将

这些元素分离出来后,然后用中子轰击,使其转变成短寿命或稳定元素,这一过程称为分离-嬗变(partitioning & transmutation, P&T)^[1]。分离-嬗变可以大大缩短乏燃料与生物圈的隔离时间,降低乏燃料的储存风险。由于 MA 和镧系元素(Ln)具有相似的萃取性能,在一般的 MA 萃取分离流程中往往 MA 和镧系元素共同萃取难以分离。而 Ln 具有较大的中子俘获截面,会严重降低嬗变效率,因此需要将 MA 与 Ln 分离以实现 MA 的嬗变。而 MA 与 Ln 一般需要采用特殊的萃取流程或通过合适的反萃剂在反萃过程中加以分离。

目前,各国已经有多种用于 MA 分离的溶剂萃取流程^[2-7]。其中 iSANEX 流程(innovative-selective actinides extraction process)是先将 MA 和 Ln 共萃取进入有机相,然后利用选择性反萃剂实现 MA 和 Ln 最终分离的流程。在诸多萃取剂中, N, N', N'-四辛基-3-氧杂戊二酰胺(TODGA,结构示于图 1(a))具有共萃性能好、耐辐射等优点^[8-10],成为分离镧系元素的主要萃取剂之一。

在 iSANEX 流程中,将三价 MA 和镧系元素

共萃取进入有机相后,需要采用选择性反萃剂将 MA 或镧系元素选择性反萃下来,这种反萃剂需具有:较高的选择性和化学稳定性,符合 CHON 规则,可以充分燃烧,水溶性好,反萃容量大,易于合成等特性。

在 TODGA 萃取 Am 和 Eu 的研究中,一类水溶性双三唑吡啶(简称 SO₃-Ph-BTP,结构示于图 1(b))表现出了良好的分离能力,并且 SO₃-Ph-BTP 适用于较宽的酸度范围^[11],通过从模拟高放废液中共萃 MA 与 Ln,采用 SO₃-Ph-BTP 反萃分离,取得了良好的铜镧分离效果^[12]。双噁联吡啶或双噁邻菲罗啉(分别简称 TS-BTBP 和 TS-BTPhen,结构示于图 1(c)、(d))也表现出了较好的分离能力^[13]。以上几种反萃剂同时具有较高的选择性和化学稳定性,但是在分子结构中的苯环较多,限制了其在水中的溶解性,同时苯磺酸引入了硫元素,会导致二次废物量增多。

2,6-二[1-(羟丙基)-1H-1,2,3-三唑-4-基]吡啶(PTD),其结构示于图 1(e),在 TODGA-辛醇为萃取剂的体系中,其已经被证实具有较好的分离性能、辐解稳定性和耐酸稳定性^[14]。针对辛醇作为稀释剂存在水中溶解度稍大的问题^[15],本工

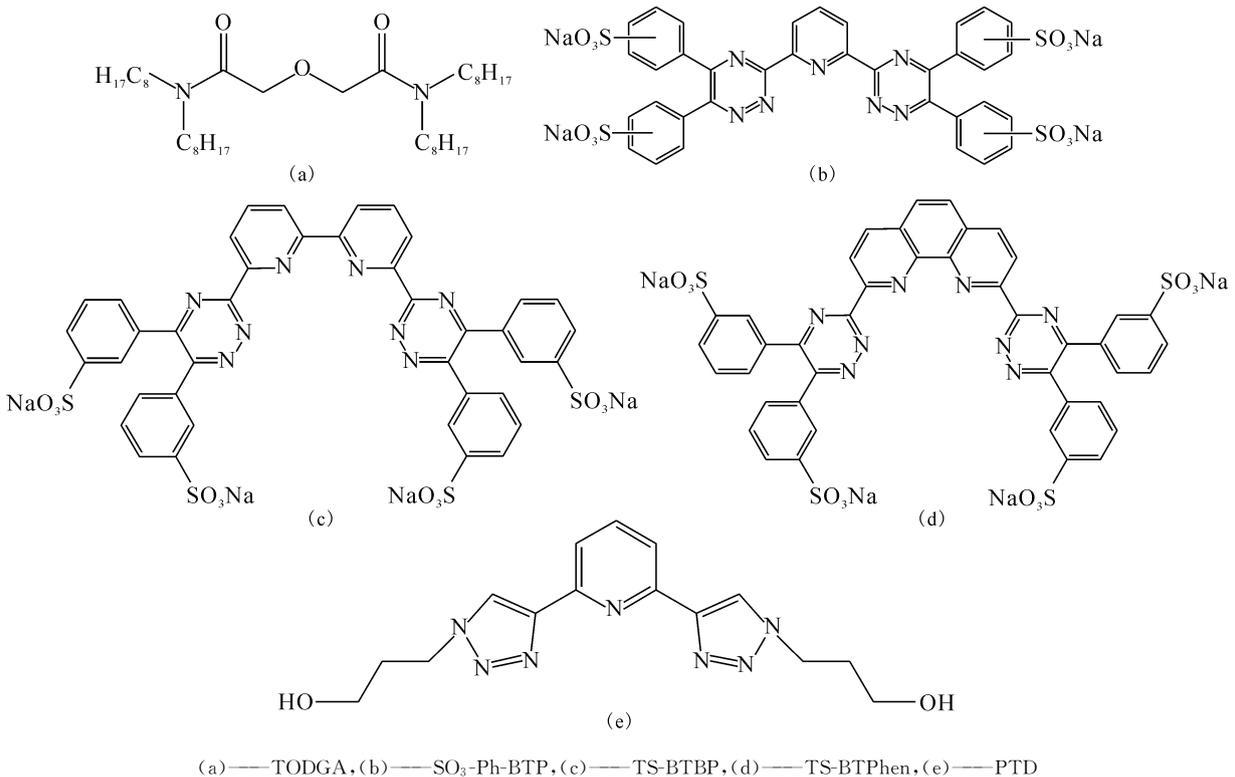


图 1 本研究涉及的配体结构

Fig. 1 Ligand structures involved in this study

作拟以 TODGA 作为萃取剂、正十二烷为稀释剂组成有机相,开展 PTD 反萃 Am 和 Eu 的研究,系统研究两相接触时间、PTD 浓度、初始硝酸浓度和温度对反萃 Am 和 Eu 的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TODGA,纯度 99.5%,青岛百特沃德有机合成有限公司;²⁴¹Am 和 ¹⁵²Eu 的硝酸盐,中国原子能科学研究院;2,6-二乙炔基吡啶,上海韶远试剂有限公司;3-氯-1-丙醇,Key Organic 公司;磷酸三丁酯(TBP)、正十二烷、NaN₃、三氯甲烷、硝酸和硫酸钠,国药集团。以上试剂均为分析纯。

ADVANCE III 型 Bruker 500 MHz 核磁共振(NMR)波谱仪,瑞士 Bruker 公司;LCMSIT-TOF 型电喷雾质谱仪(ESI-MS),日本岛津公司;ME204E 型精密天平,精度 0.1 mg,瑞士 METLER TOLEDO;Research Plus 微量移液枪,德国 Eppendorf;Milli-Q 超纯水机,美国 Millipore;MODEL 747 型 HPGe- γ 探测器,Canberra 公司;LPD2500 型多管漩渦混合仪,莱普特(leopard)科学仪器(北京)有限公司;TGL20MC 型台式高速离心机,长沙湘仪。

1.2 PTD 的合成与表征

PTD 按照文献[14]方法合成并纯化,用 NMR 和 ESI-MS 进行了表征,ESI-MS 检测结果显示 PTD 纯度大于 99.5%,可以用于后续实验。

1.3 溶剂萃取实验

1.3.1 负载有机相的制备 配制 TODGA-TBP/正十二烷,并与相应浓度的硝酸恒温振荡 30 min 后,分相备用。取平衡后的有机相,与等体积含有示踪量 ²⁴¹Am 和 ¹⁵²Eu 的 3 mol/L 硝酸溶液混合振荡 30 min,离心分相,得到负载有机相。

1.3.2 反萃过程 反萃实验有机相为负载痕量 ²⁴¹Am 和 ¹⁵²Eu 的 TODGA,水相采用 0.01~0.12 mol/L 的 PTD, HNO₃ 浓度范围为 0.1~2.5 mol/L,相比(o/a)均为 1:1,空白实验以相应浓度的硝酸溶液为反萃液。在考察初始硝酸浓度的影响实验中,用空白有机相将负载有机相稀释 10 倍以降低有机相中酸度,消除负载有机相中硝酸浓度的影响。在考察温度对反萃分配比的影响实验中,采用水浴恒温,磁力搅拌,搅拌完毕后离心分相,采用 HPGe- γ 探测器测量两相中的 ²⁴¹Am 和 ¹⁵²Eu 的计数率,重复测量 3 次。分配比 D 计算如式(1)。

$$D = \frac{C_o}{C_a} \quad (1)$$

其中: C_o ,有机相中 ²⁴¹Am 或 ¹⁵²Eu 的 γ 计数率, s^{-1} ; C_a 为水相中 ²⁴¹Am 或 ¹⁵²Eu 的 γ 计数率, s^{-1} 。分离系数 SF(Eu/Am) 计算如式(2)。

$$SF(Eu/Am) = D(Eu)/D(Am) \quad (2)$$

其中: $D(Eu)$ 、 $D(Am)$ 分别为 ¹⁵²Eu、²⁴¹Am 的分配比。反萃率 E 计算如式(3)。

$$E = \frac{C_{a,t}V_a}{C_{a,t}V_a + C_{o,t}V_o} \times 100\% = \frac{1}{1 + D_t} \times 100\% \quad (3)$$

其中: V_a 为水相体积, mL; V_o 为有机相体积, mL; $C_{a,t}$ 为混合振荡 t 时刻水相中 ²⁴¹Am 或 ¹⁵²Eu 的计数率, s^{-1} ; $C_{o,t}$ 为混合振荡 t 时刻有机相中 ²⁴¹Am 或 ¹⁵²Eu 的计数率, s^{-1} ; D_t 为混合振荡 t 时刻后 ²⁴¹Am 或 ¹⁵²Eu 的分配比。

2 结果与讨论

2.1 PTD 的表征

¹H NMR (500 MHz, D₂O) δ : 8.10 (s, 2H), 7.58 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 4.37 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H), 3.55 (t, $J = 6.2$ Hz, 4H), 2.04 (m, 4H)。

¹³C NMR (126 MHz, D₂O) 147.22, 145.64, 137.43, 122.82, 118.38, 57.29, 46.49, 30.92。

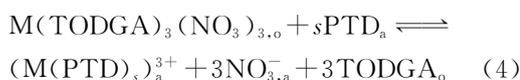
ESI-MS, m/z : 330.166 5 [M+H]⁺, 理论值为 330.167 3; 352.149 1 [M+Na]⁺, 理论值为 352.149 2。

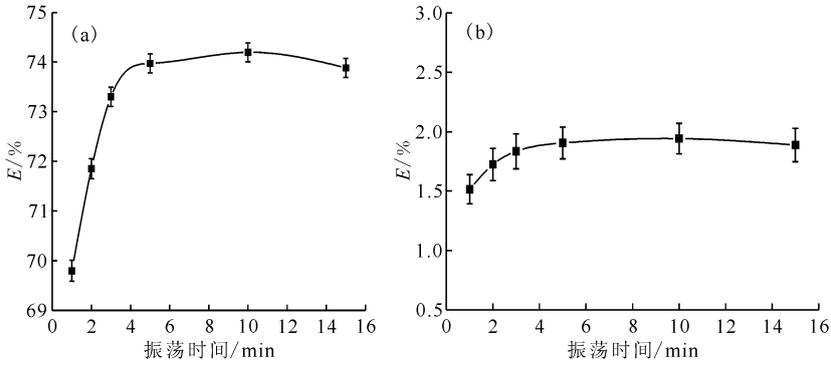
2.2 平衡时间的确定

两相混合 1、2、3、5、10、15 min 后分相,取两相样品,测量 ²⁴¹Am 和 ¹⁵²Eu 的计数率,计算反萃率,结果示于图 2。由图 2 可知:随着振荡时间的延长, ²⁴¹Am 和 ¹⁵²Eu 的反萃率逐渐升高,水相中的金属离子浓度逐渐升高,当振荡时间大于 6 min 后,反萃率趋于平稳,说明此时水相和有机相中的金属离子浓度趋近于平衡,为确保达到反萃平衡,后续实验均振荡 20 min。

2.3 PTD 浓度的影响

采用斜率分析法^[16]确定 TODGA 萃取 Am 或 Eu 时,有 3 个 TODGA 分子和 3 个 NO₃⁻ 参与萃取反应,PTD 反萃负载有机相中 Am 或 Eu 时,体系中存在平衡(式(4)、(5))。





有机相: 0.20 mol/L TODGA-0.50 mol/L TBP/正十二烷+示踪量²⁴¹Am和¹⁵²Eu; 水相: 0.10 mol/L PTD-0.5 mol/L HNO₃

图2 振荡时间对PTD反萃²⁴¹Am(a)和¹⁵²Eu(b)的影响

Fig. 2 Influence of contact time on stripping of ²⁴¹Am(a) and ¹⁵²Eu(b) by PTD

$$K = \frac{c_a(\text{M}(\text{PTD})_s^{3+})c_a^3(\text{NO}_3^-)c_o^3(\text{TODGA})}{c_o(\text{M}(\text{TODGA})_3(\text{NO}_3)_3)c_a^s(\text{PTD})} \quad (5)$$

其中, s 为水相中参与配位的 PTD 分子数, 此处 s 为平均配位数, 根据荧光光谱滴定结果^[17], $s < 3$ 。

不考虑 NO_3^- 对 Am 和 Eu 的络合, 当水相中存在大量 PTD 时, 可以假设水相金属离子全部以配合物形式存在, 分配比 D 为有机相金属离子总浓度与水相金属离子总浓度的比值(式(6))。

$$D = \frac{c_o(\text{M}(\text{TODGA})_3(\text{NO}_3)_3)}{c_a(\text{M}(\text{PTD})_s^{3+})} \quad (6)$$

将方程(6)中的 $c_o(\text{M}(\text{TODGA})_3(\text{NO}_3)_3)$ 代入式(5)中整理后得到式(7)。

$$D = \frac{c_a^3(\text{NO}_3^-)c_o^3(\text{TODGA})}{Kc_a^s(\text{PTD})} \quad (7)$$

对式(7)两边取对数得到式(8)。

$$\lg D = 3\lg c_a(\text{NO}_3^-) + 3\lg c_o(\text{TODGA}) - s\lg c_a(\text{PTD}) - \lg K \quad (8)$$

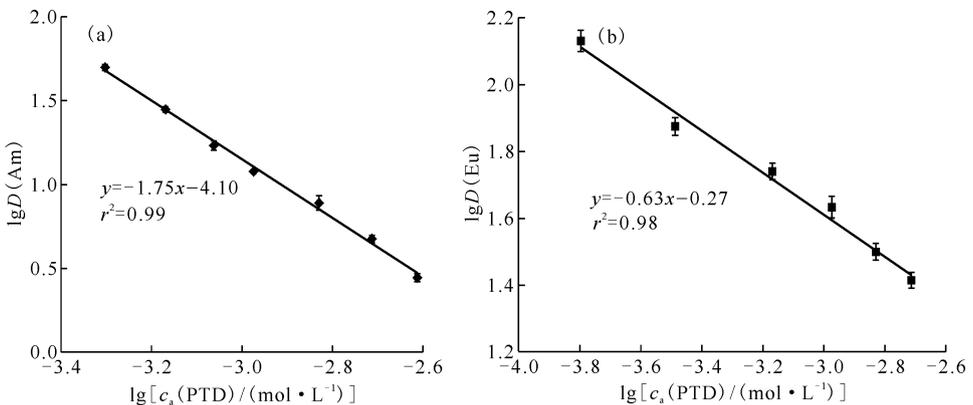
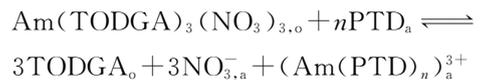
NO_3^- 和 TODGA 浓度一定时, 二者的值是常数;

温度一定时, K 为常数。因此:

$$\lg D = C - s\lg c_a(\text{PTD}) \quad (9)$$

其中: C 为常数, 保持硝酸浓度不变, 用不同浓度的 PTD 溶液反萃同一负载有机相中的金属离子, PTD 的质子化常数 $\lg \beta_{\text{H}}$ 为 2.1^[14], 据此可以通过 Hyss 软件^[18] 计算出水相中自由 PTD 浓度 ($c_a(\text{PTD})$)。以 $\lg D$ 对 $\lg c_a(\text{PTD})$ 作图将得到一条斜率为 s 的直线(图 3), 该直线的斜率即为 PTD 与一个金属离子配位的分子个数。

图 3 中, $\lg D(\text{Am})$ 对 $\lg c_a(\text{PTD})$ 的斜率为 -1.75, 说明 Am 与 PTD 形成 1:1 型和 1:2 型配合物。对于 Eu 来说, $\lg D(\text{Eu})$ 对 $\lg c_a(\text{PTD})$ 的斜率为 -0.63, 说明体系中仅形成了 1:1 型配合物。PTD 反萃 TODGA-TBP 有机相中 Am 和 Eu 的反应方程式分别为式(10)、(11)。

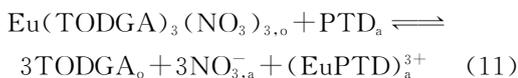


有机相: 0.50 mol/L TODGA-0.50 mol/L TBP/正十二烷+示踪量的²⁴¹Am和¹⁵²Eu; 水相: 0.01~0.12 mol/L PTD-0.5 mol/L HNO₃

图3 PTD浓度对lgD(Am)(a)和lgD(Eu)(b)的影响

Fig. 3 $\lg D(\text{Am})(a)$ and $\lg D(\text{Eu})(b)$ as function of PTD concentration

$$(n=1 \text{ 或 } 2) \quad (10)$$

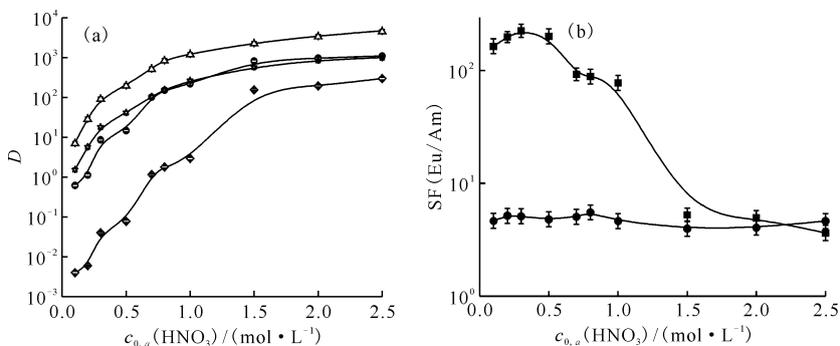


2.4 初始硝酸浓度对 PTD 反萃 Am 和 Eu 的影响

初始硝酸浓度对 PTD 反萃 Am 和 Eu 的影响示于图 4。由图 4 可知:与空白实验相比,加入 PTD 以后,当初始硝酸浓度小于 1.0 mol/L 时, $D(\text{Am})$ 明显降低,随着酸度的增大,Am 的分配比增大,原因有两方面,首先 NO_3^- 参与 TODGA 和 Am 的萃取反应^[16],随着酸度的升高,萃取反应向右移动,更多的金属离子转移至有机相中;其次,

随着酸度的升高,水相中的 PTD 发生了质子化,络合能力逐渐降低,当硝酸浓度大于 1.5 mol/L 时, PTD 对 Am 的络合能力变得很弱。

不加 PTD 时, $\text{SF}(\text{Eu}/\text{Am}) \approx 5$, 随硝酸浓度的增加,其几乎没有变化,但加入 PTD 后,在 0.3 mol/L 硝酸时 $\text{SF}(\text{Eu}/\text{Am})$ 达到最大值 211。在硝酸浓度低于 0.7 mol/L 时, $D(\text{Am}) < 1$, 此时 $D(\text{Eu}) > 1$, Eu 与 Am 具有较高的分离因子,可在较高的硝酸浓度下通过反萃实现 Am 与 Eu 的分离,其有效分离的酸度范围为 0.2~0.7 mol/L,与 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ ^[11] 和 TS-BTPhen ^[19] 相似。



有机相: 0.20 mol/L TODGA-0.50 mol/L TBP/正十二烷+示踪量的²⁴¹Am 和¹⁵²Eu; 水相: 0.10 mol/L PTD

(a): \diamond —Am-PTD, \circ —Eu-PTD, \star —Am-空白, \triangle —Eu-空白; (b): \blacksquare —PTD, \bullet —空白

图 4 Am 和 Eu 的分配比(a)以及 $\text{SF}(\text{Eu}/\text{Am})$ (b)随反萃硝酸浓度的变化

Fig. 4 Distribution ratios(a) and separation factor(b) of Am and Eu as function of initial nitric acid concentration

2.5 温度对 PTD 反萃 Am 和 Eu 的影响

在 HNO_3 和 PTD 浓度不变的情况下,改变温度,测得不同温度下 PTD 反萃 Am 和 Eu 的分配比,结果示于图 5。由图 5 可知:随着反萃温度的升高,Am 和 Eu 分配比逐渐减小,这可能是 TODGA 萃取 Am 和 Eu 的反应为放热过程导致的^[20]。随着温度的升高, $\text{SF}(\text{Eu}/\text{Am})$ 逐渐降低,较低的反萃温度有利于 Am 和 Eu 的分离。

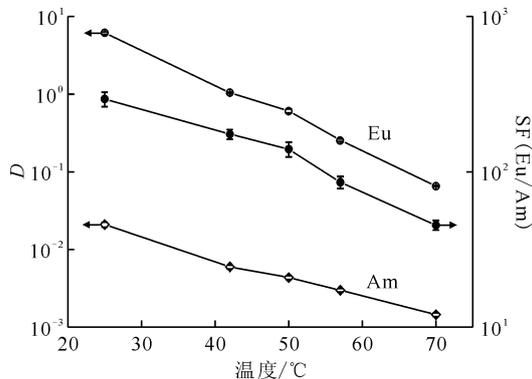
3 结论

本工作开展了 PTD 反萃 TODGA-TBP 负载有机相中 Am 和 Eu 的研究,得到以下结论:

(1) PTD 可以有效地将 Am 选择性反萃至水相中;在研究的 PTD 浓度范围内,Am 与 PTD 形成 1:1 型和 1:2 型配合物,反萃反应方程式为:



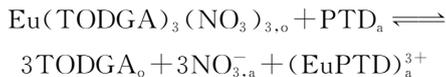
Eu 与 PTD 仅能形成 1:1 型配合物,反萃反应方程式为:



有机相: 0.20 mol/L TODGA-0.50 mol/L TBP/正十二烷+示踪量²⁴¹Am 和¹⁵²Eu, 水相: 0.10 mol/L PTD-0.2 mol/L HNO_3

图 5 PTD 反萃 Am 和 Eu 的分配比以及 $\text{SF}(\text{Eu}/\text{Am})$ 随温度的变化

Fig. 5 Distribution ratios of Am and Eu and separation factor as function of temperature



(2) PTD 浓度为 0.10 mol/L 时,有效分离的酸度为 0.2~0.7 mol/L,当反萃硝酸浓度达到 0.7 mol/L 时,PTD 仍然具有较强的分离能力,可以在较宽的酸浓度范围内实现 Eu 与 Am 的分离;

(3) 需进一步开展 PTD 对三价锕系元素与镧系元素的反萃分离工艺研究,以验证 PTD 用于三价锕系元素与镧系元素分离的应用可行性。

参考文献:

- [1] Salvatores M, Palmiotti G. Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: achievements and challenges[J]. Prog Part Nucl Phys, 2011, 66(1): 144-166.
- [2] Wilden A, Modolo G, Schreinemachers C, et al. Direct selective extraction of actinides(III) from PUREX raffinate using a mixture of CyMe₄-BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX solvent part III: demonstration of a laboratory-scale counter-current centrifugal contactor process[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2013, 31(5): 519-537.
- [3] Shadrin A Y, Ivanov V B, Skupov M V, et al. Comparison of closed nuclear fuel cycle technologies[J]. Atomic Energy, 2016, 121(2): 119-126.
- [4] Mincher B J, Grimes T S, Tillotson R D, et al. Am(VI) extraction final report, FY16[R]. United States, 2016.
- [5] Wilden A, Modolo G, Kaufholz P, et al. Laboratory-scale counter-current centrifugal contactor demonstration of an innovative-SANEX process using a water soluble BTP[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2015, 33(2): 91-108.
- [6] 陈靖,王建晨.从高放废液中去掉锕系元素的 TRPO 流程发展三十年[J].化学进展,2011,23(7):1366-1371.
- [7] 叶国安,张虎.核燃料后处理技术发展及其放射化学问题[J].化学进展,2011,23(7):1289-1294.
- [8] Sasaki Y, Sugo Y, Suzuki S, et al. The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO₃-*n*-dodecane system[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2001, 19(1): 91-103.
- [9] Modolo G, Asp H, Schreinemachers C, et al. Development of a TODGA based process for partitioning of actinides from a PUREX raffinate, part I: batch extraction optimization studies and stability tests[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2007, 25(6): 703-721.
- [10] Modolo G, Asp H, Vijgen H, et al. Demonstration of a TODGA-based continuous counter-current extraction process for the partitioning of actinides from a simulated PUREX raffinate, part II: centrifugal contactor runs[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2008, 26(1): 62-76.
- [11] Geist A, Müllich U, Modolo G, et al. Actinide(III)/lanthanide(III) separation via selective aqueous complexation of actinides(III) using a hydrophilic 2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine in nitric acid[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2012, 30(5): 433-444.
- [12] Wilden A, Modolo G, Kaufholz P, et al. Laboratory-scale counter-current centrifugal contactor demonstration of an innovative-SANEX process using a water soluble BTP[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2015, 33(2): 91-108.
- [13] Lewis F W, Harwood L M, Hudson M J, et al. Hydrophilic sulfonated bis-1,2,4-triazine ligands are highly effective reagents for separating actinides(III) from lanthanides(III) via selective formation of aqueous actinide complexes[J]. Chem Sci, 2015, 6(8): 4812-4821.
- [14] Macerata E, Mossini E, Scaravaggi S, et al. Hydrophilic clicked 2,6-bis-triazolyl-pyridines endowed with high actinide selectivity and radiochemical stability: toward a closed nuclear fuel cycle[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(23): 7232-7235.
- [15] 曹晨忠.烷基的憎水指数[J].有机化学,1996,16(2): 133-138.
- [16] 朱文彬. TODGA 和 DHOA 对金属离子的基本萃取行为及其用于高放废液分离研究[D].北京:中国原子能科学研究院,2013.
- [17] Wagner C, Mossini E, Macerata E, et al. Time-resolved laser fluorescence spectroscopy study of the coordination chemistry of a hydrophilic CHON [1,2,3-triazol-4-yl] pyridine ligand with Cm(III) and Eu(III)[J]. Inorg Chem, 2017, 56(4): 2135-2144.
- [18] Alderighi L, Gans P, Ienco A, et al. Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species[J]. Coordin Chem Rev, 1999, 184: 311-318.
- [19] Kaufholz P, Sadowski F, Wilden A, et al. TS-BTPhen as a promising hydrophilic complexing agent for selective Am(III) separation by solvent extraction[J]. Nukleonika, 2015, 60(4): 815-820.
- [20] Arisaka M, Kimura T. Thermodynamic and spectroscopic studies on Am(III) and Eu(III) in the extraction system of *N,N,N',N'*-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide in *n*-dodecane/nitric acid[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2011, 29(1): 72-85.