

文章编号:1674-2869(2015)01-0001-05

# 新型大孔硅基复合树脂对铂族金属的吸附特性

徐源来<sup>1,2</sup>, 郭 格<sup>1,2</sup>, 余军霞<sup>1,2</sup>, 周 芳<sup>1,2</sup>, 徐志高<sup>1,2</sup>, 张越非<sup>1,2</sup>, 肖春桥<sup>1,2</sup>, 池汝安<sup>1,2\*</sup>

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074

**摘 要:**为了从乏燃料后处理产生的高放废液中选择性分离铂族金属,采用萃取剂 Crea (N',N'-di-*n*-hexylthiodiglycolamide) 和 trioctylamine (TODGA)组成协同萃取体系,将其固定到大孔硅基-高分子载体(SiO<sub>2</sub>)中,合成一种新型大孔硅基复合吸附树脂 (Crea+TODGA)/SiO<sub>2</sub>-P 用于柱色谱法分离富集其中的钯 (Pd)、钌 (Ru) 和铑 (Rh)。通过静态吸附试验,重点研究硝酸浓度对铂族金属在树脂上吸附行为的影响,由实验结果可知:硝酸在 0.1~5.0 mol/L 浓度下,三种树脂对 Pd(II)均有非常强的吸附亲和力,能吸附水相中全部 Pd(II)离子;对 Ru(III)有吸附能力,但随着硝酸浓度的增加而降低;在 3.0 mol/L 硝酸浓度中对 Rh(III)的吸附能力较弱;在低硝酸浓度下对铼 Re(VII)有着强吸附,但吸附能力随着酸度的增加而急剧降低。与另两种同类树脂相比较,(Crea+TODGA)/SiO<sub>2</sub>-P 对三种铂族金属的吸附亲和力有着显著的差异,证实使用该树脂柱色谱法单步分离三种元素的可能性。

**关键词:**新型大孔硅基复合树脂;铂族金属;高放废液;吸附行为;柱色谱法

**中图分类号:**TQ028.3;TL241.1

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.01.001

## 0 引 言

随着核电的发展,到2010年中国积累的使用后的乏燃料已到达1000余吨。乏燃料类似于火力发电站中的煤渣,是核燃料棒在反应堆中燃烧后的产物,因此也被通俗地称为核废料。但是乏燃料实际上并不是废物,其中含有大量未裂变和新生成的易裂变核素、未用完的可裂变核素、许多裂变产物和超铀元素等<sup>[1]</sup>。世界广范围使用的乏燃料后处理流程为PUREX(Plutonium and Uranium Reduction Extraction)流程。该流程在回收铀钚资源的同时,一部分的钆和几乎所有的裂变元素都进入高放废液(HLLW)中。因此,如何安全有效地处理乏燃料中产生的大量放射性裂变产物(Fission Products, FPs),其中包括超铀元素(Np、Am、Cm和Pu等)、铂族元素(Platinum Group Metals, PGMs)及高发热元素(90Sr和99Tc等),已成为世界核能领域的富有挑战性的研究方向之一,对核电的可持续健康发展具有重要意义。

铂族金属具有熔点高、热稳定性、耐腐蚀性、抗电火花的蚀耗性好,优良的高温抗氧化性和良好的催化作用等优良属性,成为现代科学、尖端技术和工业上不可缺少的贵金属材料,许多国家都将铂

族金属作为战略物资,严格控制、管理和储备<sup>[2]</sup>。在高放废液中含有相当数量的铂族金属钯、钌、铑,总质量占全部分裂产物的10%以上。经过估算,其中大部分的放射性铂族核素在经过几十年的冷却期后都能衰变为稳定元素用于一般工业<sup>[3]</sup>。基于减少放射性废物总量、充分利用稀有金属资源、解决乏燃料后处理PUREX流程中铂族元素发生沉淀堵塞管道等技术难题,迫切需要一种从高放废液中选择性分离铂族金属的工艺方法。

从高放废液中分离回收铂族金属的主要方法有沉淀法<sup>[4]</sup>、离子交换法<sup>[5-6]</sup>、电解法<sup>[7]</sup>和溶剂萃取法<sup>[8-9]</sup>等。柱色谱法在有机溶剂使用量少、操作简单和设备紧凑方面优于溶剂萃取法。特别是在放射性废物处理领域,分离操作后产生最小程度的二次废物是必须考虑的重要因素之一,这点柱色谱法有极大的优势。

本研究合成一种新型大孔硅基复合树脂(Crea+TODGA)/SiO<sub>2</sub>-P,将其制成萃取色谱柱,用于从高放废液中铂族金属的分离富集研究。本研究通过静态吸附法,研究了其在硝酸溶液中对铂族金属的吸附特性,考查其用于柱色谱法分离铂族金属的可能性,并将其与课题组合成的另两种同类树脂(Crea+TOA)/SiO<sub>2</sub>-P<sup>[10]</sup>、(Crea+Dodec)/SiO<sub>2</sub>-P<sup>[11]</sup>对

收稿日期:2015-01-04

基金项目:国家自然科学基金项目(51344010,51404172);湖北省自然科学基金项目(2013CFB317)

作者简介:徐源来(1983-),女,湖北武汉人,特聘教授,博士。研究方向:分离科学与工程。\*通信联系人

铂族金属的吸附行为进行比较。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试剂

所用药品均为分析纯,水为去离子水。树脂载体  $\text{SiO}_2\text{-P}$  为实验室合成,是通过溶胶凝胶法将苯乙烯和二乙烯基苯单体灌注到大孔二氧化硅中,通过原位聚合的方法制成的一种新型无机-高分子载体。所用萃取剂 Crea 和 TODGA 分别购于和光纯化学工业公司与关东化学株式会社,分子式见图 1 所示。

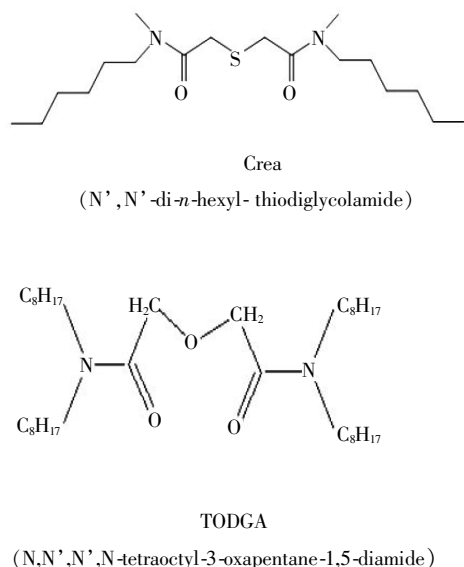


图 1 萃取剂 Crea 和 TODGA 的分子结构式

Fig.1 Schematic structures of Crea and TODGA extractants

### 1.2 大孔硅基复合树脂的合成

相对于高分子载体来说,硅基载体在耐酸、耐碱、耐高温、耐辐射性能方面有明显优势。本研究使用真空灌注法,将两种萃取剂 Crea 和 TODGA 灌注并固定到  $\text{SiO}_2\text{-P}$  载体中,具体合成方法为:在合成大孔硅基复合树脂材料之前,需用甲醇对  $\text{SiO}_2\text{-P}$  载体进行活化处理并洗去其中的杂质和未聚合的单体以增加  $\text{SiO}_2\text{-P}$  内部基体与萃取剂之间的亲和力。将物质的量比为 1:2 的 Crea 和 TODGA 萃取剂完全溶解于二氯甲烷移入  $100\text{ cm}^3$  的茄形瓶中,在搅拌下加入经过活化的  $\text{SiO}_2\text{-P}$  颗粒,在旋转蒸发器上常温旋转搅拌均匀后放入水浴中升温并逐渐抽真空蒸发溶剂,在此过程中萃取剂将通过毛细管作用以及分子间相互作用力等方式进入并固定在  $\text{SiO}_2\text{-P}$  载体的孔隙中。真空干燥过夜,即得到白色粉末状大孔硅基复合树脂材料, (Crea+TODGA)/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ 。其三部分构成如图 2 所示。

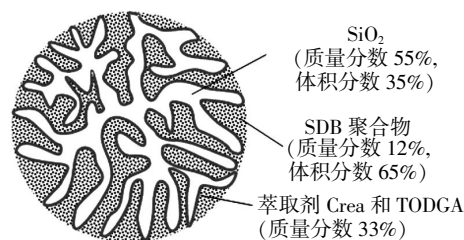


图 2 大孔硅基复合吸附树脂的示意图

Fig.2 Diagram of macroporous silica-based adsorbent

### 1.3 方法

按照不同固液比,将干燥树脂分别与含有  $5\text{ mmol/dm}^3$  Pd(II)、Ru(III)、Rh(III) 和 Re(VII) 的  $0.1\sim 5\text{ mol/dm}^3$   $\text{HNO}_3$  溶液混合,在  $298\text{ K}$  的恒温水浴振荡仪上振荡  $8\text{ h}$ 。真空抽滤分相后,以原子吸收分光光度计(美国热电,SOLAAR.M6)或电感耦合等离子体质谱(安捷伦,7 700 x)分析水相中金属离子浓度,考察树脂对铂族元素的吸附能力。分配系数  $K_d$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) 和吸附比率  $R(\%)$  的计算公式为:

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

其中,  $C_0$ ,  $C_f$  和  $C_e$  ( $\text{mg/dm}^3$ ) 分别表示金属离子初始、最终和平衡状态浓度,  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) 和  $M$  表示液相体积和元素分子量。

## 2 结果与讨论

研究了  $\text{HNO}_3$  浓度对 (Crea+TODGA)/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ 、(Crea+TOA)/ $\text{SiO}_2\text{-P}$  和 (Crea+Dodec)/ $\text{SiO}_2\text{-P}$  三种大孔硅基复合树脂对铂族金属离子吸附性能的影响,对 Pd(II) 的具体吸附比率如表 1 所示。

表 1 树脂对 Pd(II) 的吸附性能随  $\text{HNO}_3$  浓度的变化  
Table 1 Effect of  $\text{HNO}_3$  concentration on the adsorption property of Pd(II) towards adsorbent

[ $\text{HNO}_3$ ]/ (mol/L)	Pd(II) 的吸附率		
	(Crea+TODGA)/ $\text{SiO}_2\text{-P}$	(Crea+TOA)/ $\text{SiO}_2\text{-P}$	(Crea+Dodec)/ $\text{SiO}_2\text{-P}$
0.1	100	100	100
0.5	100	100	100
1	100	100	100
2	100	100	100
3	100	100	100
4	100	100	100
5	100	100	100

注: 相比为  $0.2\text{ g}:4\text{ cm}^3$  (Crea+TOA/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ 、Crea+Dodec/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ ),  $0.1\text{ g}:5\text{ cm}^3$  (Crea+TODGA/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ ); 接触时间:  $8\text{ h}$ ; 振荡速率:  $160\text{ r/min}$ ; 温度:  $298\text{ K}$

当  $\text{HNO}_3$  浓度范围在 0.1~5 mol/L 之间, 三种树脂对 Pd(II) 都有很强的选择吸附能力, 且能完全吸附水相中的钯离子, 并不随硝酸浓度的变化而变化. Crea 萃取剂是 Chemicrea Inc. 公司 2012 年开发的一种钯元素特效萃取剂. 其特点是对钯元素的选择性高、萃取时间快且价格便宜. 从分子结构中可知, 硫氮氧三种原子构成空间大环结构, 能准确对应 Pd 离子的体积、有准确的选择吸附能力. 所以将其与萃取剂 TODGA 配合使用组成协同萃取体系, 固定到大孔硅基复合载体中, 用于从高放废液中铂族金属的有效分离是可行的.

研究了  $\text{HNO}_3$  浓度对 Ru(II) 在 (Crea+TODGA)/ $\text{SiO}_2$ -P、(Crea+TOA)/ $\text{SiO}_2$ -P 和 (Crea+Dodec)/ $\text{SiO}_2$ -P 三种大孔硅基复合树脂上吸附行为的影响.

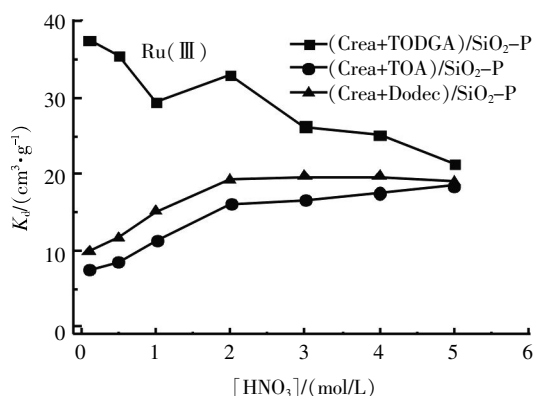


图 3 三种树脂对 Ru(III) 的吸附性能随  $\text{HNO}_3$  浓度的变化

Fig.3 Effect of  $\text{HNO}_3$  concentration on the adsorption property of Ru(III) towards three adsorbents

注: 相比为 0.2 g:4  $\text{cm}^3$  (Crea+TOA/ $\text{SiO}_2$ -P、Crea+Dodec/ $\text{SiO}_2$ -P), 0.1 g:5  $\text{cm}^3$  (Crea+TODGA/ $\text{SiO}_2$ -P); 接触时间: 8 h; 振荡速率: 160 r/min; 温度: 298 K

可以看出相对其它两种树脂, (Crea+TODGA)/ $\text{SiO}_2$ -P 对 Ru(II) 的吸附能力最强, 在 0.1 mol/L 浓度得到最大值, 分配系数随着硝酸浓度的升高而降低. 在较低  $\text{HNO}_3$  浓度下, (Crea+TODGA) 与 Ru(II) 之间的配位作用占主导地位, 分配系数高; 但当  $\text{HNO}_3$  浓度不断增大, (Crea+TODGA) 以氢键方式与  $\text{HNO}_3$  分子间的缔合作用占主导地位, 从而与树脂吸附 Ru(II) 形成竞争, 目标离子的分配系数反而降低. 与之相反的是 (Crea+TOA)/ $\text{SiO}_2$ -P 和 (Crea+Dodec)/ $\text{SiO}_2$ -P 两种树脂, 两者对 Ru(II) 的吸附强度随着硝酸浓度的增加而增加, 均在 5 mol/L 时达到最大.

对于高放废液中存在的第三种铂族金属离子, 三种大孔硅基复合树脂对 Rh(III) 的吸附能力都不是太强, 实验在考查范围内其分配系数都在

16  $\text{cm}^3/\text{g}$  以下, 但都随着  $\text{HNO}_3$  浓度不断增大而稍有增加. 在 3.0 mol/L 硝酸中, Rh(III) 在 (Crea+TODGA)/ $\text{SiO}_2$ -P 树脂上的分配系数小于 4  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 如此小的吸附分配系数在于 Crea 和 TODGA 两种萃取剂分子都很难与 Rh(III) 形成配位. 树脂对三种铂族金属离子差异较大的吸附亲和力性能为 Pd(II), Ru(III) 和 Rh(III) 在柱色谱法中的一步分离提供了可能性.

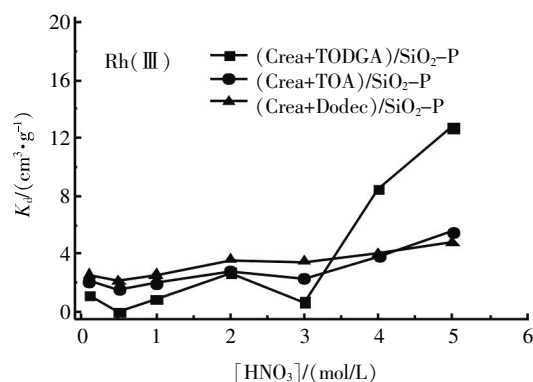


图 4 三种树脂对 Rh(III) 的吸附性能随  $\text{HNO}_3$  浓度的变化

Fig.4 Effect of  $\text{HNO}_3$  concentration on the adsorption property of Rh(III) towards three adsorbents

注: 相比为 0.2 g:4  $\text{cm}^3$  (Crea+TOA/ $\text{SiO}_2$ -P、Crea+Dodec/ $\text{SiO}_2$ -P), 0.1 g:5  $\text{cm}^3$  (Crea+TODGA/ $\text{SiO}_2$ -P); 接触时间: 8 h; 振荡速率: 160 r/min; 温度: 298 K

可知, (Crea+TODGA)/ $\text{SiO}_2$ -P 对 Pd(II) 有着非常强的吸附亲和力, 在短时间内能完全吸附水相中所有的 Pd(II); 对 Ru(III) 在低硝酸浓度下有着选择性的吸附, 但随着酸度的升高而明显降低, 我们可以利用此特性, 通过在柱色谱实验中使用不同的洗脱液来实现两者间的选择性分离; (Crea+TODGA)/ $\text{SiO}_2$ -P 在 3.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液中对 Rh(III) 几乎没有吸附能力, 这意味着, Rh(III) 会随着注入液很快地流出色谱柱, 从而与其它的裂变产物分离.

锆 99 是高放废液中另一种重要的裂变产物, 但因为其是具有放射性的核素, 考虑到实验条件, 本文中采用与其性质相似的稳定性元素 Re(VII) 代替实验. 由图 5 可知, 在 0.1 mol/L 的硝酸溶液中, (Crea+TODGA)/ $\text{SiO}_2$ -P 对 Re(VII) 有着强烈的吸附,  $K_d$  值为 441.6  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 但随着酸度的上升急剧下降, 在 3.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  中  $K_d$  值降为 6.2  $\text{cm}^3/\text{g}$ . 可以利用此特性, 在柱色谱实验中, 在低硝酸浓度的条件下完成铯的吸附, 而在高酸度条件下进行洗脱操作. 同样的, 树脂 (Crea+TOA)/ $\text{SiO}_2$ -P 和 (Crea+Dodec)/ $\text{SiO}_2$ -P 对 Re(VII) 表现出相似的吸附行为, 其

分配系数随着硝酸浓度的增加而下降,在 3.0~5.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液中对目标离子几乎没有吸附。

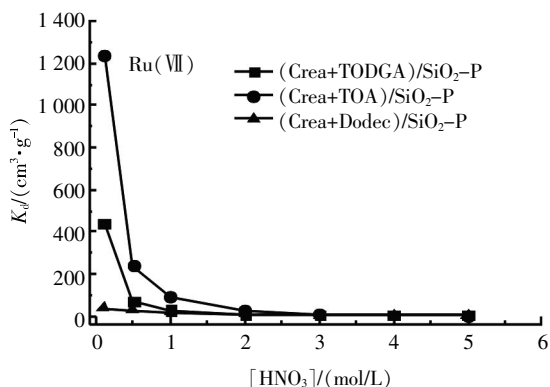


图 5 三种树脂对 Re(IV) 的吸附性能随  $\text{HNO}_3$  浓度的变化

Fig.5 Effect of  $\text{HNO}_3$  concentration on the adsorption property of Re(IV) towards three adsorbents

注:相比为 0.2 g:4 cm<sup>3</sup> (Crea+TOA/SiO<sub>2</sub>-P、Crea+Dodec/SiO<sub>2</sub>-P),0.1 g:5 cm<sup>3</sup> (Crea+TODGA/SiO<sub>2</sub>-P);接触时间:8 h;振荡速率:160 r/min;温度:298 K

### 3 结 语

为了从高放废液中选择性分离铂族金属,本课题合成并使用一种新型大孔硅基复合吸附树脂 (Crea+TODGA)/SiO<sub>2</sub>-P 用于柱色谱法分离富集 Pd(II)、Ru(III) 和 Rh(III)。本文通过静态吸附试验,重点研究硝酸浓度对铂族金属在树脂上吸附行为的影响规律,由实验结果可知:在 0.1~5.0 mol/L 硝酸浓度下,三种树脂对 Pd(II) 均有非常强的吸附亲和力,能吸附水相中全部 Pd(II) 离子;对 Ru(III) 有吸附能力,但随着硝酸浓度的增加而降低;可知在 3.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  中对 Rh(III) 的吸附能力较弱;在低硝酸浓度下对 99Tc 的替代元素 Re(VII) 有着强吸附,但随着酸度的增加而急剧降低。

### 致 谢

论文的研究工作得到了国家自然科学基金委、湖北省科技厅的资助,在此表示衷心的感谢!

### 参考文献:

- [1] 刘学刚,徐景明,梁俊福,等.乏燃料后处理和高放废液分离一体化流程研究进展[J].科技导报,2006,24(6): 77-81.
- LIU Xue-gang, XU Jing-ming, LIANG Jun-fu, et al. Progress in research of spent fuel reprocessing and

high-level liquid waste partitioning integrated process [J]. Science & Technology Review, 2006, 24(6): 77-81.

- [2] 王淑玲.铂族金属资源的现状及对策研究[J].中国地质,2001,28(8):23-27.
- WANG Su-ling. Platinum Group Metals Resources present situation and countermeasure research [J]. Chinese Geology, 28(8): 23-27. (in Chinese)
- [3] ANDO Y, TAKANO H. Estimation of LWR spent fuel composition [R]. Japan: JAERI-Research, 1999.
- [4] DASKSHINAMOORTHY A, DHAMI P S, NAIK P W, et al. Separation of palladium from high level liquid waste of PUREX origin by solvent extraction and precipitation methods using oximes [J]. Desalination, 2008, 232: 26-36.
- [5] GAITA R, AL-BAZI S J. An ion-exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters [J]. Talanta, 1995, 42: 249-255.
- [6] LEE S H, KIM K R, Jung C H, et al. Ion exchange characteristics of palladium from nitric acid solution by anion exchangers [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 1999, 16: 571-575.
- [7] OZAWA M, SUZUKI S, TAKESHITA K. Advanced hydrometallurgical separation of actinides and rare metals in nuclear fuel cycle [J]. Solvent Extraction Research and Development, 2010, 17: 19-34.
- [8] RUHELA R, SHARMA J N, TOMAR B S, et al. N, N, N, N-tetra(2-ethylhexyl) thiodiglycolamide T(2EH)TDGA: a novel ligand for the extraction of palladium from high level liquid waste (HLLW) [J]. Radiochimie Acta, 2010, 98: 209-214.
- [9] DASKSHINAMOORTHY A, DHAMI P S, MUNSHI S K, et al. Separation of palladium from high level liquid waste, generated from reprocessing of PHWR spent fuel [J]. BARC, 2008, 292: 7-16.
- [10] XU YUAN-LAI, KIM Seong-Yun, Tatsuya ITO, et al. Adsorption properties and behavior of the platinum group metals onto a silica-based (Crea+TOA)/SiO<sub>2</sub>-P adsorbent from simulated high level liquid waste of PUREX reprocessing [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 297(1): 41-48.
- [11] XU YUAN-LAI, KIM Seong-yun, Tatsuya I T O, et al. Adsorption behavior of platinum group metals onto a silica-based (Crea+Dodec)/SiO<sub>2</sub>-P extraction resin from simulated high level liquid waste [J]. Separation Science and Technology, 2014, DOI: 10.1080/01496395.2014.956222.

## Adsorption behavior of platinum group metals using novel silica-based macroporous adsorbent

*XU Yuan-lai<sup>1,2</sup>, GUO Ge<sup>1,2</sup>, YU Jun-xia<sup>1,2</sup>, ZHOU Fang<sup>1,2</sup>, XU Zhi-gao<sup>1,2</sup>,  
ZHANG Yue-fei<sup>1,2</sup>, XIAO Chun-qiao<sup>1,2</sup>, CHI Ru-an<sup>1\*</sup>*

1. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To selectively separate and recovery platinum group metals (PGMs) from high level liquid waste originating PUREX reprocessing, a novel silica-based macroporous adsorbent (Crea+TODGA)/SiO<sub>2</sub>-P was synthesized by impregnating Crea (N',N'-di-*n*-hexyl- thiodiglycolamide) and trioctylamine (TODGA) two extractants into the macroporous SiO<sub>2</sub>-P support. Adsorption behavior of PGMs onto (Crea+TODGA)/SiO<sub>2</sub>-P adsorbent was investigated by batch method. In batch adsorption experiments, the effect of nitric acid concentration on the adsorption of PGMs towards adsorbent was examined. It was found that (Crea+TODGA)/SiO<sub>2</sub>-P had strong adsorption affinity to Pd(II), weak adsorption affinity to Ru(III) and almost no adsorption to Rh(I-II). In 0.1 mol/L nitric acid, the adsorption of Re (VII) is strong but it decreases dramatically with the increase of nitric acid concentration. In addition, after compared with (Crea+TOA)/SiO<sub>2</sub>-P and (Crea+Dodec)/SiO<sub>2</sub>-P, the different adsorption affinities to three PGMs ions can speculate the possibility of separation by one (Crea+TODGA)/SiO<sub>2</sub>-P chromatography column.

**Keywords:** novel silica-based macroporous adsorbent; platinum group metals; high level liquid waste; adsorption behavior; extraction chromatography.

本文编辑:张 瑞