

· 研究进展 ·

面向核废料处理和环境去污的 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 分离进展

梅雷¹ 柴之芳^{1,2} 石伟群^{1*}

(1. 中国科学院高能物理研究所核能化学实验室, 北京 100049;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所先进能源材料实验室, 宁波 315201)

[摘要] 锝-99(Tc-99)是核废料和高放射性废物中污染问题最大的放射性核素之一,其在核废料处理和环境去污领域具有重要的研究意义。本文对目前用于 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 分离的方法及其最新研究进展进行了概述和总结,并结合自身研究成果提出了一类全新的固相超分子识别分离理念,即通过在柔性分子骨架中引入 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 阴离子的特异性识别位点,实现交换后进入晶格中的 TcO_4^- 可以被其识别位点高效识别和捕获。文中也对各种分离方法进行了比较和分析,并对未来 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 分离领域发展过程中亟待解决的问题进行了展望。

[关键词] 高锝酸根分离;还原固化;沉淀分离;离子交换;超分子识别

作为能源可持续发展中重要的清洁能源之一,核能发展面临的一个重大问题是如何高效、安全、经济地处理、处置乏燃料和核废料。同时,如何确保核安全、避免因核事故和不恰当地废物管理造成的环境放射性污染也是关注的焦点之一。为了实现核能的良性发展,减少可能带来的潜在问题,需要根据放射性体系的成分、所含核素性质和危害性等对包括核废料、高放废物和核事故造成的放射性污染区域在内的相关涉及放射性的体系进行适当后处理。由于不同核素相关理化性质上的差异,根据核废料组成和分离目标的不同,实际所采用的分离去污方法也不尽相同。

在乏燃料的裂变产物中,锝-99(^{99}Tc)是核废料和高放射性废物中污染问题最大的放射性核素之一^[1,2]。 ^{99}Tc 是一种具有长半衰期(半衰期为21.3万年)的 β -发射体,其裂变产率高达 $\sim 6\%$,1 GWe级核反应堆每年产生21千克 ^{99}Tc ,导致过去20年全球累计大量库存(约155吨)。从化学行为来看,尽管 ^{99}Tc 在无氧条件(如地质环境下)下可能被还原为低价锝物种, ^{99}Tc 在核燃料循环中(有氧环境为主)主要以高锝酸根阴离子(TcO_4^-)存在。当通过铀-钚氧化还原萃取(PUREX)流程处理乏燃料时,



梅雷 2013年获北京大学博士学位。同年进入中国科学院高能物理研究所工作,现任中国科学院高能物理研究所副研究员。IYPT2019中国化学会铼元素代言人。2017年获得高能物理研究所“优秀青年人才基金”,2019年入选中国科学院青年创新促进会会员。主要研究方向为铜系超分子化学与材料研究,具体包括三个方面:铜系轮烷配合物的构筑及配位化学研究、新型铜系功能组装体的设计合成及功能探索、超分子体系用于核素分离与检测。已发表SCI论文50余篇,承担国家自然科学基金项目3项。



石伟群 2007年获清华大学博士学位。现任中国科学院高能物理所研究员。长期从事核燃料循环化学与铜系元素化学相关基础研究,获2019年国家杰出青年科学基金资助。担任SCI期刊《Journal of Nuclear Science and Technology》国际顾问编委和中文期刊《核化学与放射化学》编委。现为中国化学会核化学与放射化学分会常务理事、中国核学会铜系物理与化学分会常务理事、中国有色金属学会熔盐化学与技术专业委员会副主任委员。

TcO_4^- 在铀(U),镎(Np)和钚(Pu)萃取分离时,可以与这些核素一起被提取,从而将会影响这些裂变材料的萃取分离净化,成为主要的干扰物之一。此外,

收稿日期:2019-08-13;修回日期:2019-10-26

* 通信作者,E-mail: shiwq@ihep.ac.cn

由于 ^{99}Tc 参与的氧化还原反应,在后处理过程中关键锕系元素的化学价态将难以得到控制。因此,出于上述原因,在PUREX工艺之前的初始阶段尽可能分离除去 ^{99}Tc 并避免在工艺后期 ^{99}Tc 因泄漏排放到环境将是非常有利的。例如,在核废料玻璃化过程中,如果仍有未分离出来的大量 TcO_4^- ,这些七价锝 Tc(VII) 化合物将很易挥发,显示出很高的泄漏倾向。然而,实现从使用过的核燃料中分离 TcO_4^- 是一项重大挑战,因为从核废料中分离出这些核素面临着高酸度(3M HNO_3)、高离子强度(大量金属和非金属离子)和强电离辐射场(β^- 、 γ -和中子辐射等)的极端条件,给相关核素的分离带来了极大的困难。此外,在众多遗留核设施的核废料罐中也会留有大量的 ^{99}Tc 库存,最为典型的是美国的汉福德和萨凡纳河核废物场。据估计目前在汉福德废物罐中储存有大约2000千克的 $^{99}\text{Tc}^3$ 。

放射性废物管理的另一个重要方面是环境放射性污染的控制与治理。事实上,由于有计划或无计划的排放,在核废料处置场周边的渗流区和地下水中常可以发现高浓度的 ^{99}Tc 。而且,这些放射性废物中常常包含大量竞争性阴离子,例如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 、 OH^- 等,增加了 TcO_4^- 选择性去除的难度。 TcO_4^- 离子的表面电荷低、水溶性好,具有高度可溶和与介质弱复合的特点,在大多数不受矿物质和天然有机质阻滞的环境中会发生快速迁移而难以滞留。

1 高锝酸根分离的分子机制和热力学基础

^{99}Tc 主要以高锝酸根阴离子形式(TcO_4^-)存在于溶液中,一般是借助与 ^{99}Tc 发生作用的化学试剂或固相材料将其转入固相体系以完成溶液中 ^{99}Tc 分离。为了实现从废物中选择性有效分离 ^{99}Tc 的目标,需要对 ^{99}Tc 核素的基本理化性质、 ^{99}Tc 分离技术及其相应的分子机制和热力学基础有详尽的了解和认识。

^{99}Tc 的氧化还原性质较为丰富,比如七价锝 Tc(VII) 具有较强的氧化性,可以被还原性物质还原成微溶性的四价 Tc(IV) 物种 $^{[4]}$, TcO_2 ,即 $\text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- (\text{aq}) \leftrightarrow \text{TcO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$ ($E = 0.746 \pm 0.012 \text{ V}$)。具有一定还原性的材料或矿物均可以实现 Tc(VII) 的有效还原,其中包括零价铁(ZVI)、磁铁矿或黄铁矿和 Sn(II) 基材料等。不过由于四价 TcO_2 对空气中的氧气敏感,容易被氧气重新氧化,所以还原固定一般需要在隔绝空气氛围下进行。还

原固定方法的优势在于可以在还原分离的同时将还原性的 Tc 固定在材料基质的晶格中(图1a),实现一步分离、固定,因此这种还原固定 ^{99}Tc 策略被广泛用于 ^{99}Tc 污染的环境修复领域。

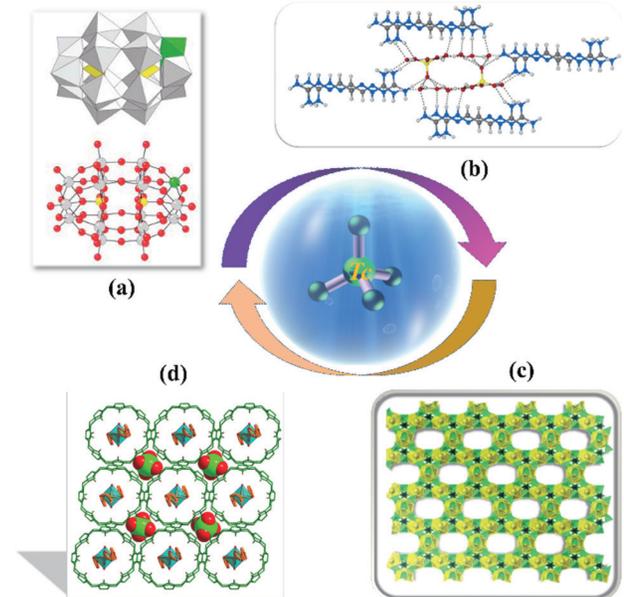


图1 基于不同机理的高锝酸根分离方法:(a)还原固定法;(b)沉淀法;(c)离子交换法;(d)固相超分子识别法

溶液中的 TcO_4^- 也可以与带正电荷的阳离子基团如铵离子 $^{[5]}$ 、季铵盐 $^{[6,7]}$ 等结合形成不溶性沉淀物质。基于此,可以通过沉淀法(图1b)进行分离。沉淀法分离的基础实际上是通过不同离子化合物之间的复分解反应,形成难溶解电离的化合物,这一反应本身是热力学自发的($\Delta G < 0$),分离效果的好坏取决于沉淀溶度积(K_{sp})的大小, K_{sp} 越小, TcO_4^- 与其他阳离子形成的沉淀化合物溶解度也越小,分离效果越佳。

不过利用其负电型进行分离的最常用方法是离子交换法(图1c),即利用具有净正电荷的固相材料,通过材料内的阴离子与 TcO_4^- 的离子交换过程实现其有效分离。此类材料包括如离子交换树脂或阳离子型聚合物、层状双氢氧化物(LDH)和阳离子金属有机骨架(MOF)等。相比于沉淀法,离子交换法更适用于低浓度核素的分离富集,往往可以实现快速、高效、高选择性的 ^{99}Tc 分离。 TcO_4^- 离子交换的热力学基础是交换前后的吉布斯自由能变化,主要涉及参与离子交换的各阴离子的骨架解离/水合、去水合骨架/结合两种不同的过程 $^{[8]}$ 。对于主要由阳离子氢氧化物/氧化物骨架构成的亲水性阴离子交换材料,在阴离子与目标材料骨架结合之前,在大多数

情况下阴离子不需要进行脱水,离子交换过程的选择性将主要由阴离子和阳离子骨架之间的静电相互作用决定。在这种情况下,那些具有较高电荷密度的阴离子可以优先被那些亲水材料捕获分离。相反,对于那些具有疏水性环境或空腔的材料而言,目标阴离子的脱水过程将显得尤为重要,阴离子的不同水合能将对离子交换选择性产生较大影响。水合能相对较低的阴离子往往更容易发生被交换而分离,因为此类离子在发生交换前不需要克服高能垒就可以脱水,从而实现最终的交换过程。这一由离子疏水性所主导的离子交换过程符合 Hofmeister 效应^[9,10]的基本规律,即:在与有机溶剂或疏水性材料作用时,疏水阴离子将优先从水溶液传输到有机溶剂或疏水固体材料中。对于 TcO_4^- 的离子交换分离而言, TcO_4^- 的水合能为 -251 kJ/mol ,而 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 分别为 -306 kJ/mol 、 -1090 kJ/mol 和 -2773 kJ/mol 。与后面三种离子相比, TcO_4^- 表现出相对疏水的性质,这与 TcO_4^- 阴离子体积较大、总体电荷密度低有关。基于 TcO_4^- 的这一特点及前述 Hofmeister 规律,用以提升疏水性 TcO_4^- 的吸收选择性的最佳策略之一是在阴离子交换材料中引入更多的疏水空腔或亲脂基团。这在许多有机聚合物分离材料或无机-有机杂化的分离材料中得到验证。

除此之外,还有一类超分子识别结合特性铊的离子交换法,即在离子交换的基础上,通过进一步的超分子特异性识别实现 TcO_4^- 的选择性分离和有效固定。由于在固相吸附剂中引入了具有 TcO_4^- 等阴离子特异性识别的官能团或位点,分离的选择性和吸附后含 Tc 材料的稳定性具有较大幅度提升。例如,结合 TcO_4^- 基于四个氧原子的高对称四面体分子构型,在阴离子交换剂的识别位点设计性地引入相应的多重氢键相互作用(图 1d),将可以增强它对交换后的 TcO_4^- 的结合能力和分离选择性。

本篇综述将从还原固定、沉淀分离和离子交换三个方面分别阐述面向核废料处理和环境去污的 TcO_4^- 分离技术研究进展,特别是对离子交换法中涉及的离子交换树脂(含类似的阳离子型聚合物网络)、无机阳离子框架材料、多孔性阳离子 MOF 材料和共价有机框架(COFs)材料进行逐一阐述。也将对固相超分子识别及其选择性分离固定机制进行重点讨论。

2 高铊酸根分离技术及最新进展

2.1 还原固定

Tc(IV) 的还原固定策略是基于该核素在发生还原之后低价物种的不溶性来实现分离的。在有氧条件下,铊主要以 Tc(VII) 阴离子 TcO_4^- 存在;但在缺氧环境中, Tc(IV) 可以被还原性物质还原成 Tc(IV) ,形成一种不溶的 $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀物。由可溶性 Tc(VII) 到不溶性 Tc(IV) 的铊还原过程是一种铊修复和固定的有效策略。零价铁(ZVI)或基质支撑的零价铁(ZVI)^[11-16] 作为铊还原剂已被广泛研究。在大多数情况下,转化后的 $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀物的迁移能力显著降低,但此种 Tc(IV) 还原物质非常容易发生再氧化而重新释放到水体系中。研究表明,硫化物(如硫化零价铁^[12,13,17,18] 或层状硫化钾材料^[19])有可能可以通过将还原后的 TcO_2 转变为 TcS_2 或 Tc_2S_7 类似物来克服这一问题,这是因为 TcS_2 或 Tc_2S_7 等 Tc 的硫化物比 TcO_2 具有较低的溶解度和较好的抗氧化性。层状硫化钾材料 KMS-2 也可以起到类似的良好去除效果,其去除机理可能是 TcO_4^- 在进入 KMS-2 的中间层后被硫化物还原,最终产生不溶的 Tc_2S_7 相。笔者所在课题组将 Ti_2CT_x 型 MXene 片层材料用于 ReO_4^- 的还原固定^[20]。具体来说,团队研究人员通过剥层技术将多层 Ti_2CT_x 转化为 Ti_2CT_x 纳米片,有效增加了还原活性位点。同时加入阳离子型聚电解质(PDDA)对 MXene 表面进行修饰,制备出具有正表面电荷的三维网状结构复合材料 TCNS-P,用于对 ReO_4^- 的选择性还原去除(图 2 上)。

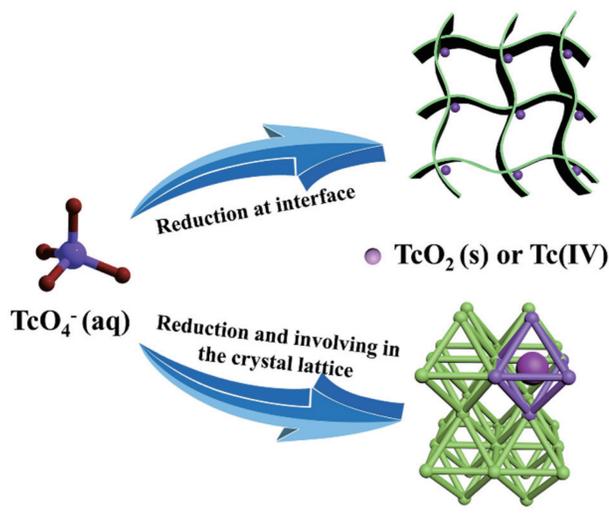


图 2 还原固定法用于 TcO_4^- 的分离固定

除了常见的铁基材料外,其他还原剂材料也有报道。例如基于混价 Sn(II/IV) 磷酸盐材料^[21,22] 亦可用于 TcO_4^- 的还原固定,在 Sn(II) 还原过程之前可能是在磷酸阴离子与 TcO_4^- 发生离子交换之后。高价 TcO_4^- 在还原后除了形成独立相的 Tc(IV) 的氧化物或硫化物,也可能直接进入还原剂的晶格内实现有效固定。McGregor 和 Burton-Pye 等使用了多金属氧酸盐材料作为光氧化还原剂将 TcO_4^- 有效地光还原到低价,并成功将其掺入多金属氧酸盐骨架中,最终形成多金属氧酸盐骨架稳定的 $\text{Tc}^{\text{V}}\text{O}(\alpha_2 - \text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{7-}$ 物种(图 2 下),而且有意思的是,当采用 ReO_4^- 进行同样实验时,尽管最后的产物组成类似,但反应机理和过程上存在明显不同。

2.2 沉淀分离法

实现溶液相中 TcO_4^- 分离最简单的方法是沉淀法。由于不需要引入任何有机溶剂,沉淀法代表一种绿色、低能耗的有效分离手段。一般而言, TcO_4^- 是通过静电相互作用与沉淀剂牢固结合,形成低溶解度的新化合物以实现从溶液相中分离出来。

最常用的沉淀剂是可溶性季铵盐化合物,例如 NH_4^+ 可以与 TcO_4^- 形成 NH_4TcO_4 沉淀,只不过该类高铼酸盐化合物的溶解度相对较高,导致 TcO_4^- 的去除效果不佳^[5],即使通过增加季铵盐取代基链长可以明显改善相应高铼酸盐化合物的不溶性。除铵盐外,1,2,4,6-四苯基吡啶噻盐(TPP)有望作为铵盐的替代物用于 TcO_4^- 的沉淀分离。例如,1,2,4,6-四苯基吡啶乙酸盐(TPP-OAc)可以与大阴离子如 ClO_4^- 和 ReO_4^- 形成沉淀,将它们从溶液中定量分离^[23],在 1.0 M 氨水中,TPP-OAc 与 ReO_4^- 形成产物的溶解性(K_{sp})仅为 1.35×10^{-10} ,是所有高铼酸盐材料中溶解度最低的化合物,有望成为一种有前途的 TcO_4^- 沉淀剂。TPP 的另外一种盐类化合物,1,2,4,6-四苯基吡啶四氟硼酸盐(TPP- BF_4)被直接用于 TcO_4^- 的沉淀,而且研究表明,TPP- TcO_4 化合物具有与其高铼酸盐替代物几乎相同的 K_{sp} 值。结合晶体结构来看, TcO_4^- 阴离子与 TPP 阳离子之间的不仅可以发生静电相互作用,而且可以存在大量的弱氢键相互作用。遗憾的是,TPPy- BF_4 沉淀剂不能完全溶解在水中,需要丙酮/水溶剂混合物来辅助溶解沉淀 TcO_4^- ,使这种方法操作不灵活,且对环境不友好。最近,Custelcean 等^[24,25] 报道了采用双胍配体实现水溶液中 SO_4^{2-} 的有效结晶分离。在分离过程中,上面所提到的氢键辅助静电相互作用也起到了关键作用。这一新颖的研究思路也有望用于

的 TcO_4^- 分离中。

2.3 离子交换法

2.3.1 传统离子交换树脂和新型阳离子型聚合物材料

离子交换树脂是不溶性高分子聚合物材料,通常是通过交联苯乙烯和二乙烯基苯制备而成,具有丰富的孔隙。其表面有大量一锅法或合成后接枝的带正电或负电性的官能团,从而得到可用于阳离子去除或阴离子去除的阳离子或阴离子交换树脂(图 3a)。阴离子交换树脂通常由带正电荷的铵根离子组成,在其表面那些起到电荷平衡作用的阴离子如 Cl^- 或 OH^- 等可以被外来的更具结合优势的阴离子物种通过离子交换过程而自由替换。与沉淀法相比,离子交换在选择性去除低浓度 TcO_4^- 和操作便捷性方面更加有效和适用。

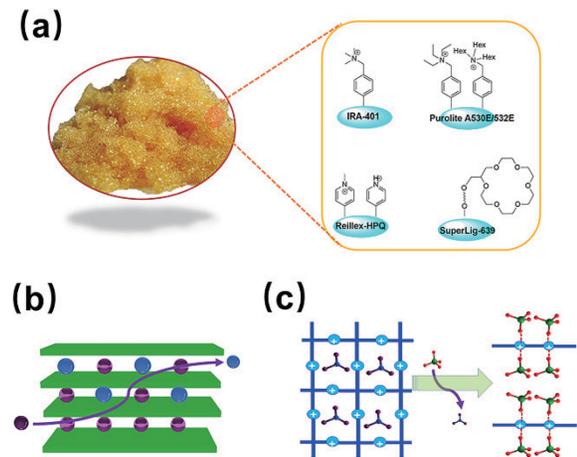


图 3 离子交换法用于 $\text{TcO}_4^-/\text{ReO}_4^-$ 的去除:
(a) 传统离子交换树脂;(b) 纯无机阳离子层状材料;
(c) 配位聚合物或 MOF 型无机-有机杂化材料

最早采用离子交换树脂进行 TcO_4^- 分离的报道始于 IRA-401 树脂^[26]。此类树脂是一类采用三甲胺基修饰的传统阴离子交换树脂,在处理美国 Hanford 含铼碱性废物罐时回收分离 70% 的铼,不过其分离选择性收到高浓度的竞争性阴离子(如 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 等)的不利影响。如果采用较大的疏水烷基链(如乙基,正丁基,正己基等)替换胺基的甲基基团,并保留部分链长较短的烷基胺树脂以改善离子交换动力学,所得到的这些双功能阴离子交换树脂将克服大多数阴离子交换树脂离子交换能力和交换动力学均不足的缺点,商用 Purolite A532E 和 530E 树脂就属于这种类型,并且已被证明可以从放射性废液中很好去除 $\text{TcO}_4^-/\text{ReO}_4^-$ 阴离子^[27,28]。

美国 Los Alamos 国家实验室和 Reilly 工业公司合作开发的 Reillex-HPQ^[3, 29] 也是一类同时含甲基吡啶鎓盐(75%)和质子化吡啶盐(25%)两种交换位点的树脂。此吸附剂最初是作为放射性废液中铀的吸附剂,后来发现此类材料亦可在较广的 pH 范围内实现优异的 TcO_4^- 去除性能。与商用 Purolite A532E 和 530E 树脂相比,此树脂的优势在于 TcO_4^- 吸附后可以进行洗脱再循环,尽管其洗脱过程非常费力,需要 1.0 M NaOH/1.0 M 乙二胺/0.0050M SnCl_2 或 8M HNO_3 溶液才能进行。

另外,美国福克斯公司的 IBC Advanced Technologies 也开发了一类可洗脱的树脂 SuperLig 639^[30-32]。这种树脂由功能性冠醚基团接枝到聚苯乙烯基体上,其 TcO_4^- 去除机制是利用超分子冠醚的包合 $\text{K}^+/\text{Na}^+/\text{H}^+$ 阳离子客体形成超分子复合物,而 TcO_4^- 作为抗衡阴离子被选择性结合。从汉福德废物场的高碱性废液处理实验来看,SuperLig 639 树脂对 TcO_4^- 具有极高的选择性,采用柱层析测试 Hanford Tank AW-101 时,⁹⁹Tc 去除率超过 99.94%(DF \approx 1700),并且 99%⁹⁹Tc 可以在 65℃ 用少于 15 个床体积的去离子水进行洗脱,通过这种水的简单再生重复使用多个循环。当然,在类似竞争性离子存在时,此树脂的⁹⁹Tc 去除性能也会显著降低。

除了传统阴离子交换树脂类材料,阳离子聚合物网络和 COFs 材料是最新报道的两类含纯有机组分的 TcO_4^- 去除材料。阳离子聚合物是一类基于有机单体聚合形成的多孔网络^[33],在结构组成上与离子交换树脂类似。这类材料具有合成条件简单,结构和孔径可调,水解稳定性好,共轭骨架耐辐照和易于功能化等优点,在环境治理方面具有广泛应用前景。例如,基于三嗪骨架的二维多孔阳离子聚合物和季铵盐骨架的阳离子聚合物网络^[34]均可以实现不同程度的 ReO_4^- 和 TcO_4^- 快速捕获去除。比较有意思的是,共价键构筑的骨架特性使得此类材料具有令人满意的水稳定性和抗辐射性,在高酸性介质中仍有一定的去除能力。

与阳离子聚合物网络类似的另一类新型 Tc 去除材料是 COFs 材料。尽管 COFs 也是完全基于纯有机组分的高分子聚合物型材料,他们在结晶性和结构有序度上有显著提升,这得益于 COFs 材料合成所基于的动态共价化学方法和合成手段。COFs 在结晶性和结构有序度的提升可以提高材料中的孔道尺寸,并避免孔道阻塞,将能大大促进核素去除的动力学过程^[35, 36],并在一定程度上通过大共轭体系

提高材料的水稳定性和辐照稳定性。

2.3.2 纯无机阳离子框架

与有机高分子聚合物型材料完全不同,纯无机阳离子框架材料主要是基于无机氧化物、氢氧化物或无机含氧酸盐的类矿物组分。而且,相比纯无机阴离子骨架材料(如沸石、蒙脱石等),天然的阳离子骨架材料却鲜为人知,仅限于水滑石。目前已有大量类水滑石的称为层状双氢氧化物(LDH)的无机阳离子框架材料被合成出来^[37],在 LDHs 中,带正电荷的水镁石型组成其主体层状结构,而中间夹层空间由阴离子填充以平衡电荷。夹层中的阴离子可以很容易地与其他有利阴离子物种(如 ReO_4^- 和 TcO_4^-) 进行交换,具有优异的阴离子吸附能力^[38](图 3b)。Wang 等^[39]建立了不同结构 LDHs 和 TcO_4^- 吸附性能之间的一般构效关系:a) 当 Ni-Al LDH 材料的 Ni/Al 元素比为 3:1,其 TcO_4^- 吸附容量在所有研究过的 LDH 材料是最大的;b) 提高 LDH 材料的结晶度可以增加其吸附能力;c) 硝酸盐作为 LDH 材料中间层的填充阴离子时,将可以显著提高 TcO_4^- 的吸附能力,不过考虑到空气中存在的大量二氧化碳可能替换硝酸根位点,从实际应用角度来看,碳酸盐形式的 Ni-Al- CO_3 应该是用于 TcO_4^- 捕获的最佳候选材料;d) TcO_4^- 在 M(II)-M(III)- CO_3 型 LDHs 材料上的吸附主要集中在 LDH 层的活性位点的边角位置。

传统 LDH 材料用于 TcO_4^- 吸附的分配系数都不太理想,所以也有更多新的无机阳离子材料被报道研究,以期获得更加满意的吸附能力和去除效果。一类基于稀土离子的新型阳离子层状稀土氢氧化物(LRHs),包括 $\text{RE}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[40]、 $\text{RE}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[41, 42](RE=Y, Sm-Lu) 和 $\text{Yb}_3\text{O}(\text{OH})_6\text{Cl}$,这些稀土基 LRHs 材料可以与一般的无机阴离子进行交换。除此之外,镧系离子构筑的纯无机阳离子骨架材料也有报道,例如 Wang 等人合成了一种有趣的 3D 阳离子硼酸钍材料($[\text{ThB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6][\text{BO}(\text{OH})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, NDTB-1^[43, 44])。在这一结构中,钍与 $[\text{BO}_3]$ 三角形和 $[\text{BO}_4]$ 四面体进行配位,并形成阳离子超四面体骨架。此 3D 骨架中充满大量尺寸为 $9.4 \times 7.8 \text{ \AA}$ 的空腔,无序的负电性的 $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ 离子填充在这些空腔中,并可与外来阴离子发生交换。阴离子交换实验证实 NDTB-1 可以从水溶液中有效分离 TcO_4^- 。

总体来说,虽然人们在探索新的无机阳离子材料研究中已经做了很多努力,但在所有纯无机阳离

子骨架材料中 LDHs 仍然是最好的 TcO_4^- 分离材料。需要说明的是, 纯无机阳离子材料在 TcO_4^- 分离应用中整体表现并不理想, 往往存在选择性差, 吸附容量低和低 pH 下结构不稳定性等不足。

2.3.3 无机-有机杂化材料

有机聚合物或无机阳离子框架材料在 TcO_4^- 分离方面各有优劣, 无机-有机杂化材料将二者进行了有效结合, 有可能获得优化的分离性能。

阳离子型配位聚合物或 MOF 材料是无机-有机杂化材料中的重要一种。Fei 等^[45] 首先将 Ag 基阳离子型配位聚合物 $[\text{Ag}_2(4, 4'\text{-bipyridine})_2(\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 用于 ReO_4^- 的分离去除, 这一材料对 ReO_4^- 的吸附过程是通过“单晶-单晶转化过程”实现的, 代表了一种新的阴离子分离方法和范式(图 3c)。Wang 等^[46] 也进行过类似尝试, 发现 $\text{Ag}(4, 4'\text{-bipyridine})\text{NO}_3(\text{SBN})$ 亦对 ReO_4^- 具有显著的去除性能, 其去除容量为 786 mg/g, 是所有阳离子 MOF 中吸附容量最高的。最近, Wang 等报道了一种水解稳定的 3D 阳离子型 MOF, SCU-100^[47], 其孔隙中充满了无序的 NO_3^- 。 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 吸附实验表明, 它可以在 30 分钟内实现完全去除, 其吸附机理亦是“单晶-单晶转化过程”。竞争性实验表明, 即使在存在大量竞争离子(例如 SO_4^{2-} , NO_3^- 或 CO_3^{2-}) 的情况下, SCU-100 也具有较好的吸附选择性。当金属换成 Ni 后, 新的阳离子 MOF (即 SCU-101^[48]) 可以在 10 分钟内达到吸附平衡, 比商业树脂和其他清除剂快得多。值得一提的是, 吸附剂在吸附 TcO_4^- 后的单晶结构亦被成功解析, 从分子结构来看, TcO_4^- 被来自苯基和咪唑基的氢原子所形成的多个氢键所识别捕获。除了 SCU-100 和 SCU-101, 最近, Drouot 等^[49] 发现 NU-1000 亦可用于捕获 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 阴离子。有意思的是, 虽然 NU-1000 并不是阳离子骨架, 它仍可实现 210 mg/g 的高 ReO_4^- 吸附容量, 并且仅需要 5 分钟即能达到吸附平衡。吸附机理显示, ReO_4^- 可以与 Zr 节点中的一 OH 和一 OH_2 基团通过螯合模式交换, 也可以与另一个一 OH 基团通过非螯合方式发生取代。

笔者所在实验室也曾研究过复合型无机-有机杂化材料, 即通过超支化聚乙烯亚胺(PEI)通过与氧化石墨烯纳米片层的交联, 构筑制出了 PEI 复合钨三维石墨烯宏观体^[50]。由于引入的阳离子聚合物 PEI 使得材料表面带正电, 可以实现对 ReO_4^- 的有效去除, 最有意思的是, 此材料可以在模拟放射性废液中成功实现了对 ReO_4^- 阴离子和 UO_2^{2+} 阳离子

的共去除。进一步的机理研究表明, 铀是以配位络合的形式结合, ReO_4^- 则是以静电吸引和氢键的形式结合。这一核素协同去除的理念为处理放射性废液提供了新思路和新方法。

2.4 固相超分子识别材料

基于 MOFs 的无机-有机杂化材料在 TcO_4^- 去污方面展现了广阔的应用前景, 不过从去除机制上来看, 依然是以基于静电相互作用为主的阴阳离子对驱动。由于这一作用力本质上是没有方向性和选择性的, 所以通过简单离子交换机制进行 TcO_4^- 的吸附去除往往选择性较差, 很难适应多组分复杂竞争体系下核素分离的任务。

笔者所在课题组结合阴离子受体的识别特性, 设计开发了一类新的阳离子型超分子材料, 希望通过柔性分子骨架中引入 TcO_4^- 阴离子的特异性识别位点, 实现交换后进入晶格中的 TcO_4^- 可以被其识别位点高效识别和捕获(图 4)。研究团队通过多组分超分子组装的策略制备了一类基于葫芦[8]脲的超分子金属有机材料, 并将其用作吸附剂以有效捕获 TcO_4^- ^[51]。分离实验表明, 该材料具有快速去除动力学, 良好的吸附能力和高分配系数, 验证了其对于 $\text{TcO}_4^-/\text{ReO}_4^-$ 的优异分离能力。而且, 该材料 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 分离选择性是目前所报道的金属有机材料(MOM)中最优异的之一。在该材料中, 葫芦[8]脲起到了两方面的关键作用: 腔内用于超分子包合作用以实现材料构建, 而腔外的 CH 和 CH_2 基团主要是用于容纳并识别 $\text{TcO}_4^-/\text{ReO}_4^-$ 离子。通过对阴离子交换实验后含 ReO_4^- 化合物进行单晶结构分析, 揭示了其选择性识别机理: 超分子框架在发生阴离子交换后进行了超分子骨架的自适应重建, 从而促进 $\text{TcO}_4^-/\text{ReO}_4^-$ 的有效适应。 $\text{TcO}_4^-/\text{ReO}_4^-$ 与超分子骨架之间的多重相互作用也得到了理论模拟结果的支持; 另外, 能量分析表明该交换过程可能与 CB8 基团构筑的四面体疏水空腔有关, 属于典型的 Hofmeister 效应驱动下的交换过程。基于此, 笔者提出了一种新的分离识别方法, 即利用具有阴离子自适应动力学的软结晶阳离子材料进行 TcO_4^- 的选择性识别。

3 结论和展望

国内外众多研究小组在多年的实验和理论探索过程中发现了许多 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 分离性能优异的材料。在分离理念上, $^{99}\text{TcO}_4^-$ 分离也经历了从沉淀分离和还原固定到离子交换材料, 再到固相超分子识别材

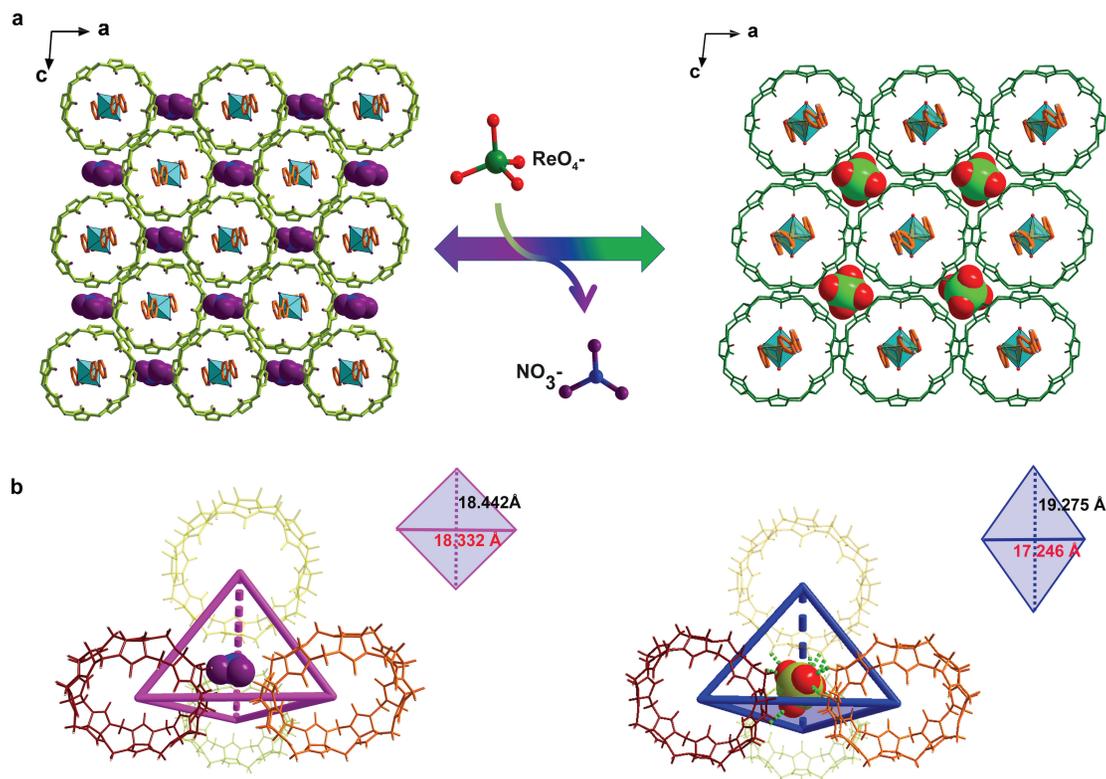


图4 基于离子交换和超分子识别的固相超分子识别材料

料的不断转变和进展。显然,阳离子型 MOFs/COFs 类化合物,特别是结合了阴离子识别位点的固相超分子识别材料,具有吸收动力学快、吸附容量高、选择性优异的优点,是最有前景的新兴⁹⁹TcO₄⁻去除材料。然而,在面向核废料处理和环境去污的 TcO₄⁻去污领域,还有许多亟待解决的问题。例如,为了适应核废料处理的苛刻处理环境,材料在高酸度和高碱度条件下的稳定性有待提高;材料对不同辐照的长期抵抗能力有待评价;还需要通过选择疏水型骨架、引入阴离子识别位点和开放金属位点来提高分离选择性;在实际应用时需要提高材料的循环利用性能。这些问题和不足需要在未来设计⁹⁹TcO₄⁻分离材料时考虑到并进行深入的研究。

致谢 本文得到国家自然科学基金(项目批准号:21671191,21790373)和科学挑战项目(TZ2016004)的资助。

参考文献

- [1] Darab JG, Smith PA. Chemistry of technetium and rhenium species during low-level radioactive waste vitrification. *Chemistry of Materials*, 1996, 8(5): 1004—1021.
- [2] Popova NyN, Tananaev IG, Rovnyi SI, et al. Technetium: behaviour during reprocessing of spent nuclear fuel and in environmental objects. *Russian Chemical Reviews*, 2003, 72(2): 101—121.
- [3] Ashley KR, Whitener GD, Schroeder NC, et al. Sorption behavior of pertechnetate ion on Reillex (TM)-HPQ anion exchange resin from Hanford and Melton Valley tank waste simulants and sodium hydroxide sodium nitrate solutions. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1998, 16(3): 843—859.
- [4] Rard JA, Sandino MCA, Östhds E, et al. *Chemical thermodynamics of technetium*. North-Holland; Amsterdam; New York, 1999: p544.
- [5] Johnson DA. Thermochemistry of ammonium and rubidium perchlorates, and the effect of hydrogen-bonding on the solubilities of ammonium-salts. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1990, (11): 3301—3304.
- [6] German KE, Krjuchkov SV, Belyaeva LI, et al. Ion association in tetraalkylammonium pertechnetate solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles*, 1988, 121(2): 515—521.
- [7] German KE, Grigoriev MS, Den Auwer C, et al. Structure and solubility of tetrapropylammonium pertechnetate and perchlorate. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 58(6): 691—694.
- [8] Custelcean R, Moyer BA. Anion separation with metal-organic frameworks. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 10(5): 1321—1340.
- [9] Parsons DF, Bostrom M, Lo Nostro P, et al. Hofmeister effects: interplay of hydration, nonelectrostatic potentials, and ion size. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(27): 12352—12367.
- [10] Gurau MC, Lim, SM, Castellana, ET, et al. On the mechanism of the Hofmeister effect. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(34): 10522—10523.

- [11] Li J, Chen CL, Zhang R, et al. Reductive immobilization of Re(VII) by graphene modified nanoscale zero-valent iron particles using a plasma technique. *Science China-Chemistry*, 2016, 59 (1): 150—158.
- [12] Fan DM, Anitori RP, Tebo BM, et al. Oxidative remobilization of technetium sequestered by sulfide-transformed nano zerovalent iron. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(13): 7409—7417.
- [13] Fan DM, Anitori RP, Tebo BM, et al. Reductive sequestration of pertechnetate ((TcO_4^-) -Tc-99) by nano zerovalent iron (nZVI) transformed by abiotic sulfide. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (10): 5302—5310.
- [14] Liu HF, Qian TW, Zhao DY. Reductive immobilization of perrhenate in soil and groundwater using starch-stabilized ZVI nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(2): 275—281.
- [15] Darab JG, Amonette AB, Burke DSD, et al. Removal of pertechnetate from simulated nuclear waste streams using supported zerovalent iron. *Chemistry of Materials*, 2007, 19 (23): 5703—5713.
- [16] Melitas N, Conklin M, Farrell J. Electrochemical study of arsenate and water reduction on iron media used for arsenic removal from potable water. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(14): 3188—3193.
- [17] Fan DM, Lan Y, Tratnyek PG, et al. Sulfidation of iron-based materials: A review of processes and implications for water treatment and remediation. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(22): 13070—13085.
- [18] Li JX, Zhang XY, Sun YK, et al. Advances in sulfidation of zerovalent iron for water decontamination. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 13533—13544.
- [19] Neeway JJ, Asmussen RM, Lawter AR, et al. Removal of TcO_4^- from representative nuclear waste streams with layered potassium metal sulfide materials. *Chemistry of Materials*, 2016, 28 (11): 3976—3983.
- [20] Wang L, Song H, Yuan LY, et al. Effective Removal of anionic Re(VII) by surface-modified Ti_2CT_x MXene nanocomposites: implications for Tc(VII) sequestration. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7): 3739—3747.
- [21] Wellman DM, Mattigod SV, Parker KE, et al. Synthesis of organically templated nanoporous Tin(II/IV) phosphate for radionuclide and metal sequestration. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(6): 2382—2384.
- [22] Asmussen RM, Neeway JJ, Lawter AR, et al. The function of Sn(II)-apatite as a Tc immobilizing agent. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 480: 393—402.
- [23] Chadwick TC. 1, 2, 4, 6-tetraphenylpyridinium acetate as a new anion precipitant. *Analytical Chemistry*, 1976, 48(8): 1201—1202.
- [24] Custelcean R, Williams NJ, Seipp CA. Aqueous sulfate separation by crystallization of sulfate-water clusters. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54 (36): 10525—10529.
- [25] Custelcean R, Williams NJ, Seipp CA, et al. Aqueous sulfate separation by sequestration of $[(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ Clusters within highly insoluble imine-linked bis-guanidinium crystals. *Chemistry—a European Journal*, 2016, 22 (6): 1997—2003.
- [26] Wilmarth WR, Lumetta GJ, Johnson ME, et al. Review: waste-pretreatment technologies for remediation of legacy defense nuclear wastes. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2011, 29(1): 1—48.
- [27] Bonnesen PV, Brown GM, Alexandratos SD, et al. Development of bifunctional anion-exchange resins with improved selectivity and sorptive kinetics for pertechnetate: Batch-equilibrium experiments. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(17): 3761—3766.
- [28] Gu BH, Brown GM, Bonnesen PV, et al. Development of novel bifunctional anion exchange resins with improved selectivity for pertechnetate sorption from contaminated groundwater. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(6): 1075—1080.
- [29] Ashley KR, Whitener GD, Schroeder NC, et al. Reillex (TM)-HPQ anion exchange column chromatography: Removal of pertechnetate from DSSF-5 simulant at various flow rates. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1999, 17 (6): 1543—1556.
- [30] Hassan NM, King WD, McCabe DJ, et al. SuperLig (R) 639 equilibrium sorption data for technetium from Hanford tank waste supernates. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2002, 20(2): 211—226.
- [31] King WD, Hassan NM, McCabe DJ, et al. Technetium removal from Hanford and Savannah River Site actual tank waste supernates with Superlig (R) 639 resin. *Separation Science and Technology*, 2003, 38(12—13): 3093—3114.
- [32] Nash C, Musall B, Morse M, et al. Characterization of superLig 639 rhenium and technetium resin with batch contact and column tests. *Separation Science and Technology*, 2015, 50(18): 2881—2887.
- [33] Lee JS, Luo HM, Baker GA, et al. Cation cross-linked ionic liquids as anion-exchange materials. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(20): 4756—4758.
- [34] Li J, Dai X, Zhu L, et al. (TcO_4^-) -Tc-99 remediation by a cationic polymeric network. *Nature Communications*, 2018, 9: 3007.
- [35] Da HJ, Yang CX, Yan XP. Cationic covalent organic nanosheets for rapid and selective capture of perrhenate: an analogue of radioactive pertechnetate from aqueous solution. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 5212—5220.
- [36] He LW, Liu ST, Chen L, et al. Mechanism unravelling for ultrafast and selective (TcO_4^-) -Tc-99 uptake by a radiation-resistant cationic covalent organic framework: a combined radiological experiment and molecular dynamics simulation study. *Chemical Science*, 2019, 10(19): 5183—5184.
- [37] Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chemical Reviews*, 2012, 112(7): 4124—4155.

- [38] Gu PC, Zhang S, Li X, et al. Recent advances in layered double hydroxide-based nanomaterials for the removal of radionuclides from aqueous solution. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 493—505.
- [39] Wang YF, Gao HZ. Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs). *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 301(1): 19—26.
- [40] McIntyre LJ, Jackson LK, Fogg AM. $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ center dot $x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd-Lu}$): A novel family of anion exchange intercalation hosts. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(1): 335—340.
- [41] Geng FX, Xin H, Matsushita Y, et al. New layered rare-earth hydroxides with anion-exchange properties. *Chemistry—a European Journal*, 2008, 14(30): 9255—9260.
- [42] Geng FX, Matsushita Y, Mat RZ, et al. General synthesis and structural evolution of a layered family of $\text{Ln}_8(\text{OH})_{20}\text{Cl}_4$ center dot $n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{and Y}$). *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(48): 16344—16350.
- [43] Wang SA, Alekseev EV, Juan DW, et al. NDTB-1: a supertetrahedral cationic framework that removes TcO_4^- from solution. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, 49(6): 1057—1060.
- [44] Yu P, Wang SA, Alekseev EV, et al. Technetium-99 MAS NMR spectroscopy of a cationic framework material that traps TcO_4^- Ions. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, 49(34): 5975—5977.
- [45] Fei HH, Bresler MR, Oliver SRJ. A new paradigm for anion trapping in high capacity and selectivity: crystal-to-crystal transformation of cationic materials. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(29): 11110—11113.
- [46] Zhu L, Xiao CL, Dai X, et al. Exceptional perrhenate/pertechnetate uptake and subsequent immobilization by a low-dimensional cationic coordination polymer: overcoming the Hofmeister bias selectivity. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(7): 316—322.
- [47] Sheng DP, Zhu L, Xu C, et al. Efficient and selective uptake of TcO_4^- by a cationic metal-organic framework material with open Ag^+ sites. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(6): 3471—3479.
- [48] Zhu L, Sheng DP, Xu C, et al. Identifying the recognition site for selective trapping of (TcO_4^-)-Tc-99 in a hydrolytically stable and radiation resistant cationic metal-organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(42): 14873—14876.
- [49] Drout RJ, Otake K, Howarth AJ, et al. Efficient capture of perrhenate and pertechnetate by a mesoporous Zr metal-organic framework and examination of anion binding motifs. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(4): 1277—1284.
- [50] Huang ZW, Li ZJ, Wu QY, et al. Simultaneous elimination of cationic uranium (VI) and anionic rhenium (VII) by graphene oxide-poly (ethyleneimine) macrostructures: a batch, XPS, EXAFS, and DFT combined study. *Environmental Science-Nano*, 2018, 5(9): 2077—2087.
- [51] Mei L, Li FZ, Lan JH, et al. Anion-adaptive crystalline cationic material for (TcO_4^-)-Tc-99 trapping. *Nature Communications*, 2019, 10: 1532.

Separation of $^{99}\text{TcO}_4^-$ for nuclear waste management and environment remediation

Mei Lei¹ Chai Zhifang^{1, 2} Shi Weiqun¹

(1. *Laboratory of Nuclear Energy Chemistry, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;*

2. *Engineering Laboratory of Advanced Energy Materials, Ningbo Institute of Industrial Technology,*

Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201)

Abstract Tc-99 is one of the most problematic radionuclides in nuclear waste and high-level radioactive waste, and it is of great significance in the field of nuclear waste treatment and environmental decontamination. This review summarizes the current methods and latest research progress for $^{99}\text{TcO}_4^-$ separation, and proposes a new class of solid-phase supramolecular recognition and separation concepts for $^{99}\text{TcO}_4^-$ separation based on its own research results. In this strategy, specific recognition sites for $^{99}\text{TcO}_4^-$ are introduced into the flexible molecular skeleton, and $^{99}\text{TcO}_4^-$ entering the crystal lattice after exchange can be efficiently recognized and captured by the specific anion recognition sites. The paper also compares and analyzes various separation methods, and put forward several issues to be solved in the future development of $^{99}\text{TcO}_4^-$ separation field.

Key words pertechnetate decontamination; reduction immobilization; precipitation separation; ion exchange; supramolecular recognition