

无机吸附材料处理放射性废水中铀的研究进展

于 静¹, 王建龙²

1. 浙江警官职业学院, 浙江 杭州 310009;

2. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084

摘要:核能与核工业的发展不可避免地会产生大量的含铀放射性废水。随着材料科学的发展,新型吸附材料不断出现,吸附法处理放射性废水近年来得到了特别关注。目前研究的无机吸附材料可分为无机矿物、金属氧化物、碳基材料等。通过接枝、交联、等离子体、复合等技术处理,在吸附材料表面修饰含氧官能团或含氮官能团,可提高对铀的吸附性能和选择性。铀的吸附机理多表现为离子交换和表面络合作用。本文主要介绍了无机吸附材料处理放射性废水中铀的研究进展,并对今后的研究方向提出了建议。

关键词:铀;吸附;吸附剂;放射性废水;碳基材料

中图分类号:TL941.19 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2018)02-0081-08

doi:10.7538/hhx.2018.40.02.0081

Research Advances in Inorganic Adsorption Materials Processing for Uranium From Radioactive Wastewater

YU Jing¹, WANG Jian-long²

1. Zhejiang Police Vocational Academy, Hangzhou 310009, China;

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: A large amount of uranium-containing wastewater was produced with the development and application of nuclear energy. Adsorption method has received increasing attention due to the rapid development of new adsorptive materials. The adsorption method is widely used for concentrating uranium in wastewater. The adsorbents used for the adsorption of uranium from wastewater include inorganic minerals, metal oxide and carbon-based materials (such as activated carbon, carbon nanotube and graphene) and so on. The modification of adsorbents by grafting O- or N-containing functional groups, cross-linking, plasma, ion-imprint and composite can enhance the adsorption capacity and selectivity. The mechanism for uranium adsorption is ion exchange and surface complexation. In this paper the research advances in uranium adsorption from wastewater are reviewed, and the future research direction is proposed based on the analysis of the present references.

Key words: uranium; adsorption; adsorbent; radioactive wastewater; carbon-based materials

在铀矿开采、核燃料加工、核能发电到乏燃料后处理的过程中,会产生大量的含铀放射性废物。进入人体后的铀主要蓄积于肝脏、肾脏和骨骼中,可引起急性或慢性中毒,诱发多种疾病,引起肝脏损伤和诱发癌症^[1]。对放射性废物必须进行有效地处理处置,其中对含铀废水的处理是放射性废物处理中的一个重要部分。目前处理方法分为3大类:化学法、物理化学法和生物法,具体的处理技术包括:蒸发浓缩法、化学沉淀法、离子交换法、电化学法、膜分离法、吸附法、微生物处理等传统方法^[2-3]。随着材料科学的发展,新型的吸附材料不断出现,吸附法处理放射性废水近年来得到了特别关注。本文从无机吸附材料的角度,综合介绍吸附法处理放射性废水中铀的研究进展。

1 铀的存在形式和危害

U(IV)和U(VI)是水溶液中铀的常见氧化态。在强还原条件和低碳酸盐浓度下,铀以 $U(OH)_4$ 和可能存在的 $U(OH)_3^-$ 及 $UO_{2(s)}$ 形式存在;在高碳酸盐浓度或中等还原条件下,以U(VI)存在形式为主,在低pH值时,可能是 UO_2^{2+} 占优,随着pH值的增大, UO_2^{2+} 的浓度受水解反应和碳酸络合物的控制^[4]。在pH值为2.5~3.0的铀矿废水中,铀的存在种类为 $UO_2SO_{4(aq)}$ ^[5]。所以吸附材料的研究绝大多数是针对U(VI)。

2 无机吸附材料处理放射性废水中铀的研究进展

吸附法富集放射性废水中的铀,首先要选择吸附量大、选择性高的吸附材料。到目前为止,文献^[6-89]报道的无机吸附材料包括:天然矿物、碳基材料、纳米材料等。通常,可采用含氧和含氮官能团的化合物对吸附材料进行修饰,提高吸附量和选择性。

一般地,可通过静态批式实验,研究吸附材料对硝酸盐溶液、高氯酸盐溶液或去离子水中铀的吸附量,考察吸附的影响因素,主要包括吸附时间、pH值、固液比、核素初始浓度、共存离子和温度等对吸附效果的影响,得到最大吸附量和吸附率的实验条件,并探讨吸附动力学、吸附热力学、吸附模式等。

吸附机理研究方面,可采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜能谱仪(SEM-EDS)、扫描电子显微镜(SEM)、光电子能谱(XPS)、傅里叶

红外光谱(FTIR)、环境扫描电镜X射线能谱仪(ESEM-EDX)及X射线吸收精细结构谱(XAFS)包括近边X射线吸收精细结构(XANES)和扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)等仪器探测手段,表征吸附材料,研究铀的存在种类,推测吸附机理。

2.1 无机矿物

天然矿物储量丰富、成本低,具有多孔性,存在大量吸附性的官能团,具有良好工程力学性质,便于吸附放射性物质后的处置,所以研究报道较多。

1) 硅酸盐、二氧化硅

XPS分析表明,铀吸附在高岭土表面的价态为U(VI)^[6],分子动力学模拟铀酰离子的吸附位点,从理论上证实 UO_2^{2+} 在硅氧面上形成了表面络合物^[7]。采用SEM、FTIR、XRD、XPS等手段分析发现,铀在黏土矿物上的吸附机理分为3个方面:表面络合、静电吸附、离子交换^[8-12]。在pH<7时,低pH值范围,吸附与离子强度有关,铀在黏土矿物上的吸附机理是外层络合、静电作用或与 H^+/Na^+ 等离子的交换;高pH值范围,吸附与离子强度无关,铀的吸附机理是内层络合;在pH>7时, $(UO_2)_3(OH)^+$ 、 $(UO_2)_4(OH)^+$ 等含量减小, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 、 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 或 $UO_2(OH)_3^-$ 、 $(UO_2)_3(OH)_7^-$ 等含量增加,吸附减弱。其中的硫酸盐、碳酸氢盐和磷酸盐也会影响吸附反应^[12]。

根据文献^[13-19]报道,通过对黏土矿物吸附剂的改性,提高其吸附性能,可将改性方式归纳为5类:(1)黏土矿物浸渍无机盐溶液后引入阳离子^[13];(2)黏土矿物和有机物反应后接枝对重金属具有配位作用的基团来改性黏土矿物,如含酰胺基、磺酸基的2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸^[14]、含羟基的 β -环糊精(等离子体技术制备)^[11-12]、偕胺肟化的聚丙烯腈^[15]、含咪唑环和硫醇基的硫醇苯并咪唑^[16],其中咪唑环和硫醇基可与铀酰离子发生强烈的螯合作用;(3)黏土结构经过金属氧化物柱撑,增大表面积和空洞大小^[17];(4)利用共沉淀原理,易沉淀物质与吸附剂形成协同体系^[18];(5)通过离子交换技术插入十八烷基三甲基溴化铵^[9-10]和半胱氨酸盐^[19],晶体结构不变,增加晶体层间距和阳离子交换容量,可萃取分离U(VI)与有机物形成的络合物或盐。

沸石 $(M(SiO_2)_x(AlO_2)_y \cdot nH_2O)$ 作为一种黏土矿物,在辐射环境下可保持高度稳定性,具有较强的离子交换能力^[20-21],其中沸石具有纤维的结构特征,直径为10~100 nm,表面积为431 m²/g,

对铀的饱和吸附量可达 2 511 mg/g。

1992 年由二氧化硅合成的介孔硅 MCM-41 出现后,因其具有均一有序的孔道、可调的孔径、可控的形貌等优点引起人们的广泛关注,又陆续生产出 MCM-48、SBA-15 等。在 $\text{pH} > 6$ 时, MCM-41 对铀的吸附率最大为 99%^[22]。SBA-15 因具有较大孔径、较厚的孔壁及更高的水热稳定性,在 $\text{pH}=6$ 、反应时间 30 min、25 °C 的条件下,对去离子水中铀的饱和吸附量可达 311 mg/g;吸附符合 Langmuir 和 Freunlich 等温模型和准二级动力学方程^[23]。与 MCM-41 相比, MCM-48 孔结构为立体三维状,表面活性剂含量更高,更有利于吸附^[24]。FTIR 分析^[25]发现, Si-OH 和 Si-O-Si 基团起重要作用。

硅胶($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)是一种三维空间网络结构材料,常用作吸附材料基体,目前已有红紫酸铵改性硅胶和硅胶/链球菌的复合物对铀吸附的报道^[26-27],其中红紫酸铵改性硅胶在 pH 为 5~6 时对铀的饱和吸附量可达 311 mg/g,吸附率为 98%^[26-27]。粉煤灰中含有 SiO_2 和 Al_2O_3 ,表面疏松多孔,采用其作为吸附剂,对铀的最大吸附率为 93.1%^[28],因此可将其变废为宝。

2) 磷酸盐矿物

羟基磷灰石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)可作为反应性屏障材料处理地下水中的铀。XRD 和 ESEM/EDX 分析发现,铀和磷灰石生成了磷酸铀矿物,其吸附机理包括:溶解沉淀、表面络合和离子交换^[29]。在 $\text{pH}=3\sim 4.5$ 、反应时间 60 min、25 °C 的条件下,羟基磷灰石/聚丙烯酰胺的复合物对去离子水体系中铀的饱和吸附量为 262 mg/g,吸附性能明显强于单纯的磷灰石^[30]。

2.2 金属氧化物、氢氧化物及其盐

1) 铁氧化物

针铁矿、赤铁矿、磁铁矿等表面在低 pH 值和中性环境中具有大量的吸附位点和正电荷,对 U(VI)的吸附率高达 99%;纳米 Fe_3O_4 既可高效快速去除核素,又可用磁分离法将其回收利用^[31]。通过 SiO_2 ^[32]、丙烯酰胺和乙烯基吡啶功能化 SiO_2 (离子印迹技术制备)^[33]、聚乙烯丙酰胺^[34]、氨脲化 SiO_2 ^[35]、正硅酸乙酯和 3-氨丙基三乙氧基硅烷磷酸化的 SiO_2 ^[36]、磷酸化聚乙烯醇^[37]包覆 Fe_3O_4 形成复合物和 Fe_3O_4 包覆绿坡缕石^[38]或啤酒酵母菌^[39]形成复合物,既可有效避免纳米 Fe_3O_4 的团聚和氧化,引进官能团后还能

提高吸附效果,并可用磁分离法回收吸附材料。在 $\text{pH}=5$ 和 25 °C 的条件下,聚乙烯丙酰胺与纳米 Fe_3O_4 的复合物对铀的饱和吸附量为 220 mg/g,吸附符合 Langmuir 等温模型^[34]。

相比于氧化铁^[40]、四氧化三铁^[41]、钡铁氧体^[42]和针铁矿^[43],四方针铁矿的晶体结构中存在大隧道结构,铁原子镶嵌其中,会发生催化和离子交换作用,对铀的吸附效果最好,饱和吸附量为 690 mg/g^[44-45]。可通过腐殖酸改性^[46]和加入盖氏杆菌^[47]提高吸附量。

碳酸盐和磷酸盐会影响铀在铁矿物表面的吸附反应^[31]。不存在 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 时, U(VI)的吸附和还原反应同时发生, UO_2 会分布在磁铁矿晶体表面的边缘和接缝处;存在 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 时, U(VI)- CO_3 -Ca 的形成会抑制铀的还原反应^[48]。XPS 分析发现:磁铁矿表面附近存在 U(IV)和 U(V); U(IV) 的量与 Fe(II) 的含量相关。XANES 分析发现,磁铁矿颗粒存在 U(IV)、U(V)/U(VI)的铀酰盐^[49]。SEM-EDS 和 FTIR 分析结果表明,腐殖酸改性针铁矿吸附 U(VI)的机理主要为内层络合和离子交换,与 U(VI)作用的基团主要是羟基、酚羟基和羧基^[46]。XPS 分析表明,含氮基团是聚乙烯丙酰胺/ Fe_3O_4 复合物发挥吸附作用的功能团^[34]。

2) 其它氧化物和盐

二氧化钛拥有理想的零点电位($\text{pH}_{\text{pzc}}=7$),在宽的 pH 值范围内具有强的化学稳定性,比表面积为 620 m^2/g ,可去除废水中的多种离子,在 Cu(II)和 Eu(III)存在时,对 U(VI)的吸附性最好^[50]。二氧化钛或钛酸丁酯等作为钛源,水热法合成磷酸三丁酯接枝的钛纳米晶须^[51]、钛纳米管^[52]、巯基^[53]和氨基^[54]接枝的聚乙烯乙醇和二氧化钛的纳米复合物,可用于水中低浓度铀的回收。

由于 Ag 的杀菌作用,通过光聚合反应生成 Ag 纳米颗粒和聚乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸的复合物可用于含微生物废水中铀的回收,在其他金属离子(Mo、Fe、Al、Cu、Mn 和 Ca)存在时,能选择性地吸附 98% 的铀^[55]。有关硅酸镁空心球^[56]、纳米球状 CaCO_3 ^[57]、纳米钒酸铈^[58]和氧化铝^[59]对铀的吸附也有相关报道。

二氧化钛对铀的吸附与 pH 值紧密相关^[60]。随着 pH 值的增加和离子强度的减小,纳米球状 CaCO_3 对铀的吸附率增大,说明吸附机理是离子

交换和外层络合^[57]。非纳米氧化铝对铀的吸附为外层络合,纳米氧化铝为内层络合^[59]。

2.3 碳基材料

碳基材料具有较高的孔隙率和较大的比表面积,且耐高温、抗辐射、化学性质稳定,有潜力作为吸附剂从水中提取铀。活性炭是常见的吸附材料。碳纳米管与石墨结构相似,其碳原子以 sp^2 杂化为主,混合有部分 sp^3 杂化。由于碳纳米管和石墨烯比表面积大,其不饱和碳原子易与其它原子相结合趋于稳定,具有较大的化学活性^[61]。

1) 活性炭

采用花生壳制备活性炭,在溶液中 $U(VI)$ 初始质量浓度为 30 mg/L、活性炭加入量为 0.5 g/L、在 $pH=5.5$ 和吸附时间为 150 min 的较佳条件下,活性炭对 $U(VI)$ 的吸附量为 56.37 mg/g, $U(VI)$ 吸附率为 93.94%^[62],可通过表面改性如浸渍三辛胺、负载亚微米 $Mg(OH)_2$ 颗粒、KOH 活化来提高活性炭对铀等重要核素的吸附和分离性能^[63-65]。有研究显示,采用温和的水热法制备生物质炭化物对铀有较好的吸附效果^[66-68],苯甲酰基接枝的活性炭、单宁酸的乙二醛交联物和松针的水热炭化物,可选择性吸附 $U(VI)$,不受其他金属离子干扰^[66-67,69]。当溶液中存在胡敏酸时,铀与胡敏酸形成络合物,降低碳表面对铀的吸附量^[65]。

2) 碳纳米管和石墨烯

碳纳米管对铀的吸附反应符合准二级动力学和 Langmuir 等温方程,为自发吸热过程^[70]。碳纳米管经 HNO_3/H_2SO_4 混合物加热回流处理,零点电位值降低和胶体稳定性增强^[71]。碳纳米管经硝酸氧化^[72],接枝双羟基乙酰胺^[73]或羟甲基^[74],与枝状聚合物^[75]或 $AgOH$ ^[76]形成复合物处理,对铀的吸附性能有所提高。采用氮气等离子体技术将胺基接枝在碳纳米管上,在 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Cs^+ 存在时,能选择性地吸附 $U(VI)$ ^[77]。

用 Hammer 法制备单层氧化石墨烯, $pH=4.0$ 时,对铀的饱和吸附量为 299 mg/g,吸附是自发吸热过程^[78];有研究表明,可通过将氧化石墨烯电镀至活性炭板^[79],与磷酸氨基环丙烷反应制备石墨烯海绵复合材料^[80],与氨基化聚合物形成复合石墨烯材料^[81],通过光聚合反应修饰环糊精后接枝羟基到石墨烯上^[82],提高对铀的吸附性能。在 $pH=4$ 、20 °C 时,在 0.1 mol/L NaCl 溶液中,氨基化聚合物和石墨烯的复合物对铀的饱和

吸附量可达 872 mg/g,吸附率达 98%^[81]。

由于磁性颗粒的空间间隔效应能阻止石墨烯片层之间的聚集或堆积,采用磁分离手段可有效地从溶液中分离碳纳米管和石墨烯^[83-84]。相关磁性石墨烯的复合物和碳纳米管的复合物的研究成为热点^[85-89]。

通过实验发现磁性石墨烯复合物对铀的吸附仅受 pH 值影响,不受离子强度的影响,说明是内层络合反应^[87]。氧化石墨烯对铀的吸附同样只受 pH 值影响^[78]。EXAFS 观察到 $U-C$ 和 $U-Fe$ 键的存在,证实石墨烯复合物与铀形成了内层络合物^[88]。在低 pH 值时,溶液中存在胡敏酸,会提高石墨烯对铀的吸附,高 pH 值则相反;胡敏酸既可与铀形成络合物也可直接与石墨烯发生吸附作用进而影响铀在石墨烯上的吸附^[82]。碳纳米管对铀的吸附机理为:在低 pH 值时为外层络合和离子交换;高 pH 值时为内层络合和共沉淀^[72,85];当 $pH < 4$ 时,溶液中碳酸盐的存在不会对碳纳米管吸附铀有影响,当 $pH > 4$ 时,会降低吸附率^[72]。

3 结束语及建议

吸附铀的无机吸附材料中,硅酸盐和磷酸盐矿物性质稳定易于地质处置;硅胶、介孔硅等表面积大、基团单一、孔隙多,常用作基质材料;采用 SiO_2 包覆纳米 Fe_3O_4 制备磁性复合材料是一个研究热点;化学活性高的碳纳米管和石墨烯吸附铀的研究得到广泛关注,吸附后废物容易减容,但也要考虑此类纳米材料本身的化学毒性和对环境的污染。吸附材料经过交联、离子印迹、等离子体、复合、接枝含氧官能团(如羟基、羧基、酰胺基、胍基、磷类)和含氮官能团(如氨基、脒基、胍基、脒基、磷类)和含氮官能团(如氨基、脒基、胍基、脒基、磷类)等技术处理后可提高吸附性能。利用含氮官能团改性后的吸附量明显增大,并对铀的选择性更高,其中酰胺基改性应用较多。在低 pH 值范围内,铀的吸附机理多表现为离子交换和外层络合;在高 pH 值范围内,铀的吸附机理多表现为内层络合。

今后,关于放射性废水中铀的吸附研究,应加强以下两方面的研究:1) 利用材料、化学、生物学等学科基础知识和最新进展,开发出吸附量大、选择性高及耐辐照的吸附材料;2) 除了文中所提及的现代分析手段外,还应综合其它方法,如透射电子显微镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)、微分脉冲极谱法(DPP)、电子顺磁共振(ESR)、高分辨

电位滴定方法及质子诱导 X 射线发散 (PIXE) 等,多角度、多层次分析铀的吸附特性及机理。尤其 XAFS 是研究材料吸附铀的微观结构如氧化态、键长和配位数非常有效的手段^[90]。采用光谱技术比如 FTIR、XPS 及 XFAAS 等结合密度泛函理论(DFT)及表面络合模型(SCMs)可以从原子水平上很好地分析一些纳米材料对铀的吸附过程^[91-93]。

深入探讨铀在材料界面的物理化学反应以及界面的分离行为,重点研究铀在复杂体系中的界面变化规律,探讨复杂体系中铀的富集和吸附机理,为开发含铀废水处理新技术以及海水中铀提取新材料提供科学依据和技术支持。

参考文献:

- [1] Melo D, Burkart W. Uranium: environmental pollution and health effects[M]. Holland: Elsevier B V, 2011.
- [2] 王建龙,刘海洋.放射性废水的膜处理技术研究进展[J].环境科学学报,2013,33(10):2639-2656.
- [3] Wang J L, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future[J]. Biotechnol Adv, 2009, 27: 195-226.
- [4] Choppin G R. Actinide speciation in aquatic systems[J]. Mar Chem, 2006, 99: 83-92.
- [5] Arnold T, Baumann N, Krawczyk-Barsch E, et al. Identification of the uranium speciation in an underground acid mine drainage environment[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2011, 75: 2200-2212.
- [6] Memon J R, Hallam K R, Bhanger M I, et al. Evaluation of sorption of uranium onto metakaolin using X-ray photoelectron and Raman spectroscopies[J]. Anal Chim Acta, 2009, 631: 69-73.
- [7] 刘晓宇,黎春,田文字,等.铀酰离子吸附在高岭土基面的分子动力学模拟[J].物理化学学报,2011,27(1):59-64.
- [8] Xiao J, Chen Y T, Zhao W H, et al. Sorption behavior of U(VI) onto Chinese bentonite: effect of pH, ionic strength, temperature and humic acid[J]. J Mol Liq, 2013, 188: 178-185.
- [9] Gajowiak A, Gladysz-Plaska A, Sternik D, et al. Sorption of uranyl ions on organosepiolite[J]. Chem Eng J, 2013, 219: 459-468.
- [10] Majdan M, Pikus S, Gajowiak A, et al. Characterization of uranium(VI) sorption by organobentonite[J]. Appl Surf Sci, 2010, 256: 5416-5421.
- [11] Xiao J, Chen Y T, Xu J B. Plasma grafting montmorillonite/iron oxide composite with β -cyclodextrin and its application for high-efficient decontamination of U(VI)[J]. J Ind Eng Chem, 2014, 20: 2830-2839.
- [12] Yang S T, Zong P F, Hu J, et al. Fabrication of β -cyclodextrin conjugated magnetic HNT/iron oxide composite for high-efficient decontamination of U(VI)[J]. Chem Eng J, 2013, 214: 376-385.
- [13] 郭亚丹,梁平,李效萌,等.改性累托石吸附溶液中铀 U(VI)的研究[J].中国陶瓷,2014,50(7):24-28.
- [14] Ortoboy S, Acar E T, Atun G, et al. Performance of acrylic monomer based terpolymer/montmorillonite nanocomposite hydrogels for U(VI) removal from aqueous solutions[J]. Chem Eng Res Des, 2013, 91: 670-680.
- [15] 陈卫军,林龙,沈江南,等.偕胺肟基聚丙烯腈/蒙脱土纳米复合材料海水铀的吸附规律研究[J].海洋技术,2011,30(3):17-20.
- [16] Guerra D L, Viana R R, Airoidi C. Use of raw and chemically modified hectorites as adsorbents for Th(IV), U(VI) and Eu(III) uptake from aqueous solutions[J]. Desalination, 2010, 260: 161-171.
- [17] 夏良树,周鹏飞,蒋海燕.腐殖酸-柱撑膨润土的制备及其对铀(VI)的吸附性能[J].南华大学:自然科学版,2013,27(3):20-24.
- [18] 夏良树,张晓峰,黄欣.凹凸棒石与硫酸亚铁协同吸附铀[J].原子能科学技术,2013,47(11):1944-1950.
- [19] 王光辉,胡苏杭,韩晨.半胱氨酸盐酸盐改性膨润土对铀的吸附研究[J].日用化学工业,2014,44(3):126-130.
- [20] Warchol J, Matlok M, Misaelides P, et al. Interaction of U(VI)aq with CHA-type zeolitic materials[J]. Micropor Mesopor Mat, 2012, 153: 63-69.
- [21] Sharma P, Tomar R. Synthesis and application of an analogue of mesolite for the removal of uranium(VI), thorium(IV), and europium(III) from aqueous waste[J]. Micropor Mesopor Mat, 2008, 116: 641-652.
- [22] Stamberg K, Venkatesan K A, Vasudeva Rao P R. Surface complexation modeling of uranyl ion sorption on mesoporous silica[J]. Colloid Surface A, 2003, 221: 149-162.
- [23] 王兴慧,朱桂茹,高从堦.短孔道介孔二氧化硅 SBA-15 对铀的吸附性能[J].化工学报,2013,64(7):2480-2487.
- [24] Vidya K, Gupta N M, Selvam P. Influence of pH on the sorption behaviour of uranyl ions in meso-

- porous MCM-41 and MCM-48 molecular sieves[J]. Mater Res Bull, 2004, 39: 2035-2048.
- [25] Kumar D, Bera S, Tripathi A K, et al. Uranium oxide nanoparticles dispersed inside the mesopores of MCM-48: synthesis and characterization[J]. Micropor Mesopor Mat, 2003, 66: 157-167.
- [26] Sadeghi S, Sheikhzadeh E. Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium(VI) ions from water samples[J]. J Hazard Mater, 2009, 163: 861-868.
- [27] Mishra A, Melo J S, Sen D, et al. Evaporation induced self assembled microstructures of silica nanoparticles and streptococcus lactiscells as sorbent for uranium(VI)[J]. J Colloid Interf Sci, 2014, 414: 33-40.
- [28] 林莹,何细文,高柏,等. 粉煤灰对低质量浓度铀的吸附研究[J]. 世界核地质科学, 2010, 27(1): 58-61.
- [29] Simon F G, Biermann V, Peplinski B. Uranium removal from groundwater using hydroxyapatite[J]. Appl Geochem, 2008, 23: 2137-2145.
- [30] Baybas D, Ulusoy U. Polyacrylamide-hydroxyapatite composite: preparation, characterization and adsorptive features for uranium and thorium[J]. J Solid State Chem, 2012, 194: 1-8.
- [31] Li D, Kaplan D I. Sorption coefficients and molecular mechanisms of Pu, U, Np, Am and Tc to Fe (hydr)oxides: a review[J]. J Hazard Mater, 2012, 243: 1-18.
- [32] Fan F L, Qin Z, Bai J, et al. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ composite particles[J]. J Environ Radioact, 2012, 106: 40-46.
- [33] Liu M C, Chen C L, Wen T, et al. Synthesis of magnetic ion-imprinted composites and selective separation and preconcentration of U(VI)[J]. Dalton T, 2014, 43: 7050-7056.
- [34] Song W C, Liu M C, Hu R, et al. Water-soluble polyacrylamide coated- Fe_3O_4 magnetic composites for high-efficient enrichment of U(VI) from radioactive wastewater[J]. Chem Eng J, 2014, 246: 268-276.
- [35] Zhao Y G, Li J X, Zhao L P, et al. Synthesis of amidoxime-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ core-shell magnetic microspheres for highly efficient sorption of U(VI)[J]. Chem Eng J, 2014, 235: 275-283.
- [36] 胡建邦,袁亚莉,唐琼,等. 氨基化改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合磁性材料的制备以及对铀(VI)的吸附研究[J]. 应用化工, 2012, 41(12): 2067-2074.
- [37] 杨森,张光亮,沈杏,等. 磷酸化聚乙烯醇修饰磁性纳米粒子对铀酰的吸附性能研究[J]. 广东化工, 2013, 246: 5-6.
- [38] Fan Q H, Li P, Chen Y F, et al. Preparation and application of attapulgite/iron oxide magnetic composites for the removal of U(VI) from aqueous solution[J]. J Hazard Mater, 2011, 192: 1851-1859.
- [39] 彭国文,丁德馨,胡南,等. 纳米 Fe_3O_4 负载啤酒酵母菌对铀的吸附性能与机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 604-610.
- [40] 胡军,周跃明,梁喜珍,等. 纳米氧化铁对铀(VI)吸附性能的研究[J]. 光谱实验室, 2011, 28(2): 718-722.
- [41] 贾继云,袁亚莉,黄芬,等. Fe_3O_4 磁流体对铀(IV)的吸附研究[J]. 南华大学学报: 自然科学版, 2011, 25(2): 66-69.
- [42] 熊国宣,黄海清,张志宾. 多孔纳米钡铁氧体制备及其吸附铀的性能研究[J]. 原子能科学技术, 2012, 46(9): 1041-1044.
- [43] Yusan S D, Erenturk S A. Sorption behaviors of uranium(VI) ions on $\alpha\text{-FeOOH}$ [J]. Desalination, 2011, 269: 58-66.
- [44] Yusan S D, Akyil S. Sorption of uranium(VI) from aqueous solutions by akaganeite[J]. J Hazard Mater, 2008, 160: 388-395.
- [45] Yusan S D, Erenturk S A. Adsorption equilibrium and kinetics of U(VI) on beta type of akaganeite[J]. Desalination, 2010, 263: 233-239.
- [46] 谢水波,冯敏,杨金辉,等. 腐殖酸改性针铁矿对铀 U(VI)的吸附性能及机理研究[J/OL]. 环境科学学报, 2014-04-04, <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13671/j.hjkxxb.2014.0644.html>.
- [47] Katsoyiannis I A. Carbonate effects and pH-dependence of uranium sorption onto bacteriogenic iron oxides: kinetic and equilibrium studies[J]. J Hazard Mater, 2007, B139: 31-37.
- [48] Singer D M, Chatman S M, Ilton E S, et al. Identification of simultaneous U(VI) sorption complexes and U(IV) nanoprecipitates on the magnetite (111) surface[J]. Environ Sci Technol, 2012, 46: 3811-3820.
- [49] Huber F, Schild D, Vitova T, et al. U(VI) removal kinetics in presence of synthetic magnetite nanoparticles[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2012, 96: 154-173.
- [50] Konstantinou M, Pashalidis I. Competitive sorption of Cu(II), Eu(III) and U(VI) ions on TiO_2 in

- aqueous solutions; a potentiometric study[J]. Colloid Surface A, 2008, 324: 217-221.
- [51] 张麟熹,孙玉珍,罗明标. 磷酸三丁酯修饰 Ti 纳米晶须应用于吸附铀酰离子[J]. 复合材料学报, 2011, 28(3): 96-102.
- [52] 常阳,张麟熹,罗明标,等. 钛纳米管的制备和对铀离子的吸附[J]. 材料研究学报, 2010, 24(4): 424-428.
- [53] Abbasizadeh S, Keshtkar A R, Mousavian M A. Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol/titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium(VI) and thorium(IV) removal from aqueous solution[J]. Chem Eng J, 2013, 220: 161-171.
- [54] Abbasizadeh S, Keshtkar A R, Mousavian M A. Sorption of heavy metal ions from aqueous solution by a novel cast PVA/TiO₂ nanohybrid adsorbent functionalized with amine groups[J]. J Ind Eng Chem, 2014, 20: 1656-1664.
- [55] Das S, Pandey A K, Athawale A A, et al. Silver nanoparticles embedded polymer sorbent for preconcentration of uranium from bio-aggressive aqueous media[J]. J Hazard Mater, 2011, 186: 2051-2059.
- [56] Fan F Z, Qin Z. Sorption of uranium(VI) from aqueous solution onto magnesium silicate hollow spheres[M]. IMP and HIRFL Annual Report, 2010: 79-80.
- [57] 杨鑫,任雪梅,吴西林,等. 纳米球状碳酸钙对水中铀酰离子的吸附[J]. 核化学与放射化学, 2012, 34(6): 337-340.
- [58] Banerjee C, Dudwadkar N, Tripathi S C, et al. Nano-cerium vanadate: a novel inorganic ion exchanger for removal of americium and uranium from simulated aqueous nuclear waste[J]. J Hazard Mater, 2014, 280: 63-70.
- [59] Sun Y B, Yang S T, Sheng G D, et al. Comparison of U(VI) removal from contaminated groundwater by nanoporous alumina and non-nanoporous alumina[J]. Sep Purif Technol, 2011, 83: 196-203.
- [60] Bonato M, Ragnarsdottir K V, Allen G C. Removal of uranium(VI), lead(II) at the surface of TiO₂ nanotubes studied by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Water Air Soil Poll, 2012, 223: 3845-3857.
- [61] 李兴亮,宋强,刘碧君,等. 炭材料对铀的吸附[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1446-1453.
- [62] 李小燕,张明,刘义保,等. 花生壳活性炭吸附溶液中的铀[J]. 化工环保, 2013, 33(3): 202-205.
- [63] Ahmed S H, Sharaby C M, Gammal E M E. Uranium extraction from sulfuric acid medium using trioctylamine impregnated activated carbon[J]. Hydrometallurgy, 2013, 134-135: 150-157.
- [64] Lei F A, Fan F L, Bai J, et al. Sorption of uranium with functionalized nanoporous carbons[M]. IMP and HIRFL Annual Report, 2009: 73-74.
- [65] Yakout S M, Metwally S S, El-Zakla T. Uranium sorption onto activated carbon prepared from rice straw: competition with humic acids[J]. Appl Surf Sci, 2013, 280: 745-750.
- [66] Li B, Ma L J, Tian Y, et al. A catechol-like phenolic ligand-functionalized hydrothermal carbon: one-pot synthesis, characterization and sorption behavior toward uranium[J]. J Hazard Mater, 2014, 271: 41-49.
- [67] Liu Y H, Wang Y Q, Zhang Z B, et al. Removal of uranium from aqueous solution by a low cost and high-efficient adsorbent[J]. Appl Surf Sci, 2013, 273: 68-74.
- [68] Kumar S, Loganathan V A, Gupta R B, et al. An assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization[J]. J Environ Manage, 2011, 92: 2504-2512.
- [69] Zhao Y S, Liu C X, Feng M, et al. Solid phase extraction of uranium(VI) onto benzoylthiourea-anchored activated carbon[J]. J Hazard Mater, 2010, 176: 119-124.
- [70] Fafous I I, Dawoud J N. Uranium(VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution[J]. Appl Surf Sci, 2012, 259: 433-440.
- [71] Schierz A, Zanker H. Aqueous suspensions of carbon nanotubes: surface oxidation, colloidal stability and uranium sorption[J]. Environ Pollut, 2009, 157: 1088-1094.
- [72] Sun Y B, Yang S T, Sheng G D, et al. The removal of U(VI) from aqueous solution by oxidized multi-walled carbon nanotubes[J]. J Environ Radioact, 2012, 105: 40-47.
- [73] Deb A K S, Ilaiyaraja P, Ponraju D, et al. Diglycolamide functionalized multi-walled carbon nanotubes for removal of uranium from aqueous solution by adsorption[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2012, 291: 877-883.
- [74] 刘淑娟,李金英,罗明标,等. 甲醛改性多壁碳纳米管吸附铀的性能研究[J]. 原子能科学技术, 2013, 47(1): 7-13.
- [75] 刘淑娟,马建国,花榕,等. 枝状聚合物修饰碳纳米

- 管对铀吸附性能研究[J]. 东华理工大学学报:自然科学版, 2012, 35(4): 388-393.
- [76] Zare F, Ghaedi M, Daneshfar A, et al. Efficient removal of radioactive uranium from solvent phase using AgOH-MWCNTs nanoparticles: kinetic and thermodynamic study[J]. Chem Eng J, 2015, 273: 296-306.
- [77] Wang Y, Gu Z X, Yang J J, et al. Amidoxime-grafted multiwalled carbon nanotubes by plasma techniques for efficient removal of uranium(VI)[J]. Appl Surf Sci, 2014, 320: 10-20.
- [78] Li Z J, Chen F, Yuan L Y, et al. Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions[J]. Chem Eng J, 2012, 210: 539-546.
- [79] Chen S P, Hong J X, Yang H X, et al. Adsorption of uranium(VI) from aqueous solution using a novel graphene oxide-activated carbon felt composite[J]. J Environ Radioactiv, 2013, 126: 253-258.
- [80] 张伟强, 马建国, 刘淑娟, 等. 改性石墨烯海绵材料对铀的吸附研究[J]. 东华理工大学学报:自然科学版, 2014, 37(2): 230-235.
- [81] Shao D D, Li J X, Wang X K. Poly(amidoxime)-reduced graphene oxide composites as adsorbents for the enrichment of uranium from seawater[J]. Sci China Chem, 2014, 57: 1449-1458.
- [82] Song W C, Shao D D, Lu S S, et al. Simultaneous removal of uranium and humic acid by cyclodextrin modified graphene oxide nanosheets[J]. Sci China Chem, 2014, 57: 1291-1299.
- [83] 周丽, 邓慧萍, 万俊力, 等. 石墨烯基铁氧化物磁性材料的制备及在水处理中的吸附性能[J]. 化学进展, 2013, 2(1): 145-155.
- [84] Ren X M, Chen C L, Nagatsu M, et al. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review[J]. Chem Eng J, 2011, 170: 395-410.
- [85] Zong P F, Gou J Y. Rapid and economical synthesis of magnetic multiwalled carbon nanotube/iron oxide composite and its application in preconcentration of U(VI)[J]. J Mol Liq, 2014, 195: 92-98.
- [86] Tan L C, Liu Q, Jing X Y, et al. Removal of uranium(VI) ions from aqueous solution by magnetic cobalt ferrite/multiwalled carbon nanotubes composites[J]. Chem Eng J, 2015, 273: 307-315.
- [87] Zong P F, Wang S F, Zhao Y L, et al. Synthesis and application of magnetic graphene/iron oxides composite for the removal of U(VI) from aqueous solutions[J]. Chem Eng J, 2013, 220: 45-52.
- [88] Sun Y B, Ding C C, Cheng W C, et al. Simultaneous adsorption and reduction of U(VI) on reduced graphene oxide-supported nanoscale zerovalent iron[J]. J Hazard Mater, 2014, DOI:10.1016/j.jhazmat.2014.08.023.
- [89] Zhao Y G, Li J X, Zhang S W, et al. Efficient enrichment of uranium(VI) on amidoximated magnetite/graphene oxide composites[J]. RSC Adv, 2013, 3: 18952-18959.
- [90] Yu S J, Wang X X, Yang S T, et al. Interaction of radionuclides with natural and manmade materials using XAFS technique[J]. Sci China Chem, 2017, 60: 170-187.
- [91] Wang X X, Yu S J, Jin J, et al. Application of graphene oxides and graphene oxide-based nanomaterials in radionuclide removal from aqueous solutions[J]. Sci Bull, 2016, 61: 1583-1593.
- [92] 杜毅, 王建, 王宏青, 等. 人工纳米材料吸附放射性核素的机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35: 1837-1847.
- [93] 王祥学, 李洁, 于淑君, 等. 放射性核素在天然粘土和人工纳米材料吸附机理研究[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(5): 329-340.