

普鲁士蓝类复合材料去除放射性铯的研究进展

刘恒辰¹, 陈雅兰¹, 叶兆勇¹, 杨禹^{1,*}, 郭瑞^{2,*}

1. 北京师范大学 环境学院, 北京 100875;

2. 环境保护部 固体废物与化学品管理技术中心, 北京 100029

摘要: 铯是放射性废水主要成分之一, 其半衰期长、危害程度大。普鲁士蓝类化合物具有优良的铯选择性, 因此成为了主流的除铯材料。但是单独应用普鲁士蓝除铯效率低, 且容易造成二次污染, 难以适应实际需求。为解决这些问题, 很多研究尝试使用载体负载普鲁士蓝, 达到了增大吸附量、提高除铯效率和处理后易于分离等效果。本文详细介绍了普鲁士蓝类复合材料的载体种类, 以及与晶体学、反应动力学、吸附等温线和热力学分析等有关反应机理。希望能为相关的研究提供参考。

关键词: 铯; 普鲁士蓝; 复合材料; 放射性污染

中图分类号: TL941.19 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)05-0273-12

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2017075

Research and Progress on Removal of Cesium by Prussian Blue Analogue Composites

LIU Heng-chen¹, CHEN Ya-lan¹, YE Zhao-yong¹, YANG Yu^{1,*}, GUO Rui^{2,*}

1. School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2. Solid Waste and Chemical Management Technology Center, Ministry of Environmental Protection
of the People's Republic of China, Beijing 100029, China

Abstract: Cesium, with long half-life and huge harms to ecosystem, is one of the main components of radioactive waste water. Prussian blue analogue compounds have excellent cesium selective removal. However, Prussian blue direct application in cesium removal is not feasible due to difficulty with the solid-liquid separation that is caused by the fine particle size. In order to solve these problems, many studies have tried to load Prussian blue analogue on the different carriers. This approach increases the adsorption capacity of cesium, improves the removal of cesium and makes it possible to utilize without typical difficulty associated with separation of nanoparticles from solution. In this paper, the species of Prussian blue analogue composites and the reaction mechanism in terms of crystallography, reaction kinetics,

收稿日期: 2017-12-07; 修订日期: 2018-02-11

作者简介: 刘恒辰(1994—), 男, 河南商丘人, 硕士研究生, 环境工程专业, E-mail: hengchenliu@foxmail.com

* 通信联系人: 杨禹(1984—), 女, 辽宁大连人, 博士, 副教授, 从事水处理技术研究, E-mail: yangyu@bnu.edu.cn;

郭瑞(1987—), 女, 河北邢台内丘人, 博士, 助理研究员, 从事固体废物利用处置与管理工作, E-mail: guorui3030@163.com

网络出版时间: 2018-06-01; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180531.1003.016.html>

adsorption isotherms and thermodynamic are introduced in detail. We hope to provide references for related research.

Key words: cesium; Prussian blue; composites; radioactive pollution

铯元素有 ^{133}Cs 、 ^{134}Cs 、 ^{135}Cs 和 ^{137}Cs 等几种同位素,除 ^{133}Cs 外,其他均具有放射性。 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和 ^{135}Cs 半衰期分别为 2.06 a、30.2 a 和 2.1×10^6 a,这导致随着时间的延长,铯在裂变产物中的占比增大,成为最主要的放射源之一^[1]。放射性铯主要来源于采矿行业、医疗行业和能源行业(核电站)等排放的废物。其中放射性废水中铯主要以 Cs^+ 存在,进入生物体之后与碱金属同族元素钾的行为相似,能迅速在生物体中扩散分布,造成严重的内源照射^[2]。

国际能源短缺的加剧促使人类寻找新能源,核能具有经济高效的特点,是化石能源的优良替代品。随着核能的快速发展,核电事故也频频发生,比较典型的有美国三里岛核事故、前苏联切尔诺贝利核事故等,它们为人类安全利用核能蒙上了阴影。进入新世纪,核电事故依然未能消除。2011年,福岛核事故的发生再次将核能安全问题推向了风口浪尖。在这次核电站事故中,约 $6.3\times 10^5\sim 7.7\times 10^5$ TBq 放射性核素随着废水泄露到太平洋^[3]。据推算,一年之后仍有约 1.8×10^{16} Bq 的 ^{134}Cs 和 1.5×10^{16} Bq 的 ^{137}Cs 残留^[4]。目前我国正在筹建多座核电站,因此加强铯元素去除的研究有助于应对未来核事故带来的风险^[5]。

目前放射性铯的常见处理方法有吸附法(离子交换法)、化学沉淀法、溶剂萃取法、蒸发浓缩法、膜处理法等^[6]。其中吸附法克服了其他方法成本高、耗时长或者不具有选择性的缺点,逐渐成为主流的除铯方式。在吸附剂中寻找对 Cs^+ 具有选择性结合力的材料可以提高其去除效率,目前满足条件的化合物有冠醚、杯芳烃、磷钼酸铵和普鲁士蓝类(亚铁氰化物)化合物^[1,7]。这些化合物中,普鲁士蓝类化合物(Prussian blue analogues, PBA)对 Cs^+ 有高度选择性,且成本相对较低,成为了最常用的材料并应用于实际放射性废水的处理中。PBA(亚铁氰化物)种类繁多,对于 Cs^+ 的吸附能力按照亚铁氰化铁<亚铁氰化铜<亚铁氰化锌<亚铁氰化镍<亚铁氰化钴的顺序增加^[8-9]。这些材料中,亚铁氰化铁(纯普鲁士蓝)对人体几乎无毒,被美国食品药品监督管理局批准为口服除铯药剂^[10-12]。我国临床医学也有用普鲁士蓝(Prus-

sian blue, PB)治疗铯中毒的病例研究^[13-14]。

普鲁士蓝是一类不溶于水的化合物,通常情况下碾碎后以不溶的粉末状态存在,直接投入废水中,不但容易集聚削弱除铯效率,而且难以回收造成二次污染。为解决这个问题,人们尝试将PBA用载体固定,制成复合材料从而提高吸附效率,克服回收难题。除此之外,普鲁士蓝除铯反应的机理也尚未完全清楚,因此加强对PBA机理和应用的研究能够更有效提高除铯效果。

本文通过总结近十年普鲁士蓝类复合材料应用于铯去除方面的文献研究,分别从普鲁士蓝类化合物载体的分类,以及复合材料除铯的反应机理两个方面进行了总结讨论。希望能为相关的研究指明方向,提供参考。

1 普鲁士蓝类固定化载体分类

选择合适的载体对提高PBA(亚铁氰化物)除铯效率至关重要。载体应当具有物理化学稳定性好、结合位点多、结合能力强、易于分离、易于后处理和不降低PBA对铯的亲合力等特点。目前常见的载体材料有磁性载体、碳基载体、高分子载体、离子交换树脂载体、胶体载体、氧化硅载体、膜材料载体等种类。选用不同的载体,可以使PBA复合材料具备载体的优点,从而适用于不同类型和规模含铯废水的处理实验。

1.1 磁性载体

磁性材料具有在外加磁场情况下聚集、不加磁场良好分散的特点,因此在水处理中受到关注。目前很多研究聚焦于将纳米材料吸附剂和磁性材料结合,从而解决其易分散难回收的缺陷。在PBA(亚铁氰化物)除 Cs^+ 领域,磁性材料作为载体的研究越来越多。

普鲁士蓝类化合物与磁性载体结合常见的方法有两类。第一类是通过中间体链接或化合物包裹磁性载体和PBA,从而构成磁性普鲁士蓝复合物。如,Hwang等^[15]通过丁二酸包裹 Fe_3O_4 纳米颗粒,然后通过丁二酸表面的羧基与钴和镍形成金属配位键(图1),再生成亚铁氰化钴磁性纳米颗粒(CoFC-MNPs)和亚铁氰化镍磁性纳米颗粒(NiFC-MNPs)处理含铯废水($18\sim 21$ Bq/g),

铯元素的实际去除率达到了 99.09%。与上述方法相似,Jang 等^[16]通过聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)包裹氧化铁纳米颗粒,从而作为 PB 生长的成核位点,制备了类似结构的磁性普鲁士蓝复合物。

第二类是将 Fe_3O_4 磁性核心与 PBA 共沉淀,再外加磁场分离获得磁性普鲁士蓝材料。如Chang

等^[17]利用硼氢化钠(NaBH_4)强还原性还原 Fe^{2+} 形成一层单质铁层,氧化该单质铁层形成 Fe_3O_4 ,再通过共沉淀制备磁性普鲁士蓝复合物材料(图 2)。此外,Yang 等^[18]通过高温高压反应釜生成 Fe_3O_4 纳米团簇,在其表面生长 PB 从而制成磁性普鲁士蓝颗粒,制备出类似的磁性材料。以上复合材料均具有优良的磁分离性。

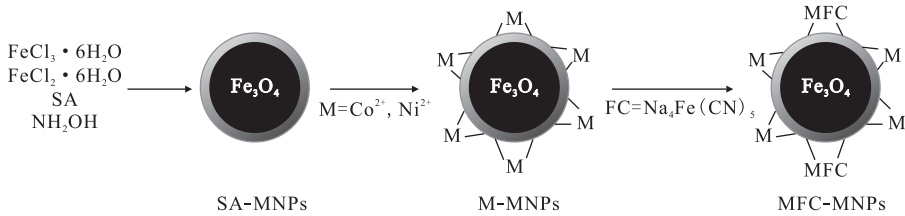


图 1 亚铁氰化钴磁性纳米颗粒合成^[15]

Fig. 1 Synthesis of adsorbents for removal of cesium ion^[15]

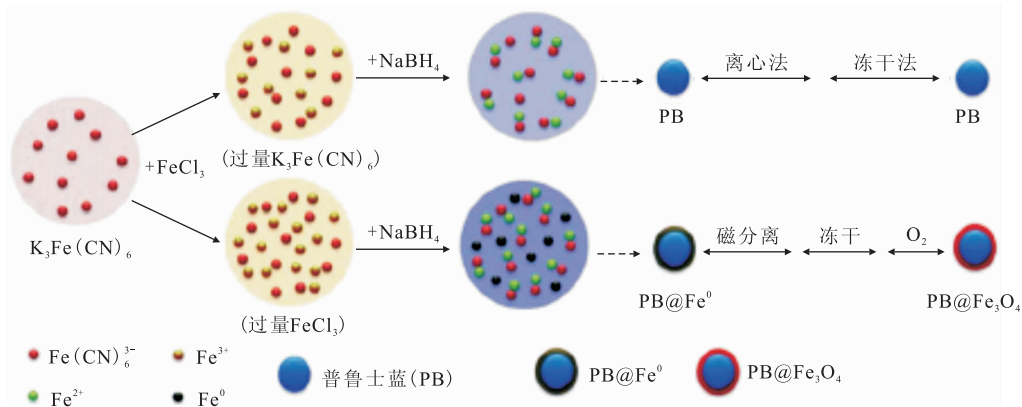


图 2 磁性普鲁士蓝核/壳纳米粒子合成示意图^[17]

Fig. 2 Synthesis schematic of magnetic Prussian blue core/shell nanoparticles^[17]

磁性普鲁士蓝复合物合成过程中由于 PBA 生长位点少和共沉淀不均匀等情况,易造成吸附能力不强、磁分离时间延长或潜在的 PBA 碎片泄露等问题。通过将磁性普鲁士蓝复合材料与其他载体进一步结合,可以克服以上缺点。例如,Yang 等^[19]将纳米 Fe_3O_4 与氧化石墨烯(GO)混合并与 PB 共沉淀,磁性分离得到 $\text{PB}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 纳米复合物用于水溶液中 Cs 的去除。GO 的加入使得单位质量的磁性普鲁士蓝的铯吸附量明显增加。进一步应用海藻酸钙微球(PFGM)束缚 $\text{PB}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 纳米复合材料^[20],可以大大减少磁分离时间,而且这种毫米级微球极易分离,更适用于实际废水处理。与此类似,Kadam 等^[21]合成了果胶稳定磁性氧化石墨烯普鲁士蓝(PSMGPB)复

合材料,通过果胶可以使氧化石墨烯层分散开,从而增加磁性 PB 附着位点,能显著增加铯的吸附量。海泡石作为载体也具有相似的效果^[22]。综上所述,通过进一步负载载体材料,可在保留磁性的同时,取得更好的分离效果,表 1 总结了常用磁性载体材料。

1.2 碳基载体

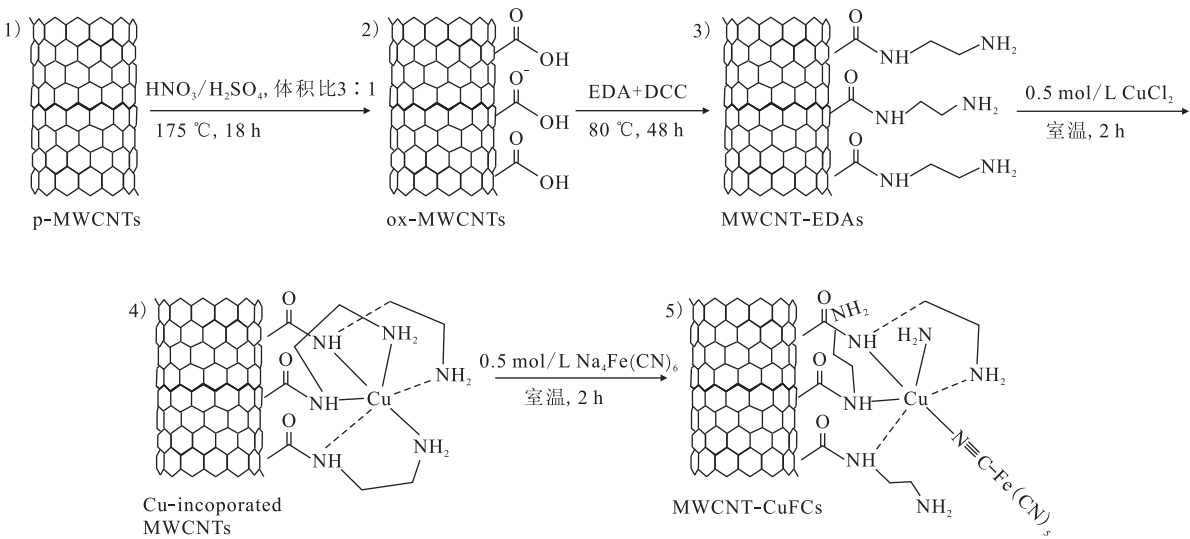
生物炭作为 PB 的载体用于去除铯,具有负载量大、易于分离和环境友好可再生等优点。如 Ofomaja 等^[28]和谢非等^[29]分别探索改性松果粉末与活性炭负载铁氰化铁进行除铯研究。随着碳材料的发展,人工纳米碳材料受到广泛地关注,典型代表如石墨烯(GN)、碳纳米管(CNTS)、碳纤维(CF)等。它们具有均匀的结构、高比表面积、

特定的微观形态和丰富的表面基团,从而能够增强 PBA(亚铁氰化物)的负载量。例如, Lee 等^[30]将氧化多壁碳纳米管(ox-MWCNTs)和亚铁氰化铜(CuFCs)通过乙二胺(EDA)配位结合制备了亚铁氰化铜-碳纳米管复合物(图 3),在 pH=4~11 范围内和 K⁺、Na⁺ 存在下,均有较高的铯选择性去除率。Yamashita 等^[31]利用电化学改性法合成了

球状的 PB 晶体,并将其固定在碳纤维表面,研究发现该材料在较宽的 pH 范围内仍保持稳定。也有研究将 CF、GN 和 PB 等有层次组合制成亚铁氰化铁-石墨烯-碳纤维复合物(PB/GN/CFs)^[32],实现 PB 的固定化,并应用于柴达木查尔汗盐湖卤水中铯的回收,发现在盐湖水中高强度共存离子存在下,PB 仍然具有极强的选择吸附铯的能力。

表 1 磁性普鲁士蓝复合物吸附铯
Table 1 Absorption of cesium by magnetic Prussian blue complex

吸附剂	最大吸附量	动力学	等温线模型	参考文献
PB(壳)/Fe ₃ O ₄ (核)	280.82 mg/g	准二级动力学	Tempkin 模型	[23]
PB(壳)/Fe ₃ O ₄ (核)	96 mg/g	-	Langmuir 模型	[24]
PB(壳)/Fe ₃ O ₄ (核)	22 mg/g	-	-	[16]
PB(壳)/Fe ₃ O ₄ (核)	22 mg/g	准一级动力学	-	[25]
PB(壳)/Fe ₃ O ₄ (纳米团簇核)	45.87 mg/g	-	Langmuir 模型	[18]
PB(壳)/Fe ₃ O ₄ /GO	55.56 mg/g	准二级动力学	Langmuir 模型	[19]
(PB/Fe ₃ O ₄ /GO)/PFGM	43.52 mg/g	准二级动力学	Langmuir 模型	[20]
PSMGPB	1.609 mmol/g	准二级动力学	Langmuir 模型	[21]
PB/Fe ₃ O ₄ /海泡石	102 mg/g	准二级动力学	Langmuir 模型	[26]
MPBNs(聚乳酸包裹铁核)	17.03 mg/g	准二级动力学	Freundlich 模型	[27]



p-MWCNTs:多壁碳纳米管原料;DCC:*N,N'*-二环己基碳二亚胺;MWCNT-EDAs:乙二胺修饰的多壁碳纳米管;
Cu-incorporated MWCNTs:含配位铜离子的多壁碳纳米管;MWCNT-CuFCs:亚铁氰化铜-多壁碳纳米管复合物

图 3 多壁碳纳米管功能化的原理图^[30]

Fig. 3 Schematic diagram of functionalization of MWCNTs^[30]

通过在碳基载体基础之上再嵌套其他载体,能够制成微米级球体,易于分离。如 Jang 等^[33]用聚乙烯醇(PVA)和海藻酸钠包裹 PB-GO,制成直径为 2 mm 左右的微球。这种微球可以做成填充柱固定床,用于大容量含铯废水过滤处

理。除此之外,有些载体还可以降低后处理难度。如 Hu 等^[34]用聚氨酯(PU)固定 PB/CNT/硅藻土(diatomite),灼烧之后材料体积大大减小,易于封存后处理。表 2 列举了常用的碳基载体材料。

表 2 碳基载体普鲁士蓝复合物吸附铯
Table 2 Adsorption of cesium by carbon-based carrier Prussian blue complex

吸附剂	最大吸附量	动力学	等温线模型	参考文献
铁氧化铁(壳)/F 改性松果粉末(核)	280. 82 mg/g	准二级动力学	-	[28]
PB/AC	49. 17 mg/g	准二级动力学	Langmuir 模型	[29]
MWCNT-Cu FCs	1. 14 mmol/g	-	Langmuir 模型	[30]
PB/GN/CFs	33. 04~41. 12 mg/g	准二级动力学	Langmuir 模型	[32]
PB/GN/CFs	81. 24±2 mg/g	准二级动力学	Langmuir 模型	[35]
(PB/GO)PVA-海藻酸钠微球	164. 5 mg/g	-	-	[33]
PB/r GOH	58. 82 mg/g	准二级动力学	Langmuir 模型	[36]
PU/CNT/硅藻土/PB	167 mg/g	-	Langmuir 模型	[34]
PBA/CS/CNTs	219. 8 mg/g	准二级动力学	Freundlich 模型	[37]
NiPB/C/MWNT	698 μg/g	-	-	

1.3 高分子载体

天然高分子载体如海藻酸、藻朊酸盐、甲壳素(几丁质)和纤维素等具有多孔性和物理多样性,是优良的载体材料。Vincent 等^[38]利用几丁质作为载体,通过与 PB(普鲁士蓝)冷冻干燥制成几丁质-普鲁士蓝海绵(Chitin-PB)用于铯的回收。将甲壳素脱乙酰处理之后得到壳聚糖,它具有良好的生物相容性、生物可降解性和无毒性。Dechojarassri 等^[39]利用壳聚糖浸渍人造丝,再将 PB 负载在壳聚糖表面,形成普鲁士蓝-壳聚糖-人造丝复合物(KFe/CTS/rayon fiber)(图4)。在处理放射性废

水的热试验中,该复合物对放射性活度的吸附量达到 1 055 Bq/g。纤维素也可作为 PB 的载体,Vipin 等^[40]利用纤维素纳米纤维与 PB 形成复合物,再将复合物负载在聚氨酯和聚乙烯醇海绵中,用于水中放射性铯的去除,更进一步用于含放射性¹³⁴Cs 和¹³⁷Cs 农田土壤的处理,发现一个月内核素含量降低一半。梁成强等制备了交联海藻酸-亚铁氰化镍钾微球(ALG-KNiFC)^[41]和壳聚糖-亚铁氰化镍钾微球(CTS-KNiFC)^[42],其微球形态使其具备出色的吸附能力。除此之外,壳聚糖衍生物^[37]和羧甲基纤维素^[43]载体也有报道。

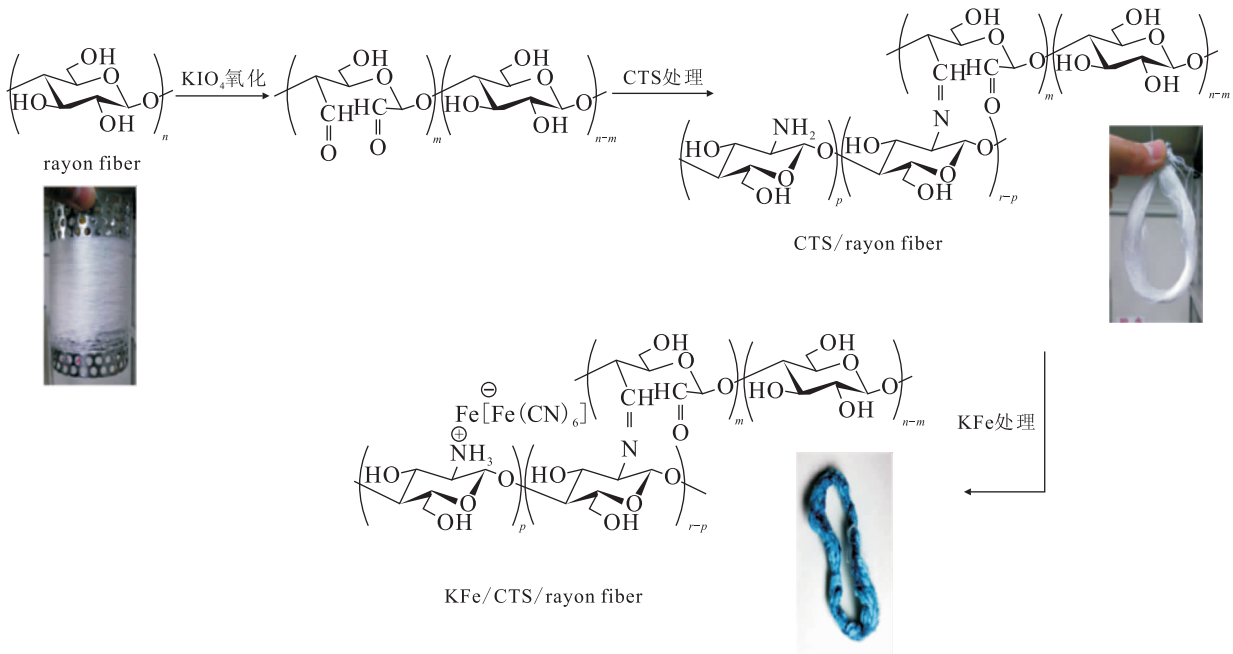


图 4 KFe/CTS/rayon 纤维的制备过程^[39]
Fig. 4 Preparation process of KFe/CTS/rayon fiber^[39]

除了天然高分子聚合物及其衍生物外,还有较多研究利用人工合成聚合物作为载体。如杜志辉等^[44]合成了聚丙烯腈-亚铁氰化钴/钛吸附剂(PAN-KCoCF 和 PAN-KTiCF),聚丙烯腈具备优良的物化特性,而球形的颗粒更利于柱操作的实施。Ishihara 等^[45]利用电子束辐射尼龙-6 纤维,

再通过乙烯基苄基氯化铵(VBTAC)和对苯乙烯磺酸钠(SSS)作为链接剂链接亚铁氰化钴(Co-FC),在海水中除铯达到了较好的效果。而冯珊珊^[27]利用聚乳酸共沉淀合成了聚乳酸普鲁士蓝微球(PB-MCs),这种载体可以被生物降解,从而保证了其安全性。表 3 列举了相关高分子载体材料。

表 3 高分子载体普鲁士蓝复合物吸附铯
Table 3 Adsorption of cesium by Prussian blue complex of polymer carrier

吸附剂	最大吸附量	动力学	等温线模型	参考文献
CNF/PB	139 mg/g	-	Langmuir 模型	[40]
CMC/PB-La	35.22 mg/g	准二级动力学	Freundlich 模型	[43]
CMC/PB	115.04 mg/g	准二级动力学	Langmuir 模型	[46]
ALG-KNiFC	190 mg/g	-	Langmuir 模型	[41]
CTS-KNiFC	70 mg/g	-	Langmuir 模型	[42]
PB/海藻酸钙微球	143 mg/g	准二级动力学	Langmuir 模型	[47]
PB/PAN	0.714 mmol/g	-	Langmuir 模型	[48]
KZn HCF-PAN	1.22 mol/g	-	-	[49]
KCu HCF-PAN	0.55 mol/g	-	-	[49]
PB/无纺布过滤器	260 mg/g	-	Langmuir 模型	[50]
PAN-KCoCF	128 mg/g	准二级动力学	Langmuir 模型	[44]
PAN-KTiCF	278 mg/g	准二级动力学	Langmuir 模型	[44]
PB-MCs	4.85 mg/g	准二级动力学	Langmuir 模型	[27]

1.4 离子交换树脂载体

离子交换树脂作为 PBA(普鲁士蓝类化合物)的载体,能同时发挥 PB(普鲁士蓝)的选择性吸附铯能力和树脂的离子交换能力。Watari 等^[51]利用 AmberliteIRA-904 型离子交换树脂负载 PBA 用于¹³⁷Cs 和¹³¹I 的同时去除。此外,树脂固定 PBA 可以防止 PBA 碎片解离和泄露,如 Lai 等^[52]利用在 PB、聚乙烯醇和藻朊酸盐中添加离子交换树脂苯乙烯-乙基苯乙烯-二乙烯苯树脂,避免了实际海水 Cs⁺ 处理中出现 PBA 复合物碎片泄露的状况。利用离子交换树脂固定 PB 有利于克服 pH 变化造成的影响,如 Valsala 等^[53]以聚苯乙烯-二乙烯基苯聚合物为骨架的强碱性阴离子交换树脂作为亚铁氰化钴的载体,在 pH=3~9 范围内均取得良好的效果。

1.5 胶体载体

胶体具有良好的包裹性、可塑性、流动性,并且易于回收。如 Avramenko 等^[54]利用乳胶包裹 PB(普鲁士蓝),保证 PB 不泄露的同时,又使得复

合物材料具有流动性,可以方便地应用于固体物质的除铯。通过阳离子絮凝剂可以方便地回收该复合材料,易于后处理。

胶体具有烘干后体积减小,使污染物最小化的优点。如利用 PB 石墨烯水凝胶复合物(PB/r GOH)除铯^[36],其干燥之后体积缩小为原来的 1/125,易于封存。

有些胶体具有良好的生物相容性和无毒性,可以作为临床 PB 药物载体进入生物体内进行原位修复除去放射性铯。如 Lavaud 等^[55]尝试用胶体 Aonys,一种成分为油酸甘油酯、β-谷固醇、乙醇和水的物质,用于体内铯离子摄取。在小鼠试验中,总的铯排出率较对照组提升了 1.4 倍,特别是心脏铯的促排提升了接近 3.6 倍。

1.6 氧化硅材料载体

天然的氧化硅材料具有多孔性和优良的机械性能,是优良的 PBA(亚铁氰化物)载体,如将在 2.2 节提到的天然硅藻土^[34]载体。此外,人工合成的纳米氧化硅载体更适用于做载体。黎先财

等^[56]研究了利用正硅酸乙酯进行溶胶凝胶反应制得 PB/SiO₂ 材料用于铯的吸附。介孔二氧化硅拥有比实心氧化硅更大的比表面积、均匀的孔隙结构,能负载更多的 PBA。Mahmoud 等^[57]通过介孔二氧化硅原位合成包覆了大量的亚铁氰化钴,达到了 231.3 mg/g 的高吸附量。此外,Sangvanich 等^[58]利用 EDA 处理 MCM-41 介孔二氧化硅,然后通过铜离子和亚铁氰根配位形成稳定的亚铁氰化铜介孔二氧化硅(FC-Cu-EDA-SAMMS),从而用于铯和铊的去除,对比 PBA 单独使用,FC-Cu-EDA-SAMMS 具有更强吸附能力。这种材料还可以运用在医学中,Timchalk 等^[11]将这种 FC-Cu-EDA-SAMMS 复合材料用于实际的体外实验和静脉插管的小鼠体内实验中。结果证明复合材料可以在体内快速吸附铯离子,并且通过排泄物检测证明复合材料可加速铯元素的排出。

1.7 膜材料载体

膜法水处理具有占地面积小、分离效率高、易于维护和不发生相变的优点。常见的膜种类有微滤、超滤、纳滤和反渗透膜等。Zhang 等^[59]将普鲁士蓝粉末混凝和微滤膜组合用于除铯,取得了良好的效果,但这种独立运行的方式易造成膜堵塞和占地面积增加等问题。将普鲁士蓝材料负载在膜表面,可以克服上述问题。Jia 等^[48]利用聚丙烯腈(PAN)膜作载体支撑普鲁士蓝类化合物生长,通过过滤实验证明膜材料可以有效截留铯元素。

除水处理膜外,径迹蚀刻膜也可用于普鲁士蓝的负载。径迹蚀刻膜是利用粒子加速器对膜材料进行轰击,穿透的轨迹利用化学试剂侵蚀获得

孔径非常均匀的膜材料,在细胞捕获、生物传感器、微粒捕获和红血球可塑性测试方面有重要的应用。Chaudhury 等^[60-61]利用聚碳酸酯蚀刻膜孔隙负载亚铁氰化铜制成亚铁氰化铜膜(KCFCNm),并进一步尝试将该膜用于热试验中¹³⁷Cs 的去除,取得了较好效果。

2 普鲁士蓝类化合物选择性除铯机理

2.1 晶体学

PBA(亚铁氰化物)的分子式为 $KM^{\text{III}}[B^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$,其中 6 个 $\text{C}\equiv\text{N}$ 与 B^{II} 中心离子构成配位体,作为内配位层。外层的 K^+ 与 M^{3+} 通过离子键与 $B^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ 相连接, $\text{C}\equiv\text{N}$ 键连结处于顶点的 M^{3+} 构成立方体晶胞结构,水分子及 K^+ 处在正立方体的体心间隙当中^[62],其结构示于图 5^[63]。因此,这种特殊结构使得 PBA 既有较强的稳定性,又能同时通过间隙中的 K^+ 和水分子交换、束缚从而固定铯。这种晶体结构可以通过 X 射线衍射图谱和 FTIR 特征的峰值分析^[17]。

PBA 对铯的吸附机理目前为止仍未有确切的结论。对于可溶的普鲁士蓝,用 $K\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 表示, Cs^+ 和 K^+ 发生离子交换是重要的除铯机理(图 5 过程 1)。对于不可溶的普鲁士蓝,用 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 表示,吸附机理仍有争议。有些文章^[64]认为 Cs^+ 进入到晶体空穴中,并且与阳离子形成离子对;还有的认为 Cs^+ 与晶体表层的 Fe^{2+} 发生离子交换(图 5 过程 2)^[65-66]。

多数普鲁士蓝类复合材料实验研究证明离子交换是除铯的最普遍机理。Yang 等^[20]通过研究吸附实验中 Cs^+ 、 K^+ 、 H^+ 和 Fe 浓度变化,发现 Cs^+ 浓度降低的同时, K^+ 、 H^+ 浓度升高,但 Fe 并

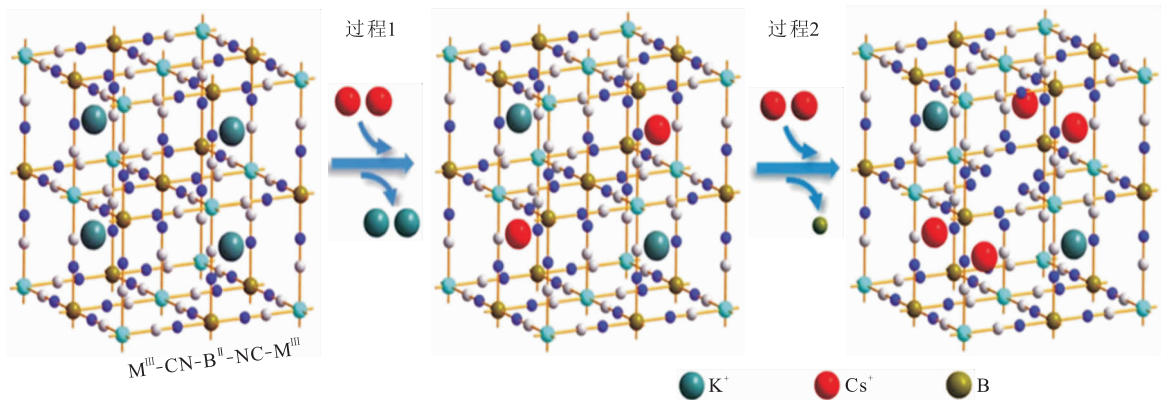


图 5 普鲁士蓝类化合物晶体及吸附铯的示意图^[63]

Fig. 5 Schematic diagram of crystal of Prussian blue compounds and adsorption of cesium^[63]

没有发生改变,从而说明了 Cs 的去除机理是化学吸附(K^+/H^+ 离子交换)和物理吸附(离子阱)^[67],很多文献^[19,34,63]得出了类似的结论。Cs 和 K 的离子交换可能是由于其水合半径接近(Cs 水合半径 0.329 nm, K 水合半径 0.331 nm),且 Cs 在同族元素中水合能最低^[68],与 PBA 亲和力最强,从而与 PB(普鲁士蓝)晶格中的 K 发生取代,将 K 置换出来。这种吸附之后晶体的结构改变可以通过穆斯堡尔谱测定。如沈舞婷等^[69]通过对吸附铯之后的 PB 进行穆斯堡尔谱检测,发现出现两套子谱,分别对应未发生改变的 PB 晶体和吸附铯的 PB 晶体。卿云花^[62]通过 Dimond 3.0 软件模拟和穆斯堡尔谱测定发现, Cs 与 PBA 中的 K 发生离子交换,交换后的晶体结构仍保持八面体结构。

同理, Cs^+ 可以与其他水合半径大小接近的离子(如 NH_4^+) 交换,从而洗脱出来。如 Jia 等^[48]通过氯化铵溶液洗脱 PB/PAN 复合材料,重复使用 5 次,仍能达到高除铯率。

2.2 吸附动力学

常用于研究 PBA(亚铁氰化物)除铯的动力学模型包括准一级动力学模型、准二级动力学模型和 Elovich 动力学模型等。准一级动力学模型是以 Lagergren 一级速率方程为基础,建立在膜扩散理论基础上。其一般形式和线性形式分别表示如下:

$$\rho_t = \rho_e(1 - e^{-k_1 t})$$

$$\ln(\rho_e - \rho_t) = \ln \rho_e - k_1 t$$

其中: ρ_t 表示铯在 t 时刻的质量浓度, mg/g; ρ_e 表示铯的平衡质量浓度, mg/g; k_1 表示一级动力学常数, $\min^{-1}$ 。 k_1 和 ρ_e 可通过实验推算。

准二级反应动力学模型基于反应速率决定性步骤可能是化学吸附的假设,包括吸附剂和被吸附物之间的电子共用或转移而产生的原子价力。其一般形式和线性形式分别表示如下^[28,57]:

$$\rho_t = \frac{k_2 \rho_e^2 t}{1 + k_2 \rho_e t}$$

$$\frac{t}{\rho_t} = \frac{1}{k_2 \rho_e^2} + \frac{t}{\rho_e}$$

其中, k_2 表示二级动力学常数, g/mg · min。

Elovich 动力学模型用于描述污染物在非均匀固体吸附表面的吸附行为。其线性形式为^[37]:

$$Q_t = a + b \ln t$$

其中: Q_t 表示 Cs^+ 在 t 时刻的吸附量, mg/g; a 是

零覆盖率时的化学吸附速率, g/mg; b 与表面覆盖程度和活化能有关, mg/g · min。

有时,以上动力学模型并不能解释完整的吸附机理,因此引入液膜扩散模型、Weber-Morris 颗粒内扩散模型和 Boyd 模型^[70-71],判定吸附过程速率限制步骤,从而进一步解释 PBA 除铯的吸附机理。如梁成强等通过拟合 Boyd 模型和 Weber-Morris 模型发现其制备的 CTS-KNiFC^[42]和 ALG-KNiFC^[41]吸附速率同时受液膜扩散和颗粒内扩散速率的控制。

通过表 1、表 2 和表 3 总结得出,多数的普鲁士蓝复合材料除铯遵循准二级动力学模型。通过进一步的研究发现,限速步骤有可能是液膜扩散和粒子内部扩散共同作用导致^[57]。

2.3 吸附等温线

吸附等温线可用于研究铯在水相和 PBA(亚铁氰化物)固相之间的浓度关系,它能反映吸附剂的表面性质和亲和力。通过拟合吸附等温线模型,可以计算 PBA 最大的吸附量。常用的吸附等温线模型包括 Langmuir、Freundlich 和 Tempkin 等温线模型。

Langmuir 等温线模型假设是单层均匀吸附,且被吸附物在表面不能迁移,互不影响。Langmuir 吸附等温线模型的一般形式和线性形式如下^[21]:

$$q_e = \frac{Q^0 b \rho_e}{1 + b \rho_e}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b \rho_e} + \frac{1}{Q^0}$$

其中: Q^0 是单层最大吸附能力, mg/g; b 是与吸附能量有关的 Langmuir 常数, L/mg; q_e 是吸附剂在吸附平衡时的吸附容量, mg/g; ρ_e 是吸附平衡时溶液中铯的质量浓度, mg/L。

Freundlich 吸附等温线模型是基于不均匀表面的一种经验模型。模型一般形式和线性形式如下^[37]:

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n}$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg \rho_e$$

其中: K_F 是 Freundlich 容量常数, L/g; $1/n$ 是与强度有关的指数。

除以上两种常用的模型之外, Dubinin-Radushkevich (D-R) 模型、Redlich-Peterson 模型^[37]和 Tempkin 模型^[23]也经常用于吸附等温线拟合。

由表 1、表 2 和表 3 总结得出,大多数普鲁士

蓝复合材料吸附铯满足 Langmuir 模型,证明铯在普鲁士蓝复合材料表面是单层均匀吸附。Fujita 等^[72]的研究证明普鲁士蓝的吸附只发生在1~2 nm 厚度范围内,即只有普鲁士蓝晶体表面具备除铯能力,也佐证了这个结论。因此可以通过增大普鲁士蓝复合材料的比表面积从而增大对铯的去除能力。

2.4 热力学分析

吸附热力学参数包括标准吉布斯自由能变化($\Delta G^\ominus$)、焓变($\Delta H^\ominus$)、熵变($\Delta S^\ominus$)。其中,吉布斯自由能是判断反应能否自然发生的标准,焓变表示反应的吸热与否,熵变表示反应变得有序还是无序。吉布斯自由能的改变与平衡常数($K_c = 1\,000q_e/\rho_e$)相关,如下式。

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_c$$

根据热力学知识,吉布斯自由能改变还与熵变和焓变有关,如下式:

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$$

可以通过 $\Delta G^\ominus$ 与 T 的线性关系作图,计算得到 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$ 的值,能够分析吸附的热力学过程。如,Kadam 等^[21]和 Zong 等^[43]通过热力学计算得到普鲁士蓝复合材料吸附铯的焓变为负,熵变为正。从而判定该吸附过程放热,固-液因吸附表面变得更加无序。因此可以相对降低反应体系的温度从而提高对铯的去除效果。

3 总 结

将普鲁士蓝类化合物与载体材料结合构成复合材料用于放射性铯的去除,具有固定性好、负载量大、吸附效率高、机械性能强、易于分离和易于后处理等优点。常用的载体有磁性载体、碳基载体、高分子载体、离子交换树脂载体、胶体载体、氧化硅载体和膜材料载体等。通过引入不同的载体,可以使普鲁士蓝类复合材料具备载体优良的特性,满足放射性铯去除的实际需求。

通过对普鲁士蓝类复合材料除铯的机理研究发现, Cs^+ 可与普鲁士蓝类化合物晶格间隙中 K^+ 、 H^+ (H_3O^+) 发生离子交换,也可以被晶格空缺捕获,从而被吸附。动力学研究显示,大多数的普鲁士蓝类复合材料除铯满足准二级动力学模型,表明吸附过程被化学吸附控制。吸附等温线拟合显示,大多数的复合材料满足 Langmuir 模型,表明除铯过程为单层均匀吸附。热力学分析表明,多数复合材料吸附铯过程为放热反应,且

固-液吸附表面变得更加无序。

未来,将会有更多的载体材料被发现,尝试将优良的载体材料与普鲁士蓝类似物结合用于放射性铯的去除,具有重要的应用前景;此外,应当完善对于普鲁士蓝类化合物除铯机理的研究,补充相关的晶体学、动力学和热力学理论,为实际的应用奠定坚实的基础。

还应注意的是,任何材料的使用都有其两面性,应当更加着重于研究这类复合材料的泄露对生态系统和人体的危害,加强其毒理学研究,从而保障未来材料广泛应用的安全性。

参考文献:

- [1] Zheng X M, Dou J F, Xia M, et al. Ammonium-pillared montmorillonite- CoFe_2O_4 composite caged in calcium alginate beads for the removal of Cs^+ from wastewater[J]. Carbohydr Polym, 2017, 167: 306-316.
- [2] Wang Xiangxue, Yu Shujun, Jin Jie, et al. Application of graphene oxides and graphene oxide-based nanomaterials in radionuclide removal from aqueous solutions[J]. Science Bulletin, 2016, 61 (20): 1583-1593.
- [3] Namiki Y, Namiki T, Ishii Y, et al. Inorganic-organic magnetic nanocomposites for use in preventive medicine: a rapid and reliable elimination system for cesium[J]. Pharmaceutical Research, 2012, 29(5): 1404.
- [4] Parajuli D, Tanaka H, Hakuta Y, et al. Dealing with the aftermath of Fukushima Daiichi nuclear accident: decontamination of radioactive cesium enriched ash[J]. Envir Sci Tech, 2013, 47(8): 3800-3806.
- [5] Zhang Hengxuan, Zhao Xuan, Wei Jiying, et al. Removal of cesium from low-level radioactive wastewaters using magnetic potassium titanium hexacyanoferrate[J]. Chem Engin J, 2015, 275: 262-270.
- [6] Yang S B, Okada N, Nagatsu M. The highly effective removal of Cs^+ by low turbidity chitosan-grafted magnetic bentonite[J]. J Hazard Mater, 2016, 301: 8-16.
- [7] 陈惠芳,刘英,秦斌,等.核与放射应急药品主要类型及其储备[J].中国职业医学,2010,37(6):508-510.
- [8] Haas P. A review of information on ferrocyanide solids for removal of cesium from solutions[J]. Sep

- Sci Tech, 1993, 28(17-18): 2479-2506.
- [9] Clarke T D, Wai C M. Selective removal of cesium from acid solutions with immobilized copper ferrocyanide[J]. Anal Chem, 1998, 70(17): 3708-3711.
- [10] Cassatt D R, Kaminski J M, Hatchett R J, et al. Medical countermeasures against nuclear threats: radionuclide decorporation agents[J]. Radiat Res, 2008, 170(4): 540-548.
- [11] Timchalk C, Creim J A, Sukwarotwat V, et al. *In vitro* and *in vivo* evaluation of a novel ferrocyanide functionalized nanoporous silica decorporation agent for cesium in rats[J]. Health Phys, 2010, 99(3): 420-9.
- [12] 伍浩松. 美国食品与药物管理局批准将普鲁士蓝用于铯或铊的辐射治疗[J]. 国外核新闻, 2003(10): 24-24.
- [13] 叶根耀, 邢家骝, 孙海萍, 等. 普鲁士蓝加速 3 例铯-137 内污染排出的临床观察[J]. 军事医学, 1982, 1(4): 6-10.
- [14] 唐明华, 龚诒芬, 申成瑶, 等. 普鲁士蓝加速人体内铯排出效果的观察[J]. 辐射防护, 1989(3): 202-299.
- [15] Hwang K S, Park C W, Lee K W, et al. Cobalt and nickel ferrocyanide-functionalized magnetic adsorbents for the removal of radioactive cesium[J]. J Nucl Fuel Cycle Waste Technol, 2017, 15(1): 15-26.
- [16] Jang S C, Hong S B, Yang H M, et al. Removal of radioactive cesium using prussian blue magnetic nanoparticles[J]. Nanomaterials (Basel), 2014, 4(4): 894-901.
- [17] Chang L, Chang S Q, Chen W, et al. Facile one-pot synthesis of magnetic Prussian blue core/shell nanoparticles for radioactive cesium removal[J]. RSC Adv, 2016, 98(6): 96223-96228.
- [18] Yang H M, Jang S C, Hong S B, et al. Prussian blue-functionalized magnetic nanoclusters for the removal of radioactive cesium from water[J]. J Alloys Compds, 2016, 657: 387-393.
- [19] Yang H J, Sun L, Zhai J L, et al. In situ controllable synthesis of magnetic Prussian blue/graphene oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium in water[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(2): 326-332.
- [20] Yang H J, Li H Y, Zhai J L, et al. Magnetic Prussian blue/graphene oxide nanocomposites caged in calcium alginate microbeads for elimination of cesium ions from water and soil[J]. Chem Engin J, 2014, 246: 10-19.
- [21] Kadam A A, Jang J, Lee D S. Facile synthesis of pectin-stabilized magnetic graphene oxide Prussian blue nanocomposites for selective cesium removal from aqueous solution[J]. Bioresour Technol, 2016, 216: 391-398.
- [22] Zheng X, Dou J, Yuan J, et al. Removal of Cs^+ from water and soil by ammonium-pillared montmorillonite/ Fe_3O_4 composite[J]. J Environ Sci (China), 2017(6): 12-24.
- [23] Jang J, Lee D S. Magnetic Prussian blue nanocomposites for effective cesium removal from aqueous solution[J]. Ind Eng Chem Res, 2016, 55(13): 3852-3860.
- [24] 靳顶, 曹淑敏, 丁晓雯, 等. 核电站事故对水资源安全的影响研究[J]. 中国水利, 2012(15): 15-18.
- [25] 李宗明. 让切尔诺贝利核事故的警钟长鸣: 纪念切尔诺贝利核事故 25 周年[J]. 核安全, 2011(3): 1-8.
- [26] Darder M, González-Alfaro Y, Aranda P, et al. Silicate-based multifunctional nanostructured materials with magnetite and Prussian blue: application to cesium uptake[J]. RSC Advances, 2014, 67(4): 35415-35421.
- [27] 冯珊珊. 普鲁士蓝纳米材料对水中铯离子的吸附及其生物毒性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [28] Ofomaja A E, Pholosi A, Naidoo E B. Kinetics and competitive modeling of cesium biosorption onto iron(III) hexacyanoferrate modified pine cone powder[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2014, 92: 71-78.
- [29] 谢非, 余业笑, 王石军, 等. 利用普鲁士蓝/活性炭复合材料回收盐湖卤水中铯[J]. 盐湖研究, 2017, 25(3): 32-38.
- [30] Lee H K, Choi J W, Oh W, et al. Sorption of cesium ions from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes functionalized with copper ferrocyanide[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2016, 309(2): 477-484.
- [31] Yamashita A, Sasaki T, Tanaka S. Electrochemical synthesis and immobilization of a beadwork-like Prussian blue on carbon fiber and the removal of cesium[J]. J Environ Chem Engin, 2017, 5(3): 2912-2920.
- [32] Su Jingyu, Jin Guanping, Chen Tao, et al. The characterization and application of Prussian blue at graphene coated carbon fibers in a separated adsorption and electrically switched ion exchange desorption processes of cesium[J]. Electrochim Acta,

- 2017, 230: 399-406.
- [33] Jang J, Lee D S. Enhanced adsorption of cesium on PVA-alginate encapsulated Prussian blue-graphene oxide hydrogel beads in a fixed-bed column system[J]. *Bioresour Technol*, 2016, 218: 294-300.
- [34] Hu B, Fugetsu B, Yu H, et al. Prussian blue caged in spongiiform adsorbents using diatomite and carbon nanotubes for elimination of cesium[J]. *J Hazard Mater*, 2012, 217-218: 85-91.
- [35] Chen Fangping, Jin Guanping, Peng Siyao, et al. Recovery of cesium from residual salt lake brine in Qarham playa of Qaidam Basin with Prussian blue functionalized graphene/carbon fibers composite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 509: 359-366.
- [36] He Yanrong, Yang Yang, Huang Zhaoya, et al. One-pot fabrication of ferric ferrocyanide functionalized graphene hydrogel for cesium removal in aqueous solution[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(71): 45085-45092.
- [37] Li Tingting, He Fan, Dai Yaodong. Prussian blue analog caged in chitosan surface-decorated carbon nanotubes for removal cesium and strontium[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 310(3): 1139-1145.
- [38] Vincent C, Barre Y, Vincent T, et al. Chitin-Prussian blue sponges for Cs(I) recovery: from synthesis to application in the treatment of accidental dumping of metal-bearing solutions[J]. *J Hazard Mater*, 2015, 287: 171-179.
- [39] Dechojarassri D, Asaina S, Omote S, et al. Adsorption and desorption behaviors of cesium on rayon fibers coated with chitosan immobilized with Prussian blue[J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 104 (Pt B): 1509-1516.
- [40] Vipin A K, Fugetsu B, Sakata I, et al. Cellulose nanofiber backbone Prussian blue nanoparticles as powerful adsorbents for the selective elimination of radioactive cesium[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 37009.
- [41] 梁成强,贾铭椿,杜志辉,等. 交联海藻酸-亚铁氰化镍钾复合离子吸附剂的制备及其对 Cs⁺ 吸附性能研究[J]. *原子能科学技术*, 2017, 51(6): 981-987.
- [42] 梁成强,贾铭椿,杜志辉. 交联壳聚糖-亚铁氰化镍钾球形复合吸附剂制备及其对 Cs⁺ 吸附性能研究[J]. *原子能科学技术*, 2017, 51(2): 241-247.
- [43] Zong Youli, Zhang Yongde, Lin Xiaoyan, et al. Preparation of a novel microsphere adsorbent of Prussian blue capsulated in carboxymethyl cellulose sodium for Cs(I) removal from contaminated water[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 311(3): 1577-1591.
- [44] 杜志辉,贾铭椿,门金凤,等. 聚丙烯腈-亚铁氰化钾钴/钛球形复合吸附剂制备及其对 Cs⁺ 的吸附性能研究[J]. *原子能科学技术*, 2014, 48(1): 14-22.
- [45] Ishihara R, Fujiwara K, Harayama T, et al. Removal of cesium using cobalt-ferrocyanide-impregnated polymer-chain-grafted fibers[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2011, 48(10): 1281-1284.
- [46] 宗有莉. 金属亚铁氰化物复合微球的制备及其吸附性能研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2017.
- [47] Vipin A K, Hu B, Fugetsu B. Prussian blue caged in alginate/calcium beads as adsorbents for removal of cesium ions from contaminated water[J]. *J Hazard Mater*, 2013, 258-259: 93-101.
- [48] Jia Zhiqian, Cheng Xiaoxue, Guo Yuexin, et al. In-situ preparation of iron(III) hexacyanoferrate nanolayer on polyacrylonitrile membranes for cesium adsorption from aqueous solutions[J]. *Chem Engin J*, 2017, 325: 513-520.
- [49] 陈虹,张承红. 水合五氧化二铈吸附稀酸中铯的研究[J]. *水处理技术*, 2009, 35(10): 65-68.
- [50] Chen G R, Chang Y R, Liu X, et al. Prussian blue non-woven filter for cesium removal from drinking water[J]. *Sep Purif Technol*, 2015, 153: 37-42.
- [51] Watari K, Imai K, Ohmomo Y, et al. Simultaneous adsorption of Cs-137 and I-131 from water and milk on "metal ferrocyanide-anion exchange resin"[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1988, 25(5): 495-499.
- [52] Lai Y C, Chang Y R, Chen M L, et al. Poly(vinyl alcohol) and alginate cross-linked matrix with immobilized Prussian blue and ion exchange resin for cesium removal from waters [J]. *Bioresour Technol*, 2016, 214: 192-198.
- [53] Valsala T P, Roy S C, Shah J G, et al. Removal of radioactive caesium from low level radioactive waste (LLW) streams using cobalt ferrocyanide impregnated organic anion exchanger[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 166(2-3): 1148-1153.
- [54] Avramenko V, Bratskaya S, Zheleznov V, et al. Colloid stable sorbents for cesium removal: preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 186(2-3): 1343-1350.
- [55] Lavaud C, Kajdan M, Compte E, et al. In situ synthesis of Prussian blue nanoparticles within a biocompatible reverse micellar system for *in vivo* Cs⁺ uptake[J]. *New J Chem*, 2017, 41(8): 2887-2890.
- [56] 黎先财,陈德遐,兰俊. 普鲁士蓝对 Rb⁺、Cs⁺ 的吸附

- 性能研究[J]. 南昌大学学报(工科版), 2013, 35(3): 210-214.
- [57] Mahmoud M R, Seliman A F. Evaluation of silica/ferrocyanide composite as a dual-function material for simultaneous removal of $^{137}\text{Cs}^+$ and $^{99}\text{TcO}_4^-$ from aqueous solutions[J]. Appl Radiat Isot, 2014, 91: 141-154.
- [58] Sangvanich T, Sukwarotwat V, Wiacek R J, et al. Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica[J]. J Hazard Mater, 2010, 182(1-3): 225-231.
- [59] Zhang C P, Gu P, Zhao J, et al. Research on the treatment of liquid waste containing cesium by an adsorption-microfiltration process with potassium zinc hexacyanoferrate[J]. J Hazard Mater, 2009, 167(1-3): 1057-1062.
- [60] Chaudhury S, Agarwal C, Pandey A K, et al. Electrically-driven facilitated transport of Cs^+ across copper ferrocyanide channels in track etched membrane[J]. J Membr Sci, 2013, 434: 93-98.
- [61] Chaudhury S, Pandey A K, Goswami A. Copper ferrocyanide loaded track etched membrane: an effective cesium adsorbent[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2014, 304(2): 697-703.
- [62] 卿云花. 普鲁士蓝类化合物对模拟放射性废水中 Cs^+ 和 Co^{2+} 的吸附研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2015.
- [63] Liu Jiayi, Li Xuning, Rykov A I, et al. Zinc-modulated Fe-Co Prussian blue analogues with well-controlled morphologies for the efficient sorption of cesium[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(7): 3284-3292.
- [64] Ca D V, Cox J A. Solid phase extraction of cesium from aqueous solution using sol-gel encapsulated cobalt hexacyanoferrate[J]. Microchim Acta, 2004, 147(1-2): 31-37.
- [65] Loos-Neskovic C, Ayrault S, Badillo V, et al. Structure of copper-potassium hexacyanoferrate(II) and sorption mechanisms of cesium[J]. J Solid State Chem, 2004, 177(6): 1817-1828.
- [66] Avramenko V, Bratskaya S, Zheleznov V, et al. Colloid stable sorbents for cesium removal: preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides[J]. J Hazard Mater, 2011, 186(2-3): 1343-1350.
- [67] Ishizaki M, Akiba S, Ohtani A, et al. Proton-exchange mechanism of specific Cs^+ adsorption via lattice defect sites of Prussian blue filled with coordination and crystallization water molecules[J]. Dalton Trans, 2013, 42(45): 16049-16055.
- [68] Tachikawa H, Haga K, Yamada K. Mechanism of K^+ , Cs^+ ion exchange in nickel ferrocyanide: a density functional theory study[J]. Comput Theoret Chem, 2017, 1115: 175-178.
- [69] 沈婷婷, 李俊, 康斌, 等. 新型 Ni-Fe(II) 普鲁士蓝/碳纳米管海绵去除 Cs^+ 的研究[J]. 原子能科学技术, 2014, 48(5): 949-954.
- [70] Wu F C, Liu B L, Wu K T, et al. A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes[J]. Chem Engin J, 2010, 162(1): 21-27.
- [71] Qing Y H, Li J, Kang B, et al. Selective sorption mechanism of Cs^+ on potassium nickel hexacyanoferrate(II) compounds[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2015, 304(2): 527-533.
- [72] Fujita H, Miyajima R, Sakoda A. Limitation of adsorptive penetration of cesium into Prussian blue crystallite[J]. Adsorption, 2015, 21(3): 195-204.