

钚吸附行为研究进展

张 烨, 李 想, 王文涛*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: Pu 是一种非常关键的放射性元素, 其分离纯化是乏燃料后处理中的核心技术, 同时, 研究 Pu 的分离也对环境保护和放射性污染修复具有重要的意义。目前分离纯化 Pu 的主要方法有沉淀法、萃取法、吸附法等, 其中吸附法是分离纯化 Pu 的重要方法之一。吸附法具有操作简单, 吸附速率快等优点, 同时吸附材料具有较大的吸附容量、价格低廉等优点。本文根据吸附材料性质的不同, 主要从天然矿物、聚合物树脂、无机氧化物、碳材料以及纳米材料等五个方面介绍了国内外对 Pu 吸附行为的研究进展, 总结了不同吸附材料对 Pu 的吸附能力及其影响因素, 讨论了相关吸附机理, 对不同材料的优缺点进行了分析; 最后, 就 Pu 吸附分离研究和应用存在的问题和未来发展方向进行了分析和展望, 以期对包括 Pu 在内的放射性元素吸附分离研究和应用提供参考。

关键词: Pu; 吸附; 吸附机理; 吸附分离; 吸附材料

中图分类号: TL941.21 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2024)01-0037-09

doi: 10.7538/hhx.2024.46.01.0037

Research Progress on Plutonium Adsorption Behavior

ZHANG Ye, LI Xiang, WANG Wen-tao*

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

Abstract: Plutonium(Pu) is a very critical radioactive element, and its separation and purification are the core technology in the reprocessing of spent fuel. At the same time, research on the separation of Pu is also of great significance to environmental protection and radioactive pollution remediation. Currently, precipitation, extraction, and adsorption are the primary techniques for separating and purifying plutonium. Of these, adsorption is a crucial method for the process. The technique offers benefits such as simplicity of operation and high-speed adsorption. Additionally, adsorbents have advantages in the form of low cost and high adsorption capacity. In the review, according to the properties of adsorption materials, we introduced the research progress on the adsorption and separation of Pu from five aspects: natural mineral, polymer resins, inorganic oxides, carbon materials and nanomaterials. Furthermore, the adsorption ability and mechanisms of these different adsorption materials as well as the influencing factors during the adsorption process were also summarized and discussed. Based on these discussions, the advantages and disadvantages of these

收稿日期: 2022-09-08; 修订日期: 2023-02-03

基金项目: 中国核工业集团领创项目(LC20230900070); 中国原子能科学研究院院长基金(YZ202212001003)

* 通信联系人: 王文涛

different materials were also evaluated. Finally, the problems and future development trend of the plutonium adsorption and separation were analyzed and prospected, which should be provided guidance for the research and application in the adsorption and separation of Pu and other radionuclides.

Key words: plutonium; adsorption; adsorption mechanism; adsorption separation; adsorption material

乏燃料后处理是构建核燃料闭式循环、实现核能可持续发展的关键环节和核心技术。目前,以液-液萃取为基础的 PUREX 流程占据后处理领域的主流地位^[1-2]。但 PUREX 流程中萃取体系的组成十分复杂,往往需要牺牲部分分离性能以满足稳定运行的要求^[3-4]。此外,稀释剂和萃取剂的辐解也会降低溶剂性能,加剧界面乳化和界面污物的形成,进一步增加操作难度^[5]。而使用固相吸附材料的固-液过程则可以有效避免使用有机溶剂带来的辐射降解性能下降和有机废物问题,同时固-液过程也不会产生第三相,因此不需要其他相稳定剂,操作难度也大幅降低^[6]。因此,采用固-液过程可以显著降低 U、Pu 分离过程的复杂程度,在乏燃料后处理/核材料制备等领域具有重要的应用价值。

随着核工业的飞速发展,对含有 U、Pu、Am、Np、Tc、Sr、Cs 等放射性强、毒性大、半衰期长、释热率大的放射性元素的高放废液的安全处置已经变成了一个世界性难题。其中,Pu 是一种化学毒性和放射性极强的元素,具有比活度高、释热率大、元素半衰期长、生物毒性大等特点,一旦泄露可能进入土壤、地下水中,对周边环境造成不可逆的破坏性影响,也严重威胁到人类的健康^[7]。我国放射性废水中最高允许排放活度浓度为 1 Bq/L^[8]。因此,含 Pu 废水的处理是核工业可持续发展面临的难题之一,处理方式通常是将其玻璃固化后深地质处置,或先将废水中的 Pu 等放射性元素吸附去除后再玻璃固化和地质处置。在废水处理或地质处置过程中,Pu 有可能泄露并与天然矿物、土壤、水体等环境介质相互作用,所以 Pu 在天然矿物等环境介质上的吸附行为一直是受关注的话题之一。

对于含 Pu 废液处理方法主要有化学沉淀法、蒸发浓缩法、离子交换法、吸附法、膜分离法以及生物吸附/还原法等^[9]。其中化学沉淀法会产生大量的放射性固体废物,需进行二次处理;蒸发

浓缩法的能耗非常高;膜分离法虽然操作简便效果好,但其成本也非常高。而吸附法具有操作简单、运行成本低、处理效果好等优点^[10-11],尤其是在处理低浓度放射性废水时更具优势,因而受到了广泛关注。但是,目前针对放射性元素吸附的研究绝大多数都是关于 U、Th、Sr 和 Cs 等元素的,对 Pu 的吸附和去除的文献却很少,尤其是在吸附材料方面,目前仅有少量 Pu 在天然矿物、离子交换树脂、壳聚糖、硅胶等材料上的吸附研究^[12-16],而已经在 U、Th、Sr 和 Cs 等其他放射性元素吸附方面取得良好效果的新型吸附材料(比如介孔碳^[17-21]、石墨烯^[9,22-28]、碳纳米管^[29-31]、有机金属框架材料^[23,32-36]、多孔芳香骨架^[37-39]、纳米零价铁^[40-41]、层状双金属氢氧化物^[42]、MXene^[43-44]等)更是鲜有报道。本文从吸附材料角度综述了 Pu 的吸附行为研究进展。

早在 1949 年,Christenson 等^[45]就建议使用活性污泥来处理含 Pu 废液。随后,美国洛斯阿拉莫斯国家实验室系统评价了共沉淀法、吸附法(以活性炭、硅藻土、高岭土等为吸附剂)以及生物法(活性污泥)对实验室含 Pu 废水处理的效果,为中试工艺设计积累了宝贵的基础数据^[46-48]。此后,由于 Pu 分离提取和含 Pu 废物处理处置的需要,国内外对 Pu 的吸附行为进行了研究,涉及的吸附材料主要有天然矿物、聚合物树脂、无机氧化物、碳材料以及纳米材料等五类。

1 天然矿物

关于 Pu 在地质条件下与天然矿物的吸附行为方面,国外已经开展了较多的研究,考察了钚的化学形式、黏土/岩石的种类、pH 值、共存离子、有机质等因素的影响。研究发现,地质环境下 Pu 元素能以 Pu(Ⅲ)、Pu(Ⅳ)、Pu(Ⅴ)、Pu(Ⅵ)等 4 种价态形式存在^[49],Pu(Ⅴ)、Pu(Ⅵ)不容易水解和沉淀,也不容易与天然矿物发生吸附作用,在天然水中主要是以 Pu(Ⅴ)形态存在;Pu(Ⅲ)和

Pu(IV)则可以强烈地吸附在岩石表面形成固体而不易迁移。

Pu在天然矿物上的吸附行为与矿物种类有很大关系,如Powell等^[50]研究了Pu(V)O²⁺在赤铁矿(hematite)和针铁矿(goethite)上的吸附和还原行为,发现当pH=3时Pu(V)在两种岩石上都不吸附,当pH>4.5时吸附才发生。Pu(V)在赤铁矿上的吸附是慢反应过程,在pH=5~8, Pu(V)的去除率与赤铁矿浓度的平方成正比,与H⁺的-0.39次方成正比;相反的是,Pu(V)在针铁矿上的吸附是个快反应过程,其反应速率与针铁矿和H⁺浓度基本无关。自然环境下,由于生命活动的影响,岩石表面总是覆盖一层有机质,水体中也总是有一定含量的溶解有机质,这些因素必然会对Pu的吸附行为造成影响。Nelson等^[51]研究了水体中胶态溶解有机碳(colloidal organic carbon, COC)对Pu(III, IV)吸附的影响,发现COC与Pu(III, IV)配合物溶解在水中,进而显著抑制Pu的吸附。

中国工程物理研究院的梁志荣等^[52]研究了某核设施周边的表层黏土介质对Pu的吸附行为,发现黏土对Pu具有很强的吸附能力,其吸附分配系数达(14 850±1 580) mL/g,且其吸附等温式符合Freundlich模型,溶液的pH值对吸附分配系数影响较大,随着pH值升高,吸附分配系数也随之增加,而CO₃²⁻的存在则不利于Pu的吸附。成建峰等^[53]报道了Pu在地下水溶液中的化学形态及其在内蒙古高庙子膨润土(GMZ膨润土)上的吸附行为,结果表明:GMZ膨润土对Pu的吸附平衡时间为20 h,吸附分配系数为2 500 mL/g,中性环境中吸附效果大于酸性环境中的吸附效果,纯水溶液中的吸附效果大于阿拉善某地下水溶液中的吸附效果,通过模拟形态分析,发现溶液中Pu的形态对吸附效果产生一定影响,在酸性溶液中主要是Pu³⁺,中性溶液中主要是Pu(OH)³⁺,碱性溶液中主要是Pu(OH)₄。成建峰等^[54]同时研究了pH值对U、Pu的吸附影响,结果表明:水相pH值对土壤的吸附性能有较大影响,随着pH值增加,土壤对U、Pu吸附能力增强;在碱性条件下,土壤对U、Pu的吸附能力最大,主要原因是在碱性环境中不带电的Pu(OH)₄易与土壤表面的官能团结合形成新配合物,使土

壤对U、Pu的吸附能力增强。陈壹三等^[55]进一步研究了胶体态的GMZ膨润土、内蒙古阿拉善黏土岩、铝皂石和水辉石对Pu的吸附行为。结果表明:内蒙古阿拉善黏土岩胶体对Pu吸附能力最强,其次是水辉石胶体,再次是高庙子膨润土胶体(粒径为300 nm)、GMZ膨润土胶体(400 nm),铝皂石对Pu的吸附能力最弱;四种黏土胶体对Pu的吸附与Freundlich等温经验式基本相符。有趣的是,pH降低会显著降低内蒙古阿拉善黏土岩胶体和GMZ膨润土胶体对Pu的吸附能力,而铝皂石和水辉石的吸附能力也有所降低,但幅度较小。此外,龙浩骑^[56]、陈晓远等^[57]也对Pu在不同黏土上的吸附行为进行了研究。

2 聚合物树脂

聚合物树脂主要指离子交换树脂、螯合树脂、聚合物薄膜等。对于Pu的吸附而言,阳离子和阴离子交换树脂均有应用。一般来说,阳离子交换树脂具有高的吸附分配系数、快的吸附动力学,但其选择性较差、适用酸度较低、且难以洗脱,限制了它的实际应用。阴离子交换树脂常用于Pu(NO₃)₆²⁻形态的Pu吸附,例如在PUREX流程Pu线尾端常增加离子交换处理,以提高Pu的去污因子。阴离子交换树脂的优点是去污效果好,但缺点是吸附动力学较慢,因此开发快速阴离子交换树脂是该领域的重要方向。

另外,为了满足特定离子选择性吸附和提高吸附容量的需要,通常需要将特定的配体通过物理或化学作用在高分子骨架上固定。如Horwitz等^[58]将萃取剂N,N,N',N'-四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA)、N,N,N',N'-四(2-乙基己基)-3-氧戊二酰胺(TEHDGA)的甲醇溶液与离子交换树脂AmberchromCG-71的甲醇分散液混合,然后蒸发去除溶剂得到改性树脂,该材料能在1~4 mol/L HNO₃介质中吸附Pu(IV)、Th(IV),这两种二甘醇胺(DGA)类配体修饰的树脂已经在Eichrom Technologies公司实现了商业化生产。类似的商业化树脂还有Diphonix^[6],它是一种含二膦酸基团的磺化聚苯乙烯树脂,可以从0.1~1 mol/L HNO₃溶液中分离提纯U(VI)、Pu(IV)、Th(IV)离子,但其在HNO₃环境下经过0.25~2 MGy的射线辐照后,其分离效率和容量均明显降低。

因此,选择具有良好稳定性的高分子材料是关键。聚醚砜(PES)是一种具有抗氧化、抗水解、抗高温、抗辐射的聚合物,且具有良好的机械强度,因而在放射性分离领域具有良好的应用前景。Singh等^[59]利用PES为基材,利用相反转法将对Pu具有优异选择性的配体苯并二氧二酰胺(BenzoDODA)成功负载而制成BenzoDODA-聚醚砜(PES)树脂,该树脂在HNO₃介质中对Pu具有优异的选择性,其饱和吸附容量高达12 mg/g,且循环使用6次并未发现性能明显降低。Reillex-HPQ也是一种稳定性非常好的聚合物,已在放射性元素分离领域使用了三十多年,但是其慢的吸附动力学限制了大规模应用,最近Pribyl等^[60]利用表面引发NO·自由基介导聚合技术制备了P4VP-聚高内相乳液(polyHIPE)泡沫,该材料具有丰富的大孔结构,其对Pu的最大吸附容量可达300 mg/g,且循环使用4次未见吸附性能降低。

中国原子能科学研究院的杨金玲等^[61]研究了酸性条件下TEVA、UTEVA和DGA树脂对Pu的吸附行为,结果表明:随着酸度增加,Pu的去除率增加,在8 mol/L HNO₃中,三种树脂对Pu的去除率分别是99.26%、91.43%和99.98%,且DGA的吸附速率也最快。李辉波等^[62]利用表面改性方法制备了季铵化硅胶(SiR₄N),并研究了其在HNO₃溶液中对Pu(IV)的吸附性能和机理。研究发现Pu(IV)的分配比(*D*)与树脂功能基团SiR₄N⁺的关系式为: $\lg D = 3.43 + 1.74 \lg n(\text{SiR}_4\text{N}^+)$,其配位比接近于2,并由此推测SiR₄N在HNO₃溶液体系主要吸附的是[Pu(NO₃)₆]⁻。

3 无机氧化物

适应于放射性元素分离的氧化物主要包括TiO₂、SiO₂、MnO₂等,它们具有优异的辐照稳定性、高的比表面积和丰富的孔结构,且表面官能团丰富易于改性,非常适合作为吸附剂的骨架材料。一般情况下,无机氧化物自身对Pu的吸附容量和选择性均较低,因此需要表面修饰特定的官能团来改善其性能。如Barbette等^[63]利用硅烷偶联剂、四元氮环化合物和丙烯酸改性SiO₂,得到表面有含氮大环和羧酸根的介孔SiO₂微球,并成功用于U、Pu分离。Meyer等^[64]以N,N,N,N-四

乙基丙二酰胺为原料合成了含配位官能团的硅烷偶联剂,再以此硅烷偶联剂和四乙氧基硅烷(TEOS)为原料经溶胶-凝胶法合成了含酰胺基团的介孔SiO₂,该材料可从3.5 mol/L HNO₃溶液中选择性吸附Pu(IV)等元素。除了表面接枝技术外,功能单体在氧化物表面自组装也是一种常用的策略,如Yantasee等^[65]利用乙酰胺磷酸酯在MCM-41材料表面形成自组装单分子膜(SAMMS),并发现其可以很好地从0.1 mol/L HNO₃溶液中吸附Pu(IV)。但是,自组装单分子膜表面的辐照稳定性较差,在500 kGy照射下会发生显著辐解而性能下降。

MnO₂因其良好的稳定性和较高的吸附容量也是常用的放射性元素吸附材料。Bhagyashree等^[66]利用醇解KMnO₄的方式制备了纳米MnO₂,并用来处理低放废液(LLW),结果表明MnO₂可以在5 h内将溶液中的Pu(IV)完全吸附(pH=3~5),溶液离子强度对吸附影响很小,Cs和Sr对Pu吸附选择性没有影响,但是Nd(III)共存时,Pu(IV)的去除率会明显降低。

4 碳材料

碳材料(活性炭、介孔碳、碳纳米管、石墨烯等)具有优良的热稳定性、耐酸性和耐辐射性,且具有比表面积大、表面改性容易等优势,在放射性元素吸附分离领域备受关注^[67-69]。通常情况下,表面官能团少的碳材料对Pu的吸附容量并不高,表面改性是提高吸附选择性和容量的最直接有效的方式。如Parsons-Moss等^[21]制备了三维FDU-16型和二维六方型介孔碳C-CS,及其氧化物FDU-16-COOH和C-CS-COOH,并对其结构进行了精确表征,吸附实验表明C-CS-COOH对Pu的吸附容量要高于其他三种介孔碳,这可能与其表面上更丰富的-COOH和更大的孔结构有关,扩展X射线吸收精细结构谱(EXAFS)表明Pu(IV)在C-CS-COOH上的吸附主要通过配位作用实现,且符合Langmuir吸附等温模型,Pu(VI)也能被高效吸附,但是会在FDU-16-COOH和C-CS-COOH表面发生还原反应形成Pu(IV)离子,而在FDU-16和C-CS上生成3 nm左右PuO₂颗粒。在碳材料上修饰酰胺基团也可以显著提高其性能,Kumar等^[29]合成了一种酰胺功能化的多壁碳纳米管(MWCNT-AA),发现其对

Pu^{4+} 和 PuO_2^{2+} 的最大吸附容量分别是 91.2 mg/g 和 89.4 mg/g, 机理研究表明: 在 MWCNT-AA 表面上 Pu^{4+} 以十配位形式存在, 而 PuO_2^{2+} 以八配位形式存在, 两种形式的 Pu 的吸附等温式均符合 Langmuir 模型。更重要的是, 在 500~1 500 kGy 剂量照射下, 其吸附性能下降幅度很小。

氧化石墨烯(GO)由于具有比表面积大、亲水性好, 且表面具有大量羟基、环氧基和羧基等含氧基团, 是一种理想的吸附材料。然而, GO 在水中的分散性极好, 吸附污染物后难以从水体中分离。杨爱丽等^[70] 采用 NaOH/尿素溶剂溶解纤维素(FB), 然后再与 Hummers 法合成的氧化石墨烯复合, 制备了复合型吸附剂 GO-FB, 对于 30 Bq/L 的含 Pu 溶液, GO-FB 在 pH=8 条件下对 Pu 的最大去除率为 98.67%, 吸附时间均小于 1 min。进一步研究表明, GO-FB 对溶液中 Pu 的吸附过程为自发的放热反应, 低温有利于反应的进行; 同时, 吸附过程以物理吸附为主。壳聚糖分子链中存在大量可与金属离子配位的氨基, 金玉仁等^[16] 研究了磁性壳聚糖对超铀元素 $\text{Pu}(\text{IV})$ 、 $\text{Cm}(\text{III})$ 、 $\text{Am}(\text{III})$ 的吸附性能, 发现在 pH>5 的 HNO_3 溶液中, 磁性壳聚糖对这些超铀元素的吸附去除率超过 99%, 其吸附能力顺序为 $\text{Am}(\text{III}) > \text{Cm}(\text{III}) > \text{Pu}(\text{IV})$, 吸附过程在 45 s 内基本达到平衡。磁性壳聚糖经交联后有助于提高吸附性能和动力学性能。

5 其他新型纳米材料

除上述材料外, 人们还研究了许多新型纳米材料在放射性元素吸附分离领域的应用, 这些材料主要包括金属有机骨架材料(MOF)、共价有机框架(COF)、多孔有机聚合物(POP)、磁性纳米材料、纳米纤维、纳米零价铁材料、量子点、聚合物纳米材料和二维层状纳米材料(Mxene、水滑石等)等。但遗憾的是, 目前绝大多数的研究均集中在 U、Th、Sr、Cs 等元素, Pu 的相关报道十分罕见。以在 U 吸附领域取得重大进展的 MOF 材料来说, 目前仅有 Gilhula 等^[71] 采用两种途径对 MIL-125 MOF 材料进行 H_2O_2 改性, 分别得到了 H_2O_2 - TiO_x 和 H_2O_2 -MOF, 并对材料进行表征, 发现两种材料的体积与表面面貌并没有明显差异。进一步吸附模拟高放废液中的 Pu, 实验结果

表明: 经过 H_2O_2 处理后, 材料对 Pu 的去除率显著提高。此外, 还有个别关于纳米零价铁、六方氯化硼(*h*-BN)对 Pu 吸附的研究。Crane 等^[72] 研究了纳米零价铁(nZVI)对 Pu 的吸附, 实验结果表明, 1 h 内对 Pu 的去除率达到了 77%, 其吸附是一个化学还原过程。

表 1 列举了各种吸附材料的基本情况。

6 结论与展望

总之, Pu 的吸附分离技术在乏燃料后处理、放射性废物地质处置和放射性污染治理等方面均具有重要的意义。但是, 由于本身强的放射性和毒性等问题导致操作含 Pu 的实验异常困难, 其次, Pu 的来源极其有限, 这些原因使得 Pu 化学的研究进展非常缓慢。

国外较早开展了 Pu 吸附分离方面的研究, 并取得了系列重要进展。由于起步较晚、研究投入不足等问题, 国内在该领域的研究与国际先进水平相比仍有较大的差距。在基础研究层次, 首先, 国内对不同条件下在各类黏土及吸附材料上 Pu 吸附行为的基础数据积累明显不足, 对含 Pu 废物的地质安全处置难以提供有效支撑; 其次, 在 Pu 的吸附材料设计与合成、吸附热/动力学、表面配位结构等机理方面研究报道明显少于国外, 已有的报道也基本属于重复性的工作, 亟需开展系统性和前瞻性的工作。而在应用研究方面, 国外已经开发了包括 AmberchromCG-71 和 Diphonix 树脂等在内的多种 Pu 吸附剂, 而国内至今仍未有类似的产品生产和销售。

虽然, 由于化学行为的差异, 同一吸附剂对 Pu 和其他放射性元素的吸附行为必然存在差异, 但其材料基本设计需求则是一致的(即在高酸、强氧化性、辐照等氛围下具有良好的稳定性), 因此适应于 U、Th、Sr、Cs 等放射性元素的吸附材料对 Pu 吸附材料的设计也具有重要的借鉴意义, 开展这些新型纳米材料在 Pu 吸附领域的研究十分必要。因此, 我国应在 Pu 的配位化学、Pu 在不同固体系面上的作用机制以及 Pu 在地质环境下的迁移和转化规律等基础研究方面加大投入, 在此基础上开发具有自主知识产权的新型 Pu 吸附材料的宏量制备和应用技术, 更好地服务我国核化工产业的高质量发展。

表 1 Pu 离子吸附材料的对比
Table 1 Comparison of adsorption materials for plutonium ions

吸附材料类型	吸附材料组成	最大吸附容量/ 去除率	适用的 pH 或酸度范围	优点	缺点	文献
天然矿石	赤铁矿	>90%	pH=5~6.5	来源丰富、成本低、耐辐照性能好,	吸附动力学慢,吸附容量低且受产	[50]
	黏土	(14 850±1 580) mL/g	pH=7.6	强烈吸附在岩石表面形成固体而	地影响、吸附速率慢、吸附选择性	[52]
	膨润土	2 500 mL/g	pH=7.26	不易迁移	较低	[53]
聚合物树脂	TODGA 树脂	树脂吸附容量因子:10 ⁴	0.01~10 mol/L	阴离子交换树脂具有高的分配比、	阳离子树脂适用酸度低,且难以洗	[58]
	TEHDGA 树脂	树脂吸附容量因子:10 ⁵	0.01~10 mol/L	快的动力学;阴离子树脂去污效果	脱;阴离子树脂吸附动力学	[58]
	BenzoDODA-PES 树脂	12 mg/g	0.3~0.5 mol/L	好;装置简单、材料能大规模制备、	慢,吸附-脱附过程中收缩较大,抗	[59]
	P4VP-polyHIPE 泡沫	300 mg/g	8 mol/L HNO ₃	再生能力强	辐射能力差、机械强度差	[60]
	TEVA 树脂	99.26%	8 mol/L HNO ₃			[61]
	UTEVA 树脂	91.43%	8 mol/L HNO ₃			[61]
	DGA 树脂	99.98%	2~5 mol/L HNO ₃			[61]
	季铵化硅胶(SiR ₄ N)	0.25 mmol/g	4 mol/L HNO ₃			[62]
	含氮大环和羧酸根的 SiO ₂ 微球		2 mol/L HNO ₃	具有优异的辐照稳定性,高的比表	无机氧化物本身对 Pu 的吸附容量	[63]
	含酰胺基团 SiO ₂	66 mL/g	3.5 mol/L HNO ₃	面积和丰富的孔结构,且官能团丰	和选择性均较低,稳定性差	[64]
碳材料	SAMMS	K _d =10 ⁵ mL/g	0.1 mol/L HNO ₃	富易于改性		[65]
	纳米 MnO ₂	5 h 内完全吸附	pH=3~5			[66]
	C-CS-COOH	>99%		具有优良的热稳定性、耐酸性和耐	表面官能团少的碳材料对 Pu 的吸	[21]
	MWCNT-AA	Pu ⁴⁺ :91.2 mg/g;	3 mol/L HNO ₃	辐照性;且比表面积大、表面容易	附容量并不高	[29]
	MWCNT-AA	PuO ₂ ²⁺ :89.4 mg/g	3 mol/L HNO ₃	改性		[29]
其他新型纳米材料	GO-FB	98.67%	pH=8			[70]
	磁性壳聚糖	>99%	pH>5			[16]
	H ₂ O ₂ -TiO _x	DF>1 000	5 mol/L HNO ₃	吸附容量高,平衡时间快	制备困难,成本高昂,强酸不适用	[71]
	nZVI	77%	pH=6			[72]

注:DF,净化因子

参考文献:

- [1] Lanham W B, Runion T C. PUREX process for plutonium and uranium recovery[J]. PUREX Process for Plutonium & Uranium Recovery, 1949, 12(4): 3-10.
- [2] Paiva A P, Malik P. Recent advances on the chemistry of solvent extraction applied to the reprocessing of spent nuclear fuels and radioactive wastes[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2004, 261(2): 485-496.
- [3] Ekberg C, Fermvik A, Retegan T, et al. An overview and historical look back at the solvent extraction using nitrogen donor ligands to extract and separate An(III) from Ln(III)[J]. Radiochim Acta, 2008, 96(4-5/2008): 225-233.
- [4] Mincher B J, Mezyk S P, Martin L R. A pulse radiolysis investigation of the reactions of tributyl phosphate with the radical products of aqueous nitric acid irradiation[J]. J Phys Chem A, 2008, 112(28): 6275.
- [5] Velisek-Carolan J. Separation of actinides from spent nuclear fuel: a review[J]. J Hazard Mater, 2016, 318: 266-281.
- [6] 池哲鑫, 罗爽, 田景林, 等. 从乏燃料中分离锕系元素的研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(3): 656-661.
- [7] Katsoyiannis I A, Zouboulis A I. Removal of uranium from contaminated drinking water: a mini review of available treatment methods[J]. Desalin Water Treat, 2013, 51(13-15): 2915-2925.
- [8] 彭观生. 核工业铀矿冶放射性废水排放标准的探讨[C]. 全国放射性流出物和环境监测与评价研讨会, 赣州: 核工业七一九矿, 2003: 187-189.
- [9] 侯若梦, 贾瑛. 放射性废水处理技术研究进展[J]. 环境工程, 2014, 32(S1): 57-60, 84.
- [10] Geckeis H, Lützenkirchen J, Polly R, et al. Mineral-water interface reactions of actinides[J]. Chem Rev, 2013, 113(2): 1016-1062.
- [11] 王祥学, 李洁, 于淑君, 等. 放射性核素在天然黏土和人工纳米材料上的吸附机理研究[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(5): 329-340.
- [12] 梁俊福, 樊晓强, 刘青山. 硅胶对锆铀(IV)吸附的研究[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(2): 80-85.
- [13] Begg J D, Zavarin M, Kersting A B. Plutonium desorption from mineral surfaces at environmental concentrations of hydrogen peroxide[J]. Environ Sci Technol, 2014, 48(1): 6201-6210.
- [14] Tinnacher R M, Begg J D, Mason H, et al. Effect of fulvic acid surface coatings on plutonium sorption and desorption kinetics on goethite[J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(5): 2776-2785.
- [15] Fondeur F F, Hobbs D T, Fink S D, et al. Sorption modeling of strontium, plutonium, uranium, and neptunium adsorption on monosodium titanate[J]. Sep Sci Technol, 2013, 40(1-3): 571-592.
- [16] 金玉仁, 李冬梅, 张海涛, 等. 磁性壳聚糖对铀、钼、铜的吸附性能研究[J]. 原子能科学技术, 1998, 32(S1): 136-140.
- [17] Parsons-Moss T, Jones S, Wang J, et al. Reduction of plutonium in acidic solutions by mesoporous carbons[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2016, 307(3): 2593-2601.
- [18] Zeng Shangjing, Liu Shijun, Qi Yanlong, et al. Facile synthesis of hierarchically porous carbonaceous materials derived from olefin/aldehyde precursors using silica as templates[J]. RSC Adv, 2018, 8: 11462-11468.
- [19] Bertelsen E R, Deodhar G, Kluherz K T, et al. Microcolumn lanthanide separation using bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid functionalized ordered mesoporous carbon materials[J]. J Chromatogr A, 2019, 1595: 248-256.
- [20] Song Y, Ye G, Chen J, et al. Wet oxidation of ordered mesoporous carbon FDU-15 by using $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ for fast adsorption of Sr(II): an investigation on surface chemistry and adsorption mechanism[J]. Appl Surf Sci, 2015, 357: 1578-1586.
- [21] Parsons-Moss T, Wang J, Jones S, et al. Sorption interactions of plutonium and europium with ordered mesoporous carbon[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(29): 91-118.
- [22] Chappa S, Deb A S, Ali S M, et al. Change in the affinity of ethylene glycol methacrylate phosphate monomer and its polymer anchored on a graphene oxide platform toward uranium(VI) and plutonium(IV) ions[J]. J Phys Chem B, 2016, 120(11): 2942-2950.
- [23] Wang X, Chen L, Wang L, et al. Synthesis of novel nanomaterials and their application in efficient removal of radionuclides[J]. Sci China Chem, 2019, 62(8): 933-967.
- [24] Gao Y, Chen K, Ren X M, et al. Exploring the aggregation mechanism of graphene oxide in the presence of radioactive elements: experimental and theoretical studies[J]. Environ Sci Technol, 2018, 52(21): 12208-12215.

- [25] Wu Q Y, Lan J H, Wang C Z, et al. Understanding the interactions of neptunium and plutonium ions with graphene oxide: scalar-relativistic DFT investigations[J]. *J Phy Chem A*, 2014, 118(44): 10273-10280.
- [26] Singh N B, Nagpal G, Agrawal S, et al. Water purification by using adsorbents: a review[J]. *Environ Technol Innov*, 2018, 11: 187-240.
- [27] Du J, Jiang G. Adsorption of 5f-electron atoms (ThCm) on graphene surface: an all-electron ZORA-DFT study[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2017, 508: 159-166.
- [28] Li S, Mei Z, Li M, et al. First-principles study of plutonium adsorption on perfect and defective graphene and hexagonal boron nitride[J]. *Mate Res Express*, 2018, 5(055041): 1-8.
- [29] Kumar P, Sengupta A, Singha De B A K, et al. Sorption behaviour of Pu^{4+} and PuO_2^{2+} on amido amine-functionalized carbon nanotubes: experimental and computational study[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(108): 107011-107020.
- [30] Sengupta A, Deb A K S, Gupta N K, et al. Evaluation of 1st and 2nd generation of poly(amidoamine) dendrimer functionalized carbon nanotubes for the efficient removal of neptunium[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2018, 315: 331-340.
- [31] Gupta N K, Sengupta A, Boda A, et al. Oxidation state selective sorption behavior of plutonium using *N,N*-dialkylamide functionalized carbon nanotubes: experimental study and DFT calculation[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(82): 78692-78701.
- [32] Bétard A, Fischer R A. Metal-organic framework thin films: from fundamentals to applications[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(2): 1055-1083.
- [33] 彭莹, 张晓文, 李密, 等. 金属有机框架材料吸附分离水中铀的应用[J]. *化工进展*, 2019, 38(7): 3227-3242.
- [34] 王孝娃, 汪勇, 涂彧. 金属-有机骨架材料用于放射性核素吸附[J]. *科学通报*, 2014, 59(34): 3353-3361.
- [35] Gagnon K J, Perry H P, Clearfield A. Conventional and unconventional metal-organic frameworks based on phosphonate ligands: MOFs and UMOFs[J]. *Chem Rev*, 2011, 112(16): 1034-1054.
- [36] Huang H L, Li J R, Wang K K, et al. An in situ self-assembly template strategy for the preparation of hierarchical-pore metal-organic frameworks[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 8847.
- [37] Ben T, Ren H, Ma S Q, et al. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area[J]. *Angewandte Chemie*, 2009, 48(50): 9457-9460.
- [38] Yue Y, Zhang C, Tang Q, et al. A poly(acrylonitrile)-functionalized porous aromatic framework synthesized by atom-transfer radical polymerization for the extraction of uranium from seawater[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(15): 4125-4129.
- [39] 孟庆浩. 多孔芳香骨架材料在金属离子吸附及催化领域的应用研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2019.
- [40] 王祥学, 于淑琪, 石磊, 等. 纳米零价铁材料对放射性核素的去除及机理研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2019, 41(4): 328-341.
- [41] 阳鹏飞, 黎杰鑫, 朱春霞. 磁性纳米材料处理含铀废水的研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(1): 206-215.
- [42] 梁宇, 顾鹏程, 姚文, 等. 碳基纳米材料对水环境中放射性元素铀的吸附[J]. *化学进展*, 2017, 29(9): 1062-1071.
- [43] Wang L, Song H, Yuan L Y, et al. Effective removal of anionic $\text{Re}(\text{VII})$ by surface-modified Ti_2CT_x MXene nanocomposites: implications for $\text{Tc}(\text{VII})$ sequestration[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(7): 3739-3747.
- [44] 顾鹏程, 宋爽, 张塞, 等. 聚苯胺改性 Mxene 复合材料对 $\text{U}(\text{VI})$ 的高效富集及机理研究[J]. *化学学报*, 2018, 76(9): 701-708.
- [45] Christenson C W, Ettinger M B, Robeck G G, et al. Removal of plutonium from laboratory wastes[J]. *Ind Eng Chem*, 1951, 43(7): 1509-1515.
- [46] Doyle J L, Schumacher P D, Schenk J O, et al. Characterization of the behavior and mechanism of electrochemical pre-concentration of plutonium from aqueous solution[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 311: 279-287.
- [47] Duff M C, Hunter D B, Triay I R, et al. Mineral associations and average oxidation states of sorbed Pu on tuff[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(13): 2163-2169.
- [48] Rim J H, Peterson D S, Armenta C E, et al. Evaluating ligands for use in polymer ligand film (PLF) for plutonium and uranium extraction[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 305(1): 193-198.
- [49] Rai D. Solubility product of $\text{Pu}(\text{IV})$ hydrous oxide and equilibrium constants of $\text{Pu}(\text{IV})/\text{Pu}(\text{V})$, $\text{Pu}(\text{IV})/\text{Pu}(\text{VI})$, and $\text{Pu}(\text{V})/\text{Pu}(\text{VI})$ couples[J]. *Radiochim Acta*, 1984, 35(2): 97-106.
- [50] Powell B A, Fjeld R A, Kaplan D I, et al. $\text{Pu}(\text{V})\text{O}_2^{2+}$ adsorption and reduction by synthetic

- hematite and goethite[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(7): 2107-2114.
- [51] Nelson D M, Penrose W R, Karttunen J O, et al. Effects of dissolved organic carbon on the adsorption properties of plutonium in natural waters[J]. *Environ Sci Technol*, 1985, 19(2): 127-131.
- [52] 梁志荣,田青青,黄鹤翔,等. 铀在粘土中的吸附行为研究[C]. 全国核与辐射设施退役学术研讨会论文集. 绵阳:中国核学会,2007.
- [53] 成建峰,冷阳春,赖捷,等. Pu 在地下水溶液中的形态及吸附行为[J]. *环境化学*, 2017, 36(7): 1630-1635.
- [54] 成建峰,冷阳春,庾先国,等. pH 值对 U、Pu 的吸附影响[J]. *核化学与放射化学*, 2017, 39(3): 213-217.
- [55] 陈壹三,冷阳春,朱杉,等. 水相环境中地质矿物胶体对 Pu 的吸附行为[J]. *西南科技大学学报*, 2017, 32(3): 8-16.
- [56] 龙浩骑,包良进,宋志鑫,等. 铀在黏土上的吸附行为研究[M]//中国原子能科学研究院年报. 北京:中国原子能出版社,2013:204-205.
- [57] 陈晓远,晏敏皓. 柱撑粘土对铀吸附的研究[J]. *中国陶瓷*, 2018, 54(8): 26-32.
- [58] Horwitz E P, Mcalister D R, Bond A H, et al. Novel extraction of chromatographic resins based on tetraalkyldiglycolamides: characterization and potential applications[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2005, 23(3): 319-344.
- [59] Singh K K, Panja S, Ruhela R, et al. Studies on benzo DODA encapsulated polymeric beads for separation of Pu from acidic solution[J]. *Sep Purif Technol*, 2015, 154: 186-192.
- [60] Pribyl J G, Taylor-Pashow K M L, Shehee T C, et al. High-capacity poly(4-vinylpyridine) grafted polyHIPE foams for efficient plutonium separation and purification[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(7): 8181-8189.
- [61] 杨金玲,张积桥,黄昆,等. TEVA,UTEVA 和 DGA 树脂对铀的吸附研究[M]//中国原子能科学研究院年报. 北京:中国原子能出版社,2014:177.
- [62] 李辉波,叶国安,王孝荣,等. 硅基季铵化分离材料对 Pu(IV) 的吸附性能及机理研究[J]. *核化学与放射化学*, 2010, 32(2): 65-69.
- [63] Barbette F, Rascalou F, Chollet H, et al. Extraction of uranyl ions from aqueous solutions using silica-gel-bound macrocycles for alpha contaminated waste water treatment[J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 502(2): 179-187.
- [64] Meyer D J M, Bourg S, Conocar O, et al. Extraction of plutonium and americium using silica hybrid materials[J]. *Comptes Rendus Chim*, 2007, 10(10-11): 1001-1009.
- [65] Yantasee W, Fryxell G E, Pattamakomsan K, et al. Selective capture of radionuclides (U, Pu, Th, Am and Co) using functional nanoporous sorbents[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 366: 677-683.
- [66] Bhagyashree K, Mishra R K, Shukla R, et al. Sorption of plutonium from low level liquid waste using nano MnO_2 [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 295(2): 1561-1566.
- [67] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [68] Shen Y, Fang Q, Chen B. Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: adsorption, transformation, and detection[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(1): 67-84.
- [69] Fafous I I, Dawoud J N. Uranium(VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution[J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 259: 433-440.
- [70] 杨爱丽,杨鹏. 氧化石墨烯-纤维素复合物的制备及其对铀的吸附性能[J]. *稀有金属*, 2018, 42(1): 1-7.
- [71] Gilhula J C, Patterson J T, Williams N J, et al. Peroxide-treated metal-organic framework templated adsorbents for remediation of high level nuclear waste[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 365: 306-311.
- [72] Crane R A, Dickinson M, Scott T B. Nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of plutonium and uranium contaminated solutions[J]. *Chem Eng J*, 2015, 262: 319-325.