氧化石墨烯膜筛分分离强硝酸体系下铀铌锆中铀的性能

张东平[1], 黄丽钦[2], 苏 磊[1], 熊远婷[1], 赵 峰[1,*], 陆跃翔[2,*]

1. 中国核动力研究设计院 先进核能技术全国重点实验室, 四川 成都 610213;
2. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084

摘要: 以铀、铌和锆元素为主要成分的废物产生于核燃料元件生产制备过程中, 为实现铀的回收再利用, 减少放射性废物的排放, 采用基于氧化石墨烯膜(GOMs)的膜分离技术, 探究强硝酸体系下铀铌锆中铀的分离。制备了六组石墨原材料粒径不同和氧化程度不同的 GOMs 并评价了其筛分分离性能。结果表明: 以 200 目(粒径为 75 μm)石墨为原材料, 于 35 ℃ 氧化 2 h 的 GOMs 产品(200S1)在 3 mol/L HNO_3 溶液中具有较小的层间距, 且最能有效实现铀与铌和锆的分离。在 200S1 膜质量为 1.2 mg, 溶液酸度为 3 mol/L HNO_3, UO_2^{2+}、Nb^{5+}和 Zr^{4+}的初始浓度分别为 3.7、1.1、1.1 mmol/L 的筛分分离条件下, 48 h 时渗透侧 Nb^{5+}浓度(0.40 mmol/L)和 Zr^{4+}浓度(0.38 mmol/L)约为 UO_2^{2+}浓度(0.21 mmol/L)的 2 倍。Nb^{5+}的渗透速率常数(0.008 7 h^{-1})约为 UO_2^{2+}(0.001 1 h^{-1})的 8 倍, Zr^{4+}的渗透速率常数(0.008 0 h^{-1})约为 UO_2^{2+}的 7 倍。UO_2^{2+}、Nb^{5+}和 Zr^{4+}的 48 h 离子渗透率分别为 5.32%、36.39% 和 34.30%。铌与铀的分离因子 α(Nb/U)和锆与铀的分离因子 α(Zr/U)可分别达到 10.2 和 9.3。此外, 循环实验表明, 可通过重复利用 200S1 膜降低分离成本。本工作为铀铌锆材料中铀的回收提供了全新方法, 也可为高放废液中铀的分离提供技术参考。

关键词: 氧化石墨烯膜; 铀; 铌; 锆; 筛分分离

中图分类号: TL244 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2025)03-0224-11

doi: 10.7538/hhx.2025.47.03.0224

Performance of Graphene Oxide Membrane for Separating U From U-Nb-Zr Alloys Under Strong Nitric Acid System

ZHANG Dong-ping[1], HUANG Li-qin[2], SU Lei[1], XIONG Yuan-ting[1],
ZHAO Feng[1,*], LU Yue-xiang[2,*]

1. National Key Laboratory of Advanced Nuclear Energy Technology, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China;
2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: There are a large amount of uranium, niobium, and niobium elements in the unqualified products generated during the production and manufacturing process of U-Nb-Zr alloy materials, as well as in the wastewater generated during the analysis and characterization process. In order to achieve the recovery and reuse of uranium and reduce the discharge of radioactive waste, this work adopted a

收稿日期: 2024-06-19; **修订日期:** 2025-01-05

* **通信联系人:** 赵 峰, 陆跃翔

membrane separation technology based on graphene oxide membranes(GOMs). By utilizing the size difference between uranyl ions and niobium and zirconium hydrate ions, the separation of uranyl ions from uranium, niobium and zirconium ion solutions under strong nitric acid system was explored. Six groups of GOMs with different graphite particle sizes and oxidation degrees were prepared. The effects of membrane oxidation degree, membrane thickness, solution acidity, and ion concentration on screening and separation efficiency was evaluated. SEM show that the thickness of 1.2 mg GOMs is about 1 μm, and there are obvious wrinkles on the surface of GOMs, provided a channel for the passage of small molecules and ions. XPS and FTIR show that the order of oxidation degree of the six groups of GOMs is 325S2＞200S2＞200S1＞325S1＞100S1＞100S2. The experimental results show that the GOMs products(200S1) with 200 mesh(particle size is 75 μm) graphite as the raw material and oxidized at 35 ℃ for 2 h have smaller interlayer spacing in 3 mol/L HNO_3 solution, and this material can most effectively achieve the separation of uranium from niobium and zirconium. Under the screening separation conditions of 200S1 membrane mass of 1.2 mg, solution acidity of 3 mol/L HNO_3, UO_2^{2+} initial concentration of 3.7 mmol/L, and Nb^{5+} and Zr^{4+} initial concentrations of 1.1 mmol/L, the Nb^{5+} concentration(0.40 mmol/L) and Zr^{4+} concentration(0.38 mmol/L) measured in infiltration side at 48 h are approximately twice the concentration of UO_2^{2+}(0.21 mmol/L). The permeability of UO_2^{2+} at 48 h is only 5.32%, while the ion permeability of Nb^{5+} and Zr^{4+} are 36.39% and 34.30%, respectively, approaching osmotic equilibrium. The pseudo-first order separation rate constant of Nb^{5+}(0.008 7 h^{-1}) is approximately 8 times that of UO_2^{2+}(0.001 1 h^{-1}), while Zr^{4+}(0.008 0 h^{-1}) is approximately 7 times that of UO_2^{2+}(0.001 1 h^{-1}). The separation factors of α(Nb/U) and α(Zr/U) reach 10.2 and 9.3, respectively. In addition, cyclic experiments show that the 200S1 membrane still has screening and separation ability after being reused 5 times. This work provides a new method for the recovery of uranium in U-Nb-Zr materials, and can also provide technical reference for the separation of uranium in high-level radioactive waste.

Key words: graphene oxide membrane; uranium; niobium; zirconium; sieving

铀是国家发展的重要战略资源，作为一种能源原料被广泛应用于核工业[1]。在核燃料元件研制生产和核燃料循环运行过程中，均会产生大量含铀废物。其中，以铀、铌和锆元素作为主要成分的废物产生于铀铌锆合金材料开发制备和分析表征过程中[2-3]；同时，在乏燃料后处理流程中也会产生含铀、铌和锆的废物。目前针对该体系中铀分离的方法有吸附法和萃取法等[2]，其中吸附法因价格昂贵、需二次处理、操作条件苛刻等缺点难被推广，萃取法因产生水相和有机二次废液而使用受限。为促进核能高质量可持续发展，有必要开发有效技术高效分离该体系中的铀，以满足铀回收再利用的实际需求。

基于氧化石墨烯膜（GOMs）的膜分离技术因其独特的筛分效果在离子的分离中得到了广泛应用[4-5]。一方面，相较于其它传统分离技术如萃取和吸附等，膜分离技术无相变化，低耗能，低成本，且操作简单[6]。另一方面，GOMs 作为一种二维碳材料，在高酸放射性废水中具备优异的稳定性[7]。此外，GOMs 具有狭窄的孔/隧道尺寸分布和可调节性的层间距[8-9]，酸性溶液中以线性形式存在的铀酰离子与铌和锆的水合离子存在明显的尺寸差异，这使得利用 GOMs 来分离回收铀铌锆中铀成为可能。如 Wang 等[10]利用 GOMs 实现了锕系元素和镧系元素的有效分离，镧系/锕系离子的分离因子高达 400。Ma 等[11]利用 GOMs 实现了高放废液中 Cs(Ⅰ)和 Sr(Ⅱ)的分离，Cs(Ⅰ)/U(Ⅵ)和 Sr(Ⅱ)/U(Ⅵ)的分离因子分别达到 10 和 3 左右。然而，当前 GOMs 筛分分离技术的研究热点聚焦于 GOMs 材料本身的性能改进，原材料性质和废液特性对分离效果的影响并未得到系统研究，且采用筛分分离进行铀铌锆中铀的分离未见报道。

综上所述，本工作拟选取不同粒径石墨粉作为原材料，采用改进 Hummer 方法[12]制备不同厚度和氧化程度的 GOMs，研究其对含铀铌锆的强酸性废水（主要含 UO_2^{2+}、Nb^{5+}和 Zr^{4+}）的渗透行为，

系统评价GOMs的原材料粒径、厚度、氧化程度、溶液离子浓度和酸度对离子筛分分离效果的影响，为铀铌锆中铀的回收利用提供参考方法。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硫酸（H_2SO_4）、硝酸（HNO_3）、100目石墨粉（粒径为150 μm）、200目石墨粉（粒径为75 μm）和325目石墨粉（粒径为45 μm），成都麦克林生物科技有限公司；铌粉、氢氟酸（HF）、过硫酸钾（$K_2S_2O_8$）和五氧化二磷（P_2O_5），国药集团化学试剂有限公司；高锰酸钾（$KMnO_4$）、硝酸钠（$NaNO_3$）、30%（质量分数）双氧水、盐酸（HCl），成都市科龙化工试剂厂；U_3O_8，核工业北京化工冶金研究院；硝酸锆五水合物，上海麦克林生物科技有限公司。上述试剂均为分析纯。实验用水为实验室自制超纯水（电阻率18.25 MΩ/cm，艾柯超纯水机制备）。

H型可换膜电解池，上海楚兮实业有限公司；Merlin Compact场发射扫描电镜（SEM），德国Zeiss；Nicolet iS10傅立叶红外光谱仪（FTIR），美国Thermo Fisher；HR Evolution拉曼光谱仪（Raman），法国Horiba；MiniFlex600 X射线衍射仪（XRD），日本Rigaku；PHI quantera SXM扫描X射线光电子能谱仪（XPS），日本ULVAC-PHI；Avio 500电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES），美国Perkin Elmer；S8 TIGER X射线荧光光谱仪（XRF），德国Bruker。

1.2 制备方法

采用改进的Hummers法[12]制备氧化石墨烯（GO）。（1）预氧化：量取48 mL浓硫酸，依次加入8 g $K_2S_2O_8$、8 g P_2O_5搅拌至澄清，设置80 ℃水浴加热，加入4 g石墨粉，反应4.5 h后倒入1 L水中稀释，过滤洗涤至中性，于60 ℃烘箱中干燥。（2）再氧化：冰浴条件下，在100 mL浓硫酸中加入由2 g石墨粉制得的预氧化产品，搅拌状态下分8次加入8 g $KMnO_4$，再加入3 g $NaNO_3$，转入35 ℃水浴搅拌2 h，样品变为翠绿色。转入冰浴，并缓慢加入约30 mL去离子水，此过程确保温度不高于10 ℃，搅拌1 h，溶液变成红棕色黏稠液体。35 ℃机械搅拌，加100 mL水，加入23 mL 30%（质量分数）双氧水，溶液变成均匀的奶黄色。过滤后再分散至水中，加入80 mL 1 mol/L HCl洗涤，样品变为絮状。11000 r/min离心浓缩后透析。

透析后的GO分散至水中，标定质量浓度为0.06 g/L。真空抽滤10 mL GO溶液至孔径为0.22 μm的PET核孔膜上，空气中晾干。为便于区分，由100目石墨粉制备，35 ℃氧化2 h和35 ℃氧化2 h后90 ℃再氧化30 min的氧化石墨烯膜样品分别命名为100S1和100S2。以此规则，本工作所用GOMs实验样品包括100S1、100S2、200S1、200S2、325S1和325S2。

1.3 氧化石墨烯膜的性能表征

采用场发射扫描电镜在15 kV加速电压和高真空下获取GOMs的SEM图像，采用红外光谱仪获取GOMs的FTIR数据，采用拉曼光谱仪获取GOMs的拉曼数据，采用X射线衍射测定GOMs的层间距，采用X射线光电子能谱仪获取GOMs的XPS数据，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定渗透侧Nb^{5+}和Zr^{4+}浓度，采用X射线荧光光谱仪测定Nb^{5+}、Zr^{4+}和UO_2^{2+}浓度。

1.4 筛分分离实验

采用H型可换膜电解池进行离子筛分实验。为保护GOMs在使用过程中不受过多的机械损伤，在GO一侧再覆盖一层PET核孔膜，构成PET核孔膜-GO-PET核孔膜的三明治结构，夹入H型电解池中间，形成分离界面。左侧为原液侧，加入30 mL待分离的铀铌锆混合溶液，右侧为渗透侧，加入30 mL同等酸度空白溶液。筛分过程中磁子持续搅拌以减小溶液本体与界面的浓度差。每间隔一定时间，对渗透侧和原液侧溶液进行取样分析。每组实验重复3次。

采用式（1）来计算离子渗透率（P），采用式（2）计算分离因子（α(A/B)），采用准一级动力学方程（式（3））计算筛分分离速率常数（k）。

$$P = \frac{c'}{c + c'} \tag{1}$$

$$\alpha(\mathrm{A/B}) = \frac{c'_{\mathrm{A}}/c'_{\mathrm{B}}}{c_{\mathrm{A}}/c_{\mathrm{B}}} \tag{2}$$

$$\ln(c/c_0) = -kt \tag{3}$$

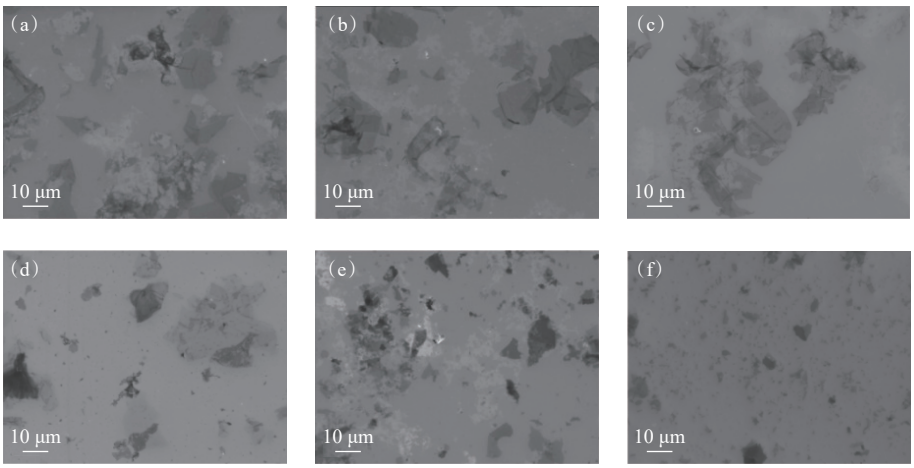
式中：t，筛分分离时间；c_0，初始离子浓度；c和c'分别为t时刻进料测和渗透侧的离子浓度；c_{A}和c_{B}分别为离子A和B在进料侧的浓度；c'_{A}和c'_{B}分别为离子A和B在渗透侧的浓度。

2 结果与讨论

2.1 GOMs形貌表征

由不同石墨原材料和不同氧化程度制备的

GO 纳米片, 包括 100S1、100S2、200S1、200S2、325S1 和 325S2 的储备液, 其扫描电镜图示于图 1。由图 1 可知: 六组 GO 纳米片均在微米尺度, 且尺寸大小顺序为 100S1＞200S1＞325S1、100S2＞200S2＞325S2, 说明原料石墨的尺寸越大, 制备得到的 GO 纳米片尺寸也越大; 此外, 可以观察到样品尺寸大小顺序为 100S1＞100S2、200S1＞200S2、325S1＞325S2, 说明氧化程度越高, 得到的 GO 纳米片越小。



样品: (a)——100S1, (b)——100S2, (c)——200S1, (d)——200S2, (e)——325S1, (f)——325S2

图 1　氧化石墨烯的 SEM 图像

Fig. 1　SEM images of graphene oxide

经抽滤和干燥形成的 GOMs, 包括样品 100S1、100S2、200S1、200S2、325S1 和 325S2, 其表面扫描电镜图示于图 2(a)。由图 2(a)可知, 制备得到的 GOMs 表面完整, 具有一定的粗糙度。质量为 1.2 mg 的 100S1、100S2、200S1、200S2、325S1 和 325S2 样品的截面扫描电镜图示于图 2(b), 上述

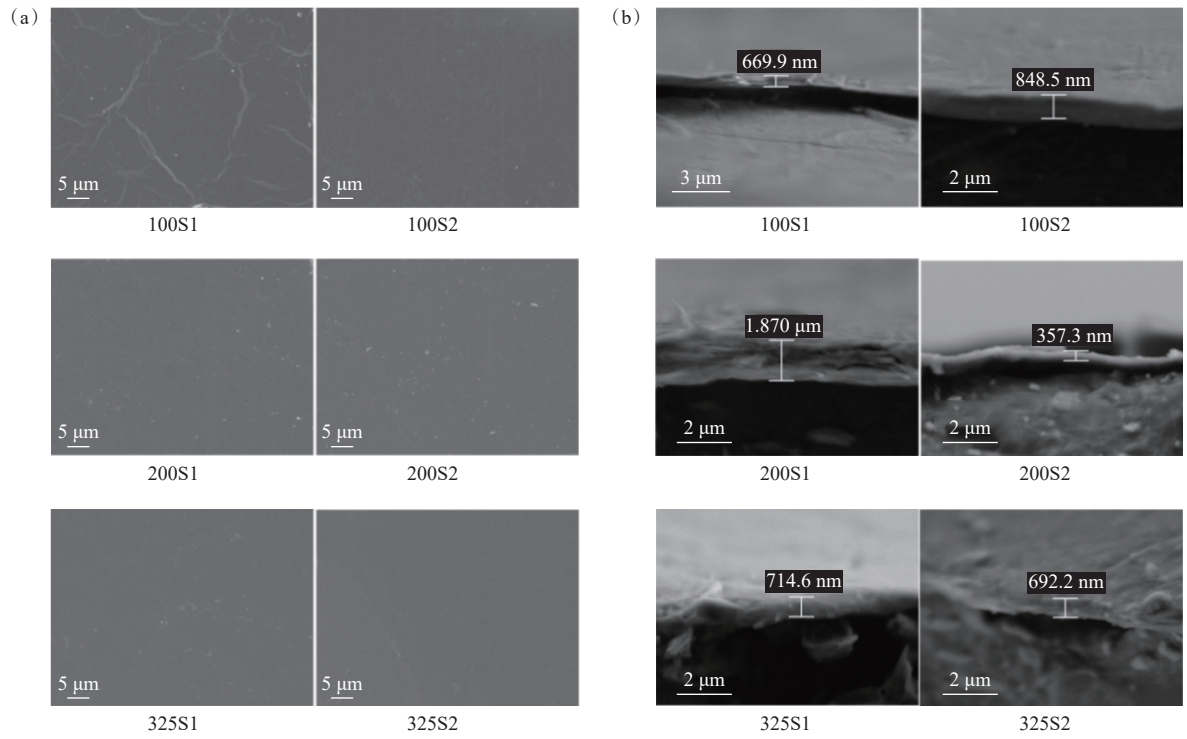


图 2　GOMs 表面(a)和截面(b)的 SEM 图

Fig. 2　SEM images of surface(a) and section(b) of GOMs

六种 GOMs 厚度均在 1 μm 左右。此外，从 GOMs 表面可以清晰观察到明显褶皱，这为小分子和离子的通过提供了典型通道[13-14]。

2.2 GOMs 氧化程度分析

采用 X 射线光电子能谱（XPS）测定了六组 GOMs 表面和边缘的含氧基团，结果示于图 3。由图 3 可知：从 XPS Survey 信息可以看出，GO 呈现出强烈的氧信号，说明氧化处理将含氧基团引入石墨烯碳平面。C/O 原子比越小，含氧基团越多，膜的氧化程度越高。100S1、100S2、200S1、200S2、

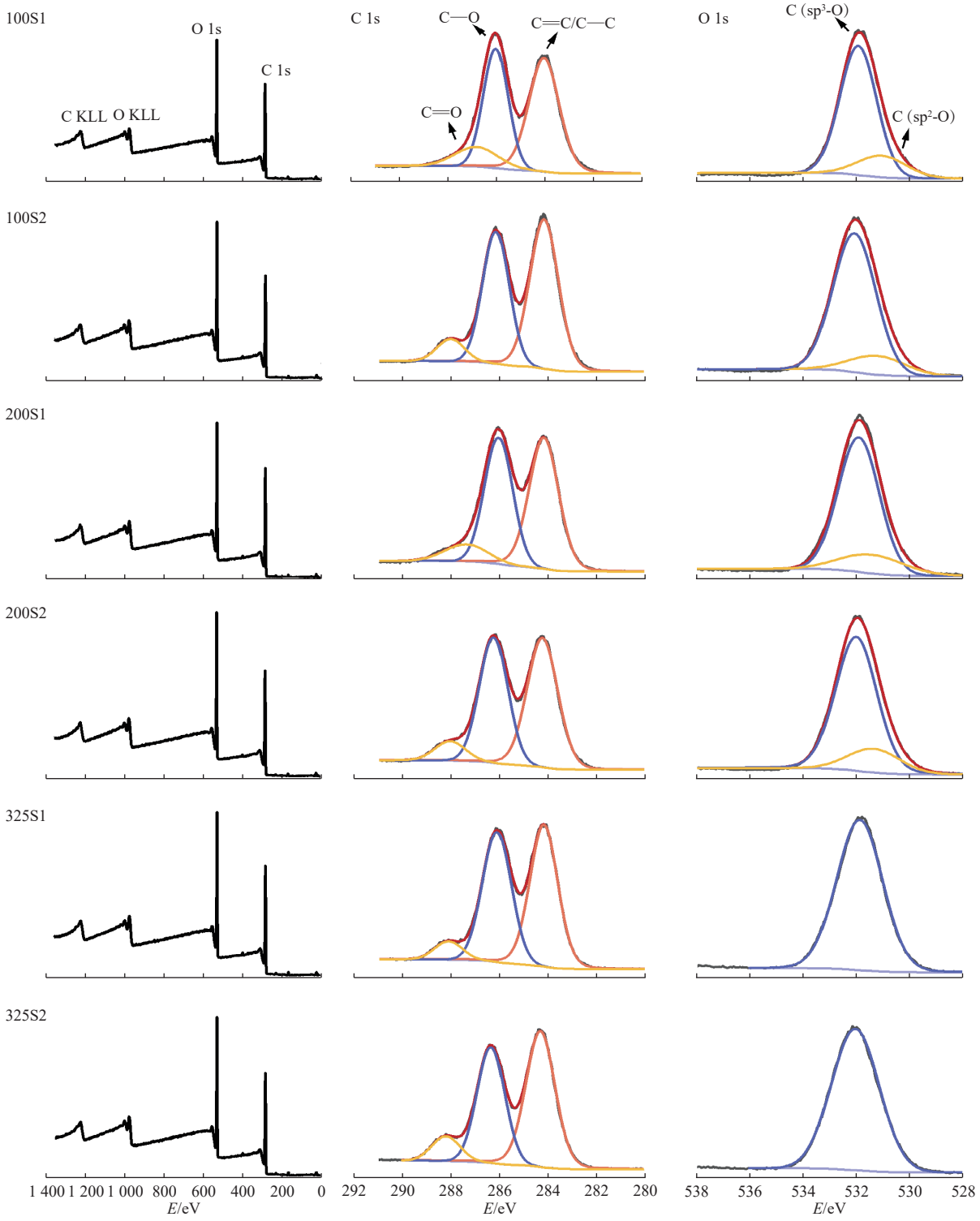


图 3 GOMs 的 XPS 图

Fig. 3 XPS of GOMs

325S1、325S2 样品表面的 C/O 原子比分别为 2.41、2.38、2.34、2.29、2.28、2.22，结果表明：经进一步氧化的 GO 样品 C/O 原子比更低，石墨原材料粒径越小，制得的 GO 含碳量更低，氧化程度越高。

根据 C 1s 谱及 O 1s 谱分析了含氧基团的类型，GO 的 C 1s 信号由三种不同的化学位移组分组成，它们可以反卷积成：芳香环中的 C═C/C—C（284.5 eV）、C—O（286.5 eV）、C═O（288.2 eV）。GO 的 O 1s 谱有两个贡献：C═O（530.9 eV）和 C—O（532.3 eV）[15]。由图 3 计算可知：100S1 和 100S2 的 O 1s 谱中无 C═O 峰，表明 100S1 和 100S2 的氧化程度较低，不具有强氧化性的官能团。

利用傅里叶红外光谱（FTIR）分析了六组 GOMs 的官能团，结果示于图 4。由图 4 可知：在六组 GOMs 样品中观察到类似的 FTIR 特征峰，在 3000～3 700 cm^{-1} 显示一宽峰，在 3 250 cm^{-1} 和 3 432 cm^{-1} 左右显示两个最大峰，在 3 606 cm^{-1} 左右显示一个肩峰，这些吸收谱带是由于吸附水、游离水以及 GOMs 中结构羟基的存在而产生的吸收峰。位于 1 739 cm^{-1} 的特征峰归因于层平面边缘的羧基或共轭羰基的拉伸振动，位于 1 620 cm^{-1} 的特征峰是 C═C 键的拉伸振动，位于 1423、1272、1056 cm^{-1} 的吸收峰则分别是 O═C—O、C—O—C 和 C—OH 基团的振动。位于 875 cm^{-1} 附近的能带可以分配给环氧基或过氧化物基团[16]。1 423 cm^{-1} 和 1 056 cm^{-1} 的吸收峰强度大小顺序为 325S2＞200S2＞200S1＞325S1＞100S1＞100S2，1 423 cm^{-1} 和 1 056 cm^{-1} 的吸收峰强度越大，表明其羧基和羟基含量越多，

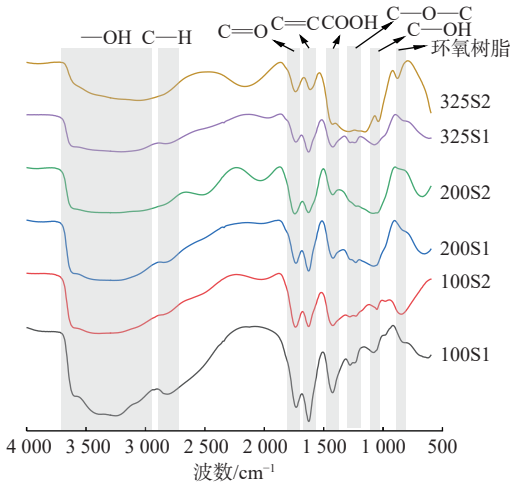


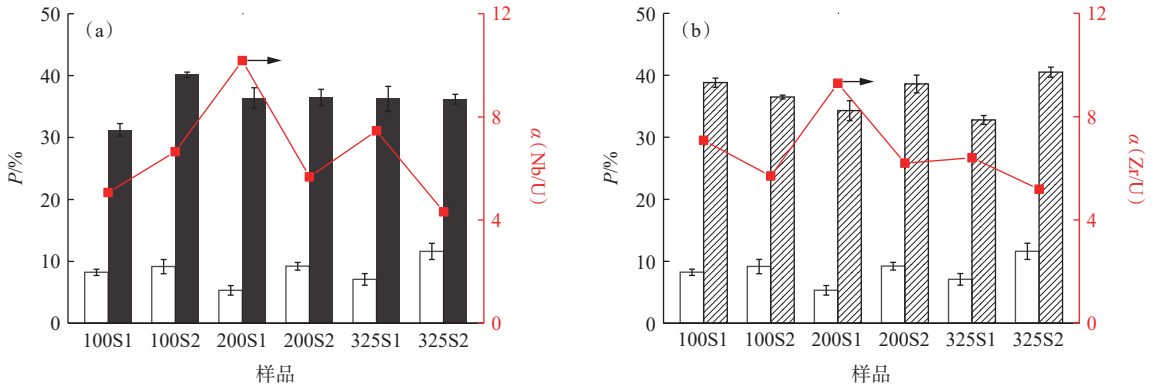
图 4　氧化石墨烯膜的 FTIR 光谱图

Fig. 4　FTIR of GOMs

氧化程度越高[17]。综合 XPS 和 FTIR 表征分析结果，上述六组 GOMs 的氧化程度大小为 325S2＞200S2＞200S1＞325S1＞100S1＞100S2。

2.3　GOMs 氧化程度对筛分分离效果的影响

不同目数石墨粉原材料在相同制备条件下生成的 GOMs 的氧化程度和层间距可能会有所差异，从而对筛分分离效果产生影响。本实验探究了膜氧化程度对筛分实验结果的影响。配制浓度为 3.7 mmol/L UO_2^{2+}、1.1 mmol/L Nb^{5+}和 1.1 mmol/L Zr^{4+}的溶液，调节溶液酸度为 3 mol/L HNO_3，选用由相同质量 GO 抽滤的 GOMs 进行实验，结果示于图 5。由图 5 可知：六种膜对 Nb^{5+}渗透作用相差不大，48 h 渗透率为 35% 左右；325S2 膜对 Zr^{4+}的 48 h 渗透率最高，为 41%；200S1 膜对 UO_2^{2+} 的拦截



GOMs 分离条件：$c_0(UO_2^{2+})$=3.7 mmol/L, 3 mol/L HNO_3

(a)：$c_0(Nb^{5+})$=1.1 mmol/L，(b)：$c_0(Zr^{4+})$=1.1 mmol/L

□——UO_2^{2+}，■——Nb^{5+}，▨——Zr^{4+}

图 5　GOMs 氧化程度对离子渗透率（48 h）、α(Nb/U)(a)和 α(Zr/U)(b)的影响

Fig. 5　Effect of oxidation degree of GOMs on ion permeability(at 48 h), α(Nb/U)(a) and α(Zr/U)(b)

作用最强，48 h 渗透率仅为 5.32%。分离因子结果显示，与其它膜相比，200S1 膜筛分作用下的分离因子 α(Nb/U)和 α(Zr/U)均最大，分别为 10.2 和 9.3。

为了探究层间距的影响，采用 XRD 分别测量了包括 100S1、100S2、200S1、200S2、325S1 和 325S2 在内六组 GOMs 在 3 mol/L HNO_3 溶液中的层间距 d，结果列入表 1。考虑单层 GO 厚度 ε 等于 3.4 Å(1 Å=0.1 nm)，GOMs 有效纳米通道尺寸为 $d-\varepsilon$[18]，六组 GOMs 有效纳米通道尺寸均小于 UO_2^{2+} 直径(11.6 Å)，大于 Nb^{5+}和 Zr^{4+}的水合离子直径，说明基于尺寸排斥的筛分原理，六组 GOMs 均能够有效实现 UO_2^{2+} 与 Nb^{5+}和 Zr^{4+}的有效分离。此外，GOMs 有效纳米通道尺寸大小顺序为 325S2＞100S1＞100S2＞200S2＞200S1＞325S1，这与 GOMs 氧化程度的顺序不完全一致，说明层间距除了受到氧化程度的影响外，还可能与含氧基团的种类、分布以及含氧基团与溶液离子的相互作用(离子-Π 作用)有关[19]。值得注意的是，实验并未实现对 UO_2^{2+} 的完全拦截，部分 UO_2^{2+} 由于脱水作用仍被允许运输，即由于脱水作用部分离子的水合外壳将部分去除水分子，以减小其尺寸适应 GO 纳米通道。因此，为了获得较好的 UO_2^{2+} 筛分性能，需要将层间距精确调整到较小的值，故相比于其他 GOMs，200S1 和 325S1 具备更好的筛分性能。基于实验结果和层间距数据，选择 200S1 进行后续实验。

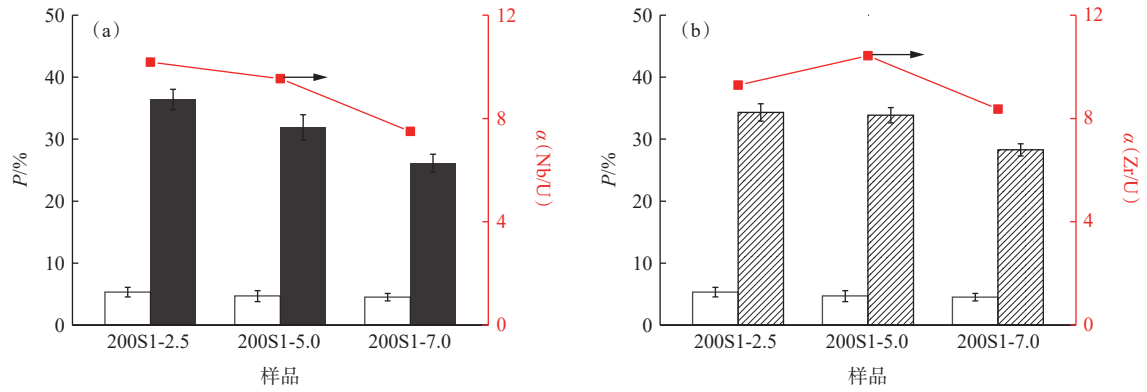
表 1 六组 GOMs 在 3 mol/L HNO_3 溶液中的层间距

Table 1 Layer spacing of GOMs in 3 mol/L HNO_3 solution

GOMs种类	d/Å	($d-\varepsilon$)/Å
100S1	14.405	11.005
100S2	14.310	10.910
200S1	13.627	10.227
200S2	14.216	10.816
325S1	12.913	9.513
325S2	14.560	11.160

2.4 GOMs 厚度对筛分分离效果的影响

膜厚度与 GOMs 筛分分离效果息息相关，不仅影响离子渗透率，而且对不同离子间的分离因子也可能会造成影响[16]，本实验探究了不同厚度 200S1 对筛分实验结果的影响。为便于区分，200S1-2.5、200S1-5.0 和 200S1-7.0 分别表示由 2.5、5.0、7.0 mL GO 储备液制备的膜，对应的膜质量分别为 1.2、2.4、3.4 mg，厚度分别约为 1.0、1.6、2.5 μm。配制浓度为 3.7 mmol/L UO_2^{2+}、1.1 mmol/L Nb^{5+}和 1.1 mmol/L Zr^{4+}的溶液，调节溶液酸度为 3 mol/L HNO_3，选用不同厚度的 200S1 进行实验，结果示于图 6。由图 6 可知：各元素的渗透效果随着膜厚度的增加而减弱，200S1-2.5 表现出最佳的渗透效果；200S1-2.5 和 200S1-5.0 筛分作用下的分离因子 α(Nb/U)和 α(Zr/U)大于 200S1-7.0 的值。综合考虑渗透效果和分离因子，选择 200S1-2.5 进行后续实验。



GOMs 分离条件：$c_0(UO_2^{2+})$=3.7 mmol/L, 3 mol/L HNO_3

(a)：$c_0(Nb^{5+})$=1.1 mmol/L，(b)：$c_0(Zr^{4+})$=1.1 mmol/L

□——UO_2^{2+}，■——Nb^{5+}，▨——Zr^{4+}

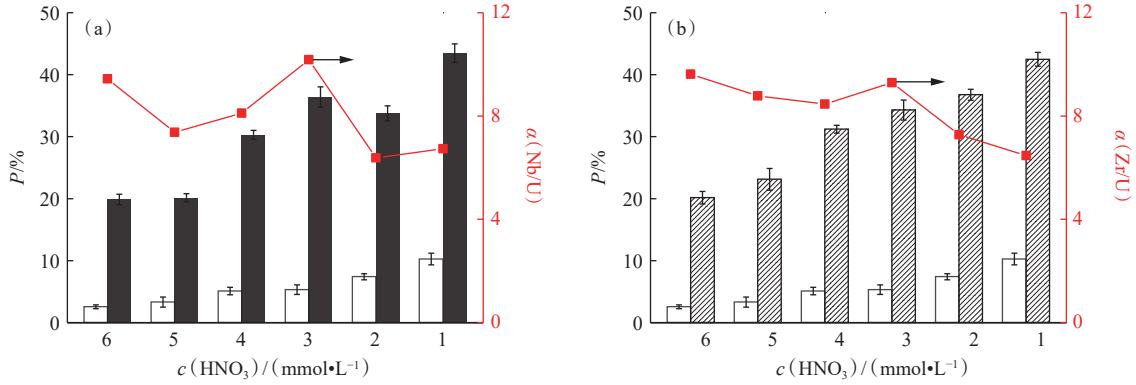
图 6 膜厚度对离子渗透率(48 h)、α(Nb/U)和 α(Zr/U)的影响

Fig. 6 Influence of GOMs thickness on ion permeability(at 48 h), α(Nb/U) and α(Zr/U)

2.5 溶液酸度对筛分分离效果的影响

根据文献 [8]，GOMs 在溶液中的溶胀程度会随着溶液酸度减小而逐渐降低，溶胀程度越大，层间距越大，各元素的渗透效率越高。因此在核

素筛分分离过程中，为了提高筛分效果，有必要调节溶液酸度，控制层间距在一定范围，使溶液中UO_2^{2+}与Nb^{5+}和Zr^{4+}的分离因子达到最大。配制浓度为3.7 mmol/L UO_2^{2+}、1.1 mmol/L Nb^{5+}和1.1 mmol/L Zr^{4+}的溶液，选用200S1-2.5在不同溶液酸度中进行实验。结果示于图7。由图7可知：随着溶液酸度下降，分离因子整体呈逐渐下降趋势，这是因为随着溶液酸度下降，Nb^{5+}和Zr^{4+}率先趋于平衡（渗透率达到50%视为达到渗透平衡），渗透率增长有限，故分离因子下降。值得注意的是，在3 mol/L HNO_3酸度条件下，相较于其它溶液酸度时，分离因子α(Nb/U)和α(Zr/U)较大，分别为10.2和9.3，可能是因为此时层间距优化至适合大小，既能有效阻滞UO_2^{2+}通过，限制其渗透率增长，又能允许Nb^{5+}和Zr^{4+}维持高渗透率；此外，这也可能与酸度降低导致离子电荷与膜表面相互作用减弱有关。综合考虑处理成本和分离效果，选择3 mol/L HNO_3的酸度作为本实验的最佳酸度。



200S1-2.5样品分离条件：$c_0(UO_2^{2+})$=3.7 mmol/L

(a)：$c_0(Nb^{5+})$=1.1 mmol/L，(b)：$c_0(Zr^{4+})$=1.1 mmol/L

□——UO_2^{2+}，■——Nb^{5+}，▨——Zr^{4+}

图7　溶液酸度对离子渗透率(48 h)、α(Nb/U)和α(Zr/U)的影响

Fig. 7　Influence of solution acidity on ion permeability(at 48 h), α(Nb/U) and α(Zr/U)

采用XRD测定了200S1-2.5在干燥状态、6 mol/L HNO_3和3 mol/L HNO_3溶液中的层间距，结果列入表2。由表2可知：相较于干燥状态下的200S1-2.5(4.464 Å)，由于水分子的插入，6 mol/L HNO_3和3 mol/L HNO_3溶液中浸泡的200S1-2.5层间距明显增加，分别为9.764 Å和10.227 Å，即溶胀效应。且6 mol/L HNO_3条件下200S1-2.5层间距小于3 mol/L HNO_3条件下层间距，这是因为随着溶液酸度下降，GO的含氧官能团逐渐去质子化，使GO片层间的静电斥力增大，从而导致层间距增大。上述实验证明随着溶液酸度下降，200S1-2.5层间距逐渐增大，从而导致离子渗透率逐渐上升。

表2　200S1-2.5在干燥状态、不同浓度HNO_3溶液中的层间距

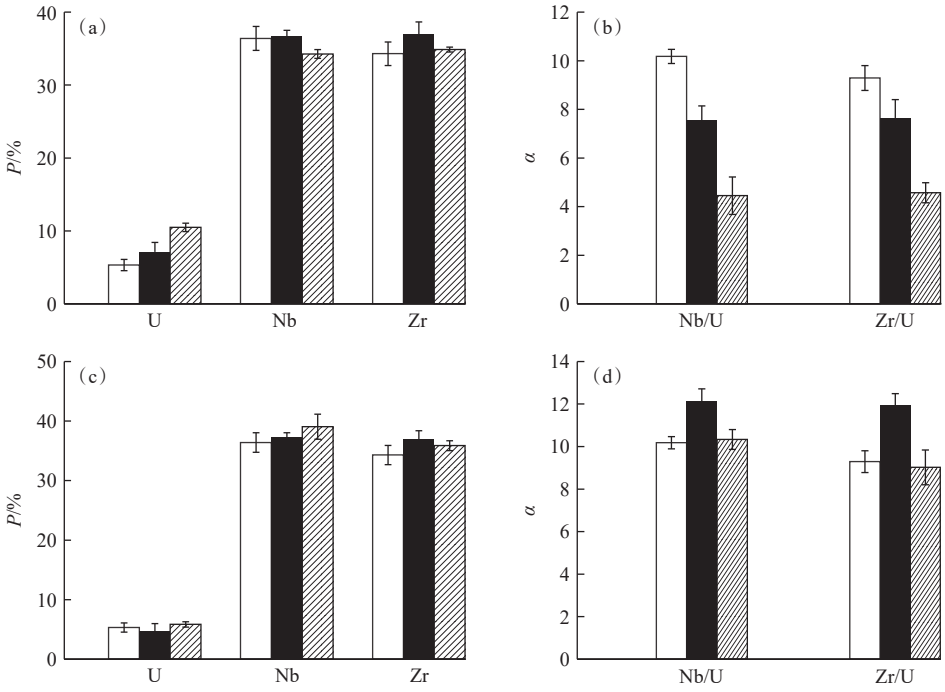
Table 2　Layer spacing of 200S1-2.5 in dry state, different HNO_3 concentration solution

所处环境	层间距d/Å
干燥	4.464
6 mol/L HNO_3	9.764
3 mol/L HNO_3	10.227

2.6　离子浓度对筛分分离效果的影响

由于渗透率受溶液浓度驱动，因此有必要研究初始进料浓度对渗透的影响。维持Nb^{5+}和Zr^{4+}初始浓度为1.1 mmol/L，控制溶液酸度为3 mol/L HNO_3，调节UO_2^{2+}初始浓度为3.7、5.6、7.4 mmol/L，结果示于图8(a)、(b)。由图8(a)、(b)可知：随着进料端UO_2^{2+}初始浓度增加，UO_2^{2+}的48 h渗透率从5.32%增加到10.48%；Nb^{5+}和Zr^{4+}渗透率变化则不大，且分离因子α(Nb/U)和α(Zr/U)随着UO_2^{2+}初始浓度增加而减小，表明提高离子浓度可以提高离子的渗透率，进而影响分离因子。其次，研究了Nb^{5+}和Zr^{4+}初始浓度变化对各元素渗透率和分离因子的影响，结果示于图8(c)、(d)。由图8(c)可知：UO_2^{2+}的48 h渗透率并未显著变化，Nb^{5+}的渗透率从36.39%增加到

39.05%, Zr^{4+}的渗透率先增后减，分别为34.30%、37.24%、35.87%。此外，由图8(d)可以发现，在Nb^{5+}和Zr^{4+}初始浓度为5.4 mmol/L时，分离因子α最大，其中α(Nb/U)为12.1，α(Zr/U)为12.0。



1.2 mg 200S1-2.5

(a)、(b)：$c_0(Nb^{5+}/Zr^{4+})$=1.1 mmol/L，溶液酸度为3 mol/L HNO_3，□——$c_0(UO_2^{2+})$=3.7 mmol/L，■——$c_0(UO_2^{2+})$=5.6 mmol/L，▨——$c_0(UO_2^{2+})$=7.4 mmol/L；(c)、(d)：$c_0(UO_2^{2+})$=3.7 mmol/L，溶液酸度为3 mol/L HNO_3，□——$c_0(Nb^{5+}/Zr^{4+})$=1.1 mmol/L，■——$c_0(Nb^{5+}/Zr^{4+})$=5.4 mmol/L，▨——$c_0(Nb^{5+}/Zr^{4+})$=11.0 mmol/L

图8 UO_2^{2+}、Nb^{5+}/Zr^{4+}初始浓度变化对离子渗透率(48 h)和分离因子的影响

Fig. 8 Effects of initial UO_2^{2+} concentration and initial Nb^{5+}/Zr^{4+} concentration on ion permeability(at 48 h) and separation factors

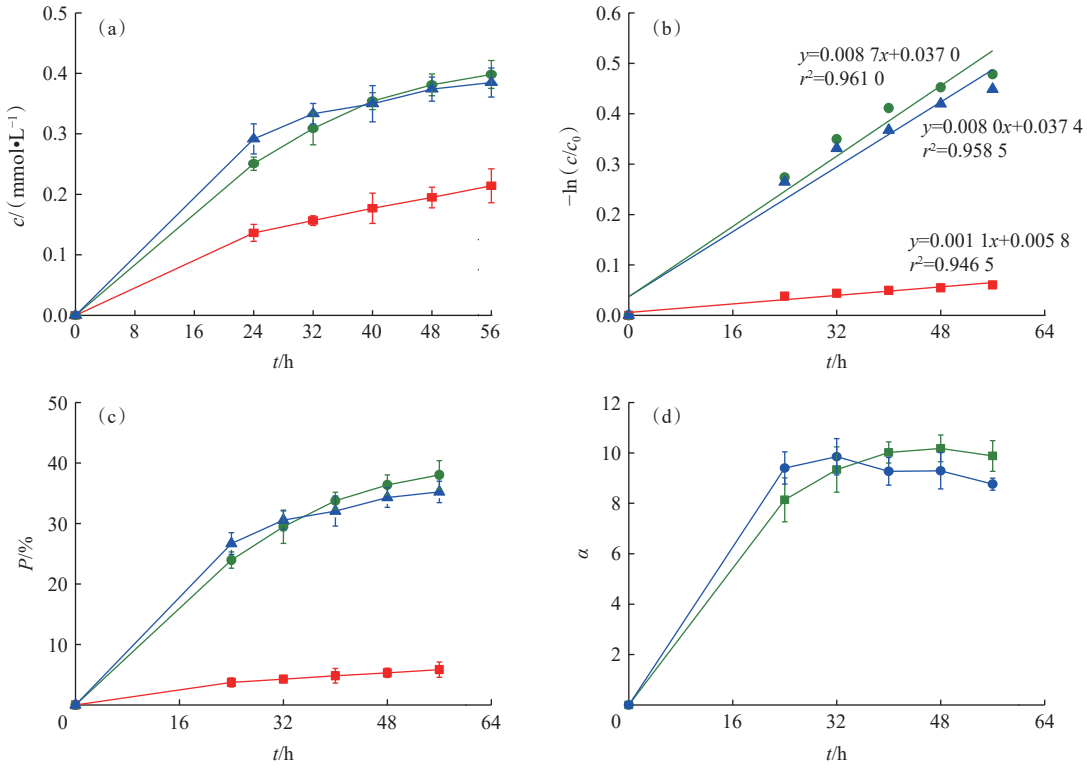
2.7 筛分分离过程动力学

为了探究筛分分离过程中UO_2^{2+}、Nb^{5+}和Zr^{4+}的动力学行为、渗透率变化和分离因子变化，在最佳实验条件下对比了强酸性溶液中UO_2^{2+}、Nb^{5+}和Zr^{4+}的筛分分离效果随时间变化情况，结果示于图9。由图9(a)可知：Nb^{5+}和Zr^{4+}的渗透速率远大于UO_2^{2+}，56 h时渗透侧的Nb^{5+}浓度(0.40 mmol/L)和Zr^{4+}浓度(0.38 mmol/L)约为UO_2^{2+}浓度(0.21 mmol/L)的2倍。相应地，Nb^{5+}的筛分分离速率常数k_2(0.008 7 h^{-1})约为UO_2^{2+}筛分分离速率常数k_1(0.001 1 h^{-1})的8倍，Zr^{4+}的筛分分离速率常数k_3(0.008 0 h^{-1})约为UO_2^{2+}筛分分离速率常数k_1(0.001 1 h^{-1})的7倍(图9(b))。UO_2^{2+}、Nb^{5+}和Zr^{4+}浓度的渗透率示于图9(c)。由于UO_2^{2+}渗透速率缓慢，56 h渗透率仅为5.8%，Nb^{5+}和Zr^{4+}渗透率则随着实验进行快速增大，56 h渗透率分别为38.0%和35.2%，趋近于渗透平衡。分离因子随筛分分离时间变化而变化，图9(d)展现了各个取样时间段的分离因子，可以发现，分离因子α随着渗透时间先增大后减小，其中分离因子α(Zr/U)在32 h时达到最大，α(Nb/U)在48 h时达到最大。这是因为最开始时Nb^{5+}、Zr^{4+}的渗透速率远大于UO_2^{2+}的渗透速率，因此分离因子均随着渗透时间逐渐增大。随着筛分实验的持续进行，进料侧和渗透侧浓度差减小，Nb^{5+}和Zr^{4+}趋于渗透平衡，渗透速率逐渐减小，因此分离因子在一定渗透时间后开始逐渐减小。根据实验结果，48 h时分离因子α(Nb/U)和α(Zr/U)分别为10.2和9.3，相较于文献[11, 18]所报道的铀筛分分离工艺，本工作已达到先进水平，如Ma等[11]利用GOMs筛分分离铀和锶、铯时，α(Cs/U)和α(Sr/U)分别为10和3左右。

2.8 循环使用效果

通过循环实验来评估200S1膜的使用寿命，

每次实验后, 将膜晾干待下次使用。循环 5 次的实验结果示于图 10。由图 10 可知: 首先, 随着循环次数的增加, UO_2^{2+} 的 48 h 渗透率仅从 5.32% 逐渐增加到 6.48%; Nb^{5+}和 Zr^{4+}的 48 h 渗透率变化不大, 这是因为此时均趋近于渗透平衡。相应地, 随着循环次数增加, 分离因子整体呈逐渐下降趋势, 其中 UO_2^{2+} 的渗透率变化为主要影响因素。循环 5 次后, α(Nb/U)从 10.2 下降至 8.4, α(Zr/U)从

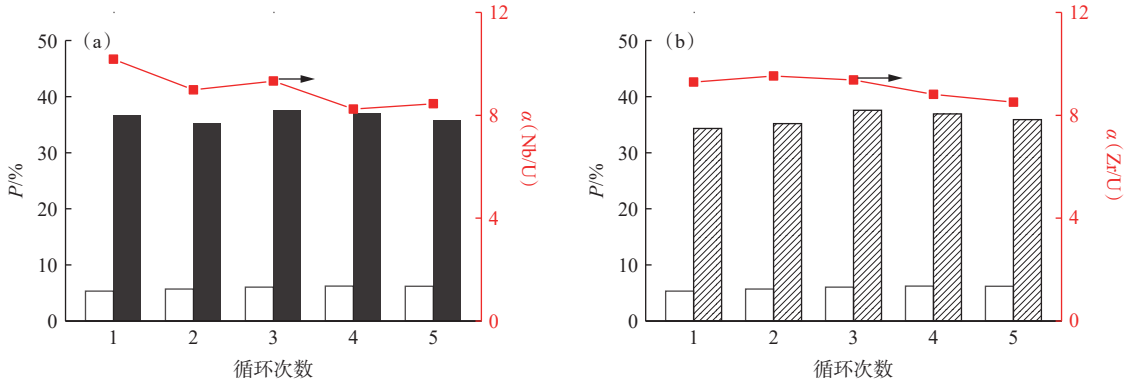


$c_0(UO_2^{2+})$=3.7 mmol/L, $c_0(Nb^{5+})$=1.1 mmol/L, $c_0(Zr^{4+})$= 1.1 mmol/L, 3 mol/L HNO_3, 1.2 mg 200S1-2.5 膜

(a)、(b)、(c): ■——UO_2^{2+}, ●——Nb^{5+}, ▲——Zr^{4+}; (d): ■——α(Nb/U), ●——α(Zr/U)

图 9　渗透侧离子浓度曲线(a)、离子渗透的准一级动力学拟合(b)、离子渗透率曲线(c)、分离因子曲线(d)

Fig. 9　Ion concentration curves in infiltration side(a), pseudo first-order kinetic fitting for ion permeation(b), ion permeability curves(c), and separation factor curves(d)



1.2 mg 200S1-2.5 膜, $c_0(UO_2^{2+})$=3.7 mmol/L, 3 mol/L HNO_3

(a): $c_0(Nb^{5+})$=1.1 mmol/L, (b): $c_0(Zr^{4+})$=1.1 mmol/L

□——UO_2^{2+}, ■——Nb^{5+}, ▨——Zr^{4+}

图 10　不同循环次数下的离子渗透率(48 h)、α(Nb/U)和 α(Zr/U)

Fig. 10　Ion permeability(at 48 h), α(Nb/U) and α(Zr/U) under different cycle times

9.3 下降至 8.5。分离因子下降的原因可能是因为 GOMs 长期在强酸性溶液中浸泡导致膜受损，也可能是由于膜在强酸溶液中反复浸泡导致膜溶胀效果更为明显。总体而言，循环 5 次后的 GOMs 仍具备良好的分离效果。

3 结 论

制备了 6 组不同的 GOMs 并评价了其筛分分离性能，其氧化程度大小为 325S2＞200S2＞200S1＞325S1＞100S1＞100S2，通过样品的筛分分离实验证明 GOMs 可应用于强硝酸溶液体系下铀铌锆中铀的分离。其中，由 200 目石墨制备，35 ℃ 氧化 2 h 的 GOMs（200S1）因其在 3 mol/L HNO_3 溶液中具有较小的层间距，表现出最为优异的筛分分离性能和应用潜力。在 UO_2^{2+}、Nb^{5+}、Zr^{4+}初始浓度分别为 3.7、1.1、1.1 mmol/L，溶液酸度为 3 mol/L HNO_3 条件下，UO_2^{2+}、Nb^{5+}和 Zr^{4+}的 48 h 渗透率分别为 5.32%、36.39%、34.30%，Nb^{5+}的渗透速率常数（0.008 7 h^{-1}）和 Zr^{4+}的渗透速率常数（0.008 0 h^{-1}）分别为 UO_2^{2+}（0.001 1 h^{-1}）的 8 倍和 7 倍，分离因子 α（Nb/U）和 α（Zr/U）分别为 10.2 和 9.3，达到同类处理工艺中先进水平，这表明本工作为铀铌锆合金材料中铀的回收提供了全新的处理方法。后续，本工作将加强 GOMs 层间距可调控性和稳定性研究，为高放废液处理领域中 UO_2^{2+} 的分离提供技术参考。

参考文献：

[1] 蔡煜琦,张金带,李子颖,等.中国铀矿资源特征及成矿规律概要[J].地质学报,2015,89(6):1051-1069.

[2] 李佳,康武,尹荣才,等.超临界萃取从铀、锆、铌混合粉末中分离铀的试验研究[J].铀矿冶,2017,36(1):34-40.

[3] 王翠萍,董世哲,李琳,等.ICP-AES 法测定铀铌锆合金中的铌和锆[J].原子能科学技术,2003,37(增刊 1):169-172.

[4] Abraham J, Vasu K S, Williams C D, et al. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes[J]. Nature Nanotech, 2017, 12(6): 546-550.

[5] Hu M, Mi B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(8): 3715-3723.

[6] Wang X, Mao Y F, Shen X, et al. Advances and prospects in graphene oxide membranes for seawater salt ion sieving and rejection[J]. Sep Purif Technol, 2024, 329: 125216.

[7] Qiu Y, Wang Z, Owens A C E, et al. Antioxidant chemistry of graphene-based materials and its role in oxidation protection technology[J]. Nanoscale, 2014, 6(20): 11744-11755.

[8] Wu T, Wang Z, Lu Y, et al. Graphene oxide membranes for tunable ion sieving in acidic radioactive waste[J]. Adv Sci, 2021, 8(7): 2002717.

[9] Kim J, Lee S E, Seo S, et al. Near-complete blocking of multivalent anions in graphene oxide membranes with tunable interlayer spacing from 3.7 to 8.0 angstrom[J]. J Membr Sci, 2019, 592: 117394.

[10] Wang Z, Huang L, Dong X, et al. Ion sieving in graphene oxide membrane enables efficient actinides/lanthanides separation[J]. Nat Commun, 2023, 14: 261.

[11] Ma F, Li Z, Zhao H, et al. Potential application of graphene oxide membranes for removal of Cs(Ⅰ) and Sr(Ⅱ) from high level-liquid waste[J]. Sep Purif Technol, 2017, 188: 523-529.

[12] Peng C, Hu W, Zhou Y, et al. Intracellular imaging with a graphene-based fluorescent probe[J]. Small, 2010, 6(15): 1686-1692.

[13] Klechikov A, Yu J, Thomas D, et al. Structure of graphene oxide membranes in solvents and solutions[J]. Nanoscale, 2015, 7(37): 15374-15384.

[14] Qiu L, Zhang X, Yang W, et al. Controllable corrugation of chemically converted graphene sheets in water and potential application for nanofiltration[J]. Chem Commun, 2011, 47(20): 5810.

[15] Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy[J]. Carbon, 2009, 47(1): 145-152.

[16] Zhao H, Yang J, Li Z, et al. Potential application of graphene oxide membranes in high-level liquid waste treatment[J]. J Clean Prod, 2020, 266: 121884.

[17] Dimiev A M, Alemany L B, Tour J M. Graphene oxide: origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model[J]. ACS Nano, 2013, 7(1): 576-588.

[18] Joshi R K, Carbone P, Wang F C, et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes[J]. Science, 2014, 343(6172): 752-754.

[19] Chen L, Shi G S, Shen J, et al. Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing[J]. Nature, 2017, 550: 415-418.