

去除放射性废水中铯的研究进展

韩 非, 顾 平, 张光辉

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

[摘要] 随着核工业的发展, 放射性废水的处理日益引起人们的重视。对处理含铯放射性废水常用的化学沉淀法和离子交换法的研究进展进行了综述, 介绍了几种国内外研究新方法, 指出以过渡金属亚铁氰化物和钛硅酸盐为离子交换剂的离子交换法是具有发展前景的含铯废水处理方法。

[关键词] 放射性废水; 铯; 离子交换; 化学沉淀

[中图分类号] X703 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2012)01-0010-05

Research progress in the cesium removal from radioactive liquid waste

Han Fei, Gu Ping, Zhang Guanghui

(School of Environment Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: With the development of nucleus industry, the removal of radioactive liquid waste has been paid more and more attention. The research progress in the methods of chemical precipitation and ion exchange, which have been frequently used for removing radioactive liquid waste containing cesium are summarized. Besides, several new approaches developed in China and abroad are introduced. It is pointed out that the ion exchange process using transition metal ferrocyanides and silicotitanates as ion exchangers for treating cesium containing wastewater has promising future.

Key words: radioactive wastewater; cesium; ion exchange; chemical precipitation

含铯废水主要来源于核工业的核燃料处理、原子能发电站的核裂变产物, 以及应用放射性同位素的研究机构等, 其水量可达数百千克至数万吨。其中 ^{137}Cs 不仅是铯的同位素中半衰期很长($T_{1/2}=30\text{ a}$)的高释热裂变产物核素, 还是 β 和 γ 射线的主要放射源, 其放射性在裂变产物总放射性中所占比例随衰变时间的延长而增大。

对于含放射性元素的废水, 任何水处理方法都不能改变其固有的放射性衰变特性。极低水平的放射性废水可排入水域(如海洋、湖泊、河流), 通过稀释扩散使其无害化; 处理低、中、高水平的放射性废水时可将废水浓缩产物固化后与人类生活环境长期隔离, 任其自然衰变。处理放射性废水时去污因数(DF)和浓缩倍数(CF)应尽可能高, 前者是指废水原有的放射性活度与处理后剩余的放射性活度之比, 后者指废水原有体积与处理后浓缩产物的体积之比。去除放射性废水中的铯, 可使高放射性废水降为中、低放射性废水, 进一步处理后可将达标废水排放或回用, 浓缩产物经固化后深埋处置。除铯可采

用化学沉淀法、离子交换法、蒸发法、萃取法、生物法等, 笔者将对化学沉淀法、离子交换法的研究进展以及国内外相关研究的一些新方法进行重点介绍。

1 化学沉淀法

化学沉淀法是向溶液中加入某种沉淀剂, 使待去除的金属离子与沉淀剂反应生成难溶化合物并沉淀出来, 再经固液分离将金属离子去除^[1]。该方法是基于溶度积理论, 化合物的溶度积越小, 越易生成沉淀, 因此选择合适的沉淀剂是关键。以无机物作沉淀剂得到的是无机沉淀产物, 有利于固化处置, 且处理过程中不引入有机污染, 这使得无机物成为沉淀剂的首选。表 1 列出了 25℃下铯的无机难溶化合物的溶度积(K_{sp})^[2]。

由表 1 可见, 铯的大多数无机难溶物的 K_{sp} 在 $10^{-5}\sim 10^{-2}$ 之间, 该数量级的 K_{sp} 难以应用于化学沉淀法。 $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 的 K_{sp} 比其他化合物的小得多, 理论上可用 $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^-$ 与 Cs^+ 反应生成沉淀来去除 Cs^+ 。但应用中要将处理后溶液中的 Cs^+ 浓度降至尽可能

小,由 $K_{sp}=[Cs^+]^3 \cdot [Co(NO_2)_6^-]$ 计算,所需 $Co(NO_2)_6^-$ 的浓度很高,没有应用的可行性,也未见此法的文献报道。而铂化合物价格较高,也不适合作沉淀剂。因此,在无机物中寻找铯的沉淀剂可能性极低。

表1 铯的难溶化合物溶度积

化合物	K_{sp}	化合物	K_{sp}
$Cs_3[Co(NO_2)_6]$	5.7×10^{-16}	$CsClO_4$	4.0×10^{-3}
$Cs_2[PtCl_6]$	3.2×10^{-8}	$CsBrO_3$	5.0×10^{-2}
$Cs_2[PtF_6]$	2.4×10^{-6}	$CsIO_4$	4.3×10^{-3}
$Cs_2[SiF_6]$	1.3×10^{-5}	$CsMnO_4$	8.2×10^{-5}
$Cs[BF_4]$	5.0×10^{-5}	$CsReO_4$	4.0×10^{-4}

D. J. McCabe^[3]研究表明, $Na[B(C_6H_5)_4](NaTPB)$ 可与 Cs^+ 发生反应:



并得出 25℃ 下 $CsTPB$ 的 K_{sp} 为 1.0×10^{-10} 。根据该 K_{sp} 进行计算,可知 TPB 作为沉淀剂是完全可行的。用 NaTPB 作沉淀剂分离去除废水中的铯是众多学者的研究课题。R. A. Peterson 等^[4]将放射性活度为 1.85×10^{10} Bq/L 的美国萨凡纳河高放含铯废水及 0.31 mol/L 的 NaTPB 溶液分别以 0.73、0.27 mL/min 的流量投加到 500 mL 反应器中,在 400 r/min 下搅拌 30 min,检测结果表明出水中铯的放射性活度可降至 3.7×10^4 Bq/L 以下,由于原水的放射性活度较高,此方法的 $DF > 10^5$ 。S. M. Ponder 等^[5]用逆流方式将 NaTPB 溶液注入到 Cs^+ 初始浓度为 1.4×10^{-4} mol/L 的碱性模拟废水中,采用连续流工艺沉淀分离废水中的铯,可将 99.8% 的铯沉淀出来。M. F. Debreuille 等^[6]用 NaTPB 将铯沉淀分离出来并对沉淀产物固化处置,同时将反应中产生的苯等易燃气体送往焚烧炉进行处置。这项技术已经在美国工业化应用,在温度为 20~30℃、停留时间为 0.5~2 h、搅拌速度为 200~1 000 r/min、 Cs^+ 初始浓度为 1×10^{-4} mol/L、NaTPB 的物质的量过量 50% 的条件下,DF 超过 1 000。E. H. Lee 等^[7]用 NaTPB 处理 Cs^+ 质量浓度为 (926 ± 20) mg/L 的模拟裂变产物废水。当 pH 为 6.3~13.2, NaTPB 与 Cs^+ 的初始浓度之比 > 1 时,搅拌 10 min 即可将 99% 以上的铯沉淀出来,且温度 (25~50℃) 及搅拌速度 (400~1 000 r/min) 对沉淀量没有影响。用 NaTPB 处理高放射性废水中的铯,反应时间短,沉淀效果较好,但在反应器中运行时会产生泡沫,这是由于 TPB 在碱性溶液中受到辐射后极易分解为苯、三苯基硼、二苯基硼、苯基硼、苯酚等易燃挥发性产物^[8]。这些分解产物使得该方法具有潜在的安全风险^[9]。

2 离子交换法

溶液中的铯通常以 Cs^+ 存在,因此可用阳离子交换剂进行去除。其中有机离子交换剂在高温和电离辐射下容易遭到破坏,其应用受到限制;而无机离子交换剂耐机械、热和辐照稳定性强,操作简便,且无机物结晶的离子交换位置更加均一,从而对某些元素有显著的选择性。近年来研究较多的无机离子交换剂有天然/人造沸石及黏土矿物、杂多酸盐及复合离子交换材料、金属亚铁氰化物、钛硅化合物等^[10]。

2.1 沸石及黏土矿物

沸石具有硅铝酸盐的骨架结构及可交换的阳离子,吸附和离子交换性能较强^[11]。E. H. Borai 等^[11]的研究表明,与天然斜发沸石、天然丝光沸石及合成丝光沸石相比,天然菱沸石对铯有更强的吸附能力和分配系数 K_d (K_d 可反映吸附质在固、液两相中的迁移能力及分离效能)。对于放射性活度为 2.28×10^4 Bq/L 的 ^{134}Cs 溶液,当天然菱沸石投加量为 0.01 g/L,其对 ^{134}Cs 的 K_d 为 4.97×10^3 mL/g。A. M. El-Kamash^[12]用合成 A 型沸石作离子交换剂,采用序批式和固定床柱式两种操作方式去除水中的铯。研究结果表明,沸石对铯的吸附是吸热过程且反应自发进行;去除效果受原水流量、床层高度和初始浓度的影响,吸附速率常数随流量的增加而增大。Jiaojiao Wu 等^[13]用蒙脱石处理质量浓度为 30 μg/L 的硝酸铯溶液,当蒙脱石投加量为 20 g/L 时,室温下对铯的吸附率超过 98%,5 min 内可达吸附平衡,并可用 Langmuir 吸附等温式描述吸附过程。由于沸石及黏土矿物的交换容量受溶液酸度和含盐量影响较大,在高盐分和强酸度下对铯的交换容量低,因此这类离子交换剂较适于处理低酸度、低含盐量的放射性废水。

2.2 多价金属磷酸盐及复合离子交换材料

有报道指出多价金属磷酸盐及复合离子交换材料对铯有较高的选择性和较强的吸附能力^[14-15],该类材料也是研究的热点。R. Yavari 等^[16]认为在 pH < 2 及低浓度 $NaNO_3$ 存在条件下,磷酸钛 (TMP) 对铯和锶有很高的亲和力,但 $NaNO_3$ 浓度由 0 增至 1 mol/L 时, K_d 由 10^4 降至 10^2 mL/g 以下。TMP 对铯的吸附比锶快,10 min 内即可吸附 80% 的铯,80 min 时达到吸附平衡,而对锶的吸附平衡需 100 min 以上。S. A. Shady^[17]制备了有机复合离子交换剂间苯二酚-甲醛 (R-F) 和无机复合离子交换剂氧化锆-焦磷酸铵 (ZMPP) 并考察了其对 Cs 、 Co 、 Zn 、 Eu 的交

换能力。结果表明, R-F 和 ZMPP 对离子的选择交换顺序为 $\text{Cs}^+ > \text{Co}^{2+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$, 这是由于半径小的离子更易进入离子交换剂的孔道中。相同 pH 下, R-F 对铯的 K_d 高于 ZMPP, 当 pH 为 7.21 时, R-F 的 K_d 为 $6.4 \times 10^3 \text{ mL/g}$, 而 ZMPP 的 K_d 为 158 mL/g 。Y. J. Park 等^[18]研究了磷钼酸铵-聚丙烯腈(AMP-PAN)对核电厂放射性洗涤废水中 Co、Sr、Cs 的去除效果, 并考察了共存离子和表面活性剂对去除效果的影响。结果表明, AMP-PAN 对 3 种元素的吸附能力为 $\text{Cs} \gg \text{Co} > \text{Sr}$, 对铯的吸附量可达 0.61 mmol/g , Na^+ 及阴、阳离子表面活性剂可使吸附量下降。多价金属磷酸盐易受共存 Na^+ 的干扰, 影响处理效果。有机复合离子交换材料对铯的去除效果相对较好, 但其耐辐射性较低, 而且浓缩产物后续处理的难度较大。

2.3 金属亚铁氰化物

金属亚铁氰化物对铯的选择性吸附能力强, 相关研究较多。Bing Li 等^[19]考察了亚铁氰化锌对低放废水中 ^{134}Cs 的去除效果及相关影响因素。研究结果表明, pH 为 1~10, ^{134}Cs 初始放射性活度为 $3.2 \sim 160.0 \text{ kBq/L}$ 时, 投加 0.33 g/L 亚铁氰化锌即可去除 98% 以上的 ^{134}Cs , 60 min 内达到吸附平衡, 吸附量为 $9.6 \sim 463.0 \text{ kBq/g}$ 。当温度为 $0 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 且 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 存在时, 亚铁氰化锌对 ^{134}Cs 的去除效果不受影响, 但当溶液中含有 K^+ 或 Na^+ 时, ^{134}Cs 去除率降低。Changping Zhang 等^[20]用亚铁氰化钾去除模拟废水中的铯。静态试验中, 当亚铁氰化钾投加量为 0.33 g/L , Cs^+ 质量浓度为 $100 \text{ } \mu\text{g/L}$ 时, 在 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡吸附 60 min 后 Cs^+ 的去除率可达 98% 以上, DF 为 76; 小试采用吸附-微滤工艺, 持续曝气使吸附剂与废水充分混合, 出水经微滤膜过滤后用蠕动泵抽出。试验处理水量 $1\,320 \text{ L}$, 浓缩产物体积为 2.28 L , 出水中 Cs^+ 的平均质量浓度为 $0.59 \text{ } \mu\text{g/L}$, 平均 DF 为 208, CF 为 539, 具有毒性的 CN⁻ 质量浓度 $< 2 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。V. V. Milyutin 等^[21]研究了不同金属的亚铁氰化物共沉淀微量铯 (10^5 Bq/L), 当 M^{n+} 与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的物质的量比为 1.33 时, 金属亚铁氰化物对 ^{137}Cs 的分配系数见表 2。

由表 2 可知, 分配系数较高的是二价过渡金属 (Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+}) 及铈的亚铁氰化物。C. Loos-Neskovic 及 S. Ayrault 等^[22-24]对亚铁氰化铜的制备方法、结构组成及其对铯的吸附机理进行深入研究。研究认为沉淀法、局部生长法及凝胶生长法可制备出不同结构的产物^[24], 其中 $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$

表 2 金属亚铁氰化物对 ^{137}Cs 的分配系数 10^5 mL/g

金属离子	K_d	金属离子	K_d	金属离子	K_d
Mg^{2+}	1.7	Ni^{2+}	200	ZrO^{2+}	0.5
Ca^{2+}	0.6	Cu^{2+}	10	MoO_2^{2+}	1.0
Sr^{2+}	0.7	Zn^{2+}	1.5	Al^{3+}	1.5
Ba^{2+}	0.6	Cd^{2+}	14	Cr^{3+}	5.2
Mn^{2+}	2.5	Hg^{2+}	1.2	Fe^{3+}	1.1
Fe^{2+}	42	Pb^{2+}	0.5	Ce^{3+}	0.7
Co^{2+}	24	UO_2^{2+}	54	Bi^{3+}	0.5

具有三斜晶体结构^[22], 这种晶体结构不是线性的—Fe—C—N—Cu—链状, 而是具有褶皱层的网状结构, 其除铯机理是 K^+ 与 Cs^+ 的离子交换。另一产物 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 具有立方晶体结构^[23], 两个铁原子之间存在空位, 这些空位可被水分子或盐占据; 铜原子则占据两类不同的位置, 其中 Cu 1 原子可与氰化物桥联形成络合物, Cu 2 原子不与氰化物桥联因而不稳定。其对铯的吸附机理包括离子向固相扩散以及形成新的固相两个步骤。从对铯的吸附效果来看, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的吸附速度更快、吸附容量更高, 而且稳定性好^[22]。V. Avramenko 等^[25]将 $\text{Me}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{MeK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($\text{Me}=\text{Cu}$ 、 Co 、 Ni) 固定于羧基乳胶上形成稳定的胶体吸附剂以去除溶液中的铯。这种新型吸附剂对铯的吸附能力为 $1.3 \sim 1.5 \text{ mol/mol}$, 由于该吸附剂具有高度稳定性和较小的粒径, 可穿透多孔介质, 因此可用于吸附固体材料(如受污染的土壤、废弃的离子交换树脂等)中的铯。金属亚铁氰化物的制备方法简单、原料廉价易得, 但不同金属的亚铁氰化物除铯能力有所差异, 其中以过渡金属的亚铁氰化物效果最好, 应用中可根据废水的特征及处理要求选择适宜的金属亚铁氰化物。

2.4 钛硅化合物

钛硅化合物是一类新型材料, 具有通道结构且辐照稳定性强。R. G. Anthony 等^[26-27]最先合成了结晶钛硅化合物(CST 或 TAM-5), 后由美国 UOP 公司开发为粉末状和颗粒状产品, 分别命名为 IE910 和 IE911。试验表明^[27], CST 可选择性去除 5.7 mol/L Na^+ 溶液中的 Cs^+ ; 处理含 5.7 mol/L NaNO_3 、 100 mg/L Cs^+ 和 20 mg/L Sr^{2+} 的混合溶液时, CST 对 Cs^+ 的分配系数 $> 10^5 \text{ mL/g}$ 。20 世纪 90 年代美国能源部用 IE910 和 IE911 处理萨凡纳河、汉福特及橡树岭等地高放废水中的铯, 取得了良好效果^[28]。S. Solbrå 等^[29]制备了水合钛硅酸钠 $\text{Na}_{1.6}\text{H}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (STS), 并考察了其对铯的去除效果。结果表明, STS 在酸性、中性、碱性条件下对铯均有较好的离子交换性能, K_d 可达 10^6 mL/g , 用其处理 Cs^+ 初始质量浓度为 6.0

mg/L 的林格溶液,投加量为 0.01~0.001 g/mL 时的 $DF > 1\ 000$ 。然而 N. R. Mann 等^[30]认为 IE911 对铯的亲合力虽然较高,但在 K^+ 、 Na^+ 、 H^+ 等竞争离子存在下及升温过程中(25 ℃ 升至 50 ℃), K_d 会降低 60%。我国对钛硅化合物的研究起步较晚,张继荣等^[31]用水热法合成出一种新型结晶水合钛硅酸盐(CST),在 1 mol/L HNO_3 溶液中 CST 对 Cs^+ 的交换量为 0.63 mmol/g; pH 为 3 时, CST 对 Cs^+ 的交换量最大为 1.6 mmol/g。于波等^[32-33]合成了钛硅酸钠($Na_4Ti_4Si_3O_{10}$), 研究表明, $Na_4Ti_4Si_3O_{10}$ 在整个 pH 范围内对铯有极高的选择性, pH 为 3~9 时除铯效果最好, K_d 可达 6×10^4 mL/g 以上。钛硅酸盐对铯的交换平衡时间通常在 24 h 以上甚至数天^[27,29], 处理周期较长, 但其在应用中已显示出良好的理化性能和较为理想的除铯效果。具有高分配系数和去污因数的离子交换剂如 IE910、IE911 的合成方法仍未见公开报道, 国内合成的此类离子交换剂除铯效果尚有差距, 但钛硅化合物仍是极具发展前景的新型离子交换剂。

3 其他处理方法

蒸发法处理含铯废水的效果也较好。尉凤珍等^[34]用釜式蒸发装置对放射性活度分别为 6.79×10^3 、 1.82×10^6 Bq/L 的低放和中放废水进行蒸发处理, DF 分别为 1.76×10^4 、 6.17×10^5 。蒸发法虽可获得较高的 DF , 但存在反应器易结垢、反应中产生泡沫、盐沉积易引起腐蚀等问题, 而且运行费用比化学沉淀法高 20~50 倍^[1]。近年来萃取法除铯也备受关注。P. K. Mohapatra 等^[35]将适量氯化双碳杂硼烷基合钴溶于三氟甲基苯硫醚磺中, 用多孔聚四氟乙烯平板膜支撑体浸渍形成液膜, 该液膜可在酸性溶液中选择性萃取分离铯, $DF > 100$ 。利用植物、微生物或细菌等除铯是最近研究的新方法。S. Singh 等^[36]将水生植物飞机草的根部浸于 pH=6、放射性活度分别为 1×10^6 、 5×10^6 、 1×10^7 Bq/L 的 3 种溶液中, 15 d 后对 ^{137}Cs 的去除率分别为 89%、81%、51%, 为去除低放废水中的 ^{137}Cs 提供了一种植物修复方法。Can Chen 等^[37]用酿酒酵母作生物吸附剂, 对 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Sr^{2+} 、 Cs^+ 进行了吸附试验。当离子初始浓度为 1 mmol/L、酵母投加量为 2 g/L、溶液 pH 为 4 时, 30 min 内酵母对 4 种离子去除率达 90% 以上, 对 Cs^+ 的最大吸附量为 0.076 mmol/g。N. Ngwenya 等^[38]考察了硫酸盐还原菌(SRB)对 Sr^{2+} 、 Cs^+ 、 Co^{2+} 的去除效果。在铯单独存在、铯铯共存及铯钴共存的情况下, SRB 对 Cs^+ 的最

高吸附量分别达 238.1、107.5、131.6 mg/g。但目前用生物法去除溶液中的铯还仅限于实验室研究阶段。

4 结论

含铯放射性废水的处理应向处理效率高、设备简单、费用低、方法安全可靠的方向发展。采用化学沉淀法除铯时, 四苯硼钠是最佳沉淀剂之一, 但会产生有害气体, 安全性存在潜在风险。蒸发法的设备复杂, 运行维护费用高。萃取法使用的萃取剂多数是毒性高、结构复杂的有机物, 对环境影响较大。而利用植物或微生物的吸附作用除铯的研究刚起步, 用于处理实际放射废水还需深入研究。相比之下, 离子交换法的除铯效率高、应用范围广, 其中过渡金属亚铁氰化物和钛硅酸盐的除铯效果最好, 极具发展前景。

[参考文献]

- [1] International Atomic Energy Agency. Handling and processing of radioactive waste from nuclear applications: technical report series No.402[R]. Vienna, 2001.
- [2] Dean J A. Lange's handbook of chemistry[M]. 16th ed. New York: McGraw Hill Professional, 2004; 1.332-1.333.
- [3] McCabe D J. Cesium, potassium, and sodium tetraphenylborate solubility in salt solution[R]. South Carolina, 1996.
- [4] Peterson R A, Burgess J O, Walker D D, et al. Decontamination of high-level waste using a continuous precipitation process [J]. Separation Science and Technology, 2001, 36(5/6): 1307-1321.
- [5] Ponder S M, Helkowski R, Mallouk T E. Continuous-flow process for the separation of cesium from complex waste mixtures [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(15): 3384-3389.
- [6] Debreuille M F, Hubert N, Moulin J P. Method and device for separating caesium strontium and transuranium elements contained in sodium waste; US, 6517788[P]. 2003-02-11.
- [7] Lee E H, Lim J G, Chung D Y, et al. Selective removal of Cs and Re by precipitation in a $Na_2CO_3-H_2O_2$ solution [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2010, 284(2): 387-395.
- [8] Hsu C W, White T L. Development of high-performance liquid chromatographic methods for measuring tetraphenylborate decomposition products in radioactive alkaline solutions [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 828(1/2): 461-467.
- [9] Johnson J. DOE needs new waste separation technology [J]. Chemical and Engineering News, 1999, 77(23): 8.
- [10] International Atomic Energy Agency. Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers: technical reports series No. 408[R]. Vienna, 2002.
- [11] Borai E H, Harjula R, Malinen L, et al. Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(1): 416-422.

- [12] El-Kamash A M. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151 (2/3): 432-445.
- [13] Wu Jiaojiao, Li Bing, Liao Jiali, et al. Behavior and analysis of cesium adsorption on montmorillonite mineral [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2009, 100(10): 914-920.
- [14] Tranter T J, Herbst R S, Todd T A, et al. Evaluation of ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN) as a cesium selective sorbent for the removal of ^{137}Cs from acidic nuclear waste solutions [J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, 6 (2): 107-121.
- [15] 孙兆祥, 刘晓东. 焦磷酸铝-磷钼酸铵的制备与交换性能[J]. *北京师范大学学报: 自然科学版*, 1996, 32(1): 102-105.
- [16] Yavari R, Huang Y D, Ahmadi S J, et al. Uptake behavior of titanium molybdophosphate for cesium and strontium [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2010, 286 (1): 223-229.
- [17] Shady S A. Selectivity of cesium from fission radionuclides using resorcinol-formaldehyde and zirconyl-molybdopyrophosphate as ion-exchangers [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167 (1/2/3): 947-952.
- [18] Park Y J, Lee Y C, Shin W S, et al. Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(2): 685-695.
- [19] Li Bing, Liao Jiali, Wu Jiaojiao, et al. Removal of radioactive cesium from solutions by zinc ferrocyanide [J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2008, 19(2): 88-92.
- [20] Zhang Changping, Gu Ping, Zhao Jun, et al. Research on the treatment of liquid waste containing cesium by an adsorption-micro-filtration process with potassium zinc hexacyanoferrate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167 (1/2/3): 1057-1062.
- [21] Milyutin V V, Gelis V M, Klindukhov V G, et al. Coprecipitation of microamounts of Cs with ferrocyanides of various metals [J]. *Radiochemistry*, 2004, 46(5): 479-480.
- [22] Loos-Neskovic C, Ayrault S, Badillo V, et al. Structure of copper-potassium hexacyanoferrate () and sorption mechanisms of cesium [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177(6): 1817-1828.
- [23] Ayrault S, Jimenez B, Garnier E, et al. Sorption mechanisms of cesium on $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ and $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ hexacyano-ferrates and their relation to the crystalline structure [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 141(2): 475-485.
- [24] Ayrault S, Loos-Neskovic C, Fedoroff M, et al. Compositions and structures of copper hexacyanoferrates () and (): experimental results [J]. *Talanta*, 1995, 42(11): 1581-1593.
- [25] Avramenko V, Bratskaya S, Zhelezov V, et al. Colloid stable sorbents for cesium removal: preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 1343-1350.
- [26] Anthony R G, Philip C V, Dosch R G. Selective adsorption and ion exchange of metal cations and anions with silico-titanates and layered titanates [J]. *Waste Management*, 1993, 13 (5/6/7): 503-512.
- [27] Anthony R G, Dosch R G, Gu Ding, et al. Use of silicotitanates for removing cesium and strontium from defense waste [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1994, 33(11): 2702-2705.
- [28] Miller J E, Brown N E. Development and properties of crystalline silicotitanate (CST) ion exchangers for radioactive waste applications; SAND 97-0771 [R]. Albuquerque, 1997.
- [29] Solbrå S, Allison N, Waite S, et al. Cesium and strontium ion exchange on the framework titanium silicate $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{H}, \text{Na}$) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35 (3): 626-629.
- [30] Mann N R, Todd T A. Removal of cesium from acidic radioactive tank waste by using ion-exchange resin [J]. *Separation Science and Technology*, 2008, 39(10): 2351-2371.
- [31] 张继荣, 鲍卫民, 宋崇立. 水热法合成钛硅酸盐新型无机离子交换剂 [J]. *离子交换与吸附*, 2000, 16(4): 318-323.
- [32] 于波, 陈靖, 宋崇立. 新型除铯环境材料硅钛酸钠孔道结构化合物 ($\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}$) 合成及结构表征 [J]. *无机化学学报*, 2003, 19 (2): 119-124.
- [33] 于波, 陈靖, 朱建新. 高钛硅比微孔钛硅分子筛的水热合成及孔结构分析 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37 (增刊 2): 116-119.
- [34] 尉凤珍, 方向红. 真空蒸发浓缩装置在核放射废水处理中的应用试验 [J]. *工业水处理*, 2009, 29(9): 62-65.
- [35] Mohapatra P K, Bhattacharyya A, Manchanda V K. Selective separation of radio-cesium from acidic solutions using supported liquid membrane containing chlorinated cobalt dicarbollide (CCD) in phenyltrifluoromethyl sulphone (PTMS) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2/3): 679-685.
- [36] Singh S, Thorat V, Kaushik C P, et al. Potential of chromolaena odorata for phytoremediation of ^{137}Cs from solution and low level nuclear waste [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162 (2/3): 743-745.
- [37] Chen Can, Wang Jianlong. Removal of Pb^{2+} , Ag^+ , Cs^+ and Sr^{2+} from aqueous solution by brewery's waste biomass [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(1): 65-70.
- [38] Ngwenya N, Chirwa E M N. Single and binary component sorption of the fission products Sr^{2+} , Cs^+ and Co^{2+} from aqueous solutions onto sulphate reducing bacteria [J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(6): 463-470.
- [作者简介] 韩非 (1981—), 2009 级天津大学在读博士研究生。
E-mail: hanfei@tju.edu.cn. 通讯联系人: 张光辉, 博士, 讲师, E-mail: z_gh@163.com.
- [收稿日期] 2011-09-30 (修改稿)