



沸石分子筛在放射性废水处理领域的应用

郝文峰¹, 张佳楠², 闫文付^{1*}

1. 吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012;

2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001

* 联系人, E-mail: yanw@jlu.edu.cn

2023-08-04 收稿, 2023-10-31 修回, 2023-11-03 接受, 2023-11-06 网络版发表

国家自然科学基金(22288101, U1967215, 21835002)和高等学校学科创新引智计划(B17020)资助

摘要 核工业是国家安全的重要基石, 体现了国家的综合实力, 是大国竞争的战略必争领域. 核工业会产生放射性废水, 用固态吸附质通过吸附/离子交换的方式可将放射性核素从液相转移到固相, 从而实现核废水的减容, 是有效处理核废水的方式之一. 作为一种无机吸附剂, 沸石分子筛凭借自身的优异理化性质和稳定性, 在放射性废水处理中展现出较好的应用前景, 得到越来越多的研究和关注. 本文综述了国内外利用天然沸石、合成沸石和改性沸石去除废水中铯、锶、钴、铀、钚、镅、钆和钷等核素的研究进展, 希望能为我国放射性废水处理技术的发展提供借鉴和参考; 最后展望了未来的研究方向, 以期推动沸石材料在工程技术领域的应用.

关键词 沸石分子筛, 放射性核素, 离子交换, 核废水

推进核能科技创新, 积极安全有序地发展核能, 是推进能源革命、保障能源安全、加快建设新型能源体系的重要途径. 随着我国核工业的发展, 不可避免地产生了大量的放射性废水. 放射性废水包含多种放射性核素, 包括裂变产物(^{90}Sr , ^{137}Cs 等)、腐蚀活化产物(^{60}Co , ^{65}Zn 等)和超铀核素(^{239}Pu , ^{237}Np 等). 如果放射性废水不经处理直接排入环境, 将严重影响人类的生存环境和生态安全^[1,2].

如图1所示^[3], 去除废水中放射性核素的方式主要包括蒸发浓缩^[4]、吸附/离子交换^[5]、化学沉淀^[6]、萃取^[7]、电化学^[8]、生物处理^[9]、膜分离^[10]等. 然而, 这些方法都有固有的缺点, 如萃取法需要使用有毒的有机萃取剂; 沉淀法不适用于放射性离子浓度极低的废水, 并且需要引入大量沉淀剂, 会大幅度增加放射性固废体积, 不符合放射性废物处理的“废物最小化”原则; 膜过滤法存在膜易结垢、二次有机固体废物量大、能

耗高等问题; 生物法中的微生物通常对废水的pH、温度等参数敏感, 当这些参数发生突然变化时, 微生物就会失去活性^[11~14]. 与这些方法相比, 离子交换/吸附法能够有效从具有高浓度竞争离子的废液中捕获低浓度的放射性离子, 具有能耗低、操作简便、设备简单、选择性高等优点^[15]. 使用具有高选择性的离子交换剂/吸附剂可以将核废水中的核素富集到固体吸附剂中, 随后将固体废物在处置/贮存前通过水泥固化或玻璃化处理固定^[16], 不会造成二次污染^[17].

离子交换树脂由于其优异的选择性、大的吸附容量和高效的动力学性能, 被广泛应用于核废水处理领域. 然而树脂的缺点也很明显, 如价格昂贵(特别是进口的核级树脂)、辐照稳定性较差(会产生辐解气体, 威胁贮存安全)、固化过程中增加固体废物量、固化后溶胀导致固化体破坏等. 为规避这些缺陷, 开发新的高效吸附材料非常必要. 目前, 研究较多的吸附剂有树

引用格式: 郝文峰, 张佳楠, 闫文付. 沸石分子筛在放射性废水处理领域的应用. 科学通报, 2024, 69: 2221–2232

Hao W F, Zhang J N, Yan W F. Application of zeolite in the radioactive wastewater treatment (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 2221–2232, doi: 10.1360/TB-2023-0799

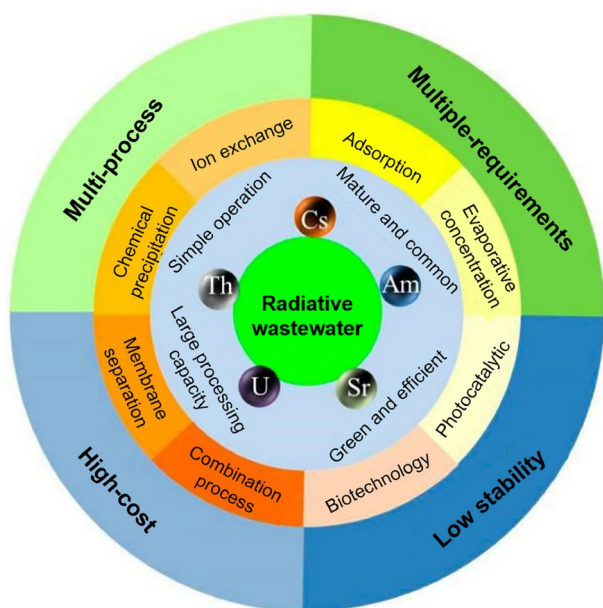


图 1 (网络版彩色)放射性废水处理技术^[3]

Figure 1 (Color online) Treatment technologies of radioactive wastewater^[3]

脂^[18,19]、活性炭^[20]、天然矿物^[21,22]、分子筛^[23,24]、金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)^[25,26]和共价有机骨架(covalent organic frameworks, COFs)^[27]等。与有机或聚合物型的吸附剂相比,无机吸附剂的稳定性及耐辐照性能更强,而且成本低,适合规模化生产,使其更适合处理放射性废水^[28]。分子筛结构独特、廉价易得、稳定性好、对放射性核素选择性好、吸附容量大且与水泥相容性好,是无机吸附剂中经典的材料之一。2019年,张振国等人^[29]综述了沸石分子筛材料吸附放射性废水中铈和铯离子的研究进展。2021年,Jiménez-Reyes等人^[30]综述了不同种类的沸石分子筛处理放射性废水中各种核素的研究进展。在此基础上,本文综述近年来国内外沸石材料吸附水中放射性核素的研究进展,总结天然分子筛、合成分子筛及复合分子筛对废水中放射性核素的吸附性能,并展望未来的研究方向。

1 沸石分子筛简介

沸石最早由瑞典矿物学家Cronstedt在1756年发现^[31,32]。他偶然发现加热天然硅铝酸盐矿石(天然辉沸石, stilbite)时会产生大量的气泡,因此将该矿石命名为沸石(zeolite),意为“沸腾的石头”。1925年,Weigel和Steinhoff^[33]发现,脱水后的菱沸石(chabazite)可以选择

性地吸附水、甲酸、甲醇和乙醇分子,但不吸附乙醚、丙酮和苯分子。依据沸石这种筛分分子的特性,1932年,英国科学家McBain^[34]首次提出了分子筛的概念。从定义上而言,沸石是一种分子筛,分子筛不一定是沸石。但在日常生活中,由于绝大多数使用分子筛的场景应用的吸附材料都是沸石,因此人们也不加区分,用分子筛指代沸石。

沸石分子筛是具有有序微孔结构的结晶性硅铝酸盐,其严格定义是由 TO_4 四面体通过桥氧原子共顶点连接的方式组成的具有三维有序结构的无机微孔晶体材料,骨架T原子指Si、Al原子,其理论化学组成为 $\text{M}^{n+}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]\cdot z\text{H}_2\text{O}$;其中M为金属阳离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等), n 为金属阳离子价态, x 为 AlO_2 分子数目, y 为 SiO_2 分子数目, z 为分子筛中晶体内部通道内的水分子数目。由于 TO_4 四面体中的T原子可变且 TO_4 四面体的连接方式多样,构成了各种各样的分子筛结构类型。据国际分子筛协会结构委员会(International Zeolite Association-Structure Commission, IZA-SC)^[35]统计,截至目前,国际分子筛协会已收录了包含255种完全有序(fully ordered)结构和9种部分无序(partially disordered)结构^[35]的分子筛结构类型,每个结构类型由3个大写字母组成的结构代码来表示(通常取自该结构类型的典型材料名字,如Chabazite→CHA)。

硅铝分子筛的孔道内通常含有水、金属阳离子^[36](如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等)和/或有机结构导向剂(organic structure-directing agent, OSDA)离子。通过高温加热(300°C)可以将分子筛孔道内的水分子脱除,但脱水后的分子筛在富含水蒸气的环境中会重新吸水,这一特性使分子筛作为脱水剂,被广泛应用于多种化工过程^[37,38]。将分子筛置于含有阳离子的水溶液中时,分子筛孔道内用于平衡骨架负电荷的金属阳离子可与溶液中的阳离子发生离子交换,溶液中的阳离子进入分子筛孔道内,而分子筛孔道中的原金属阳离子则进入水溶液中。这种离子交换能力使得分子筛在许多领域都有应用价值,例如用于水体中阳离子污染物的去除;通过离子交换负载不同类型的阳离子,改变孔道性质;通过离子交换将功能性阳离子负载到分子筛中使分子筛具有催化性能,如负载 Cu^{2+} 的SSZ-13分子筛用于柴油机尾气脱硝。分子筛孔道内的OSDA离子经过高温煅烧($>500^\circ\text{C}$)可分解为气体小分子从孔道内脱离,同时留下一个 H^+ 来平衡骨架负电荷,赋予分子筛Brønsted酸,使分子筛不需要负载功能化阳离子就具有催化性能。分

子筛材料的这些特性, 结合其均匀的孔道分布、较大的比表面积、优异的化学稳定性和水热稳定性, 使其在气体的选择性吸附分离、工业催化和放射性废水处理^[39-45]等领域得到了广泛的应用。

2 放射性核素简介

放射性核素是指一些不稳定的能够自发地放出放射性射线(如 α 射线、 β 射线、 γ 射线或中子)的原子核, 辐射放出能量后, 衰变变得稳定。由于放射性废物兼具放射性辐射和化学毒性, 未经妥善处理流入自然环境之后会以多种途径直接或间接对人类健康造成危害^[46-48]。如酸性条件下放射性的铀酰离子与羟基、磷酸盐和羧基等有机基团具有很强的亲和力, 一旦进入人体, 能迅速与细胞中的核苷酸、蛋白质等大分子结合, 产生细胞毒性, 影响其正常功能, 还能在人体各个部位沉积, 对人体健康产生不可逆的损伤。在日常生活中可以检测到微量的放射性核素, 这些放射性来源包括天然产生和人为造成^[49]。自然界的放射性核素主要存在于地壳运动活跃的地区, 由地下水带到地表, 导致环境受到放射性污染的重要人为来源主要包括大气层核武器计划和试验^[50]、医疗辐射源^[51]、工业辐射源、核电站的核燃料循环^[52]、铀矿开采和研磨、未来可能排放放射性核素的高级别核废料地质矿床、核事故^[53]等。核工业产生的放射性核素主要有铯(^{137}Cs)、碘(^{131}I)、锶(^{90}Sr)、钚(^{239}Pu)、钴(^{60}Co)、铀(^{226}Ra)和镅(^{241}Am)等^[54]。表1列举了部分常见放射性核素的半衰期及来源。

3 沸石分子筛吸附核素

由 $[\text{SiO}_4]^0$ 和 $[\text{AlO}_4]^-$ 四面体构成的硅铝酸盐分子筛具有阴离子骨架, 骨架负电荷由孔道中可自由移动的阳离子平衡, 孔道中的阳离子可与放射性核素发生离子交换, 从而实现对放射性核素的吸附。分子筛的这种性质结合其高的离子交换容量, 出色的水热、机械和辐射稳定性以及低廉的价格, 使其成为理想的核废水处理材料。图2展示了分子筛孔道中的阳离子与核素发生离子交换的示意图^[55]。

根据分子筛的来源, 可将其分为天然分子筛和人工合成分子筛。据统计, 目前发现的天然分子筛超过40种, 其中最常见有斜发沸石(HEU)、丝光沸石(MOR)、菱沸石(CHA)、毛沸石(ERI)、钙十字沸石(PHI)、浊沸石(LAU)、辉沸石(STI)和方沸石(ANA)

表1 常见核素的来源及半衰期

Table 1 Common sources and half-lives of radionuclides

核素	半衰期(年)	主要来源
^{90}Sr	28.6	核反应堆及乏燃料后处理
^{137}Cs	30.17	核反应堆及乏燃料后处理
^{60}Co	5.27	核研究及核医疗废液
^{239}Pu	2.41×10^4	核武器生产
^{241}Am	432.7	核武器生产
^{235}U	7.0×10^8	核燃料
^{152}Eu	13.2	核反应堆

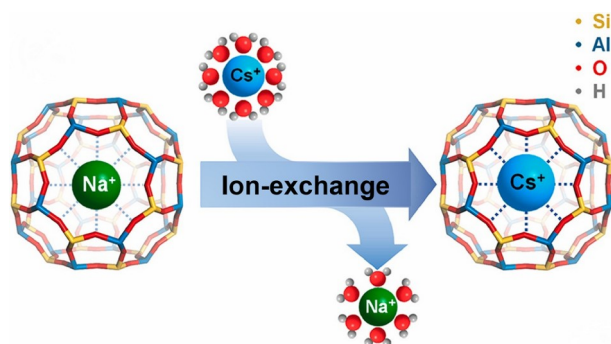


图2 (网络版彩色)沸石分子筛的离子交换示意图^[55]

Figure 2 (Color online) Ion exchange diagram of zeolites^[55]

等。天然沸石分布广, 成本低, 可用于大规模放射性废水处理。20世纪40年代, Barrer^[56]在实验中模拟自然界高温高压的晶化条件, 使用水热法成功合成菱沸石, 在1948年又成功合成自然界中不存在的分子筛ZK-5(KFI)^[57]。目前人工合成的分子筛已超过百种, 常用来作为吸附材料的分子筛包括A型、X型和Y型等合成沸石。本文介绍天然分子筛和人工合成分子筛在核废水处理领域的应用。

3.1 天然分子筛

斜发沸石是自然界中最丰富的天然沸石, 在许多国家都有商业开采。早在1960年, Ames^[58]使用天然斜发沸石吸附水中的 Cs^+ 离子, 结果表明, 在较宽的pH和温度范围内, 斜发沸石对铯具有较高的选择性。两年后, 他使用天然斜发沸石、丝光沸石、菱沸石、辉沸石、方钠石从高盐溶液中选择性吸附 Sr^{2+} ^[59], 结果表明, 斜发沸石和丝光沸石对 Sr^{2+} 有较好的吸附选择性, Ca^{2+} 与 Sr^{2+} 在吸附过程中存在竞争关系。1983年, Ames^[60]研究了天然斜发沸石对比其他天然矿物(蒙脱石、猫眼石等)在不同含盐量和不同温度下对 UO_2^{2+} 的吸附能力, 结

果表明, 高温不利于 UO_2^{2+} 的吸附. 之后, 越来越多的天然沸石被用于放射性核素的吸附研究并持续至今, 目标核素包括钴离子^[61]、钐离子^[62]、镅离子^[63]、钷离子^[64]及铈离子^[65]等多种核素.

3.1.1 不同产地天然分子筛

众多研究表明, 不同产地的天然沸石种类和成分各不相同, 对核素的吸附性能也表现出较大的差异. Baek等人^[66]研究了加拿大菱沸石、印度辉沸石和片沸石对 Cs^+ 的吸附性能. 结果表明, 菱沸石的硅铝比低, 对 Cs^+ 有较高的离子交换容量, 同时对 Cs^+ 的吸附速率也最快, 符合准二级动力学吸附模型, 对阳离子的吸附选择顺序为 $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$, 是很好的 Cs^+ 吸附材料. Borai等人^[36]使用天然斜发沸石、菱沸石和丝光沸石处理含 ^{134}Cs 活度浓度为 $2.28 \times 10^4 \text{ Bq/L}$ 的低放射性废液, 结果表明, 3种天然沸石对 $^{134}\text{Cs}^+$ 的去除效率都大于97%, 在相同条件下, 菱沸石对 Cs^+ 的分配系数最高. 当废液中加入竞争离子时, K^+ 的负面影响大于 Na^+ , 这是因为 Cs^+ 与 K^+ 的离子半径和物化性质更加接近, 在 K^+ 存在时, 丝光沸石对 Cs^+ 的选择性最好. Osmanlioglu^[67]从土耳其5个不同矿层(Polatli、Bigadic、Saphane、Gediz和Gordes)中选择5种天然斜发沸石(5种沸石中斜发沸石的含量在75%~98%范围内), 研究其对低放射性废液中4种主要放射性核素(^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{60}Co 和 ^{110}Ag)的吸附性能. 实验结果表明, 斜发沸石对 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 具有较高的选择性, 分布系数达到 10^3 mL/g 量级. 通过对土耳其5个矿床的天然沸石离子交换特性的比较, 发现Gordes沸石是最适合用于液体废物处理的放射性核素的吸附剂. 在工厂规模的液体废物沉淀应用中, ^{137}Cs 放射性核素的去污因子为430, 这种类型的沸石可以作为添加剂, 在化学沉淀过程中使用.

3.1.2 天然分子筛的工程试用

基于天然沸石对放射性核素优异的吸附性能和低廉的价格, 天然沸石已经应用于去除核事故废液中的放射性核素. 1979年美国三里岛核事故、1986年切尔诺贝利事故和2011年日本福岛核电站事故中均采用了天然沸石对放射性废水进行处理和环境修复. 加拿大的乔克里弗河设施(1998年)和纽约州西部的西谷示范项目(2010年)均部署了由天然沸石构建的可渗透处理墙(permeable treatment wall, PTW), 用于从地下水去除 ^{90}Sr , 其示意图如图3所示^[68]. 在纽约布法罗附近的西谷示范工程(West Valley Demonstration Project, WVDP)中, Seneca和Rabideau^[68]使用现场获得的放射性地下水进行了为期2年的多次柱吸附测试, 利用用于估计Gaines-Thomas选择性系数的柱吸附数据来量化5种阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+})与 ^{90}Sr 之间的竞争关系, 完成了由天然沸石组成的吸附可渗透处理墙(PTW)去除地下水中 ^{90}Sr 的实验和模拟研究. 用天然沸石构建可渗透处理墙是一种可行的原位去除地下水中 ^{90}Sr 的方法, 并可能适用于其他受 ^{90}Sr 污染的场地的处理. 2011年福岛核电站事故之后, 为处理高浓度放射性废水中的 ^{137}Cs (活度为 $10^7 \sim 10^9 \text{ Bq/L}$), Hijikata等人^[69]制作了两套柱吸附装置, 利用吸附柱内填充的碱菱沸石去除废水中的铯, 并研究了不同进料速率以及不同浓度的初始 Cs^+ 和海盐对 Cs^+ 吸附性能的影响, 从其得到的平衡离子交换等温线可以发现, 海盐的存在会抑制 Cs^+ 的吸附.

利用天然沸石去除废水中放射性核素虽然具有成本低的优点, 并且已被应用于一些核事故的放射性废水处理中, 但其成分复杂, 均一性差, 吸附特性受沸石的种类、产地和取样层的影响较大等特点也限制了其

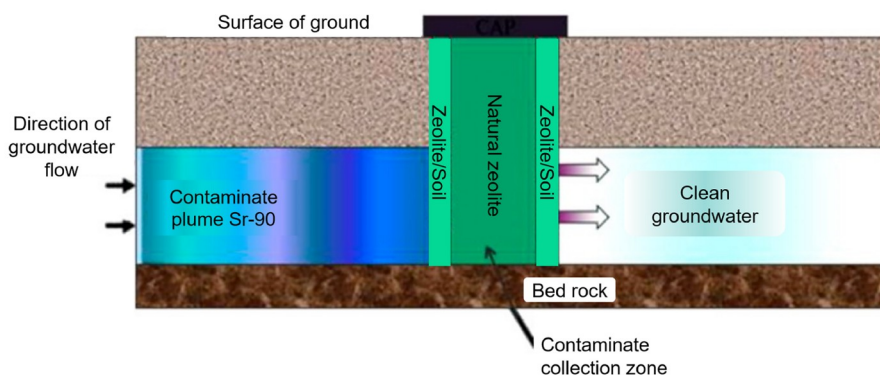


图3 (网络版彩色)天然沸石可渗透墙技术去除地下水中的 ^{90}Sr ^[68]

Figure 3 (Color online) Natural zeolite permeable treatment wall for removing ^{90}Sr from groundwater^[68]

更广泛的应用. 因此, 研究人员开始人工合成沸石分子筛, 并将其应用到核废水处理领域.

3.2 合成分子筛

3.2.1 人工合成分子筛历史

20世纪40年代, Barrer^[56]在实验中模拟自然界高温高压的晶化条件, 使用水热法首次成功合成菱沸石, 又在1948年成功合成自然界中不存在的分子筛ZK-5 (KFI)^[57], 至此, 人工合成分子筛开始蓬勃发展. 到目前为止, 合成沸石总共有200多种. 同天然沸石分子筛相比, 合成沸石分子筛的吸附容量、吸附速率、选择性、热稳定性、机械稳定性和均一性等都得到了较大的提升, 尤其是纳米沸石. 其中使用最多的为LTA、CHA、FAU、MOR、HEU等沸石分子筛.

3.2.2 微米分子筛

早在1962年, Ames^[59]就使用合成的LTA分子筛吸附水中的 Sr^{2+} , A型(LTA)分子筛对 Sr^{2+} 表现出极好的吸附性能. Merceille等人^[70]确定了对 Sr^{2+} 的吸附机制为离子交换, 2个 Na^+ 交换1个 Sr^{2+} . Wang等人^[71]利用锂矿渣为原料, 合成了A型分子筛, 合成产物对 Sr^{2+} 具有高吸附容量(246.9 mg/g)、极快的吸附速率(5 min内达到吸附平衡)、较宽的酸碱工作范围(pH 4~13)、较高的选择性. Li等人^[72]研究了镧系阳离子 Eu^{3+} 和铀系阳离子 UO_2^{2+} 在 Na^+ 改性后的合成斜发沸石上的共吸附行为. 不同于传统理解的当两种金属阳离子共存于溶液中时可能会相互抑制对方的吸附, 批量实验表明, 虽然 Eu^{3+} 的存在不影响 UO_2^{2+} 在斜发沸石上的吸附, 但 UO_2^{2+} 的存在显著增强了 Eu^{3+} 在斜发沸石上的吸附, 且增强程度与 UO_2^{2+} 的浓度密切相关. X射线吸收精细结构光谱(extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, EXAFS)和发光光谱表明, 这种意料之外的增强效果来自轴向“基”氧原子从 UO_2^{2+} 进一步桥接到 Eu^{3+} 阳离子, 传统上称为阳离子-阳离子相互作用(cation-cation interactions, CCI), 是一种特殊类型的键合.

A型分子筛是理论硅铝比最低的分子筛, 意味着其孔道内可用于离子交换的位点最多, 也是最适合处理放射性废液的分子筛. Smičiklas等人^[24]利用拜耳法合成了分子筛, 并通过X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)等手段确定产品为纯度高、结晶性好的4A分子筛. 合成的分子筛对 Sr^{2+} 有着很高的去除速度(5 min时去除率达

100%)、较高的吸附容量(最大吸附量为252.5 mg/L), 且初始pH在3.5~9.0之间时, 都有着极高的去除效率. 选择性吸附实验中, 4A分子筛对阳离子的选择性顺序为 $\text{Sr} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Na}$. 当固液比为1:200 mg/L时, 4A分子筛对海水中 Sr^{2+} 的去除效率为84%, 当增加吸附剂至固液比为1:50 mg/L时, 效率达到99%. 为期60天的放射性同位素 ^{89}Sr 的浸出实验结果表明, 在去离子水和地下水中, ^{89}Sr 的浸出率分别为0.2%和0.7%, 说明4A分子筛对 Sr^{2+} 有很强的亲和能力. Kumar等人^[73]用500°C活化的高岭土经过1~5 mol/L的NaOH处理后, 在80~100°C水热反应条件下合成了A型分子筛, 并测试了样品对 Cs^+ 和 Sr^{2+} 的吸附性能, 结果表明, A型分子筛对 Cs^+ 和 Sr^{2+} 的吸附分别为91.51%和99.16%. Wang等人^[74]用分散-造粒-凝固(dispersion-pelletizing-solidification, DSP)法通过原位热固化过程合成了晶体尺寸约为100 μm 的NaA分子筛颗粒, 并研究了其对 Sr^{2+} 的批次和柱吸附性能. 批次吸附实验结果表明, 动力学模型符合准二级动力学模型, 吸附等温线符合Freundlich等温线模型, 吸附能在15 min达到平衡, 且最大吸附量为106.28 mg/g, 竞争吸附实验结果表明选择性顺序为 $\text{Sr} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Na}$. 柱吸附实验结果表明, 最合适的流速为4 mL/min, 当床层高度为1.5 cm时, 吸附柱的穿透时间为18 h. 用过的分子筛可以在0.05 mol/L的EDTA-2Na溶液中再生.

到目前为止, 大多数分子筛吸附核素实验所用的离子浓度都远远高于真实放射性废液中放射性核素的浓度, 且废液中含有较少的竞争阳离子, 因此需要开展极低放射性核素浓度以及高竞争阳离子含量工况条件下的相关研究. 例如, Yan课题组^[75]使用NaA分子筛从核废水中捕获ng/L级放射性 $^{90}\text{Sr}^{2+}$, 其放射性活性为400 Bq/L, 质量浓度为 7.75×10^{-2} ppt(1 ppt=1 ng/kg), 同时溶液中含有0.03 mol/L的 NaNO_3 和0.4 mol/L的 NH_4NO_3 , 吸附效率可达99.9%, 分配系数高达 4.22×10^5 mL/g. NaA分子筛对 Sr^{2+} 表现出极高的选择性、极快的吸附速率(5 min内可吸附平衡)、较高的吸附容量(294.12 mg/g)和较宽的酸碱适应范围(pH在4~12范围内吸附效率都高于99%). 之后, 在不使用有机模板剂、氟化物和晶种的情况下, 用一锅水热法代替转晶法, 高效合成了硅铝比为2.06的CHA分子筛, 通过离子交换法将合成产物改性为Na-CHA, 其对放射性废水中极低浓度(ppt级)的 $^{137}\text{Cs}^+$ 也有优异的深度去除能力, 特别是真实的核电厂废水中, 去除效率高达99%以上, 分配系数达 2.26×10^5 mL/g, 循环吸附3次后, 吸附效率仍高达96%;

即使在成分复杂的高放废液中,也能高效吸附 Cs^+ 的放射性同位素,合成的分子筛在经过1000 kGy的辐照后仍然具有极好的吸附性能^[76].

3.2.3 纳米分子筛

分子筛的晶体大小会影响核素的吸附效果,因为与微米级的沸石相比,纳米型沸石具有较短的扩散路径和较高的外表面积.为提高吸附速率,人们研究了纳米级分子筛的合成以及它们对废水中放射性核素的吸附效果^[77]. Sharma和Tomar^[78]在水热条件下合成了球形和棒状的纳米MOR分子筛并研究了其对核废物中 Th^{4+} 和 Eu^{3+} 的吸附特性,研究发现,棒状纳米MOR分子筛的比表面积更大,对 Th^{4+} 和 Eu^{3+} 的吸附效果最好,吸附容量随溶液pH和体系温度的升高而增大,323 K时的最大吸附量分别为1.76和3.58 mmol/g. Lee等人^[79]对比了微米MOR和纳米MOR分子筛对 Cs^+ 的吸附性能,动力学结果表明,纳米MOR对 Cs^+ 的吸附速率远高于微米MOR,吸附等温线结果表明,Langmuir等温线模型比Freundlich模型更符合纳米MOR对 Cs^+ 的吸附,表明MOR对 Cs^+ 的吸附是一个单层吸附模型. Ibrahim等人^[80]研究了合成的纳米Y分子筛(FAU)对 Cs^+ 和 Sr^{2+} 的混合溶液中两种离子的吸附性能. 批次实验研究了pH、吸附剂用量、温度和接触时间对吸附性能的影响. 结果表明,准二级动力学模型比准一级动力学模型更符合吸附动力学数据. 对 Cs^+ 的等温线模型拟合顺序是Redlich-Peterson>Langmuir>Freundlich, 对 Sr^{2+} 的等

温线模型拟合顺序是Langmuir>Redlich-Peterson>Freundlich. Sr^{2+} 的存在导致二元金属混合物中 Cs^+ 的吸附明显减少,反之亦然. 对比吸附结果可知,纳米Y分子筛对 Cs^+ 的亲合力比对 Sr^{2+} 的亲合力强.

大量的研究表明,天然沸石、合成分子筛,尤其是纳米分子筛,对放射性核素有着优异的吸附性能,但是在低放和中放废水中,核素浓度极低且含有较高浓度的竞争阳离子,分子筛对核素的选择性较差,而且普通的分子筛一般都呈粉末状,在溶液中的高分散性使其难以实现沉降和分离,限制了其工业应用. 为解决这些问题,通过将分子筛与其他高选择性材料复合来提高其选择性^[81];也可以将分子筛固定、锚定、嵌入或分散到惰性多孔性的适合载体基质上,得到易分离的复合材料^[82-84];或者与磁性材料复合使沸石具有良好的磁性,通过施加磁场使其从溶液中被高效且快速分离^[85].

3.3 复合分子筛

3.3.1 海藻盐/聚丙烯腈-分子筛

Hong等人^[82]通过冷冻干燥技术将不同质量分数(0、1%、5%、10%)的4A分子筛固定在海藻酸盐泡沫中,合成了柔性泡沫型海藻酸沸石微球,合成工艺如图4所示,然后对其在海水中的吸附性能进行了评价. 海藻酸泡沫负载分子筛后可使大孔转变为介孔,从而使结构更加致密. 与未负载分子筛的海藻酸盐微球相比,复合材料在海水介质中的溶胀程度较低,机械稳定

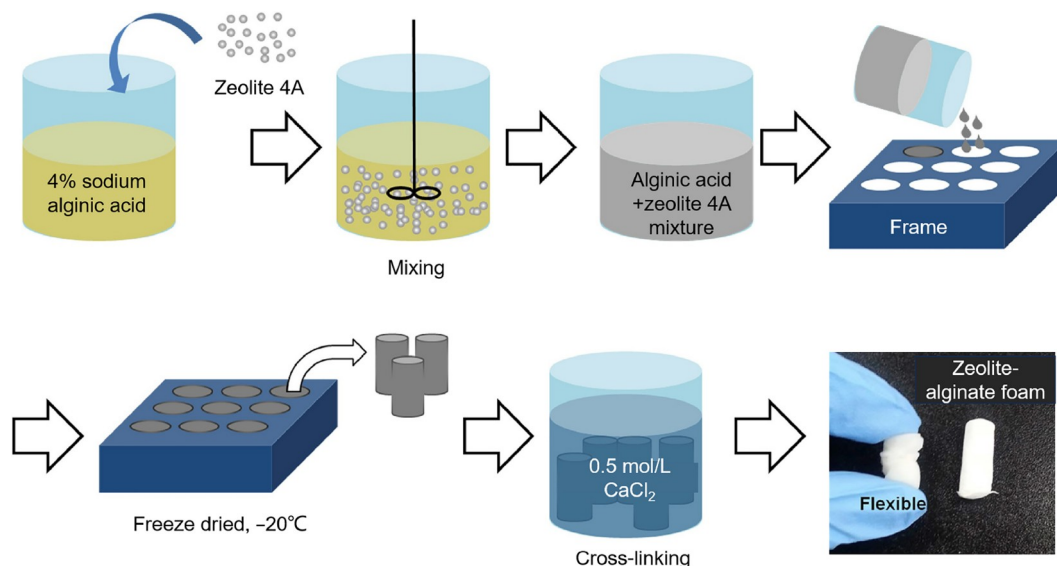


图4 (网络版彩色)沸石-海藻酸盐泡沫的合成工艺^[82]
Figure 4 (Color online) Synthetic procedure of zeolite-alginate foam^[82]

性也有较大提高。此外,海藻酸盐泡沫负载分子筛后, Sr^{2+} 的吸附位点增加,10%沸石-海藻酸盐泡沫表现出最好的 Sr^{2+} 吸附性能,吸附量达到22000 mg/L,同时提高了 Sr^{2+} 的吸附效率和选择性。在真实海水中,10%的海藻酸沸石泡沫比纯海藻酸泡沫的 Sr^{2+} 吸附效率高1.5倍。这一结果表明,沸石-海藻酸盐泡沫复合材料具有较好的抗溶胀性能和较好的吸附性能,是去除海水中 Sr^{2+} 的理想材料。Abbas等人^[86]采用水热法合成了NaY分子筛,然后将其浸渍到聚醚砜(polyethersulfone, PES)膜基质中,制备了一种新型的NaY分子筛改性聚醚砜膜,用于去除实际核废液中的 $^{137}\text{Cs}^+$ 。他们利用XRD、能量色散X射线谱(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)、SEM、傅里叶变换红外光谱学(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)、动态光散射(dynamic light scattering, DLS)和接触角(contact angle, CA)等技术,对NaY分子筛、纯PES和改性膜的性能进行了全面的表征。结果表明,分子筛纳米粒子的加入比例对改性膜的渗透通量、截留率、孔径、孔隙率和亲水性都有影响,采用0.15% NaY分子筛制备的膜,在pH为7.5时,去污因子为10.2,复合膜的最佳去除率为90.2%;在pH为7.5的条件下,在溶液中添加配体剂亚铁氰化铜(CuFC)明显提高了 Cs^+ 的选择性,吸附率提高到99.2%,分配系数提高到121.2。

Kaygun和Akyil^[87]采用天然斜发沸石和聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)复合制备了PAN/沸石复合吸附剂,用于吸附水中的放射性钍。他们研究了复合吸附剂对钍的吸附性能与初始浓度、pH、振荡时间和温度的关系。在确定的最佳吸附条件下,对比Langmuir、Freundlich和D-R型等温线,发现钍的吸附更符合Freundlich吸附模型。Li等人^[88]利用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)和氨基酸天冬氨酸(aspartic acid, Asp)对Y型分子筛进行表面改性,以快速去除溶液中的 Sr^{2+} 、 Cs^+ 和 UO_2^{2+} 。对合成及改性Y型分子筛进行热重分析(thermal gravimetric analysis, TGA)、XRD、SEM、FT-IR及 N_2 吸附-解吸表征,结果表明,在Y型沸石晶体外表面接枝CTAB阳离子后,成功地将带负电荷的Asp引入到分子筛中,形成CTAB-Asp双重改性Y型沸石吸附剂。双重改性Y型分子筛中CTAB和Asp的含量分别为9.6%和16.3%。双重改性Y型分子筛的吸附时间为20 min,明显优于未改性的Y型分子筛(240 min)。Alotaibi等人^[89]研究了磷酸盐改性沸石(PZ)作为吸附剂对水溶液中Th的去除效

果,采用批次吸附法分析了接触时间、吸附剂质量、溶液初始钍浓度、pH等因素对核素去除效果的影响。结果表明,吸附的最佳条件为:接触时间24 h、吸附剂用量0.03 g、pH 3、温度25℃,吸附等温线符合朗缪尔等温线模型,最大吸附容量为17.3 mg/g。吸附动力学研究表明,吸附符合准二级吸附模型。之后,他们又研究了PZ吸附剂对真实放射性废物中钍的去除效果,在最佳条件下,稀土工业废渣裂解浸出液中钍的去除率高达99%。

3.3.2 磁性分子筛

为解决粉末分子筛,特别是纳米分子筛在溶液中难分离的问题,人们将分子筛材料与磁性材料复合,吸附完成后在外加磁场的作用下将吸附剂快速分离。Falyouna等人^[90]以纳米零价铁(nanoscale zero-valent iron, nZVI)和分子筛为原料,合成了9种磁性分子筛复合材料(Ze/Fe^0),在实验室规模的连续处理系统(lab-scale continuous treatment system, LSCS)中用于水溶液中 Cs^+ 的去除。通过对 Ze/Fe^0 复合材料的优化工艺研究,确定了分子筛与nZVI的最佳质量比为1:1。吸附实验结果表明,初始pH和温度对吸附效果没有显著影响,吸附动力学和吸附等温线符合准二级动力学模型和Freundlich等温线模型。在海水和地下水中的模拟吸附实验结果表明,由于竞争阳离子的存在, Ze/Fe^0 复合材料对 Cs^+ 的去除受到抑制。采用8个循环的LSCS实验考察了 Ze/Fe^0 复合材料连续处理含 Cs^+ 污染水流的能力,除了污染海水处理循环外,在所有循环中, Cs^+ 总去除率达到100%。为提高在污染海水中 Cs^+ 的去除能力,在处理污染海水时,需要预处理装置来降低污染海水的盐度。

如图5所示,Shubair等人^[91]采用简单的液相还原法合成了纳米零价铁-分子筛(nZVI-Z)和纳米Fe/Cu-分子筛(nFe/Cu-Z)复合材料,并测试了它们对水溶液中 Sr^{2+} 的吸附效果。批次吸附实验研究了初始 Sr^{2+} 浓度、接触时间、pH、温度、吸附剂用量和竞争阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+})对 Sr^{2+} 吸附的影响,结果表明,初始pH和温度对 Sr^{2+} 在两种纳米复合材料上的吸附均有显著影响。 Sr^{2+} 的吸附效率随着纳米复合材料用量的增加而增加,随着 Sr^{2+} 浓度的增加而降低。虽然共存阳离子的存在降低了 Sr^{2+} 的吸附效果,但纳米复合材料仍然表现出较高的 Sr^{2+} 吸附性能,吸附动力学和吸附等温线符合准二级动力学模型和Langmuir等温线模型。研究发现,nFe/Cu-Z的最大吸附量为88.74 mg/g,大于nZVI-Z的最大吸附量(84.12 mg/g)。热力学计算结果表明吸附过程

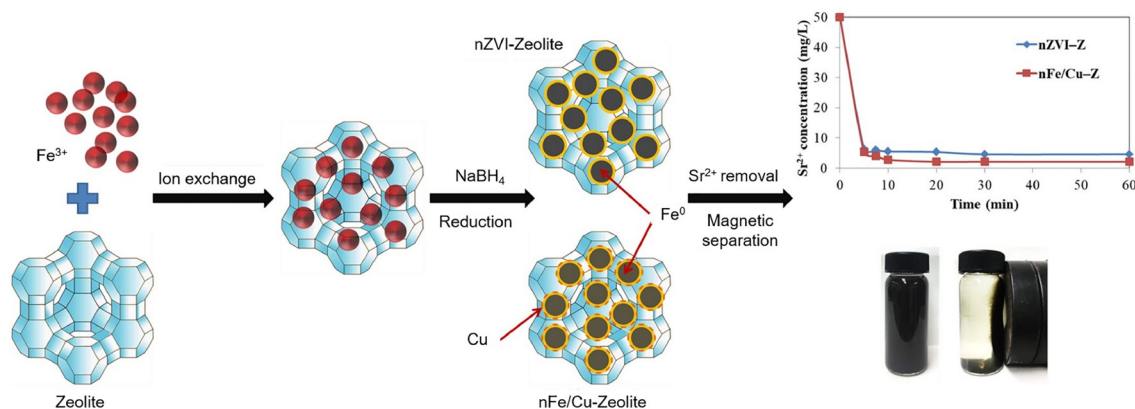


图 5 (网络版彩色)磁性复合分子筛吸附剂的合成及通过外磁场从水溶液中分离^[91]
Figure 5 (Color online) Synthesis of magnetic composite zeolite and separation from aqueous solution via an external magnet^[91]

是吸热的。纳米复合材料除了具有较高的吸附能力外，还可以在外加磁场的帮助下从水介质中分离出来。

3.3.3 3D打印分子筛

实际的废水处理多采用柱吸附的方式，为满足实际应用，分子筛材料还必须具有可调控的物理形态。Halevi等人^[92]利用数字光处理技术(digital light processing, DLP)和三维(three-dimensional, 3D)打印技术，将不适合正常重力流柱使用的粉末分子筛根据吸附柱的要求定制成各种尺寸和形状。他们将CHA和LTA分子筛粉末制成模块化的多孔单体，这些单体保留了分子筛的离子交换能力，具有良好的机械稳定性，并且可以控制尺寸和形状，为分子筛材料在核废水领域的实际应用提供了新的思路。

4 总结与展望

综上所述，分子筛作为一种无机阴离子骨架多孔材料，因其种类丰富、造价低廉、合成简单、辐照稳定性好及与水泥很好的相容性等特点，已经被用于去除对人类健康和环境造成重要损害的放射性核素，而且在放射性废水处理领域极具应用前景。分子筛作为吸附剂，经历了从天然分子筛到人工合成分子筛再到

复合分子筛的发展历程。虽然复合沸石的开发可以很好地解决分子筛粒度小、沉降分离难、吸附柱易堵塞等应用难题，但复合材料的加入增加了处置放射性废物的固废量，为后续放射性固废的处置增加了难度，分子筛材料在核废水领域的实际应用仍然有很多需要克服的难题。

真实的中低放废液中，放射性核素的浓度一般都很低且存在大量的竞争离子。目前实验室研究使用的核素浓度与真实废液有很大差异；而且有些放射性元素，例如钚，具有很高的放射性毒性，因此对它们的研究很少，之后的工作需要集中研究吸附材料对真实废液中核素的吸附效果；建议在实验的基础上加强计算机模拟研究，建立合适的模型来应对现实处理过程的困难性与环境的复杂性。沸石对电离辐射的稳定性在大多数已报道的研究中没有考虑，这是决定沸石材料能否应用到放射性废水处理中的一个重要问题，因此是一个重要的新兴研究领域。另一个需要考虑的因素是，目前分离单个放射性元素的数据主要是在批次和实验室规模的实验中进行，为接近真实的工况，需要开展更多的柱式系统研究。最后，沸石的再生以及这些材料的回收或安全处置，也是需要考虑的问题。

参考文献

- 1 Kitto M E, Marrantino J C, Fielman E M, et al. Long-term monitoring of radioactivity in fish from New York waters. *J Environ Radioact*, 2015, 146: 44–50
- 2 Wang J, Wan Z. Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry. *Prog Nucl Energy*, 2015, 78: 47–55
- 3 Ma H, Shen M, Tong Y, et al. Radioactive wastewater treatment technologies: A review. *Molecules*, 2023, 28: 1935
- 4 Deng X, Ge Y, He Y, et al. A low-cost photo-evaporation inorganic membrane preparation and treatment of the simulated high salinity radioactive waste water. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127433

- 5 Zhang X, Gu P, Li X, et al. Efficient adsorption of radioactive iodide ion from simulated wastewater by nano Cu₂O/Cu modified activated carbon. *Chem Eng J*, 2017, 322: 129–139
- 6 Bengiat R, Bogoslavsky B, Mandler D, et al. Selective binding and precipitation of cesium ions from aqueous solutions: A size-driven supramolecular reaction. *Chem Eur J*, 2018, 24: 3161–3164
- 7 Sun T, Zheng Z, Chen J, et al. Efficient co-extraction of strontium and cesium from nitric acid medium by mixtures of di-*tert*-butylcyclohexano-18-crown-6 and 1,3-di(2-propoxy)calix[4]arene-crown-6 in *n*-octanol. *Sep Sci Technol*, 2017, 53: 503–512
- 8 Arar Ö, Yüksel Ü, Kabay N, et al. Application of electrodeionization (EDI) for removal of boron and silica from reverse osmosis (RO) permeate of geothermal water. *Desalination*, 2013, 310: 25–33
- 9 Shukla A, Parmar P, Saraf M. Radiation, radionuclides and bacteria: An in-perspective review. *J Environ Radioact*, 2017, 180: 27–35
- 10 Combernoux N, Schrive L, Labed V, et al. Treatment of radioactive liquid effluents by reverse osmosis membranes: From lab-scale to pilot-scale. *Water Res*, 2017, 123: 311–320
- 11 Bond A H, Dietz M L, Chiarizia R. Incorporating size selectivity into synergistic solvent extraction: A review of crown ether-containing systems. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39: 3442–3464
- 12 Wang L, Pei H, Sarma D, et al. Highly selective radioactive ¹³⁷Cs⁺ capture in an open-framework oxysulfide based on supertetrahedral cluster. *Chem Mater*, 2019, 31: 1628–1634
- 13 Xu Z, Rong M, Meng Q, et al. Fabrication of hypercrosslinked hydroxyl-rich solid phase extractants for cesium separation from the salt lake brine. *Chem Eng J*, 2020, 400: 125991
- 14 Zheng Y, Qiao J, Yuan J, et al. Electrochemical removal of radioactive cesium from nuclear waste using the dendritic copper hexacyanoferrate/carbon nanotube hybrids. *Electrochim Acta*, 2017, 257: 172–180
- 15 Jiang Z, Ma C, He Y, et al. Novel layered iron antimony thiostannate adsorbent of K_{1.61}Fe_{0.04}Sb_{0.03}Sn_{3.1}S₇ for cesium green recovery from geothermal water. *J Clean Prod*, 2022, 347: 131332
- 16 Elkamash A, Elnaggar M, Eldessouky M. Immobilization of cesium and strontium radionuclides in zeolite-cement blends. *J Hazard Mater*, 2006, 136: 310–316
- 17 Zhu J Y, Cheng L, Zhao Y M, et al. Structural investigation of the efficient capture of Cs⁺ and Sr²⁺ by a microporous Cd–Sn–Se ion exchanger constructed from mono-lacunary supertetrahedral clusters. *Inorg Chem Front*, 2022, 9: 2880–2894
- 18 Foster J T T, Hu Y, Boyer T H, et al. Affinity of potassium-form cation exchange resin for alkaline earth and transition metals. *Sep Sci Technol*, 2017, 175: 229–237
- 19 Nur T, Loganathan P, Kandasamy J, et al. Removal of strontium from aqueous solutions and synthetic seawater using resorcinol formaldehyde polycondensate resin. *Desalination*, 2017, 420: 283–291
- 20 Chegrouche S, Mellah A, Barkat M. Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 2009, 235: 306–318
- 21 Nie Z, Finck N, Heberling F, et al. Adsorption of selenium and strontium on goethite: EXAFS study and surface complexation modeling of the ternary systems. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 3751–3758
- 22 Ghaly M, El-Dars F M S E, Hegazy M M, et al. Evaluation of synthetic Birnessite utilization as a sorbent for cobalt and strontium removal from aqueous solution. *Chem Eng J*, 2016, 284: 1373–1385
- 23 Liang J, Li J, Li X, et al. The sorption behavior of CHA-type zeolite for removing radioactive strontium from aqueous solutions. *Sep Purif Technol*, 2020, 230: 115874
- 24 Smičiklas I, Coha I, Jović M, et al. Efficient separation of strontium radionuclides from high-salinity wastewater by zeolite 4A synthesized from Bayer process liquids. *Sci Rep*, 2021, 11: 1738
- 25 Li G, Ji G, Liu W, et al. A hydrolytically stable anionic layered indium-organic framework for the efficient removal of ⁹⁰Sr from seawater. *Dalton Trans*, 2019, 48: 17858–17863
- 26 Mu W, Du S, Li X, et al. Efficient and irreversible capture of strontium ions from aqueous solution using metal-organic frameworks with ion trapping groups. *Dalton Trans*, 2019, 48: 3284–3290
- 27 Hao M, Chen Z, Liu X, et al. Converging cooperative functions into the nanospace of covalent organic frameworks for efficient uranium extraction from seawater. *Chin Chem Soc*, 2022, 4: 2294–2307
- 28 Kakutani Y, Weerachawanask P, Hirata Y, et al. Highly effective K-Merlinoite adsorbent for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ in aqueous solution. *RSC Adv*, 2017, 7: 30919–30928
- 29 Zhang Z G, Zhang M D, Gu P, et al. Progress in adsorption of radioactive strontium and cesium from aqueous solution on zeolite materials (in Chinese). *Chem Ind Eng Prog*, 2019, 38: 1984–1995 [张振国, 张铭栋, 顾平, 等. 沸石材料吸附水中放射性锶和铯的研究进展. *化工进展*, 2019, 38: 1984–1995]
- 30 Jiménez-Reyes M, Almazán-Sánchez P T, Solache-Ríos M, et al. Radioactive waste treatments by using zeolites. A short review. *J Environ*

- [Radioact](#), 2021, 233: 106610
- 31 Colella C, Gualtieri A. Cronstedt's zeolite. Microporous Mesoporous Mater, 2007, 105: 213–221
- 32 Cronstedt A F. Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas zeolites. Kongl Vetenskaps Academiens Handlingar Stockholm, 1756, (17): 120–130
- 33 Weigel O, Steinhoff E. Adsorption of organic liquid vapors by chabazite. Z Krist-New Cryst Struct, 1925, (61): 125–154
- 34 McBain J W. The sorption of gases and vapours by solids. J Phys Chem, 1932, (1): 149–150
- 35 Baerlocher C, McCusker L B. Database of Zeolite Structures. 2023, <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 36 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 Hazard Mater, 2009, 172: 416–422
- 37 Jović S, Laxminarayan Y, Keurentjes J, et al. Adsorptive water removal from dichloromethane and vapor-phase regeneration of a molecular sieve 3A packed bed. Ind Eng Chem Res, 2017, 56: 5042–5054
- 38 Wang Y. Measurements and modeling of water adsorption isotherms of zeolite Linde-Type A crystals. Ind Eng Chem Res, 2020, 59: 8304–8314
- 39 Li Y, Yu J. New stories of zeolite structures: Their descriptions, determinations, predictions, and evaluations. Chem Rev, 2014, 114: 7268–7316
- 40 Moliner M, Martínez C, Corma A. Synthesis strategies for preparing useful small pore zeolites and zeotypes for gas separations and catalysis. Chem Mater, 2013, 26: 246–258
- 41 Dusselier M, Davis M E. Small-pore zeolites: Synthesis and catalysis. Chem Rev, 2018, 118: 5265–5329
- 42 Yu J H, Yan W F. Chemistry of Nanoporous Materials (in Chinese). Beijing: Science Press, 2013 [于吉红, 闫文付. 纳米孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2013]
- 43 Xu R R, Pang W Q, Huo Q S, et al. Zeolite and Porous Materials Chemistry (in Chinese). Beijing: Science Press, 2015 [徐如人, 庞文琴, 霍启升, 等. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2015]
- 44 Santi K. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. New Jersey: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010
- 45 Su H, Yan Y, Zhang J N, et al. CO₂ captured by silicoaluminophosphate (SAPO) zeotypes. Sustain Chem Clim Action, 2023, 2: 100022
- 46 Liu X, Chen G R, Lee D J, et al. Adsorption removal of cesium from drinking waters: A mini review on use of biosorbents and other adsorbents. Bioresour Technol, 2014, 160: 142–149
- 47 Ma B, Oh S, Shin W S, et al. Removal of Co²⁺, Sr²⁺ and Cs⁺ from aqueous solution by phosphate-modified montmorillonite (PMM). Desalination, 2011, 276: 336–346
- 48 Feng S, Cao X, Zheng W, et al. In-situ formed Prussian blue nanoparticles supported by porous biochar as highly efficient removal of cesium ions. J Environ Chem Eng, 2022, 10: 107972
- 49 Hossain F. Natural and anthropogenic radionuclides in water and wastewater: Sources, treatments and recoveries. J Environ Radioact, 2020, 225: 106423
- 50 Shapiro C S. Atmospheric Nuclear Tests: Environmental and Human Consequences. Berlin and Heidelberg: Springer, 1998
- 51 Sharma H, Gaur P, Gupta D, et al. Common sources of radiations in a medical environment. Int J Med Sci, 2021, 9: 3485
- 52 Yim M S. Radiation hazards from the nuclear fuel cycle. Advanced Security and Safeguarding in the Nuclear Power Industry, State of the Art and Future Challenges. Cambridge: Academic Press, 2020
- 53 Hu Q H, Weng J Q, Wang J S. Sources of anthropogenic radionuclides in the environment: A review. J Environ Radioact, 2010, 101: 426–437
- 54 Zhang X, Gu P, Liu Y. Decontamination of radioactive wastewater: State of the art and challenges forward. Chemosphere, 2019, 215: 543–553
- 55 Kwon S, Kim C, Han E, et al. Relationship between zeolite structure and capture capability for radioactive cesium and strontium. J Hazard Mater, 2021, 408: 124419
- 56 Barrer R M. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties. J Am Chem Soc, 1948, (33): 127–132
- 57 Čejka J, Corma A, Zones S. Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications. New Jersey: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010
- 58 Ames L L. The cation sieve properties of clinoptilolite. Am Miner, 1960, 45: 689–700
- 59 Ames L L. Characterization of a strontium-selective zeolite. Am Miner, 1962, 47: 1317–1326
- 60 Ames L L. Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. I. Uranium. Clays Clay Miner, 1983, 31: 321–334
- 61 Rodríguez A, Sáez P, Díez E, et al. Highly efficient low-cost zeolite for cobalt removal from aqueous solutions: Characterization and performance. Environ Prog Sustain Energy, 2019, 38(S1): S352–S365
- 62 Kozhevnikova N M, Ermakova E P. A study of sorption of samarium(III) ions by natural clinoptilolite-containing tuff. Russ J Appl Chem, 2009, 81: 2095–2098
- 63 Ding M, Kelkar S, Meijer A. Surface complexation modeling of americium sorption onto volcanic tuff. J Environ Radioact, 2014, 136: 181–187
- 64 Rajec P, Macáček F, Misaelides P. Sorption of heavy metals and radionuclides on zeolites and clays. Mater Environ Technol, 1999, 362: 353–363
- 65 Mosai A K, Chimuka L, Cukrowska E M, et al. The recovery of rare earth elements (REEs) from aqueous solutions using natural zeolite and bentonite. Water Air Soil Pollut, 2019, 230: 188

- 66 Baek W, Ha S, Hong S, et al. Cation exchange of cesium and cation selectivity of natural zeolites: Chabazite, stilbite, and heulandite. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 264: 159–166
- 67 Osmanlioglu A E. Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey. *J Hazard Mater*, 2006, 137: 332–335
- 68 Seneca S M, Rabideau A J. Natural zeolite permeable treatment wall for removing Sr-90 from groundwater. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 1550–1556
- 69 Hijikata T, Uozumi K, Tsukada T, et al. Early construction and operation of the highly contaminated water treatment system in Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (II)—Dynamic characteristics of KURION media for Cs removal in simulated contaminated water. *J Nucl Sci Technol*, 2014, 51: 894–905
- 70 Merceille A, Weinzaepfel E, Barré Y, et al. The sorption behaviour of synthetic sodium nonatitanate and zeolite A for removing radioactive strontium from aqueous wastes. *Sep Purif Technol*, 2012, 96: 81–88
- 71 Wang B, Li J, Zhou X, et al. Facile activation of lithium slag for the hydrothermal synthesis of zeolite A with commercial quality and high removal efficiency for the isotope of radioactive ^{90}Sr . *Inorg Chem Front*, 2022, 9: 468–477
- 72 Li Y, Xu L, Bai P, et al. Emerging investigator series: Significantly enhanced uptake of Eu^{3+} on a nanoporous zeolitic mineral in the presence of UO_2^{2+} : Insights into the impact of cation-cation interaction on the geochemical behavior of lanthanides and actinides. *Environ Sci Technol*, 2019, 6: 736–746
- 73 Kumar M M, Irshad K A, Jena H. Removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions from simulated radioactive waste solutions using Zeolite-A synthesized from kaolin and their structural stability at high pressures. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 312: 110773
- 74 Wang K, Wang F, Chen F, et al. One-pot preparation of NaA zeolite microspheres for highly selective and continuous removal of Sr(II) from aqueous solution. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 7: 2459–2470
- 75 Hao W, Yan N, Xie M, et al. Origin of the exceptional selectivity of NaA zeolite for the radioactive isotope $^{90}\text{Sr}^{2+}$. *Inorg Chem Front*, 2022, 9: 6258–6270
- 76 Hao W, Yan X, Guo X, et al. Synthesis of a low-silica CHA zeolite with exceptional selectivity for radioactive $^{137}\text{Cs}^+$. *Inorg Chem Front*, 2023, 10: 1894–1906
- 77 Torad N L, Naito M, Tatami J, et al. Highly crystallized nanometer-sized zeolite A with large Cs adsorption capability for the decontamination of water. *Chem-Asian J*, 2014, 9: 759–763
- 78 Sharma P, Tomar R. Sorption behaviour of nanocrystalline MOR type zeolite for Th(IV) and Eu(III) removal from aqueous waste by batch treatment. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 362: 144–156
- 79 Lee K Y, Park M, Kim J, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of cesium adsorption onto nanocrystalline mordenite from high-salt solution. *Chemosphere*, 2016, 150: 765–771
- 80 Ibrahim H A, Abdel Moamen O A, Monem N A, et al. Assessment of kinetic and isotherm models for competitive sorption of Cs^+ and Sr^{2+} from binary metal solution onto nanosized zeolite. *Chem Eng Commun*, 2018, 205: 1274–1287
- 81 Roshanfekr Rad L, Anbia M. Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: A review. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9: 106088
- 82 Hong H J, Kim B G, Ryu J, et al. Preparation of highly stable zeolite-alginate foam composite for strontium (^{90}Sr) removal from seawater and evaluation of Sr adsorption performance. *J Environ Manage*, 2018, 205: 192–200
- 83 Chen C, Byles C F H, Buffet J C, et al. Core-shell zeolite@aqueous miscible organic-layered double hydroxides. *Chem Sci*, 2016, 7: 1457–1461
- 84 Vipin A K, Ling S, Fugetsu B. Removal of Cs^+ and Sr^{2+} from water using MWCNT reinforced zeolite-A beads. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 224: 84–88
- 85 Husnain S M, Um W, Woojin-Lee W L, et al. Magnetite-based adsorbents for sequestration of radionuclides: A review. *RSC Adv*, 2018, 8: 2521–2540
- 86 Abbas T K, Rashid K T, Alsahy Q F. NaY zeolite-polyethersulfone-modified membranes for the removal of cesium-137 from liquid radioactive waste. *Chem Eng Res Des*, 2022, 179: 535–548
- 87 Kaygun A, Akyil S. Study of the behaviour of thorium adsorption on PAN/zeolite composite adsorbent. *J Hazard Mater*, 2007, 147: 357–362
- 88 Li Y, Simon A O, Jiao C, et al. Rapid removal of Sr^{2+} , Cs^+ and UO_2^{2+} from solution with surfactant and amino acid modified zeolite Y. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 302: 110244
- 89 Alotaibi A M, Ismail A F, Aziman E S. Ultra-effective modified clinoptilolite adsorbent for selective thorium removal from radioactive residue. *Sci Rep*, 2023, 13: 9316
- 90 Falyouna O, Eljamal O, Maamoun I, et al. Magnetic zeolite synthesis for efficient removal of cesium in a lab-scale continuous treatment system. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 571: 66–79
- 91 Shubair T, Eljamal O, Tahara A, et al. Preparation of new magnetic zeolite nanocomposites for removal of strontium from polluted waters. *J Mol Liquids*, 2019, 288: 111026
- 92 Halevi O, Chen T Y, Lee P S, et al. Nuclear wastewater decontamination by 3D-printed hierarchical zeolite monoliths. *RSC Adv*, 2020, 10: 5766–5776

Summary for “沸石分子筛在放射性废水处理领域的应用”

Application of zeolite in the radioactive wastewater treatment

Wenfeng Hao¹, Jia-Nan Zhang² & Wenfu Yan^{1*}¹ State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;² College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China* Corresponding author, E-mail: yanw@jlu.edu.cn

The nuclear industry is an important cornerstone of national security, reflects the comprehensive strength of a country, and is a strategic field for great powers to compete. However, a large amount of radioactive wastewater will be produced in the process of using nuclear energy, and radioactive ions such as $^{60}\text{Co}^{2+}$, $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$, and $^{99}\text{TcO}_4^-$ are the main sources of wastewater radioactivity. Radioactive ions are highly toxic and easy to migrate in water. Once they enter the ecosystem, they will have a significant impact on the environment. If they enter the human body, they will damage organs and tissues and even cause cancer. Therefore, it is of great significance to develop efficient, rapid, and economical radio-active wastewater treatment methods. There are many methods to treat radioactive wastewater, including extraction, chemical precipitation, membrane filtration, biological treatment, and adsorption. The use of solid adsorbents to transfer radionuclides from liquid phase to solid phase through adsorption/ion exchange, so as to realize the reduction of nuclear wastewater, is one of the effective ways to treat nuclear wastewater. Zeolite is a microporous crystal composed of a negatively charged aluminosilicate framework and free counter-cations in the pores. The cations in the pores can exchange ions with radionuclides from solution to achieve the adsorption of radionuclides. Because of its high ion exchange capacity, excellent hydrothermal, mechanical, and radiation stability, and low price, zeolite is an ideal material for treating nuclear wastewater. The research progress of natural zeolite, synthetic zeolite, and modified zeolite in the removal of cesium, strontium, cobalt, uranium, plutonium, americium, samarium, and europium from wastewater is reviewed. This review mainly expounds the difference of adsorption performance to nuclide of natural zeolite with different origin and different composition, and summarizes the application of natural zeolite in large-scale treatment of radioactive wastewater. The adsorption performance and mechanism of various synthetic zeolites, such as **LTA**, **CHA**, **MOR**, and **HEU**, on nuclides, especially on the adsorption performance of very low concentration radioisotopes, and the radiation resistance of zeolites were evaluated. In order to solve the problems of small particle size, difficult separation and poor stability of zeolite, new composite zeolite materials have attracted more and more attention. By combining zeolite with alginate, polyacrylonitrile, and magnetic metal, not only the absorption energy of zeolite is improved, but also the practicality of it is strengthened. The summary of the previous research results can provide reference for the development of radioactive wastewater treatment technology in China. At the same time, it also summarizes the problems existing in the previous research, such as the large difference between the composition of the experimental object and the real wastewater, the small number of total categories of the nuclides studied, the negative optimization of the adsorption performance of some composite materials, and the small number of simulation calculation studies. These problems need further in-depth study. Finally, the future research direction is discussed in order to promote future applications of zeolite materials in engineering technology.

zeolite, radionuclide, ion exchange, nuclear waste waterdoi: [10.1360/TB-2023-0799](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0799)