

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2022.03.03

多级结构 Ni-Co-LDH 的制备及其吸附 U(VI) 的行为与机理

王云^{1,2,3}, 龙江¹, 胡南^{1,2,3}, 丁德馨^{1,2,3}, 郭灿¹, 李四桂¹, 张辉^{1,2,3}

(1. 南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001;

2. 南华大学 铀矿冶生物技术国防重点学科实验室, 湖南 衡阳 421001;

3. 南华大学 极贫铀资源绿色开发技术湖南省重点实验室, 湖南 衡阳 421001)

摘要:以 ZIF-67 为模板, 原位水解制备多级结构 Ni-Co-LDH。研究了吸附时间、溶液 pH 值、温度及 U(VI) 初始浓度对吸附 U(VI) 性能的影响, 并分析了吸附 U(VI) 前后 Ni-Co-LDH 微观结构、表面形貌和含氧基团的变化情况, 阐明了 Ni-Co-LDH 对 U(VI) 的吸附机理。结果表明: pH 值是影响吸附的主要因素, 吸附最佳 pH 值为 5.0, 在该条件下, 饱和容量最大的吸附剂为 Ni-Co-LDH-180, 其吸附容量达到 1 135.30 mg/g。Ni-Co-LDH-180 吸附 U(VI) 过程与假二级动力学模型及 Langmuir 吸附等温线模型吻合, 且该吸附过程是一个自发吸热过程。Ni-Co-LDH-180 在含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 CO_3^{2-} 等杂质离子的混合溶液中对 U(VI) 具有较好的选择性。Ni-Co-LDH-180 高效吸附 U(VI) 主要归功于其表面的 Ni—OH、Co—OH 和 Ni—O—Co 基团。

关键词:多级结构 Ni-Co-LDH; U(VI) 吸附; 吸附动力学; U(VI) 吸附机理

中图分类号: X771

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2022)03-0016-08

Preparation of Hierarchical Structure Ni-Co-LDH and Its Adsorption Behaviour and Mechanism for U(VI)

WANG Yun^{1,2,3}, LONG Jiang¹, HU Nan^{1,2,3}, DING Dexin^{1,2,3}, GUO Can¹, LI Sigui¹, ZHANG Hui^{1,2,3}

(1. School of Resources, Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. Key Discipline Laboratory for National Defense for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy, University of South China, Hengyang 421001, China;

3. Hunan Province Key Laboratory of Green Development Technology for Extremely Low Grade Uranium Resources, Hengyang 421001, China)

Abstract: Ni-Co-LDH with multistage structure was prepared via in situ hydrolysis using ZIF-67 as template. The effects of adsorption time, solution pH values, temperature and initial concentration of U(VI) on the adsorption performance of U(VI) were studied. The changes of microstructure, surface morphology and oxygen-containing groups of Ni-Co-LDH before and after adsorption of U(VI) were analyzed. The adsorption mechanism of Ni-Co-LDH on U(VI) was elucidated. The results show that pH value change is the main factor

收稿日期: 2021-04-15

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2018JJ3428); 湖南省大学生创新创业训练计划项目(S20191055103)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province(2018JJ3428); Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students in Hunan Province(S20191055103)

作者简介: 王云(1995—), 女, 硕士研究生, 主要从事辐射防护与环境保护研究。

通信作者: 张辉(1987—), 男, 博士, 实验师, 主要从事辐射防护与环境保护的教学与研究工作。

引用格式: 王云, 龙江, 胡南, 等. 多级结构 Ni-Co-LDH 的制备及其吸附 U(VI) 的行为与机理[J]. 有色金属工程, 2022, 12(3): 16-23.

WANG Yun, LONG Jiang, HU Nan, et al. Preparation of Hierarchical Structure Ni-Co-LDH and Its Adsorption Behaviour and Mechanism for U(VI)[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(3): 16-23.

affecting the adsorption, and the optimum pH is 5.0, in which Ni-Co-LDH-180 has the largest saturated capacity for U(VI), up to 1 135.30 mg/g. The adsorption process of U(VI) on Ni-Co-LDH-180 is consistent with pseudo second order kinetic model and Langmuir isotherm model, and the adsorption process is a spontaneous endothermic process. Ni-Co-LDH-180 has good selectivity for U(VI) in the mixed solution containing Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , and CO_3^{2-} . Ni-Co-LDH-180 can effectively adsorb U(VI) due to the Ni—OH, Co—OH, and Ni—O—Co groups on its surface.

Key words: hierarchical structure Ni-Co-LDH; uranium adsorption; adsorption kinetics; uranium adsorption mechanism

大量含铀废水随着铀矿开采和铀水冶过程而产生^[1-2],这些废水若不经处理,铀将以机械迁移、生物地球化学迁移等方式扩散到环境中,从而引发环境污染^[3-4]。目前,国内外学者提出了离子交换法^[5]、电化学法^[6]、溶剂萃取法^[7-8]、膜处理法^[9-10]、光催化还原法^[11-12]和吸附法^[13-14]等对含铀废水进行治理。其中吸附法能从含铀废水中高效富集铀,具有成本低廉、无二次污染且操作简便等优点^[15]。评价吸附法优劣的主要因素包括吸附剂的结构稳定性、对铀的选择性和吸附容量以及制造和运营成本。目前报道的吸附材料主要有碳基材料^[16-17]、硅基材料^[18]、金属氧化物^[19]、金属-有机结构(MOFs)材料^[20]、共价有机结构(COFs)材料^[21]等。其中 MOFs 具有高比表面积、孔隙率可调、孔隙内外活性位点易修饰等优点,而极具应用前景,然而其耐酸效果不佳,强酸性条件下,孔隙结构易破坏,导致其应用受到限制^[22]。层状双金属氢氧化物(LDHs)极具离子交换能力,因此广泛应用在铀废水处理方面,然而其比表面积和活性位点有限,对铀的吸附容量低,选择性差^[23]。

本研究利用原位水解法,制备以 MOFs 材料 ZIF-67 为牺牲模板的多级结构 Ni-Co-LDH,提高 Ni-Co-LDH 的耐酸性、对铀的选择性和吸附容量,以期获得一种具有高选择性、耐酸、大吸附容量特点的材料。

1 实验方法

1.1 多级结构 Ni-Co-LDH 的制备

1.1.1 ZIF-67 的制备

A 溶液:称量 328 mg(4 mmol)2-甲基咪唑溶于 25 mL 甲醇。B 溶液:称量 249 mg(1 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 25 mL 甲醇。将 B 溶液倒入 A 溶液后,磁力连续搅拌 10 min。将上述混合溶液静置 20 h 后离心收集沉淀,用甲醇多次清洗,在 60 °C 条件下烘干 12 h。

1.1.2 多级结构 Ni-Co-LDH 的制备

在带冷凝管的 100 mL 三口瓶中加入 75 mL 无水乙醇,然后称取 0.12 g ZIF-67 粉末和 0.157 9 g

六水硝酸镍($n(\text{Co}):n(\text{Ni})=1:1$)倒入其中。温度设为 90 °C,分别采用磁力搅拌 60、120 和 180 min,分别标记为 Ni-Co-LDH-60, Ni-Co-LDH-120 和 Ni-Co-LDH-180。反应结束后,离心分离溶液中的沉淀,并采用无水乙醇多次洗涤。洗涤后的沉淀在 60 °C 下烘干 12 h,得到 3 种材料。

1.2 吸附实验

称量 0.01 g Ni-Co-LDH 放入 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mL U(VI)浓度不同的初始溶液,通过稀 HCl 或者 Na_2CO_3 调节溶液 pH 值。放入转速 200 r/min 的恒温振荡器中振荡,反应结束后,取上清液,每组实验设 3 个平行样。

1.3 分析方法

U(VI)浓度用分光光度计(T6 新世纪,北京普析通用仪器有限责任公司)和电感耦合等离子体质谱(7700X, Agilent, USA)分析;pH 值用 pH 计测量(MP511, SANXIN, 上海);吸附容量、动力学数据、热力学数据参照张辉等提到的方法进行模拟和计算^[24]。

1.4 表征方法

Ni-Co-LDH 形貌用扫描电子显微镜-能谱仪 SEM-EDS(EDAX, BRUKER, USA)分析;晶体类型用 X 射线衍射仪分析(Neo-confucianism, D8 Advance, Japan);化学形态及元素价态采用 X 射线光电能谱仪(Thermo Fisher, ESCALAB 250Xi, USA)分析。

2 结果与讨论

2.1 多级结构 Ni-Co-LDH 的表征

2.1.1 SEM-EDS 分析

采用 SEM 对 ZIF-67 和 3 种吸附材料的表面形貌进行表征(图 1 和图 2),由图 1 可知,ZIF-67 表面光滑,呈规则菱形十二面体。ZIF-67 与六水硝酸镍反应 60 min 后, Ni-Co-LDH-60 的结构仍与 ZIF-67 相似,但其表面呈片状。片状结构随反应时间的延长越来越明显,吸附材料逐渐失去 ZIF-67 的表面形貌特征。当反应 180 min 后, Ni-Co-LDH-180 呈堆积状结构,完全失去 ZIF-67 的表面形貌特征。

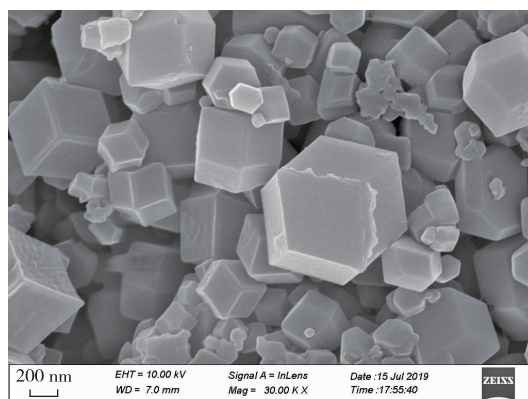


图 1 ZIF-67 的扫描电镜图

Fig. 1 SEM image of ZIF-67

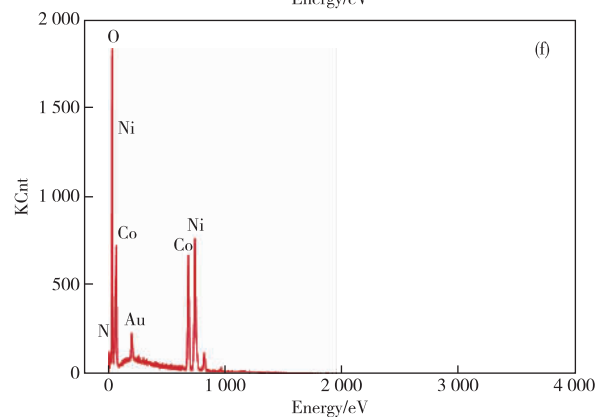
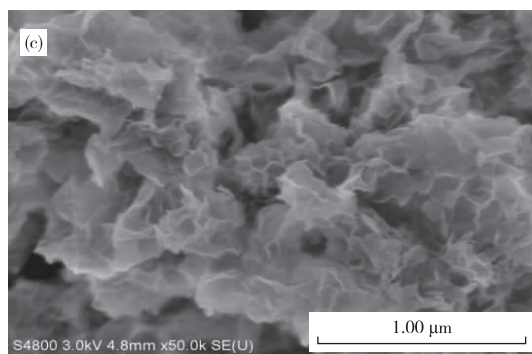
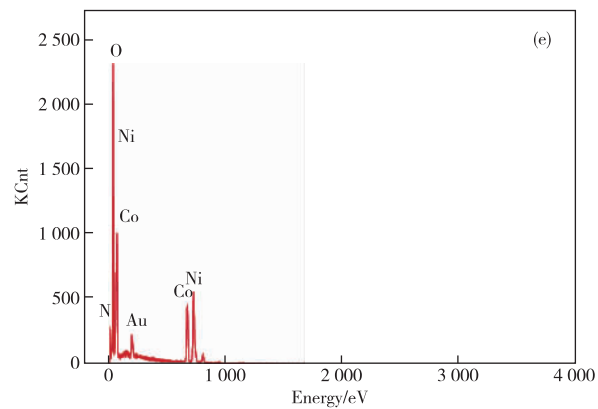
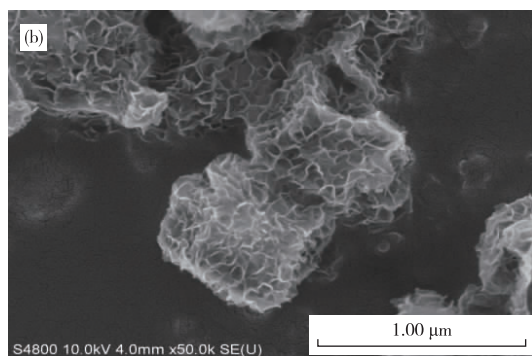
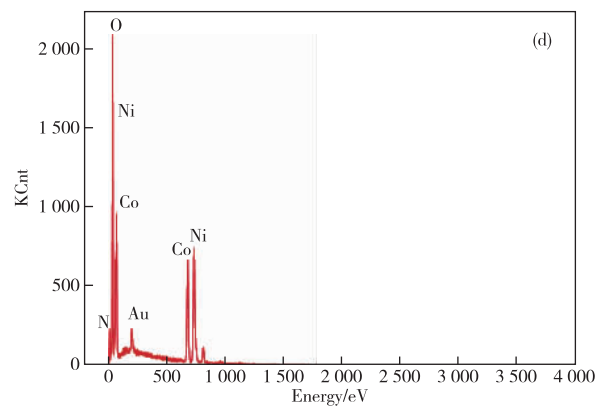
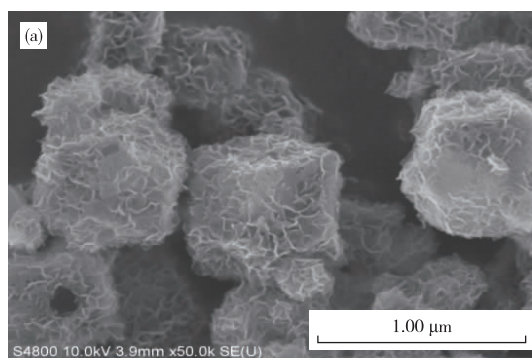


图 2 SEM-EDS 图谱: (a) (d) Ni-Co-LDH-60; (b) (e) Ni-Co-LDH-120; (c) (f) Ni-Co-LDH-180

Fig. 2 Images of SEM-EDS: (a) (d) Ni-Co-LDH-60; (b) (e) Ni-Co-LDH-120; (c) (f) Ni-Co-LDH-180

2.1.2 XRD 图谱分析

ZIF-67 和 3 种材料的 XRD 图谱如图 3 所示,对比 PDF 标准图谱发现,在 2θ 分别为 26.5° 、 24.4° 、 22.1° 、 18.0° 、 16.4° 、 14.6° 、 12.7° 和 10.3° 处,显现了 ZIF-67 的 (510)、(332)、(411)、(222)、(310)、(220)、(211) 和 (200) 晶面特征峰,与现有报道相吻合^[25]。当 ZIF-67 与六水硝酸镍反应后,在 2θ 为 60.7° 、 21.2° 和 13.2° 处显现了 LDH 的 (110)、(006) 和 (003) 晶面特征峰,ZIF-67 的特征峰基本消失。

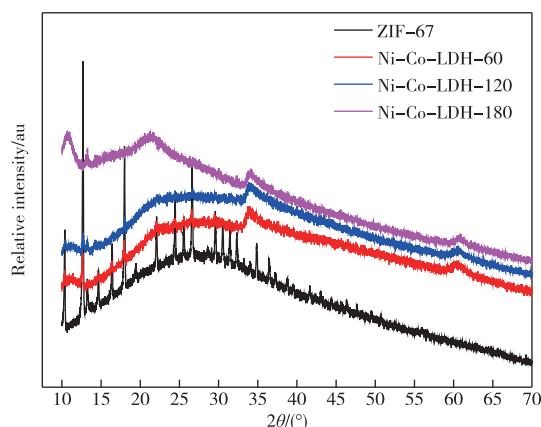


图 3 不同吸附剂的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of different adsorbents

2.2 溶液 pH 值的影响

图 4 为溶液 pH 值对 Ni-Co-LDH 吸附 U(VI) 容量的影响趋势图,由图 4 可知,在 Ni-Co-LDH 吸附 U(VI) 过程中,pH 值对其吸附性能的影响较大,在 pH 值为 3.0~5.0 时,Ni-Co-LDH 吸附 U(VI) 容量随着 pH 值的升高不断增大。pH 值为 5.0 时,吸附容量达到最大值。但 pH 值继续升高后,Ni-Co-LDH 对铀的吸附容量却逐渐降低。分析认为,低 pH 值时,溶液中 H^+ 浓度高,易与 UO_2^{2+} 竞争 Ni-Co-LDH 表面的活性位点,导致其 U(VI) 吸附容量较低。随着 pH 值的升高,溶液中的 U(VI) 发生水解,生成易被 Ni-Co-LDH 吸附的单核 UO_2OH^+ 和多核 $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$,当 pH 值 > 7.0 时,溶液中的 U(VI) 易形成阴离子(包括重铀酸根、 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 和 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$),且在碱性环境中,溶液中的 OH^- 增多,在吸附剂表面,这些含 U(VI) 阴离子与 OH^- 存在竞争,同时重铀酸根、 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 和 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 离子半径较大,吸附剂表面活性位点利用率较低,从而使 U(VI) 吸附容量降低。由此可知,Ni-Co-LDH 吸附 U(VI) 的最佳 pH 值为 5.0。从图 4 还可以看出,Ni-Co-LDH-180 对 U(VI) 的去除性能比 Ni-Co-LDH-60 和

Ni-Co-LDH-120 好,因此后续实验只研究 Ni-Co-LDH-180 对 U(VI) 的吸附行为。

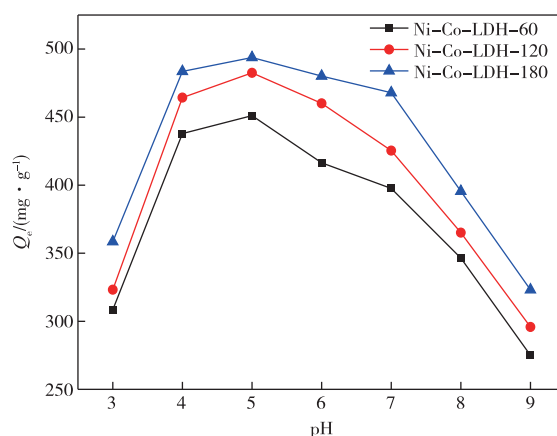


图 4 不同 pH 值下吸附容量的变化

Fig. 4 Changes of adsorption quantity with different pH values

2.3 吸附时间的影响和吸附动力学

吸附时间对吸附容量的影响如图 5 所示,从图 5 可以看出,0~20 min 时 Ni-Co-LDH-180 对 U(VI) 的吸附速率较快,20 min 后随着吸附时间的延长,Ni-Co-LDH-180 对 U(VI) 的吸附容量逐渐降低,直至 400 min 后,Ni-Co-LDH-180 达到吸附平衡。原因可能是,吸附的起始阶段 U(VI) 浓度较高, UO_2^{2+} 能迅速分散到吸附剂表面,占据活性吸附位点,因此吸附初始阶段,Ni-Co-LDH-180 对 U(VI) 的吸附速率较快;随着吸附时间的延长,溶液中 U(VI) 浓度逐渐减小,且吸附位点被占据导致吸附容量降低,吸附速率趋于稳定^[26]。

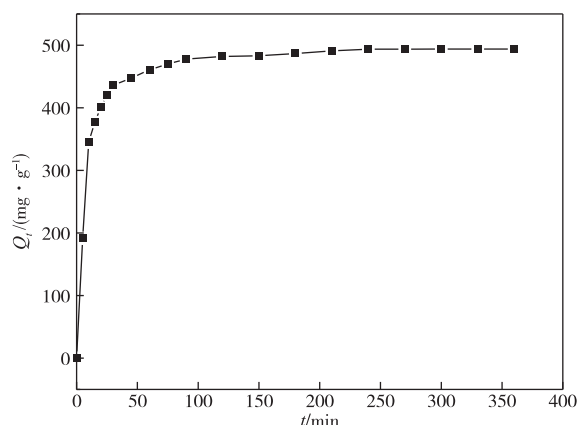


图 5 时间对吸附容量的影响

Fig. 5 Effects of time on adsorption quantity

采用假一级和假二级动力学方程对 Ni-Co-LDH-180 吸附 U(VI) 的动力学数据进行了拟合^[27],其拟合曲线和拟合参数如图 6 和表 1 所示,从拟合结果可以看出,假二级动力学模型

R^2 (0.999 9) 大于假一级动力学模型 R^2 (0.924 4)。同时通过假二级动力学方程计算得到的平衡吸附容量 $Q = 503.51 \text{ mg/g}$, 与实验所得平衡吸附容量

493.80 mg/L 更接近。以上研究表明, Ni-Co-LDH-180 对 U(VI) 的吸附遵循假二级动力学过程, 且化学吸附是主要控制因素。

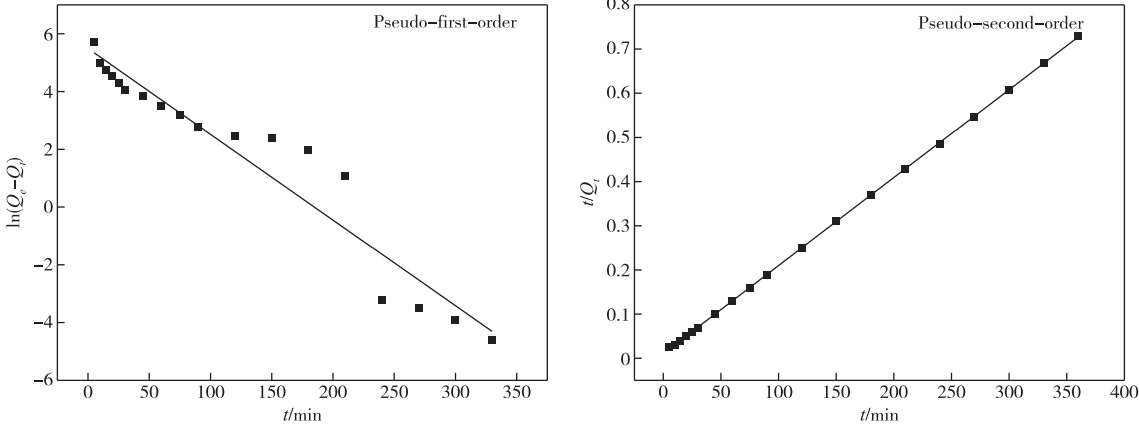


图 6 Ni-Co-LDH-180 吸附铀的两种动力学模型拟合结果

Fig. 6 Fitting results of two kinetic models for uranium adsorption by Ni-Co-LDH-180

表 1 Ni-Co-LDH-180 吸附铀的两种动力学模型参数

Table 1 Parameters of two kinetic models for uranium adsorption by Ni-Co-LDH-180

$Q_{e,exp}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	$q_{1,cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_{2,cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_2/min^{-1}	R^2
493.80	242.43	2.967×10^{-2}	0.924 4	503.51	3.757×10^{-4}	0.999 9

2.4 初始 U(VI) 浓度的影响和吸附等温线

初始 U(VI) 浓度对 Ni-Co-LDH-180 吸附行为的影响如图 7 所示。从图 7 可以看出, 当 U(VI) 初始浓度从 10.0 mg/L 增大到 100 mg/L 时, Ni-Co-LDH-180 对 U(VI) 的平衡吸附容量从 99.3 mg/L 增大到 961.4 mg/L, U(VI) 初

始浓度越高, 越有利于 Ni-Co-LDH-180 对 U(VI) 的吸附。图 8 和表 2 显示了 Langmuir 和 Freundlich 模型吸附曲线和拟合参数。通过对比 Langmuir 模型 R_L^2 (0.997 8) 与 Freundlich 模型 R_F^2 (0.959 4), Ni-Co-LDH-180 对 U(VI) 的吸附更符合 Langmuir 模型, 同时通过 Langmuir 吸附等温线模型模拟计算得到吸附容量最大高达 1 135.30 mg/g。

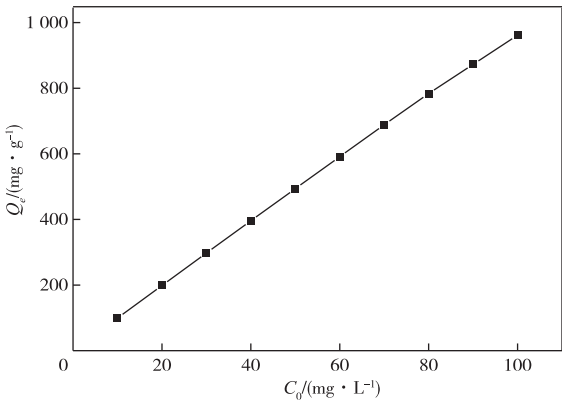


图 7 初始 U(VI) 浓度对吸附容量的影响

Fig. 7 Effects of initial concentration of uranium on adsorption quantity

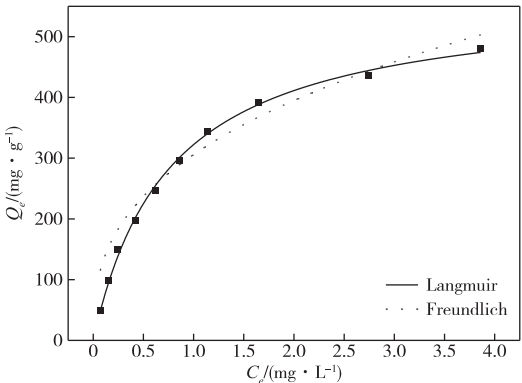


图 8 吸附等温线模型

Fig. 8 Adsorption isotherm model

表 2 吸附等温线参数

Table 2 Isotherm of parameters

吸附剂	Langmuir isotherm model			Freundlich isotherm model		
	$Q_{max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
Ni-Co-LDH-180	1 135.30	1.31	0.997 8	612.05	0.37	0.959 4

2.5 温度的影响和吸附热力学

图 9 所示为吸附容量受温度的影响。分析图 9 可得, Ni-Co-LDH-180 对 U(VI) 的吸附容量随温度的升高而增大。因此, 可以通过升高温度提升 Ni-Co-LDH-180 对 U(VI) 的吸附性能。为获得 Ni-Co-LDH-180 吸附 U(VI) 过程中的 ΔH^0 、

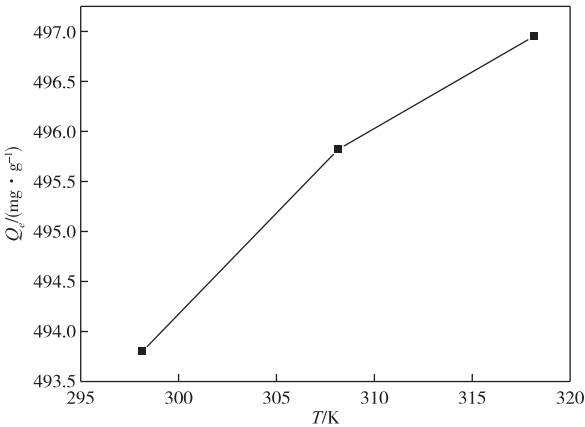


图 9 吸附容量受温度的影响

Fig. 9 Adsorption quantity affected by temperature

ΔS^0 和 ΔG^0 , 分别以 $\ln K_d$ 、 $1/T$ 为纵坐标和横坐标进行拟合, 拟合曲线和拟合参数如图 10 和表 3 所示。Ni-Co-LDH-180 吸附 U(VI) 过程中, $\Delta H^0 = 28.24 \text{ kJ/mol}$ 和 $\Delta S^0 = 150.31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, 而 ΔG^0 为负数, 并随温度升高逐渐减小, 证明了 U(VI) 被 Ni-Co-LDH-180 吸附的过程是自发吸热过程^[28]。

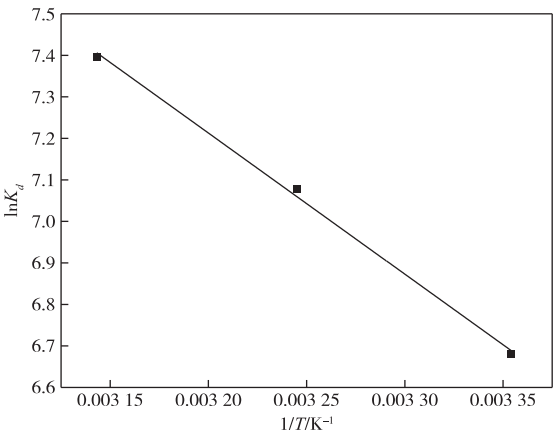


图 10 线性拟合图

Fig. 10 Relation curve

表 3 Ni-Co-LDH-180 吸附 U(VI) 热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of Ni-Co-LDH-180 adsorption of U(VI)

$\Delta H^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
		298.15 K	308.15 K	318.15 K
28.24	150.31	-16.57	-18.08	-19.58

2.6 选择性吸附性能研究

工艺含铀废水常含大量干扰离子, 为评价 Ni-Co-LDH-180 对 U(VI) 吸附的选择性, 研究了 Ni-Co-LDH-180 在含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 CO_3^{2-} 等干扰离子情况下对 U(VI) 吸附性能的影响, 结果如图 11 所示。分析 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 CO_3^{2-} 对 U(VI) 吸附性能的

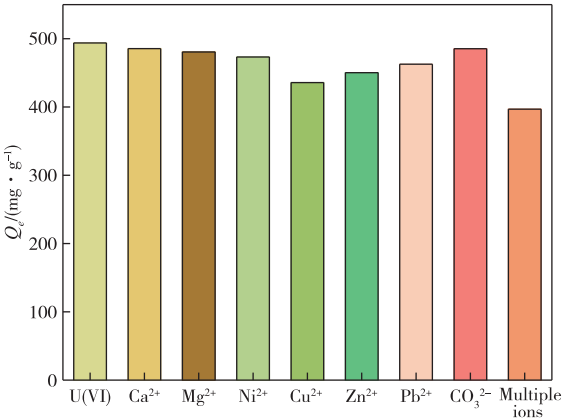


图 11 干扰离子对吸附容量的影响

Fig. 11 Effects of interfering ions on adsorption quantity

影响发现, 其中影响最大的为 Cu^{2+} , 影响最小的是 Ca^{2+} , 通过共存体系无干扰离子和共存体系含 Cu^{2+} 干扰离子对比, Ni-Co-LDH-180 的对 U(VI) 吸附容量降低了 11.75%, 吸附量为 435.79 mg/g。通过共存体系无干扰离子和共存体系存在多种干扰离子对比, U(VI) 吸附容量仅降低了 19.63%, 吸附容量为 396.89 mg/g。上述结果表明 Ni-Co-LDH-180 对 U(VI) 吸附具有较强的选择性。

2.7 Ni-Co-LDH-180 吸附 U(VI) 的机理研究

图 12 为吸附前后的 XPS 全谱图, 吸附 U(VI) 后, Ni-Co-LDH-180 在结合能为 381 eV 处出现了 U 4f 的特征峰, 结果表明 Ni-Co-LDH-180 表面吸附了 U(VI)。为了研究 Ni-Co-LDH-180 中基团在 U(VI) 吸附过程中的功能, 采用 XPSpeak 4.0 软件对 Ni-Co-LDH-180 中的 O 1s 特征峰进行拟合。如图 13 所示, 吸附 U(VI) 前 Ni-Co-LDH-180 在结合能为 532.39、531.45 和 530.82 eV 处出现了 Ni—OH 键、Co—OH 键和 Ni—O—Co 键的特征峰。然而吸附 U(VI) 后, 以上 3 种化学键结合能均发生位移, 综合图 12 和 13 分析发现, U—O 键特征

峰出现在529.79 eV处。结果表明,Ni-Co-LDH-180上的Ni—OH键、Co—OH键和Ni—O—Co键对Ni-Co-LDH-180吸附U(VI)的起到了重要作用。

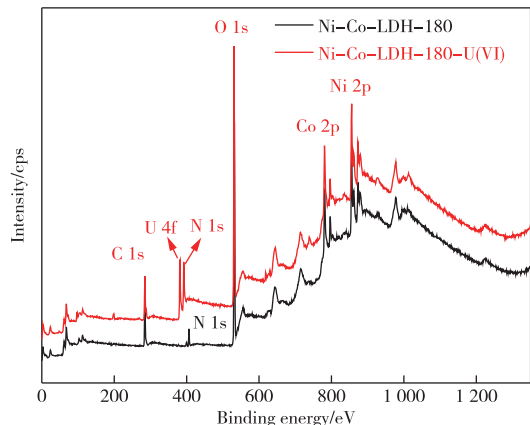


图 12 吸附铀前后 XPS 全谱图

Fig. 12 XPS full spectrum of uranium before and after adsorption

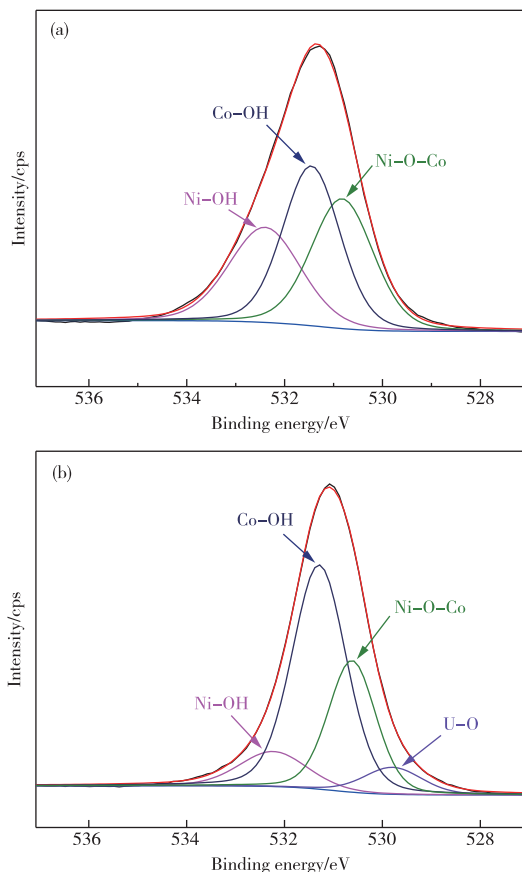


图 13 吸附前(A)后(B)O1s XPS 窄谱

Fig. 13 narrow XPS spectra of (a) and (b) O1s before and after adsorption

3 结论

1)180 min 为 Ni-Co-LDH 吸附 U(VI)的最佳

时间,5.0 为最佳 pH 值,此时 Ni-Co-LDH 对U(VI)的饱和容量高达 1 135.30 mg/g。Ni-Co-LDH-180 对 U(VI)吸附过程符合假二级动力学模型及 Langmuir 吸附等温线模型,该过程自发且吸热。

2) Ni-Co-LDH-180 选择性高,在含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 CO_3^{2-} 等干扰离子情况下依然具有很好的吸附效果。

3)Ni—O—Co、Co—OH 和 Ni—OH 的存在是 Ni-Co-LDH-180耐酸性能好、吸附容量大、选择性高的主要原因。

参考文献:

- [1] 石磊. 衢州铀矿开采对环境的影响与对策研究[D]. 金华:浙江师范大学,2011.
SHI Lei. The study of influence and countermeasure of uranium mining in Quzhou of Zhejiang province[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2011.
- [2] 李仕友,谢水波,王清良,等. 黏土对废水中铀的吸附性能[J]. 化工环保,2006,26(6):459-462.
LI Shiyu, XIE Shuibao, WANG Qingliang, et al. Adsorption of uranium in wastewater on clay [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2006, 26(6):459-462.
- [3] 覃国秀,周佐,徐永壮,等. 某铀矿山废水中放射性核素对周边环境地表水的影响[J]. 世界核地质科学,2019,36(4):243-246.
QIN Guoxiu, ZHOU Zuo, XU Yongzhuang, et al. Effect of radionuclides in the wastewater of a uranium mine on surface water in surrounding area [J]. World Nuclear Geoscience, 2019, 36(4):243-246.
- [4] KONIETZKA R. Gastrointestinal absorption of uranium compounds: A review[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2015, 71:125-133.
- [5] AMPHLETT J T M, CHOI S, PARRY S A, et al. Insights on uranium uptake mechanisms by ion exchange resins with chelating functionalities: Chelation vs. anion exchange[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 123712. DOI:10.1016/j.cej.2019.123712.
- [6] LIU T, YUAN J, ZHANG B, et al. Removal and recovery of uranium from groundwater using direct electrochemical reduction method: Performance and implications[J]. Environmental science & technology, 2019, 53(24):14612-14619.
- [7] MOEYAERT P, DUMAS T, GUILLAUMONT D, et al. Modeling and speciation study of uranium (VI) and technetium (VII) with TBP[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2020, 1-23.
- [8] YANG X, ZHANG Z, KUANG S, et al. Removal of

- thorium and uranium from leach solutions of ion-adsorption rare earth ores by solvent extraction with Cextrant 230 [J]. Hydrometallurgy, 2020, 194: 105343. DOI:10.1016/j.hydromet.2020.105343.
- [9] WU G, LIU Y, ZHENG Q, et al. Ultrahigh uranium extraction performance of COFs/SPES mixed matrix membranes at acidic medium[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2020, 288: 121364. DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121364.
- [10] LI N, YANG L, JI X, et al. Bioinspired succinyl- β -cyclodextrin membranes for enhanced uranium extraction and reclamation[J]. Environmental Science; Nano, 2020, 7(10):3124-3135.
- [11] YU F, YU Z, XU Z, et al. Heteroatom engineering of polymeric carbon nitride heterojunctions for boosting photocatalytic reduction of hexavalent uranium [J]. Molecular Systems Design & Engineering, 2020, 5(4): 882-889.
- [12] DENG H, LI Z, WANG L, et al. Nanolayered Ti_3C_2 and SrTiO_3 composites for photocatalytic reduction and removal of uranium(VI)[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(4):2283-2294.
- [13] MA F, GUI Y, LIU P, et al. Functional fibrous materials-based adsorbents for uranium adsorption and environmental remediation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124597. DOI:10.1016/j.cej.2020.124597.
- [14] WANG X L, LI Y, HUANG J, et al. Efficiency and mechanism of adsorption of low concentration uranium in water by extracellular polymeric substances[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2019, 197:81-89.
- [15] 张海阳,高柏,马文洁,等.基于 SPSS 除 U(VI) 材料的吸附特性及影响因素分析[J].有色金属工程, 2020, 10(4): 109-116.
- ZHANG Haiyang, GAO Bai, MA Wenjie, et al. Analysis of adsorption characteristics and influencing factors of U(VI) based on SPSS[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(4):109-116.
- [16] ZHU J, LIU Q, LI Z, et al. Recovery of uranium(VI) from aqueous solutions using a modified honeycomb-like porous carbon material [J]. Dalton Transactions, 2017, 46(2): 420-429.
- [17] AHMAD M, YANG K, LI L, et al. Modified tubular carbon nanofibers for adsorption of uranium (VI) from water[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(7): 6394-6405.
- [18] XIAO J, JING Y, YAO Y, et al. Synthesis of amidoxime-decorated 3D cubic mesoporous silica via self-assembly co-condensation as a superior uranium (VI) adsorbent [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 277:843-855.
- [19] ZHU J, LIU Q, LIU J, et al. Ni-Mn LDH-decorated 3D Fe-inserted and N-doped carbon framework composites for efficient uranium(VI) removal[J]. Environmental Science; Nano, 2018, 5(2):467-475.
- [20] YANG W, PAN Q, SONG S, et al. Metal-organic framework-based materials for the recovery of uranium from aqueous solutions[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2019, 6(8):1924-1937.
- [21] YANG W, PAN Q, SONG S, et al. Metal-organic framework-based materials for the recovery of uranium from aqueous solutions[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2019, 6(8):1924-1937.
- [22] DING M, CAI X, JIANG H L. Improving MOF stability: Approaches and applications[J]. Chemical Science, 2019, 10(44):10209-10230.
- [23] GUO Y, GONG Z, LI C, et al. Efficient removal of uranium(VI) by 3D hierarchical Mg/Fe-LDH supported nanoscale hydroxyapatite: A synthetic experimental and mechanism studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392:123682. DOI:10.1016/j.cej.2019.123682.
- [24] 张辉. 功能化吸附材料的制备及其吸附低浓度铀的行为与机理[D]. 衡阳:南华大学, 2020.
- ZHANG Hui. Preparation of functional adsorption material and its adsorption behavior and mechanism of low concentration uranium[D]. Hengyang: University of South China, 2020.
- [25] QIAN J F, SUN F, QIN L Z. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals[J]. Materials Letters, 2012, 82:220-223.
- [26] 曾华, 卢龙, 郭亚丹, 等. 羟基磷灰石-铁基复合材料去除铀的效果和机理研究[J]. 有色金属工程, 2018, 8(6):21-26.
- ZENG Hua, LU Long, GUO Yadan, et al. Effect and mechanism of removing uranium by hydroxyapatite-iron matrix composites[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2018, 8(6):21-26.
- [27] 张乐, 谌伦建, 邢宝林, 等. 褐煤对 Cr(VI) 模拟废水的吸附特性[J]. 应用化工, 2016, 45(11):2060-2064.
- ZAHNAG Le, CHEN Lunjian, XING Baolin, et al. Experimental research on the removal of Cr(VI) from wastewater using lignite coal [J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(11):2060-2064.
- [28] HISS S, MUELLER U, NEU-ZAHREN A, et al. Haptoglobin and lactate dehydrogenase measurements in milk for the identification of subclinically diseased udder quarters[J]. Veterinarni Medicina-UZPI (Czech Republic), 2007, 52(6):245-252.