

重大工程装备

碳氮结构空心管材料及其对钍离子的 吸附性能研究

周鑫浩^{1,2}, 陈九玉^{1,2}, 唐安宇^{1,2}, 杨毅^{1,2}, 刘颖^{1,2}

(1.南京理工大学 环境与生物工程学院, 南京 210094;

2.江苏省化工污染控制与资源化利用重点实验室, 南京 210094)

摘要: **目的** 合成碳氮结构空心管材料, 用于稀土矿山开采中放射性钍离子的吸附去除, **方法** 通过三聚氰胺和三聚氰酸超分子自组装, 经水热碳化及高温热解, 制备碳氮结构空心管材料。采用 SEM、XRD 等对材料进行表征。在不同热解温度和 pH 值下进行钍离子吸附实验, 比较不同钍离子的初始浓度和吸附时间下吸附容量的差异。**结果** 600 °C 时, 材料形貌为均匀的中空管状结构; pH=3.5, 热解温度为 800 °C 时, 材料最大吸附容量达到 133.87 mg/g, 吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型且遵从准二级动力学规律。**结论** 碳氮结构空心管材料对钍离子具有良好的吸附效果, 有望用于稀土开采过程中产生的放射性钍离子的去除。

关键词: 碳氮结构; 空心管; 氮掺杂; 钍离子; 吸附

中图分类号: TG146

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2021)12-0089-07

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2021.12.014

Carbon-nitrogen Structure Hollow Tube Material and its Adsorption Performance for Thorium Ions

ZHOU Xin-hao^{1,2}, CHEN Jiu-yu^{1,2}, TANG An-yu^{1,2}, YANG Yi^{1,2}, LIU Ying^{1,2}

(1. School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Chemical Pollution Control and Resources Reuse, Nanjing 210094, China)

ABSTRACT: This paper aims to synthesize carbon-nitrogen structure hollow tube material for the adsorption and removal of radioactive thorium ions produced in rare earth mines. Through melamine and cyanuric acid supramolecular self-assembly, carbon-nitrogen structure hollow tube material was prepared by hydrothermal carbonization and high temperature pyrolysis and analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Thorium ion adsorption experiments were carried out at different pyrolysis temperatures and pH, and the difference in adsorption capacity under different initial concentra-

收稿日期: 2021-04-23; 修订日期: 2021-06-21

Received: 2021-04-23; Revised: 2021-06-21

基金项目: 国家自然科学基金(11205089)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (11205089)

作者简介: 周鑫浩(1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境功能材料。

Biography: ZHOU Xin-hao(1994—), Male, Master, Research focus: environmental functional materials.

通讯作者: 刘颖(1978—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境功能材料和辐射监测。

Corresponding author: LIU Ying(1978—), Female, Ph. D, Lecturer, Research focus: environmental functional materials and radiation monitoring.

引文格式: 周鑫浩, 陈九玉, 唐安宇, 等. 碳氮结构空心管材料及其对钍离子的吸附性能研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(12): 089-095.
ZHOU Xin-hao, CHEN Jiu-yu, TANG An-yu, et al. Carbon-nitrogen structure hollow tube material and its adsorption performance for thorium ions[J].
Equipment environmental engineering, 2021, 18(12): 089-095.

tions of thorium ions and adsorption time was compared. The morphology of the material was a uniform hollow tubular structure at 600 °C. When pH=3.5 and pyrolysis temperature is 800 °C, the maximum adsorption capacity reached 133.87 mg/g. The adsorption process conforms to the Langmuir isotherm adsorption model and follows the Pseudo-second-order kinetics model. The carbon-nitrogen structure hollow tube material has a good adsorption effect on thorium ions, which is expected to be used in the removal of thorium ions in radioactive wastewater generated by rare earth mining.

KEY WORDS: carbon-nitrogen structure; hollow tube; nitrogen doping; thorium ion; adsorption

钍是稀土开采过程中产生的主要有害污染物,核能和化学制造生产过程中会释放大量的放射性钍元素,其放射性范围为 5.7~3224 pCi/g^[1]。在自然界中,钍元素主要以四价化合物(Th(IV))的形式存在,与其他锕系元素相比,钍的水解产物最少,当溶液 pH>4.0 或钍离子浓度大于 10⁻⁸ mol/L 时,会倾向于形成氢氧化物。文献[2]报道,地表水和地下水环境中,钍的浓度在 0.009~2.9 μg/L 之间;但在某些矿区污染水中,钍的浓度高达 800~1400 μg/L。在这种情况下,稀土的开采和加工通常会引发严重的钍污染,钍通过地下水的迁移会进一步对生态环境和人体造成威胁。此外,钍不能被人体自然降解,一旦被消化或吸入,即使浓度较低,也可能诱发癌变,严重损害肝、肺,导致各种严重疾病以及生物系统紊乱^[3-4]。

含放射性钍的废水的处理方法很多,吸附法由于操作简单、成本低、富集效率高、适用范围广等优势,在去除废水中钍离子的研究中得到了广泛的应用^[5-6]。大多数吸附材料主要通过官能团改性来增强其选择性,比如在材料表面引入羟基、羧基、氨基等官能团,以增强对钍离子的去除效果。尤其是含氮官能团,如氨基、酰胺基等,是改性材料中不可或缺的有机官能团成分。例如,将二氮杂菲二酰胺嫁接到氧化石墨烯上^[7],可在强酸环境中高效分离稀土废水中的 Th(IV)离子。用 N, N, N, N-四辛基二甘醇酰胺浸渍的石墨烯气凝胶^[8]在去除水溶液中的 Th(IV)离子时,可以保持良好的吸附性能,尤其是它在溶液中很稳定,且可重复使用,有大规模应用的可能性。基于碳纳米管优异的吸附性能和电化学机械性能,其在环境治理、环境分析和环境保护等领域得到了广泛应用^[9]。Yavari R 等^[10]合成了一种新型的、掺杂二氧化钛的多壁碳纳米管吸附剂,其对 Th(IV)离子的吸附强烈依赖于溶液的 pH 值和吸附剂含量,而与钠离子浓度无关,最大吸附量为 62.11 mg/g。用双(二辛基次膦基甲基)次膦酸修饰改性的碳纳米管^[11],可去除强硝酸溶液中的 Th(IV)离子。Sengupta 等^[12]用 N, N-二甲基酰胺官能化的多壁碳纳米管从酸性废液中分离六价铀和四价钍,其在高达 1000 kGy 的 γ 辐射下仍具有很高的抗辐射性,吸附量为 47 mg/g。

基于此,可将氮元素掺杂到碳纳米管中,合成含有氮元素的碳管材料,用于去除废水中 Th(IV)离子。掺杂氮元素到碳管的方法很多^[13],笔者采用三聚氰胺

和三聚氰酸两种含氮元素有机物,通过超分子模板衍生合成法制备三聚氰胺氰尿酸酯聚集体,用它既可作结构指导模板,又可作致孔剂,还可作原位氮掺杂的氮源。通过水热碳化,在三聚氰胺氰尿酸酯聚集体外围包裹一层碳作为碳氮结构骨架。最后,通过高温热解聚集体合成多孔结构的碳氮结构空心管,用来研究在不同条件下对废水中 Th(IV)离子的吸附性能。

1 实验

1.1 碳氮结构空心管材料的制备:

三聚氰胺氰尿酸酯配合物是通过三聚氰胺和三聚氰酸的超分子自组装制备。首先,将 200 ml 去离子水加热到 80 °C 左右,同时加入 2.52 g 三聚氰胺和 2.58 g 三聚氰酸,剧烈搅拌 2 h。冷却至室温后,用去离子水洗涤 3 次至中性,以除去未反应的分子,并在 60 °C 下真空干燥,获得三聚氰胺氰尿酸酯超分子聚集体(Melamine cyanurate, MC)。

将 1 g MC 和 1.2 g 葡萄糖(Glucose)添加到 60 mL 的水溶液中,超声振荡成均匀溶液。然后,将所得悬浮液置于 100 mL 的 Teflon 高压釜中,在 160 °C 的水热条件下保持 10 h。冷却至室温后,离心收集棕色产物,用无水乙醇和去离子水交替洗涤,干燥过夜,标记为 MC-Glu(Melamine cyanurate-Glucose)。将 MC-Glu 置于氮气氛围保护下的管式炉中,升温速率为 5 °C/min,分别在 400、600、800 °C 下煅烧 30 min,获得的最终产物为碳氮结构空心管(hollow Carbon nitrogen structure tube, h-CNT)。碳氮结构空心管的合成流程如图 1 所示。

1.2 吸附性能测试

称取一定量的无水硝酸钍晶体,配制初始浓度为 20、50、80、100、120、150、200 mg/L 的 Th(IV)离子溶液,取 20 mL 不同初始浓度的 Th(IV)离子溶液置于 50 mL 烧杯中,每个烧杯加 5 mg 吸附剂作等温吸附性能实验;配置浓度为 100 mg/L 的 Th(IV)离子溶液于 3 个 50 mL 烧杯中,加入不同的吸附剂材料,在不同时间节点测量钍离子浓度来研究吸附动力学性能;配置浓度为 100 mg/L 的 Th(IV)离子溶液于 3 个 50 mL 烧杯中,加入不同的吸附剂材料,通过调节溶液的 pH 值来研究 pH 对 Th(IV)吸附性能的影响。

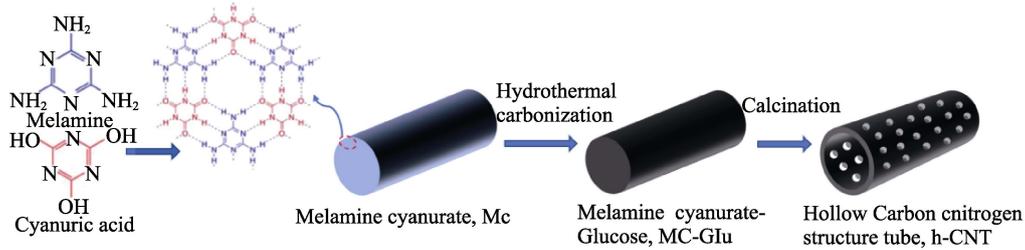


图 1 碳氮结构空心管合成流程

Fig.1 Synthesis procedure of carbon nitrogen structure hollow tube

将 50 mL 烧杯超声 2 min, 在室温下搅拌, 用 0.45 μm 聚醚砜膜水系滤头过滤。通过分光光度法测定溶液中残留的 Th(IV) 离子浓度, 用偶氮胂 III 作为显色剂, 滴加适量稀硝酸调节 pH 值。式 (1) 为材料对钼离子溶液的吸附容量:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

式中: q_e 是吸附剂吸附平衡后的吸附容量 (mg/g); m 是吸附剂质量(g); C_0 和 C_e 分别是吸附前后溶液的平衡浓度 (mg/L); V 是溶液体积。

2 结果及讨论

2.1 碳氮结构空心管的结构与形貌表征

为了更清楚地了解碳氮结构空心管的结构特征, 依次采用热重分析、扫描电镜、傅里叶红外光谱、X 射线衍射等表征手段测定样品的热重曲线, 确定煅烧温度。样品的热重曲线如图 2 所示。

由图 2 可知, 温度上升到 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 样品质量损失了 90%, 损失的主要是化学结合水以及有机物杂质、 CO_2 、 NO_x 等挥发性杂质; 400 $^{\circ}\text{C}$ 后, 失重速度逐渐趋于缓和, 这时样品氧化物可能发生固相反应, 形成有活性的化合状态, 同时氧原子继续与碳原子结合生成 CO_2 溢出, 产生大量的孔道, 形成具有一定晶形、晶体大小、比表面的孔结构, 热重曲线表现为质

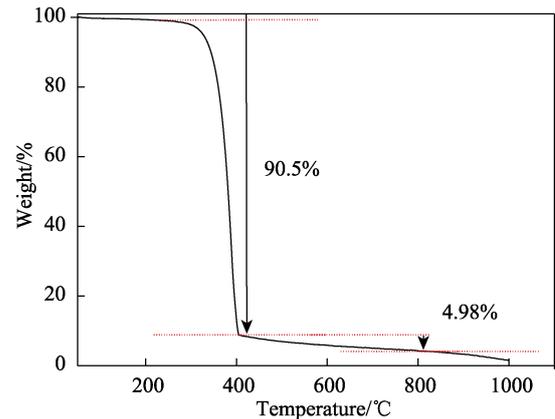


图 2 MC-Glu 的热重曲线

Fig.2 Thermogravimetric curve of MC-Glu

量缓慢损失, 热重曲线缓慢下降。

通过水热反应, 样品表面覆有无定形碳层, 该碳层是水热过程中葡萄糖附着在管壁上碳化产生的, MC-Glu 在 N_2 气氛中煅烧, 使材料逐步分解, 外部葡萄糖层进一步碳化。图 3 为扫描电子显微图, 可以看出, 制备的样品 h-CNT 呈管状结构, 外观与 MC-Glu 样品相似。MC-Glu 通过充当 h-NCT 结构的模板, 在管状结构的形成和演化中起着关键作用。从图 3 中可以看出, 热解后的样品腔是透明的, 表明 MC-Glu 模板消失, 且有明显的大孔产生。另外, 在没有 MC-Glu 模板或存在过量葡萄糖的情况下, 水热过程中葡萄糖的糖苷化和碳化可能会产生胶体碳球。

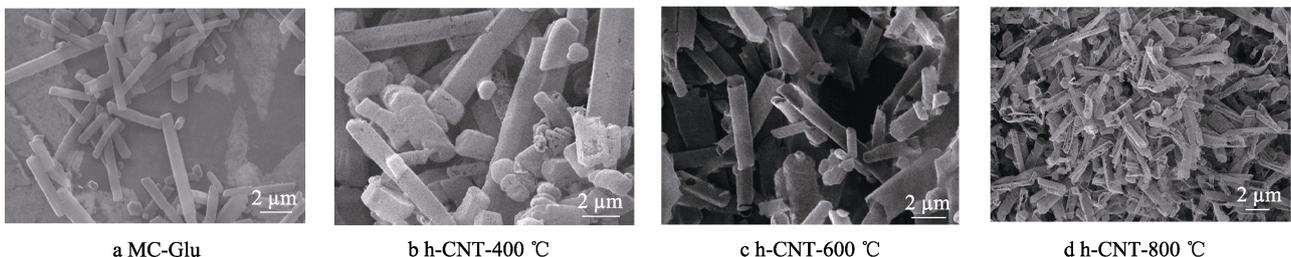


图 3 MC-Glu 及不同温度煅烧下的 h-CNT 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of the MC-Glu and h-CNT calcined at different temperatures

煅烧前, 样品为圆棒实体状, 表面光滑, 直径范围在亚微米到微米之间, 长度有十几微米, 棒状结构是由于强氢键和 $\pi-\pi$ 键相互作用而自组装形成的。经过管式炉高温热解后, 大量的 CO_2 气体逸出, 形成

多孔状, 如图 3 所示。纳米管演变为中空管, 当热解温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 时(见图 3b), 圆棒状结构开始破坏, 产生孔隙; 热解温度上升到 600 $^{\circ}\text{C}$ 时(见图 3c), 形成了均匀的中空管状结构, 管壁较为光滑; 热解温度达到

800 °C(见图 3d)时,管径被过度破坏。煅烧过程中,材料的颜色由棕色转变为黑色,形成以碳为主体的管状结构。

为了研究不同粒径材料的晶体结构,进行了 X 射线衍射(XRD)测试,如图 4 所示。由图 4a 可以看出三聚氰胺氰尿酸酯超分子聚集体上的衍射峰与 MC 的标准卡(JCPDS 文件号 00005—0217)非常吻合。

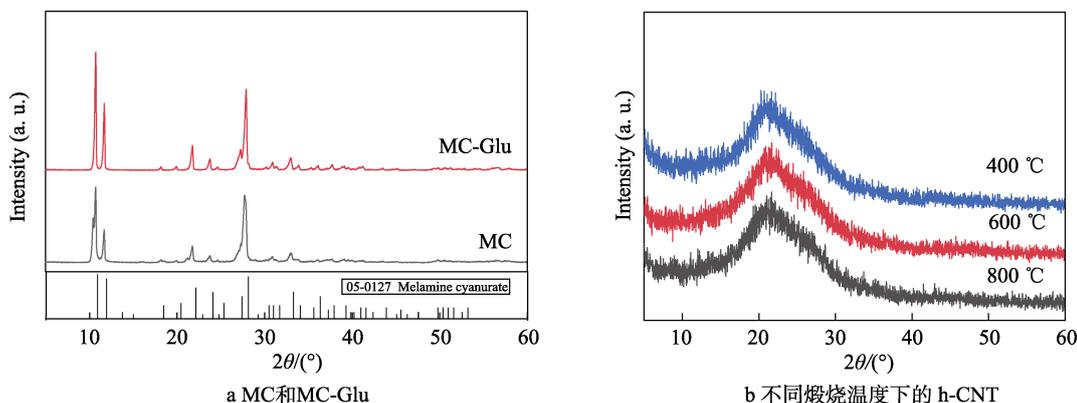


图 4 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns: 1) the MC and MC-G; 2) h-CNT calcined at different temperatures

为了确定材料结构中的表面官能团和分子结构的形成,对合成碳氮结构空心管中间体及其吸附前后的材料进行傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)表征,如图 5 所示。热解前,MC 红外光谱中 3382 cm^{-1} 和 3224 cm^{-1} 处吸收峰为 MC 分子中 $-\text{NH}_2$ 的对称和非对称伸缩振动峰;由于 MC 分子存在烯醇式($\text{C}=\text{N}$)和酮式($\text{C}=\text{O}$)互变异构体,在 MC 分子的红外光谱中同时出现了 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰(1780 cm^{-1})和 $\text{C}=\text{N}$ 的吸收峰(1698 cm^{-1}); 1632 cm^{-1} 是 $-\text{NH}_2$ 弯曲振动峰; 1502 cm^{-1} 和 1416 cm^{-1} 峰是三嗪环的特征吸收峰; 779 cm^{-1} 的吸收峰归属于环的面外弯曲振动峰^[14]。同时,MC-Glu 的峰型在水热前后没有明显变化,不影响材料结构,与 XRD 峰匹配。高温热解后,h-CNT 红外光谱中可以看到,3500~3000 cm^{-1} 的吸收峰消失;在 1051 cm^{-1} 处有很弱的吸收峰,为 h-CNT 的 C-C 骨架振动; 2975 cm^{-1} 为 CH_2 的对称和非对称伸缩振动。大量的尖峰消失而形成一个宽峰,表明高温碳化后 $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰重合。h-CNT 吸附 Th 后,在 834 cm^{-1} 和 788 cm^{-1} 处出现两个新的特异吸收峰,这可能是络合形成的 $\text{C}=\text{N}-\text{Th}$ 和 $\text{C}=\text{O}-\text{Th}$ 的伸缩振动。FT-IR 分析结果表明,h-CNT 材料可以吸附钍离子,分析结果与吸附实验结果较吻合。

2.2 碳氮结构空心管材料对钍离子的吸附平衡曲线

为研究 h-CNT 材料的等温吸附性能,开展了材料在 25 °C 条件下,对溶液中不同浓度 Th(IV)离子的

水热反应前后,衍射峰变化不大,说明在水热反应过程中,无定形碳很好地附着在了管壁上,没有改变碳管的形貌。由图 4b 可知,热解后只剩下一个宽的衍射峰(20°~25°),对应于 C(002)峰,没有出现 MC 聚集体的独特衍射峰。不同热解温度,衍射峰没有出现明显差别,说明 400~800 °C 的热解温度对材料的整体结构没有影响。

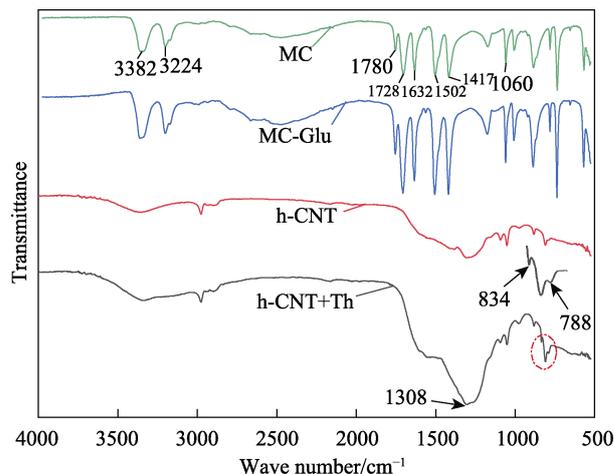


图 5 MC、MC-Glu、h-CNT 和 h-CNT-Th 的 FTIR 图谱
Fig.5 FTIR spectra of MC、MC-Glu、h-CNT and h-CNT-Th

吸附实验。用 Langmuir 模型对数据进行拟合,拟合方程如下:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (2)$$

式中: $C_e(\text{mg/L})$ 和 $q_e(\text{mg/g})$ 是平衡浓度和平衡吸附容量; $q_m(\text{mg/g})$ 为最大单层吸附容量; $K_L(\text{L/mg})$ 是常数,与结合位点的亲和力有关,可从 C_e/q_e 的线性图的斜率和截距计算模型参数(q_m 、 K_L)的值。

图 6 和表 1 分别是 h-CNT 对溶液中 Th(IV)离子的吸附等温曲线和 Langmuir 等温线模型及等温线参数。所有 h-CNT 吸附剂的 Langmuir 等温吸附线性方程的可决系数 R^2 均大于 0.98,说明 h-CNT 吸附剂对溶液中 Th(IV)离子的吸附过程非常符合 Langmuir 等

温吸附模型，是单分子层表面吸附。同时可见，在 400、600、800 °C 条件下样品的平衡吸附容量分别为 103.52、123.92、133.87 mg/g，表明随着温度的增加，吸附剂的平衡吸附容量明显增大，说明吸附剂的高温热解对其吸附容量有明显的提升作用。

为研究 h-CNT 吸附剂的吸附速率，开展了吸附剂在室温条件下的吸附动力学研究。在 3 种不同温度下 h-CNT 材料的吸附动力学曲线如图 7 所示，钍离

子浓度为 100 mg/g。

表 1 h-CNT 吸附 Th(IV) 的等温线参数

Tab.1 h-CNT adsorption Th(IV) isotherm parameters

温度/°C	R^2	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$
800	0.9976	0.2219	133.87
600	0.9926	0.1320	123.92
400	0.9867	0.1026	103.52

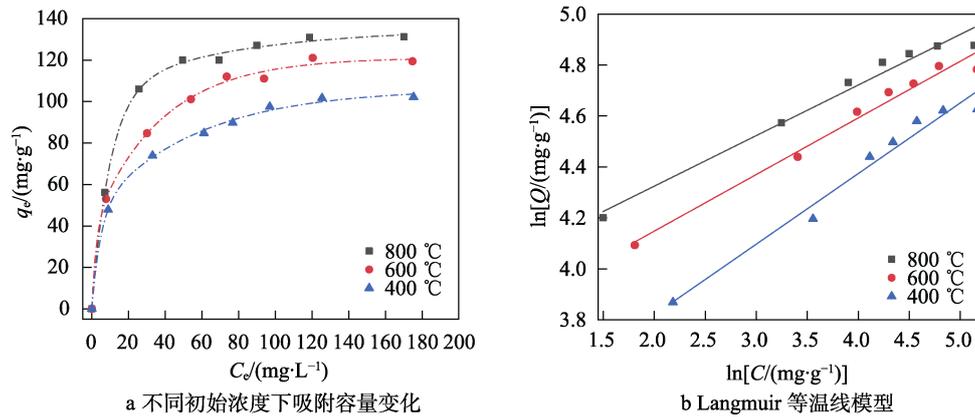


图 6 h-CNT 对溶液中 Th(IV) 离子的吸附平衡曲线

Fig.6 The adsorption isotherm of h-CNT to Th(IV) ion in solution: a) change trend of adsorption capacity with different initial concentrations; b) langmuir model isotherms

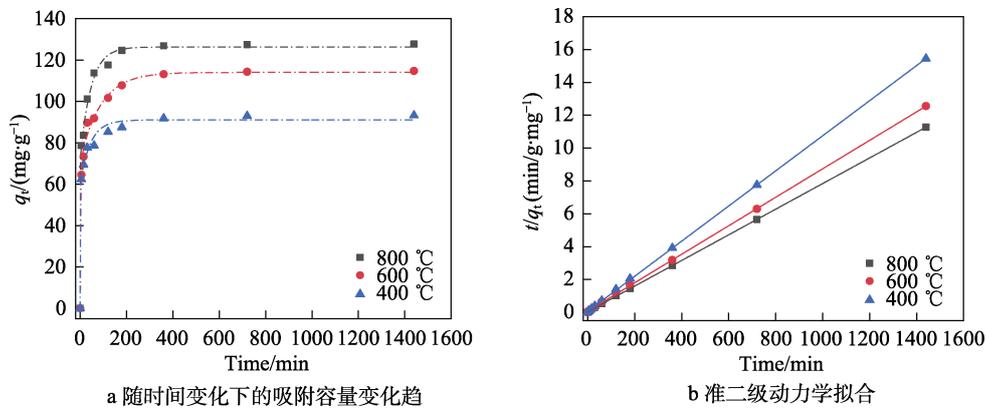


图 7 h-CNT 吸附剂的吸附动力学曲线

Fig.7 Adsorption kinetic curves of adsorbents h-CNT: a) change trend of adsorption capacity with time; b) pseudo-second-order kinetics

图 7a 为连续时间下 h-CNT 对 Th(IV) 离子的吸附曲线。在 0~100 min 中，吸附曲线斜率很大，说明吸附速度快，100 min 后变为缓慢吸附，吸附容量也缓慢增加，接近 360 min 时达到平衡。为进一步研究 h-CNT 吸附剂的吸附动力学行为，用准二级动力学方程对吸附实验数据进行拟合（如图 7b 所示）。准二级动力学方程的数学表达式如下：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中： q_e 是平衡的吸附容量(mg/g)； q_t 是吸附剂在每单位重量所吸附的吸附量(mg/g)；参数 K_2 (g/(mg·min)) 表示动力学模型的准二阶速率常数。

利用图中的吸附实验数据，以 t/q_t 对 t 作图，得到准二级吸附动力学线性方程，作图结果如上图 7，拟合参数见表 2，其中 $q_{e,exp}$ 为通过动力学模型预测的吸附容量， $q_{e,cal}$ 为实际实验计算的吸附容量。结果表明，所有吸附剂对溶液中 Th(IV) 离子吸附的准二级动力学吸附方程的可决系数 R^2 均大于 0.99，说明 h-CNT 材料对溶液中 Th(IV) 离子的吸附过程符合准二级动力学吸附模型。此外，准二级动力学方程拟合的各吸附剂的平衡吸附容量是：800、600、400 °C 条件下，样品饱和和吸附容量分别为 128.21、115.47、93.63 mg/g。该结果与上述实验结果及等温吸附模型拟合结论较为吻合。

表 2 h-CNT 吸附 Th(IV) 的动力学参数
Table 2 Kinetic parameters of h-CNT adsorption Th(IV)

Adsorbent	$q_{e,exp}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2\times 10^{-2}/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$q_{e,cal}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
800 °C	128.21	0.14	127.60	0.9971
600 °C	115.47	0.10	114.72	0.9970
400 °C	93.63	0.17	93.23	0.9980

2.3 pH 值对碳氮结构空心管吸附性能的影响

为探讨吸附剂在复杂环境下的吸附性能,研究了不同 pH 值对 Th(IV) 吸附性能的影响。选取的 pH 值变化范围为 2~5, 钍离子浓度为 100 mg/g。不同 pH 值下 h-CNT 对 Th(IV) 离子的吸附容量如图 8 所示。材料对溶液中钍离子的吸附容量随 pH 值的增大总体变化是先增加后减小。在 pH<3.5 的范围内, H⁺ 浓度较高, 材料表面的吸附位点被 H⁺ 占据, 与 Th(IV) 离子吸附位点产生竞争和电荷排斥, 影响材料表面的吸附位点与 Th(IV) 离子结合。当 pH=3.5 左右时, H⁺ 浓度降低, 其吸附容量最高达到 119.21 mg/g。当 pH > 3.5 时, 溶液中的 H⁺ 减小, 同时 OH⁻ 的浓度增大, 钍离子与 OH⁻ 结合成氢氧化物的程度加大, 形成钍的氢氧化物 Th(OH)₂²⁺、Th(OH)₃³⁺ 和 Th(OH)₄⁴⁺, 溶液中游离的钍离子减少, 材料的吸附容量减少。当 pH=5 时, 吸附容量最低至 10.39 mg/g。当 pH>5 时, 溶液的钍离子全部转变为钍的氢氧化物, 材料的吸附容量为 0。

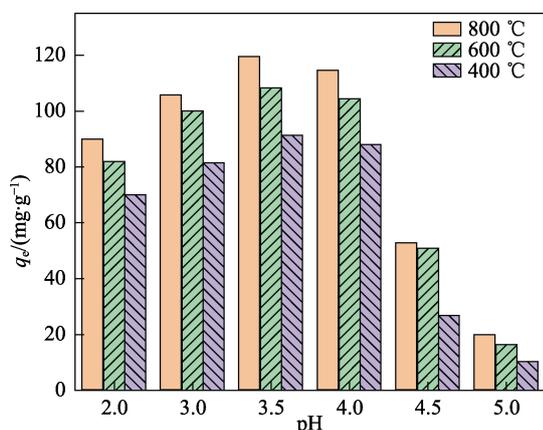


图 8 不同 pH 值下 h-CNT 对钍离子的吸附容量

Fig.8 The adsorption capacity of h-CNT for Th(IV) ions under different pH values

3 结论

1) 热解温度为 600 °C 时得到的 h-CNT 材料形貌较好; 更高的热解温度在碳层上引起较大缺陷, 但整体形貌不受大的影响。

2) 红外分析表明, h-CNT 材料可以吸附 Th(IV) 离子; 溶液初始 pH = 3.5、热解温度 800 °C 时, h-CNT

材料对 Th(IV) 的吸附量最大, 达到了 119.21 mg/g。

3) 通过初始 Th(IV) 浓度与 h-CNT 饱和吸附量的变化关系, 确认了 h-CNT 吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型, 即吸附过程属于单分子层吸附, 最大单分子层吸附量为 133.87 mg/g。

4) h-CNT 的吸附量随着时间的延长而减小, 最终趋于饱和, 从而证实了吸附过程遵从准二级动力学模型。

参考文献:

- [1] 张书成, 刘平, 仇宝聚. 钍资源及其利用[J]. 世界核地质科学, 2005, 22(2): 98-103.
ZHANG Shu-cheng, LIU Ping, ZHANG Bao-ju. Thorium resources and their availability[J]. World nuclear geoscience, 2005, 22(2): 98-103.
- [2] 王晓卿, 郭呈祥, 白丽娜, 等. 包钢尾矿坝周围土壤放射性钍污染趋势及其防治措施研究[J]. 辐射防护, 2009, 29(4): 270-274.
WANG Xiao-qing, GUO Cheng-xiang, BAI Li-na, et al. Radiothorium contamination tendency and control measure for Baotou steel factory tailing dam[J]. Radiation protection, 2009, 29(4): 270-274.
- [3] HOWELL R W. Patient exposures and consequent risks from nuclear medicine procedures[J]. Health physics, 2011, 100(3): 313-317.
- [4] 陈冬, 颜学武, 廖雅杰, 等. 化工污泥中放射性核素 ²²⁶Ra, ²³²Th 的辐射环境行为[J]. 装备环境工程, 2016, 13(6): 69-77.
CHEN Dong, YAN Xue-wu, LIAO Ya-jie, et al. Radiation environmental behavior of radionuclides ²²⁶Ra, ²³²Th in chemical industrial sludge[J]. Equipment environmental engineering, 2016, 13(6): 69-77.
- [5] 郭鹏然, 贾晓宇, 段太成, 等. 稀土工业污染土壤对外源钍的吸附行为研究[J]. 环境科学, 2009, 30(10): 3060-3066.
GUO Peng-ran, JIA Xiao-yu, DUAN Tai-cheng, et al. Adsorption behavior of exogenous thorium on soil contaminated by rare earth industries[J]. Environmental science, 2009, 30(10): 3060-3066.
- [6] 李小燕, 张叶. 放射性废水处理技术研究进展[J]. 铀矿冶, 2010, 29(3): 153-156.
LI Xiao-yan, ZHANG Ye. Research advances in treatment technology of radioactive wastewater[J]. Uranium mining and metallurgy, 2010, 29(3): 153-156.
- [7] LI Fu-hai, YANG Zheng, WENG Han-qin, et al. High

- efficient separation of U(VI) and Th(IV) from rare earth elements in strong acidic solution by selective sorption on phenanthroline diamide functionalized graphene oxide[J]. *Chemical engineering journal*, 2018, 332: 340-350.
- [8] CHEN Mu-mei, LI Zheng, GENG Yi-yun, et al. Adsorption behavior of thorium on N, N, N', N'-tetraoctyldi-glycolamide (TODGA) impregnated graphene aerogel[J]. *Talanta*, 2018, 181: 311-317.
- [9] 李锐, 杨骥, 曹礼梅. 碳纳米管的制备方法及其在环保领域中的应用[J]. *装备环境工程*, 2011, 8(2): 105-109.
LI Rui, YANG Ji, CAO Li-mei. Synthesis of carbon nanotubes and their application in environmental protection[J]. *Equipment environmental engineering*, 2011, 8(2): 105-109.
- [10] YAVARI R, ASADOLLAHI N, ABBAS MOHSEN M. Preparation, characterization and evaluation of a hybrid material based on multiwall carbon nanotubes and titanium dioxide for the removal of thorium from aqueous solution[J]. *Progress in nuclear energy*, 2017, 100: 183-191.
- [11] TURANOV A N, KARANDASHEV V K, YARKEVICH A N, et al. Preconcentration of U(VI), Th(IV), and REE(III) from nitric acid solutions using carbon nanotubes modified with bis(dioctylphosphinylmethyl) phosphinic acid[J]. *Radiochemistry*, 2011, 53(4): 383-388.
- [12] SENGUPTA A, SK J, BODA A, et al. An amide functionalized task specific carbon nanotube for the sorption of tetra and hexa valent actinides: Experimental and theoretical insight[J]. *RSC advances*, 2016, 6(46): 39553-39562.
- [13] 王灿, 詹亮, 黄正宏, 等. 氮掺杂碳纳米管的无金属催化剂合成和表征[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(8): 881-884.
WANG Can, ZHAN Liang, HUANG Zheng-hong, et al. Metal-catalyst-free growth and characterization of nitrogen-doped carbon nanotubes[J]. *Journal of inorganic materials*, 2011, 26(8): 881-884.
- [14] PERDIGÃO L M A, CHAMPNESS N R, BETON P H. Surface self-assembly of the cyanuric acid-melamine hydrogen bonded network[J]. *Chem commun*, 2006(5): 538-540.