

Research  
Water Pollution Control—Article

## 高效选择性 PVDF 中空纤维膜设计及除铯研究

丁士元<sup>a,b,\*</sup>, 张利兰<sup>c</sup>, 李阳<sup>d</sup>, 侯立安<sup>d,e,\*</sup>

<sup>a</sup> Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China

<sup>b</sup> Tianjin Key Laboratory of Earth Critical Zone Science and Sustainable Development in Bohai Rim, Tianjin University, Tianjin 300072, China

<sup>c</sup> State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400044, China

<sup>d</sup> State Key Laboratory of Water Environment Simulation, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

<sup>e</sup> Xi'an High-Tech Institute, Xi'an 710025, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 15 November 2018

Revised 1 February 2019

Accepted 23 April 2019

Available online 31 July 2019

#### 关键词

铯去除

膜改性

亚铁氰化铜

聚偏氟乙烯

### 摘要

本研究通过一种简单有效的接枝方法成功制备了亚铁氰化铜/二氧化硅/聚偏氟乙烯 (CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF) 中空纤维膜。PVDF中空纤维膜通过SiO<sub>2</sub>中间层将CuFC纳米颗粒固定以去除Cs。分别通过扫描电子显微镜和X射线能谱仪分析了改性膜表面形貌和化学组成。3层CuFC和0.5% SiO<sub>2</sub>负载制备的CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜具有非常高的膜渗透通量 (49 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>) 和Cs截留率 (99.82%), 且pH (4~10) 的变化对Cs的去除率影响较小。改性膜可以通过NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>进行多次有效再生。在1 mmol·L<sup>-1</sup>的共存竞争离子 (K<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>) 影响下, 改性膜仍保持较高的除Cs效率 (8 h分别为76.25%和88.67%), 展现出对Cs的选择去除性。特别地, CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜在处理含低浓度Cs (100 μg·L<sup>-1</sup>) 的天然地表水和模拟水体时表现出非常优异的去除率 (>90%)。因此, CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜具有处理受Cs污染的放射性废水的工程应用潜力。

© 2019 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

2011年福岛第一核电站事故导致大量的放射性核素泄露进入水环境, 引起了全世界的广泛关注[1,2]。在众多放射性核素中, 铯 (<sup>137</sup>Cs) 的半衰期长 (30.1年), 迁移性高, 浓度高, 对人体健康和环境安全构成严重威胁[3]。近年来针对痕量放射性核素的有效去除技术进行了大量的研究, 但由于铯与钾相似的生物化学特性[4], 一价Cs的去除仍面临着巨大的挑战。吸附法、膜分离法、蒸馏法、化学沉淀法等多种方法已用于去除水中Cs [5–9]。这些方法中, 吸附是去除Cs最有效的方法之一。

各种类型的除Cs吸附剂, 包括磷酸盐、金属氧化物、沸石、碳材料及其他黏土矿物, 均得到了广泛的研究[4,10–14]。然而, 一般的吸附剂对水中Cs的选择性较低。过渡金属亚铁氰化物 (Cu, Fe, Zn, Ni) 由于对Cs的高选择性和低成本被广泛用作除Cs剂[15–19]。这些吸附剂的晶格间距一般为0.32 nm左右, 与Cs水合离子的晶格间距相近[20]。其中, 亚铁氰化铜 (CuFC) 具有优异的Cs吸附性能和化学稳定性, 广泛用于选择性分离废水中的Cs [3,15,21–23]。然而, 由于CuFC通常是细颗粒, 难以分离和收集, 严重限制了其实际应用[24]。

近年来, 研究人员通过选用磁性或高表面积的支撑材料来固定CuFC [15,22,25,26]。例如, 可以将CuFC颗

\* Corresponding author.

E-mail address: [dingshiyuan@tju.edu.cn](mailto:dingshiyuan@tju.edu.cn) (S. Ding), [houlia678@hotmail.com](mailto:houlia678@hotmail.com) (L. Hou).

粒负载到二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 上, 改善其力学性能, 从而获得较高的Cs去除率[27]。然而, 表面固定吸附剂后的颗粒, 其难以分离和回收的问题也一直没有得到有效解决。Chen等[28]试图将过渡金属亚铁氰化物直接固定 在无纺织布上, 以解决这个问题。Efome等[29–31]利用静电纺丝技术将金属-有机骨架吸附材料固定在膜上去除水中重金属离子, 有效地解决了纳米材料固定和回收的问题。然而, 通过内部固定会降低纳米材料的利用率。近期, 研究人员直接在膜表面功能化过渡金属亚铁氰化物纳米层用于去除水中的Cs [32–36]。而在膜表面直接负载吸附剂颗粒会堵塞膜孔隙, 影响膜的去除率。因此, 在基膜上选择一种合适的链接剂使膜过滤具有可接受的膜通量和最小的压降非常重要[10,37]。Ding等[10]研究了一种球形吸附剂复合膜, 该功能化膜通过过滤吸附的方式可以有效去除水中Cs。不过, 化学键合方法比物理沉积方法可以更牢固地将颗粒物固定在膜表面。Qin等[38]利用化学键将 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒负载到聚偏氟乙烯膜上, 复合膜不仅稳定性强, 且显著提高了膜通量。据我们所知, 目前还没有将过渡金属亚铁氰化物包覆纳米颗粒通过化学接枝在中空纤维膜表面去除水中Cs的技术和应用研究。

本研究设计制备出了用于有效去除水中Cs的CuFC/ $\text{SiO}_2$ 层PVDF中空纤维膜 (CuFC/ $\text{SiO}_2$ /PVDF)。分析并探讨了CuFC/ $\text{SiO}_2$ /PVDF膜的理化特性及其对Cs的截留性能。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 材料

由于其相似的化学性质, 购自Acros的非放射性

的硝酸铯用于代替 $^{137}\text{Cs}$ 。氨基修饰的二氧化硅纳米粒子 ( $m/V$ : 2.5%, 300 nm) 购自Aladdin。三甲基酰氯 (TMC, 98%) 和四丁基氟化铵 (TBAF, 98%) 购自Sigma-Aldrich。亚铁氰化钾 ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 等试剂均由国药控股提供。实验中使用的超纯水取自Milli-Q纯水系统。

### 2.2. PVDF 膜表面改性

本研究中选用了PVDF中空纤维膜 (OriginWater, U100 MF, 0.1~1  $\mu\text{m}$ ), 通过对Qin等[38]的方法进行优化后化学改性中空纤维膜。中空纤维膜的两端首先用环氧树脂密封干燥24 h, 再用水浸泡24 h, 乙醇浸泡1 h后室温干燥。如图1所示, 膜化学改性方法如下: ① 45  $^\circ\text{C}$ 下, 原始PVDF中空纤维膜浸入到50 mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KOH和 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  TBAF (相转移催化剂) 的溶液中60 min, 然后相同温度下直接浸入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaHSO}_3$ 与0.06%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中60 min; ② 将处理后的膜直接转移到0.8 wt% TMC正己烷溶液中; ③ 将处理后的膜分别浸入超声分散好的0.05 wt%和0.5 wt%氨基化 $\text{SiO}_2$ 悬浮液中, 在 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 和25  $^\circ\text{C}$ 下反应60 min。然后将膜在70  $^\circ\text{C}$ 下加热5 min, 以促进接枝反应。最后用超纯水冲洗膜, 分别将膜标记为 $\text{SiO}_2$ /PVDF-0.05%和 $\text{SiO}_2$ /PVDF-0.5%。

### 2.3. CuFC/ $\text{SiO}_2$ /PVDF 膜制备

将所得的 $\text{SiO}_2$ /PVDF膜浸于50 mL  $\text{CuCl}_2$  ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 溶液中, 置于摇床中, 25  $^\circ\text{C}$ 下 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡2 h。将膜转移到50 mL  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 在25  $^\circ\text{C}$ 下 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡4 h。负载了CuFC的 $\text{SiO}_2$ /PVDF膜经过多次清洗以去除残留溶液。将CuFC负载过

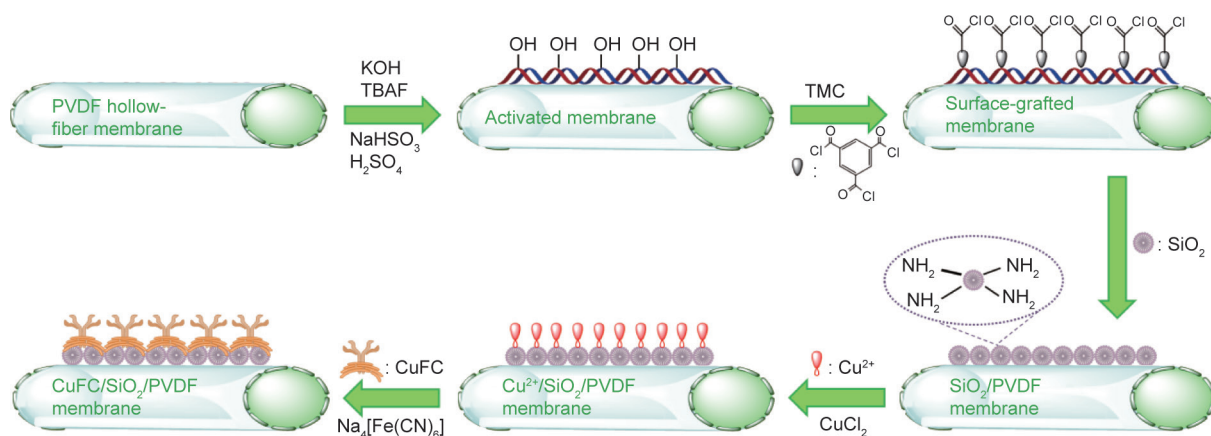


图1. PVDF中空纤维膜改性方法示意图。

程重复一至三次,使CuFC晶体不断生长。然后用超纯水冲洗CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜,40℃烘干。制备好的膜在使用前4℃储存在超纯水中。

#### 2.4. 膜表征

利用X射线能谱仪(XPS, ThermoFisher, ESCSLAB 250Xi, England)和场发射扫描电镜(FE-SEM, JEOL, JSM-7500F, Japan)对改性膜进行表征。通过物理应力实验研究膜表面CuFC和SiO<sub>2</sub>纳米颗粒的结合特性,将膜浸入超声波水浴锅(宁波新芝生物科技有限公司, SB-4200D, 中国)中2 min, 2 min后再重复一次,分析改性膜超声物理处理前后的表面形貌和重量变化。通过5 mol·L<sup>-1</sup>硝酸铵溶液在120 r·min<sup>-1</sup>、25℃下处理24 h,对膜进行再生研究。

#### 2.5. 膜过滤实验

进水溶液中初始Cs浓度为100 μg·L<sup>-1</sup>。用氢氧化钠溶液或盐酸溶液调节溶液pH至7±0.1。在90 kPa压力下,采用死端膜过滤系统对膜的除Cs效率和膜通量进行评估(图2)。用超纯水过滤1 h后测定膜通量,收集滤液进一步分析。滤膜有效膜面积为12.5 cm<sup>2</sup>。

研究了竞争离子(1 mmol·L<sup>-1</sup> K<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>)和天然有机质(5.0 mg·L<sup>-1</sup>腐殖酸)对Cs去除效果的影响。天然地表水(SW)取自贵州省的乌江干流。水样经0.45 μm滤膜过滤后4℃冷藏待用。天然地表水的水质参数如表

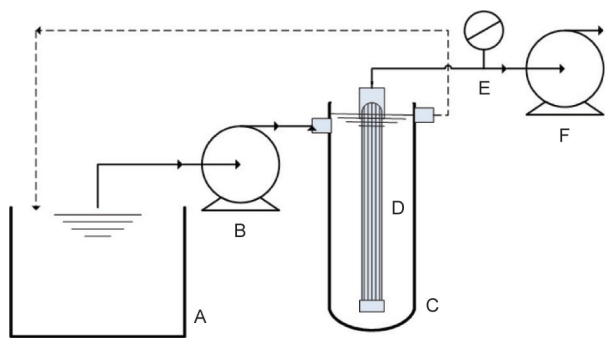


图2. 膜过滤系统流程图。A: 进水槽; B: 泵; C: 膜组件单元; D: 滤膜; E: 压力表; F: 泵。

表1 天然地表水原水的水质参数

pH	Concentration								
	DOM (mg·L <sup>-1</sup> )	Cs <sup>+</sup> (μg·L <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )
7.81	2.37	0.91	4.35	2.79	44.79	13.46	4.74	3.16	45.93

DOM: dissolved organic matter.

1所示。天然地表水和含腐殖酸的模拟溶液中Cs的浓度为100 μg·L<sup>-1</sup>。采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7700X, USA)测定水中Cs浓度。利用离子色谱(IC, Dionex ICS-5000+, USA)和电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, Spectro Arcos EOP, Germany)分别测定水中的阴、阳离子。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 改性膜表面特征

原始PVDF中空纤维膜表面经过碱性溶液和TMC己烷活化作用后形成活性反应基团(-COCl)[38],其在膜表面与氨基修饰的SiO<sub>2</sub>纳米颗粒结合,然后将CuFC负载到SiO<sub>2</sub>纳米颗粒表面。具体改性过程如图1所示:脱氟化氢和亲核加成是两步主要的改性过程。KOH溶液处理促进了PVDF膜表面的不饱和双键的形成,并形成羟基,在聚合物链上诱导亲核加成反应[38]。通过XPS分析膜表面特征,结果如图3所示。在SiO<sub>2</sub>/PVDF膜中,XPS全谱较原始PVDF膜发生了明显的变化。氧原子比例增加,说明膜表面引入了含氧基团[38]。除了O 1s、F 1s和C 1s光谱峰外,还出现了两个新的光谱峰Si 2s和Si 2p,表明了SiO<sub>2</sub>纳米颗粒在膜上负载成功。溶液中SiO<sub>2</sub>浓度高,意味着其与TMC处理过的膜接触机会增加,其通过与酰氯基团的结合就会增加膜表面结合的氨基修饰二氧化硅含量。此外,CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜上两个分别出现在932.7 eV和708.6 eV的新光谱峰Cu 2p和Fe 2p(图3),其与Cu和Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>的光谱一致[39,40],直接证实了CuFC顺利负载于膜表面。

原始PVDF中空纤维膜和改性膜的表面形貌如图4所示。原始膜具有典型的微滤膜结构,表皮层多孔和海绵状结构。结果发现, SiO<sub>2</sub>纳米颗粒的数量随着负载SiO<sub>2</sub>初始浓度的增加而增加[图4(b)、(c)]。CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF-0.05%表面可见多孔片晶聚集[图4(d)],表明CuFC已成功负载于膜表面[41]。同时,在SiO<sub>2</sub>/PVDF-0.5%膜表面形成了选择性CuFC层(1层和3层)[分别如图4(e)、(f)所示],这可能是由于在膜表面形

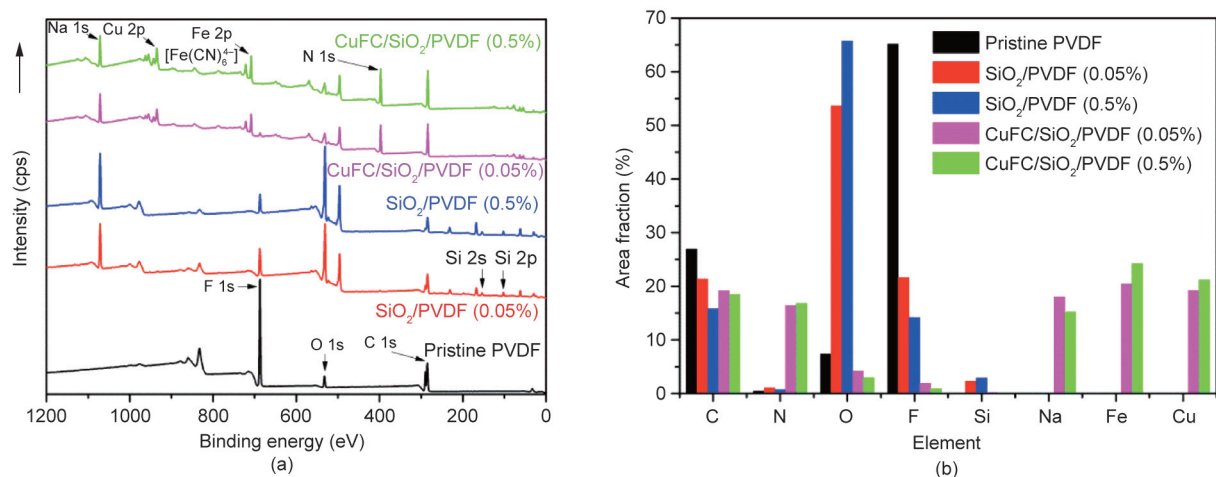


图3. (a) 不同膜表面的XPS光谱分析; (b) C、N、O、F、Si、Na、Fe和Cu在不同膜表面的面积百分比。

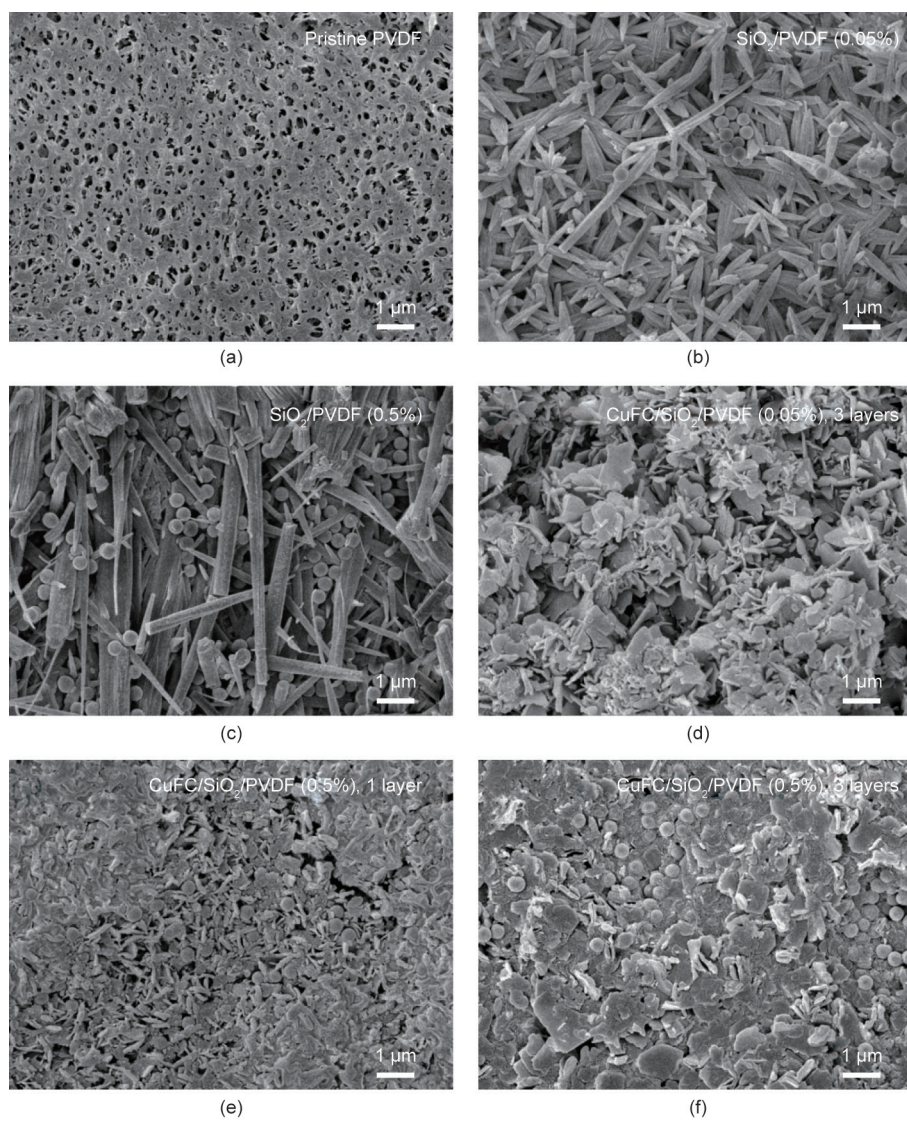


图4. 不同膜的表面形貌。(a) PVDF新膜; (b)、(c)和(d) SiO<sub>2</sub>/PVDF膜; (e)和(f) CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜。

成的大量稳定的SiO<sub>2</sub>纳米颗粒所致。

不同膜的Cs截留效率和膜通量如表2所示。研究发现随着负载层数的增加，Cs的截留率增加，膜通量降低。在0.5% SiO<sub>2</sub>浓度下，即使膜通量有所降低，但三层CuFC复合膜的截留率始终高于90%。为了达到最高的去除率，我们在接下来的实验中选择了0.5% SiO<sub>2</sub>负载的CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜。

### 3.2. 改性膜的结合稳定性

如图4 (f) 和图5所示，超声物理处理前后CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜表面形貌几乎没有变化。同时也表明了SiO<sub>2</sub>纳米颗粒对CuFC的强力固定能力，有效抑制了超声过程中CuFC层在膜表面的剥离或分层。另外，超声物理处理后，膜重量仅减少了0.2 mg，基本可以忽略其重量变化。因此，表面形貌和重量测量的稳定性分析结果都表明，CuFC、SiO<sub>2</sub>与膜之间的有效结合非常稳定，是不可逆的。

### 3.3. 改性膜的再生

膜多次使用后的再生方法研究是一个巨大的科学挑战。为评价改性膜的再生性能，采用NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>溶液对过滤后的CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜进行再生研究[42,43]。膜

连续过滤18 h后进行NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>再生，并对Cs截留率进行评价。结果如图6所示，随着处理时间的延长，改性膜的截留率降低。经过两次NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>再生，Cs的截留率依然可达到98%以上。Egorin等[42]研究发现，在对吸附海水中Cs后的CuFC通过5 mol·L<sup>-1</sup>的NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>溶液再生，63%以上的Cs可以实现高效脱附。因此，NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>溶液可以多次高效地对CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜进行再生，其具有潜在的CuFC改性膜再生应用前景。

### 3.4. pH 对 Cs 去除率的影响

进水溶液的初始pH值会影响Cs的去除率，在较宽pH范围内的吸附实验结果如图7所示。膜在pH 7.0时表现出最高的截留率，在pH 4和pH大于7.0时截留率会降低。低pH时截留率降低的原因可能是由于H<sup>+</sup>和Cs在CuFC改性膜表面竞争吸附所致[15,24]。此外，CuFC在碱性溶液中不稳定，可能导致其在碱性条件下截留率降低[15,24]。

### 3.5. 竞争离子对 Cs 去除率的影响

K<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>的氯盐用于考察竞争离子对CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜除Cs的影响。如图8所示，改性的CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜对Cs的截留率较高（99%），而原始PVDF中空

表2 不同CuFC层、不同SiO<sub>2</sub>浓度的CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜的Cs截留效率和膜通量（Cs的初始浓度：100 μg·L<sup>-1</sup>；pH=7.0）

CuFC load layer	Concentration of SiO <sub>2</sub> (%)	Flux (L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ·kPa <sup>-1</sup> )	Rejection rate after 1 h (%)	Rejection rate after 6 h (%)
1	0.05	1.61	70.25	49.36
3	0.05	0.30	94.20	89.68
1	0.5	2.92	87.45	78.22
3	0.5	0.49	99.82	94.64

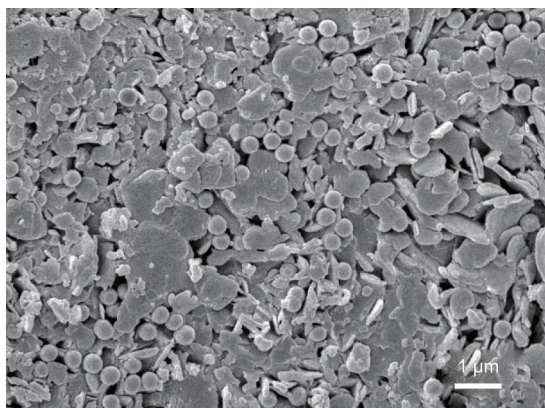


图5. 超声物理处理后CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜表面形貌。

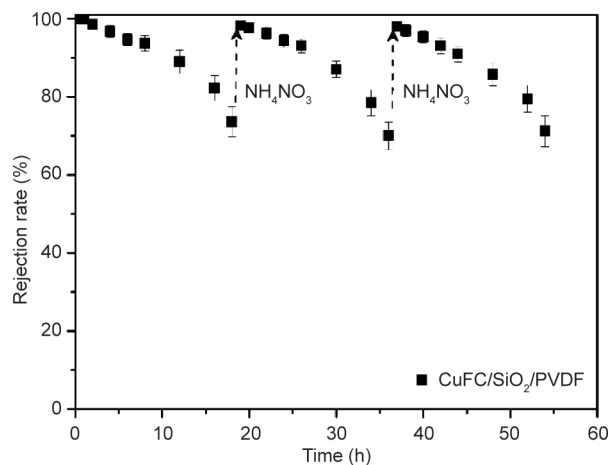


图6. CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜的吸附-再生曲线。

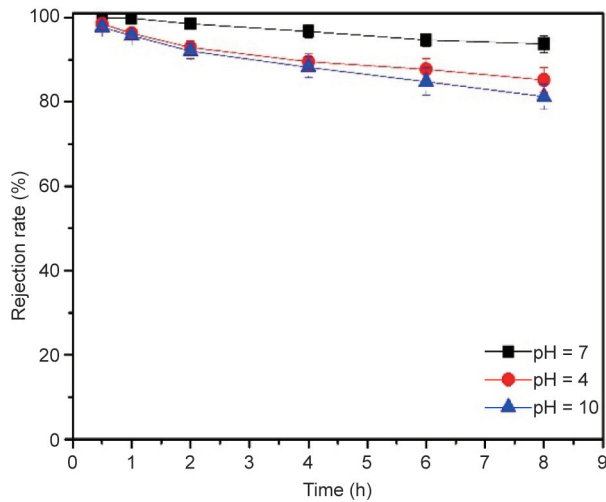


图7. 溶液pH对CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜除Cs的影响。

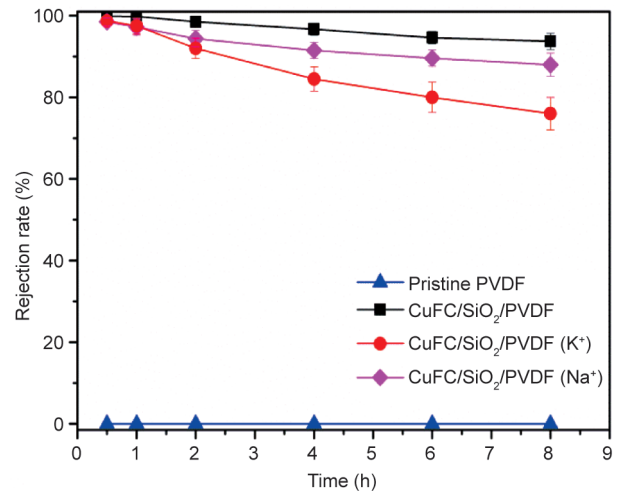


图8. 竞争离子对CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜除Cs的影响。

纤维膜的截留率几乎可以忽略不计。在8 h以内，单价竞争离子存在下，膜的截留率依然较高，但随着过滤时间的延长，截留率呈下降趋势。与Na<sup>+</sup>相比，K<sup>+</sup>对Cs截留率的抑制作用更大，这可能是由于K<sup>+</sup> (0.331 nm) 与Cs<sup>+</sup> (0.329 nm) 水合离子半径相近，它们之间形成竞争吸附[3,21]。随着过滤时间的延长，Cs的截留率持续降低（图6），表明膜的物理截留作用不是去除Cs的主要机理。如图8所示，竞争离子对Cs的去除率影响不大，在未吸附饱和的前2 h，Cs的截留率仍可以保持在99%以上。随着过滤时间的延长，改性膜对Cs吸附饱和后，Cs的截留率逐渐降低。因此，改性膜表面的吸附作用可能是去除Cs的主要机理。

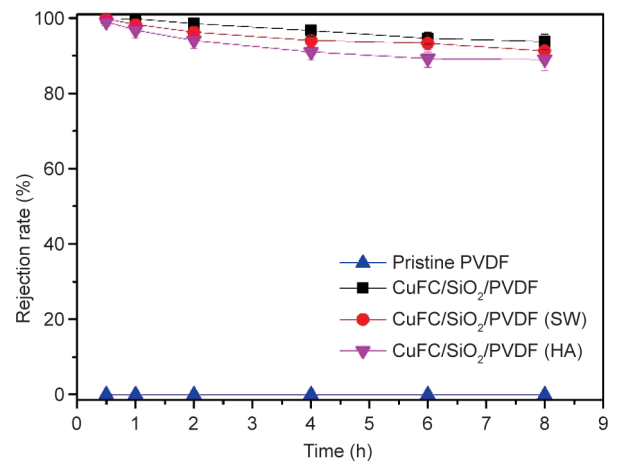


图9. 溶液有机质对CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜除Cs的影响。

### 3.6. 有机质对Cs去除率的影响

CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜过滤腐殖酸模拟溶液（HA）和天然地表水（SW），溶液中有机质对Cs去除率的影响如图9所示。两种含有机质的溶液连续过滤8 h，改性膜对Cs的截留率均保持在90%以上。在这个过程中，膜表面沉积的腐殖酸导致的Donnan排斥和体积排阻作用可能是其保持高截留率的原因[6]。因此，除了吸附作用外，膜表面的Donnan排斥和体积排阻也在膜分离除Cs过程中具有重要作用。由此可见，CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜在去除水中Cs方面具有良好的应用前景。

## 4. 结论

本研究通过一种简便的方法将CuFC纳米颗粒负载于PVDF膜表面，制备出了一种CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF改性

复合膜用于选择性去除水中Cs。SiO<sub>2</sub>纳米颗粒作用中间支撑层通过化学键与CuFC结合负载于膜表面。结果表明，CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜具有较高的膜通量和Cs选择性。该改性膜可直接快速去除水中的Cs，去除率可达99%以上。5 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>可使Cs的截留率恢复到98%以上。此外，溶液pH和共存竞争离子对Cs的截留率影响较小。而且，对于含低浓度Cs（100 μg·L<sup>-1</sup>）的天然地表水和腐殖酸模拟配水，CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜表现出非常高的选择性。综上所述，CuFC/SiO<sub>2</sub>/PVDF膜对处理含Cs的放射性废水具有巨大的应用潜力。

## 致谢

本研究得到了国家水体污染控制与治理科技重大专

项 (2015ZX07406006) 和国家自然科学基金 (21677015, 41603109, 51238006) 资助。

## Compliance with ethics guidelines

Shiyuan Ding, Lilan Zhang, Yang Li and Li-an Hou declare that they have no conflicts of interest or financial conflicts to disclose.

## References

- [1] Kozai N, Suzuki S, Aoyagi N, Sakamoto F, Ohnuki T. Radioactive fallout cesium in sewage sludge ash produced after the Fukushima Daiichi nuclear accident. *Water Res* 2015;68:616–26.
- [2] Takata H, Kusakabe M, Inatomi N, Ikenoue T. Appearances of Fukushima Daiichi nuclear power plant–derived <sup>137</sup>Cs in coastal waters around Japan: results from marine monitoring off nuclear power plants and facilities, 1983–2016. *Environ Sci Technol* 2018;52(5):2629–37.
- [3] Kim YK, Kim T, Kim Y, Harbottle D, Lee JW. Highly effective Cs<sup>+</sup> removal by turbidity-free potassium copper hexacyanoferrate-immobilized magnetic hydrogels. *J Hazard Mater* 2017;340:130–9.
- [4] Khannanov A, Nekljudov VV, Gareev B, Kiimov A, Tour JM, Dimiev AM. Oxidatively modified carbon as efficient material for removing radionuclides from water. *Carbon* 2017;115:394–401.
- [5] Liu X, Chen GR, Lee DJ, Kawamoto T, Tanaka H, Chen ML, et al. Adsorption removal of cesium from drinking waters: a mini review on use of biosorbents and other adsorbents. *Bioresour Technol* 2014;160:142–9.
- [6] Ding S, Yang Y, Li C, Huang H, Hou LA. The effects of organic fouling on the removal of radionuclides by reverse osmosis membranes. *Water Res* 2016;95:174–84.
- [7] Ding S, Yang Y, Huang H, Liu H, Hou LA. Effects of feed solution chemistry on low pressure reverse osmosis filtration of cesium and strontium. *J Hazard Mater* 2015;294:27–34.
- [8] Rana D, Matsuura T, Kassim MA, Ismail AF. Radioactive decontamination of water by membrane processes—a review. *Desalination* 2013;321:77–92.
- [9] Rajib M, Oguchi CT. Adsorption of <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr on pumice tuff: a comparative study between powder and intact solid phase. *Acta Geochim* 2017;36(2):224–31.
- [10] Ding D, Zhang Z, Chen R, Cai T. Selective removal of cesium by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile bead and membrane. *J Hazard Mater* 2017;324(Pt B):753–61.
- [11] De Haro-Del Rio DA, Al-Jubori S, Kontogiannis O, Papadatos-Gigantes D, Ajayi O, Li C, et al. The removal of caesium ions using supported clinoptilolite. *J Hazard Mater* 2015;289:1–8.
- [12] Mu W, Yu Q, Li X, Wei H, Jian Y. Efficient removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> from aqueous solution using hierarchically structured hexagonal tungsten trioxide coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Chem Eng J* 2017;319:170–8.
- [13] Lee NK, Khalid HR, Lee HK. Adsorption characteristics of cesium onto mesoporous geopolymers containing nano-crystalline zeolites. *Micropor Mesopor Mat* 2017;242:238–44.
- [14] Yin X, Wang X, Wu H, Takahashi H, Inaba Y, Ohnuki T, et al. Effects of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Ca<sup>2+</sup> on the cesium adsorption/desorption in binding sites of vermiculitized biotite. *Environ Sci Technol* 2017;51(23):13886–94.
- [15] Yang HM, Hwang KS, Park CW, Lee KW. Sodium-copper hexacyanoferrate-functionalized magnetic nanoclusters for the highly efficient magnetic removal of radioactive caesium from seawater. *Water Res* 2017;125:81–90.
- [16] Zhang H, Zhao X, Wei J, Li F. Removal of cesium from low-level radioactive wastewaters using magnetic potassium titanium hexacyanoferrate. *Chem Eng J* 2015;275:262–70.
- [17] Vashnia S, Tavakoli H, Cheraghali R, Sepehrihan H. Zinc hexacyanoferrate loaded mesoporous MCM-41 as a new adsorbent for cesium: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalin Water Treat* 2015;55:1220–8.
- [18] Qing Y, Li J, Kang B, Chang S, Dai Y, Long Q, et al. Selective sorption mechanism of Cs<sup>+</sup> on potassium nickel hexacyanoferrate(II) compounds. *J Radioanal Nucl Chem* 2015;304(2):527–33.
- [19] Chen GR, Chang YR, Liu X, Kawamoto T, Tanaka H, Kitajima A, et al. Prussian blue (PB) granules for cesium (Cs) removal from drinking water. *Separ Purif Tech* 2015;143:146–51.
- [20] Chen R, Tanaka H, Kawamoto T, Asai M, Fukushima C, Kurihara M, et al. Thermodynamics and mechanism studies on electrochemical removal of cesium ions from aqueous solution using a nanoparticle film of copper hexacyanoferrate. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5(24):12984–90.
- [21] Kim Y, Kim YK, Kim S, Harbottle D, Lee JW. Nanostructured potassium copper hexacyanoferrate-cellulose hydrogel for selective and rapid cesium adsorption. *Chem Eng J* 2017;313:1042–50.
- [22] Hwang KS, Park CW, Lee KW, Park SJ, Yang HM. Highly efficient removal of radioactive cesium by sodium-copper hexacyanoferrate-modified magnetic nanoparticles. *Colloid Surface A* 2017;516:375–82.
- [23] Yang HM, Lee KW, Seo BK, Moon JK. Copper ferrocyanide-functionalized magnetic nanoparticles for the selective removal of radioactive cesium. *J Nanosci Nanotechnol* 2015;15(2):1695–9.
- [24] Olatunji MA, Khandaker MU, Mahmud HNME, Amin YM. Influence of adsorption parameters on cesium uptake from aqueous solutions—a brief review. *RSC Adv* 2015;5(88):71658–83.
- [25] Michel C, Barre Y, De Windt L, De Dieuleveult C, Brackx E, Grandjean A. Ion exchange and structural properties of a new cyanoferrate mesoporous silica material for Cs removal from natural saline waters. *J Environ Chem Eng* 2017;5(1):810–7.
- [26] Banerjee D, Sandhya U, Pahan S, Joseph A, Ananthanarayanan A, Shah JG. Removal of <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr from low-level radioactive effluents by hexacyanoferrate loaded synthetic 4A type zeolite. *J Radioanal Nucl Chem* 2017;311(1):893–902.
- [27] Sangvanich T, Sukwarotwat V, Wiacek RJ, Grudzien RM, Fryxell GE, Addleman RS, et al. Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica. *J Hazard Mater* 2010;182(1–3):225–31.
- [28] Chen GR, Chang YR, Liu X, Kawamoto T, Tanaka H, Parajuli D, et al. Prussian blue non-woven filter for cesium removal from drinking water. *Separ Purif Tech* 2015;153:37–42.
- [29] Efome JE, Rana D, Matsuura T, Lan CQ. Experiment and modeling for flux and permeate concentration of heavy metal ion in adsorptive membrane filtration using a metal-organic framework incorporated nanofibrous membrane. *Chem Eng J* 2018;352:737–44.
- [30] Efome JE, Rana D, Matsuura T, Lan CQ. Insight studies on metal-organic framework nanofibrous membrane adsorption and activation for heavy metal ions removal from aqueous solution. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(22):18619–29.
- [31] Efome JE, Rana D, Matsuura T, Lan CQ. Metal-organic frameworks supported on nanofibers to remove heavy metals. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2018;6(10):4550–5.
- [32] Chaudhury S, Pandey AK, Goswami A. Copper ferrocyanide loaded track etched membrane: an effective cesium adsorbent. *J Radioanal Nucl Chem* 2015;304(2):697–703.
- [33] Kim H, Kim M, Lee W, Kim S. Rapid removal of radioactive cesium by polyacrylonitrile nanofibers containing Prussian blue. *J Hazard Mater* 2018;347:106–13.
- [34] Chen R, Tanaka H, Kawamoto T, Asai M, Fukushima C, Na H, et al. Selective removal of cesium ions from wastewater using copper hexacyanoferrate nanofilms in an electrochemical system. *Electrochim Acta* 2013;87:119–25.
- [35] Bang H, Watanabe K, Nakashima R, Kai W, Song KH, Lee JS, et al. A highly hydrophilic water-insoluble nanofiber composite as an efficient and easily-handleable adsorbent for the rapid adsorption of cesium from radioactive wastewater. *RSC Adv* 2014;4(103):59571–8.
- [36] Jia Z, Cheng X, Guo Y, Tu L. In-situ preparation of iron(III) hexacyanoferrate nano-layer on polyacrylonitrile membranes for cesium adsorption from aqueous solutions. *Chem Eng J* 2017;325:513–20.
- [37] Ding S, Zhang L, Li Y, Hou LA. Fabrication of a novel polyvinylidene fluoride membrane via binding SiO<sub>2</sub> nanoparticles and a copper ferrocyanide layer onto a membrane surface for selective removal of cesium. *J Hazard Mater* 2019;368:292–9.
- [38] Qin A, Li X, Zhao X, Liu D, He C. Engineering a highly hydrophilic PVDF membrane via binding TiO<sub>2</sub> nanoparticles and a PVA layer onto a membrane surface. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7(16):8427–36.
- [39] Yatsimirskii KB, Nemoshkalenko VV, Nazarenko YP, Aleshin VG, Zhilinskaya VV, Tomashevsky NA. Use of X-ray photoelectron and Mössbauer spectroscopies in the study of iron pentacyanide complexes. *J Electron Spectrosc Relat Phenom* 1977;10(3):239–45.
- [40] Seah MP, Smith GC, Anthony MT. AES: energy calibration of electron spectrometers. I—an absolute, traceable energy calibration and the provision of atomic reference line energies. *Surf Interface Anal* 1990;15(5):293–308.
- [41] Loos-Neskovic C, Ayrault S, Badillo V, Jimenez B, Garnier E, Fedoroff M, et al. Structure of copper-potassium hexacyanoferrate(II) and sorption mechanisms of cesium. *J Solid State Chem* 2004;177(6):1817–28.
- [42] Egorin A, Tokar E, Zemskova L, Didenko N, Portnyagin A, Azarova Y, et al. Chitosan-ferrocyanide sorbents for concentrating Cs-137 from seawater. *Sep Sci Technol* 2017;52(12):1983–91.
- [43] Nilchi A, Malek B, Ghanadi Maragheh M, Khanchi A. Exchange properties of cyanide complexes. *J Radioanal Nucl Chem* 2003;258(3):457–62.