

第603次学术讨论会·中国海水提铀未来研究发展研讨会

中国海水提铀研究进展

李昊^{1,2}, 文君¹, 汪小琳^{1,2*}

1. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900;

2. 中国科学技术大学物理学院核科学与技术系, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: xlwang@caep.cn

2017-10-27 收稿, 2017-12-13 修回, 2017-12-20 接受, 2018-01-11 网络版发表

国家国防科技工业局核能研发项目和中国工程物理研究院学科 909 项目资助



摘要 铀资源是核工业赖以发展的基础资源, 是国家核能发展的战略资源, 是实现核电可持续发展的重要因素。随着陆地铀矿资源的日益匮乏, 开发非常规铀资源势在必行。海水提铀是最有潜力、最切实可行地获取大量铀资源的途径。但是海水提铀面临着海水中铀浓度极低(3.3 $\mu\text{g/L}$)、多种共存离子浓度远高于铀酰离子等严峻的挑战, 因此寻找高效率、高选择性的提铀方法成为解决问题的关键。海水提铀作为一项综合性极强的应用研究项目, 近年来受到了全世界科学家的关注。本文从各类吸附材料及其吸附机理等方面介绍了近年来中国海水提铀的研究进展, 并结合我国海水提铀研究的发展现状对未来的研究方向进行了展望。

关键词 海水提铀, 吸铀材料, 吸铀机理, 偕胺肟基, 海试试验

能源是国民经济的基础产业, 是现代社会赖以生存和发展的基础, 是制约国民经济持续发展的重要环节, 也是“可持续发展”的核心内涵。随着人类能源消费的剧增、化石燃料的匮乏以及生态环境的日趋恶化, 能源问题已成为全球性的重大问题。核能作为一种新型清洁能源, 在核能发电、国防、工农业等多领域占有重要地位。2013年, 我国核能发电仅占发电总量的2.1%; 与当今世界核能发电占总电能的16%这一平均值有一定差距, 与部分发达国家40%的能源来自核能有着巨大差距, 核能发电产业的发达与否也成为衡量一个国家综合国力的重要标志。因此国家决定大力开发核能, 希望到2050年核能发电所占比例能达到15%。

铀资源是核工业持续发展的基础资源, 是我国核能发展的战略资源, 在核能不断发展的背景下, 核燃料铀的保障问题日渐突显。我国已探明铀资源储量约20万吨, 位居全世界第10位。但作为人口大国,

铀资源极为贫乏, 而且我国陆矿铀的开采成本相对较高, 处理1000 t铀矿石仅能得到1 t铀, 并同时产生3000 t废水。2015年, 国际原子能机构(IAEA)和经济合作发展组织下属核能机构(OECD-NEA)公布, 全世界已探明的铀矿资源总质量约为 7.64×10^6 t, 这部分铀资源经估算, 只够人类使用120年左右^[1]。再加上未探明的约 7.70×10^6 t铀矿资源, 以及可从其他含极少量铀的磷矿、有色金属矿等矿石中提炼的约 $7.3 \times 10^6 \sim 8.4 \times 10^6$ t铀, 总铀资源仅够人类使用300年左右。为保障核能的持续发展, 对非常规铀资源进行开发具有重要的战略意义^[2]。

全世界海水中含铀总量约45亿吨, 大约是陆地岩石含铀总量的1000倍, 够人类使用7.2万年。另有学者报道海底岩石上还附着大量未溶于水的铀资源, 这部分铀资源是海水中铀资源的1000倍, 足够人类使用数千万年。每年河水汇集补充到海水中的金属铀约27000 t, 海水流动性大, 浓度会很快达到平衡,

引用格式: 李昊, 文君, 汪小琳. 中国海水提铀研究进展. 科学通报, 2018, 63: 481–494

Li H, Wen J, Wang X L. Research advances on extracting uranium from seawater in China (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 481–494, doi: 10.1360/N972017-01122

且没有地域限制,属于共享资源.如果能开发稳定、高效、廉价并可重复利用的海水提铀方法,那么海水中的铀将成为一种“取之不尽”的能源,足以保证人类能源的可持续发展^[3].同时,海水铀的提取过程相对于陆地开采对环境要友好很多,能够在获取大量铀资源的同时对环境几乎没有污染.因此,“海水提铀”被认为是最具挑战性,也是“回报”最高的核燃料资源研发项目,*Nature*在2016年将“海水提铀”评为“seven chemical separations to change the world”之一^[4].我国在20世纪60年代就启动了海水提铀研究,1970年华东师范大学“671”科研组首次从海水中提取到30 g铀(华东师范大学校史沿革),得到了高度的评价,但是由于种种原因出现了三十多年的空白期.随着近年来国家对未来能源发展的定位以及对海洋资源开发利用的重点部署,海水提铀的重要意义在国内开始备受关注.发展海水提铀对于保障我国核能的可持续发展和推进我国海洋资源综合利用具有重要而长远的战略意义.

尽管海水中含铀总量巨大,但是从海水中提铀依然面临着巨大的挑战.主要有以下4点:(1) 铀主要以三碳酸铀酰离子 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 的稳定结构存在于海水中,但其浓度只有3.3 $\mu\text{g/L}$,远低于海水中共存的 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 等离子的浓度^[5](表1);(2) 提铀材料只有大面积接触海水,才能有效提取铀酰离子,最重要的是提铀材料在海水特定的pH(8.0~8.3)、离子强度下能稳定完成吸附工作;(3) 材料还要能在凝胶状氧化铁、有机物、生物淤积等污染条件下不被破坏;(4) 材料要在洗脱时性能变化较小,从而可以循环利用^[6].海水提铀的方法多种多样,例如:吸附法、溶剂萃取分离法、化学沉淀法、生物处理法、离子交换法和超导磁分离法等,综合提铀速率、材料稳定性、铀酰离子选择性、经济因素和可行性等多方面考虑,吸附法最适于应用在海水提铀中,而吸附法的核心是选择和制备性能优良的吸附材料.本文总结了我国海水提铀不同类型吸附材料的研究进展以及海试试验情况,阐明了现阶段海水提铀研究的关键问题,并对我国海水提铀未来的发展进行了展望.

1 无机类吸附材料

无机类吸附材料的特点是制备简单、吸附速度快、容易洗脱,但易与其他盐离子形成络合离子、易受外界因素影响,而且回收较为困难.国内近年研究

表1 海水中部分金属离子浓度

Table 1 Concentration of some elements in seawater

元素	浓度($\mu\text{g/L}$)	元素	浓度($\mu\text{g/L}$)
钠	10.8×10^6	镍	6.6
镁	1.29×10^6	锌	5
钾	0.40×10^6	铁	3.4
钙	0.413×10^6	铀	3.3
锶	8100	钒	1.83
锂	180	铜	1
钼	10	铅	0.03

较多的无机类吸附材料主要有金属氧化物吸附剂、金属有机框架结构(MOFs)和无机物基体改性材料等.

1.1 金属氧化物吸附材料

金属氧化物吸附材料比表面积和孔隙率高、且孔隙结构可调,通常具有较高的吸附容量,再加上制备简单等优点,使金属氧化物吸附材料成为最受人们关注的无机类吸附材料.早在20世纪80年代,Yamashita课题组^[7,8]就通过向钛的硫酸盐或盐酸盐溶液中加入碱性溶液,制备出水合氧化钛,并发现其在吸附铀酰离子 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 的过程中释放出碳酸根,初步推断水合氧化钛吸附铀的机理:水合氧化钛依靠表面的羟基与铀酰离子发生络合作用完成吸附.但金属氧化物在使用时易受外界温度、pH等外界环境影响,且吸附选择性有待提高.李敬源课题组^[9]将纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 浸入低浓度铀酰离子溶液中进行预吸附,利用纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面的羟基和 UO_2^{2+} 之间的相互作用,将 UO_2^{2+} 离子负载到纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 上,材料表面的 UO_2^{2+} 再与铀酰离子 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_x]^{(2x-2)-}$ 中的 CO_3^{2-} 进行配合,完成吸附(图1).经此法处理,材料对铀的吸附效率和选择性大大增强.

硫与氧均为VI A族元素,化学性质较为相似,学者们利用硫化物优异的吸附性能,将其应用于吸附铀酰离子.Ma等人^[10]通过合成多硫化物-层状双金属氢氧化物复合材料,得到 $\text{S}_x\text{-LDH}$ 型复合材料(LDH, Mg/Al 层状双金属氢氧化物),在pH 4.0下浓度为300 mg/L 的铀溶液中吸附量为330 g U/(kg ads)(克铀/千克吸附剂).华道本课题组^[11]在 MoS_2 薄片表面利用共价键接枝胺肟化聚乙烯咪唑,该吸附材料在pH 8.0下浓度约为78.5 mg/L 的铀溶液中吸附量达348.4g U/(kg ads).

金属氧化物无机吸附剂虽然具有吸附速率快、制

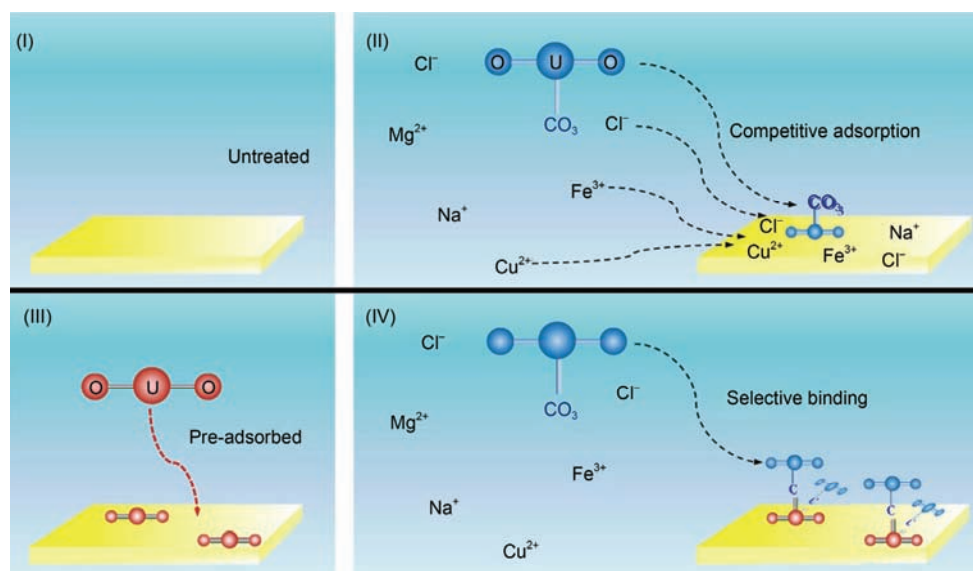


图1 (网络版彩色)经 UO_2^{2+} 预处理后的纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 材料吸附示意图

Figure 1 (Color online) Adsorption mechanism of Nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ after UO_2^{2+} pretreatment

备简单、洗脱都较容易的优点,但也存在制备时温度难控制,易结晶,易与其他离子形成络合离子且对铀吸附选择性低和难回收等缺点,常需要进行表面的改性提高其吸附性能。

1.2 金属有机框架结构吸附材料

MOFs在分离领域的应用是近几年的研究热点,其结构可根据应用领域的不同进行调整,具有大孔隙率和高比表面积。罗峰课题组^[12]用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、均苯三甲酸(H_3BTC)和L配体($N^4,N^{4'}$ -二(4-吡啶基)联苯-4,4'-二甲酰胺)合成 $\text{Zn}(\text{HBTC})(\text{L})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ 型MOFs材料,该材料孔道内有大量酰胺基和羧基,可有效吸附铀酰离子。在 pH 为7.8,铀浓度为 $6\text{ }\mu\text{g/L}$ 的模拟海水中吸附仅1 min,其吸附量可达 $0.53\text{ g U}/(\text{kg ads})$,是一种吸附速率极快的材料。在 35 mg/L 的铀溶液中吸附量最高可达 $115\text{ g U}/(\text{kg ads})$,但其最佳吸附条件是 pH 2的酸性条件。王君课题组^[13]合成一种 Mg-Co 双层金属氢氧化物ZIF-67衍生物MOFs材料,该材料在 pH 5.0下浓度为 232 mg/L 的铀溶液中吸附量为 $425\text{ g U}/(\text{kg ads})$,在 $200\text{ }\mu\text{g/L}$ 的模拟海水吸附量为 $0.4\text{ g U}/(\text{kg ads})$ 。

为解决MOFs材料不适宜在碱性条件下使用的问题,罗峰课题组^[14]在水热条件下,利用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、乙二磺酸二钠(Na_2EDS)和4,4'-二吡啶的 π - π 堆积和氢键自组装,合成了一种 Co-SLUG-35 型MOFs材料,该

材料在铀离子浓度 200 mg/L , pH 为9的碱性溶液中最高吸附量可达 $118\text{ g U}/(\text{kg ads})$,在 1 L 铀离子浓度为 $5.35\text{ }\mu\text{g/L}$ 的真实海水中吸附量达到 $1.05\text{ g U}/(\text{kg ads})$,他们还证明了该材料中的阴离子 EDS^{2-} 可以被铀酰离子替换,从而完成对铀酰离子的吸附。王君课题组^[15]利用氧化石墨烯(GO-COOH)和UiO-66 MOFs材料结合形成复合材料,该复合材料在浓度为 95 mg/L , pH 8的铀溶液中吸附容量为 $188.3\text{ g U}/(\text{kg ads})$,合成示意图如图2所示。该报道解决了传统MOFs材料不宜在碱性条件下使用的问题。

1.3 无机物基体改性材料

用于海水提铀的无机类吸附材料除了研究较多的金属氧化物吸附材料和MOFs外,还有其他类型的无机物基体改性材料。这类材料多采用比表面积大,化学性质稳定,种类繁多的无机物作基体,辅以具有吸附铀性能的有机官能团,形成海水提铀吸附材料。但这类材料大多粒径过小,在吸附过程中容易流失,不适宜大规模的海水提铀。介孔碳是一种新型的介孔材料,它比表面积大,孔径尺寸可调,可以避免传统聚合方法造成的孔堵塞,这些性质对提高材料的铀吸附容量有重要作用。张志宾课题组^[16]研究了CMK-3型介孔碳对铀的吸附能力,发现在 pH 6下CMK-3可对铀进行快速吸附,吸附容量较高,并且可以重复利用。但是海水中有大量的竞争离子,单纯

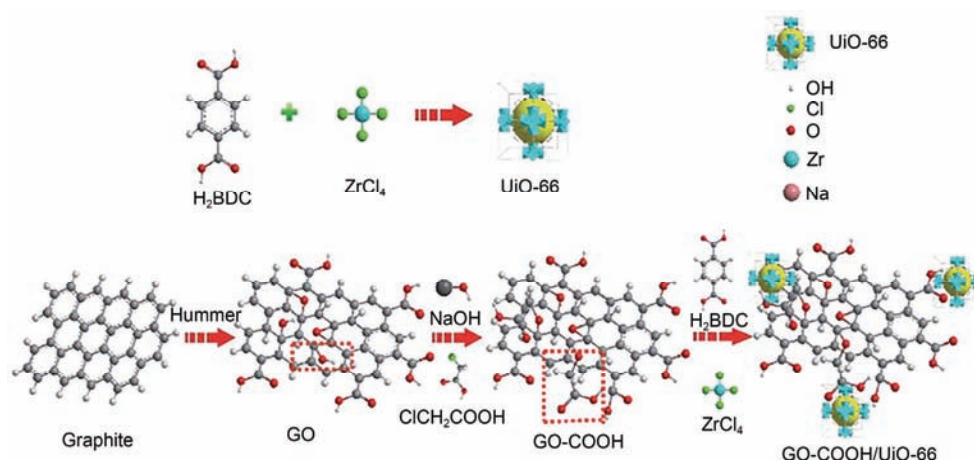


图2 (网络版彩色)GO-COOH/Uio-66 复合材料合成示意图
Figure 2 (Color online) Synthesis of GO-COOH/Uio-66 composites

的介孔碳材料对铀酰离子选择性不足,使得介孔碳吸附铀容量明显下降。

为了提高介孔碳对铀的选择吸附性,李首建课题组^[17,18]在邻二氯苯(ODCB)和亚硝酸戊酯的混合溶液中,将4-氨基苯乙酮肟成功接枝到CMK-5上(图3),实现CMK-5的胺肟化,肟基的存在有效地提高了介孔碳对铀的选择性。利用乙二醛和丙烯腈在180℃的水热条件下制备出功能化的水热碳材料,材料再经胺肟化后在pH 4.5,浓度300 mg/L的铀溶液中吸附量高达1021.6 g U/(kg ads)。刘宁课题组^[19]用等离子技术将碳纳米管表面进行修饰,得到偕胺肟基碳纳米管,发现其在pH 4.5的多离子环境中,对铀具有良好的吸附性能。碳基材料比表面积大,但其最适宜的吸附环境是酸性介质,而且其粒径过小,在吸附过程中容易流失,在未稳定成型之前,不适宜大规模的海水提铀。

王祥科课题组^[20]用介质阻挡放电等离子体激发原位聚合的方法制备出丙烯酰胺修饰的FeS/Fe₃O₄磁性复合材料,该吸附材料在pH 5.0下浓度为50 mg/L的铀溶液中的饱和吸附量为311 g U/(kg ads),且选择

性良好。磁性材料在洗脱时可以利用磁性分离的方法,减少化学试剂和微生物对材料的破坏。华道本课题组^[21]将表面含羟基的磁性纳米粒子经酯化和腈化反应后制得具有良好吸附性能的提铀材料,该材料在pH 8.0,浓度约120 mg/L的铀溶液中,5 min内吸附量达141.4 g U/(kg ads),选择性和吸脱附循环使用性能良好,其合成示意图如图4所示。

综上,虽然无机吸附材料具有制备简单、比表面积大、吸附速率快、易洗脱等优点,但是现有的无机材料还存在对铀吸附选择性不高、多在酸性条件下使用^[22,23]、易与其他盐离子形成络合离子、影响因素复杂、在海水中容易被破坏和不方便回收等不足,因此无机吸附材料应用于海水提铀还有较多的问题需要解决。

2 聚合物基吸附材料

聚合物基吸附材料是现阶段海水提铀吸附材料的主流,通常由基体材料和配体基团组成:基体材料具有高比表面积、机械强度和稳定性良好等特点,配体基团则对铀具有良好的吸附效率和吸附选择性,再利用接枝法将配体基团接枝到基体材料上,共同组成高性能的铀吸附材料。

2.1 基体材料

用于海水提铀的基体材料需要满足具有较好的机械强度与环境耐受度,能够在后续的物理化学修饰以及循环吸附试验操作中保持基本的结构和性质。同时,材料还要有较大的比表面积,且合成和修饰工

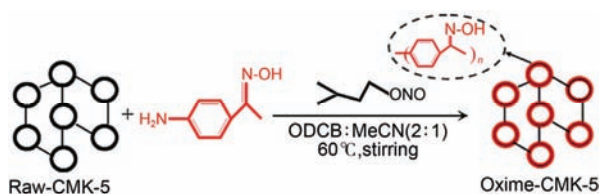


图3 (网络版彩色)胺肟化CMK-5的合成示意图
Figure 3 (Color online) Amidoximation of CMK-5

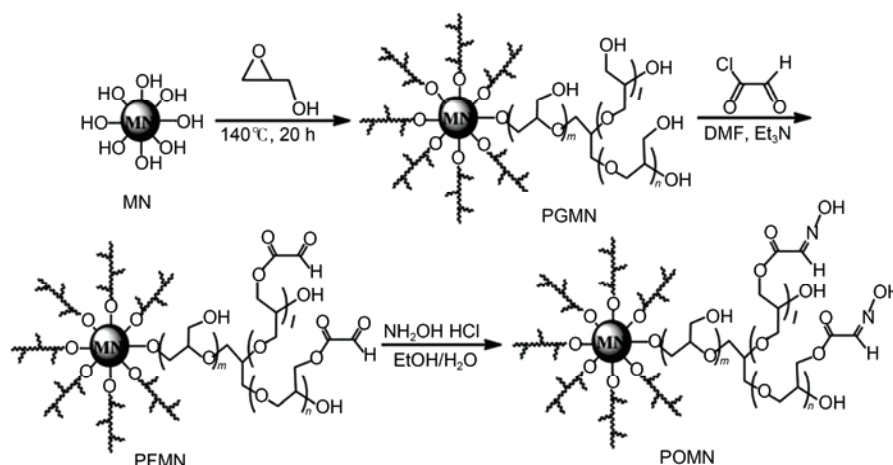


图4 胺肟化磁性纳米粒子合成示意图

Figure 4 Synthesis of amidoximated magnetic nanoparticles

艺应相对成熟,制备成本较低,适合大规模生产. 聚合物材料骨架均为体形结构,其分子间稳定的共价键使聚合物材料具有耐酸、碱及多种化学试剂的特征,因此聚合物材料可以广泛用于金属离子的富集、分离、分析与回收等领域. 用作海水提铀材料的聚合物基体主要是纤维类材料,纤维类材料比表面积大,单位质量纤维与铀接触的机率高,表面接枝改性工艺比较成熟,因此纤维类材料在海水提铀的基体选择上备受青睐. 聚合物中分子链的微区结构,包括基体主链结构以及功能基团侧链结构对材料吸附铀性能都有影响. 对纤维吸附材料表征研究发现,比表面积大、亲水性能佳的基体吸铀速率快,但同时要兼顾基体材料的力学强度,因而力学性能差的聚丙烯醇纤维等很少用作基体材料,而多用聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯等稳定性好的纤维材料.

吴国忠课题组^[6]采用辐射引发接枝聚合(RIGP)法将丙烯腈和丙烯酸(AA)接枝到超高分子量聚乙烯(UHMWPE)上(图5). 由于UHMWPE经辐照后生成的自由基稳定性高,并且自由基存活时间长,使得UHMWPE的接枝率高达300%. 进一步偕胺肟化处理

后,在铀离子浓度为331 $\mu\text{g/L}$ 且含有其他大量竞争离子的模拟海水中进行吸附性能测试,该吸附材料吸附量达到4.54 g U/(kg ads),并且耐热性和力学性能无明显降低. 由于胺肟化过程常在材料表面形成凝胶层,降低了材料的亲水性^[24],因而常采用引入羧基或胺基的方法,可有效提高亲水性铀吸附效率,但可能降低物理性能,所以在铀吸附性能和物理性能之间需要权衡,得到最合适的接枝比^[25-30].

除此之外,李景烨课题组^[31]在制备偕胺肟化复合材料的过程中,先将聚丙烯腈偕胺肟化,再制备聚丙烯偕胺肟的原液,并与聚偏氟乙烯乳液混合,通过静电纺丝的方法进行混纺,制备出偕胺肟化纳米复合纤维(图6). 该法摒弃了传统吸附材料“基体+配体”的组合形式,利用混纺的方法,在保证亲水性的同时,提高了纤维的多孔性,增强了材料的机械性能,同时提高了材料吸附效率和物理性能. 李景烨课题组^[32]还利用平行混合静电纺丝的方法将偕胺肟与羧基接枝到席状多孔纳米纤维表面,该材料对铀酰也有良好的吸附效果.

无纺布廉价且表面易修饰,是一种海事试验中

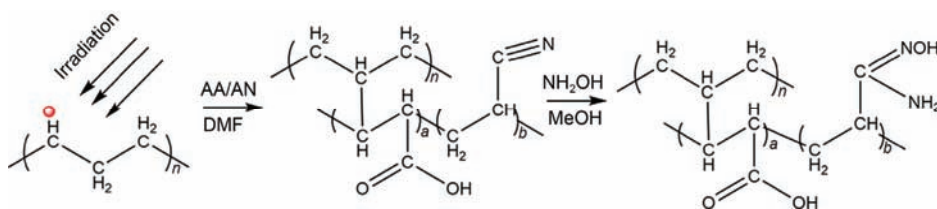


图5 (网络版彩色)AO-UHMWPE结构示意图

Figure 5 (Color online) Structure of AO-UHMWPE

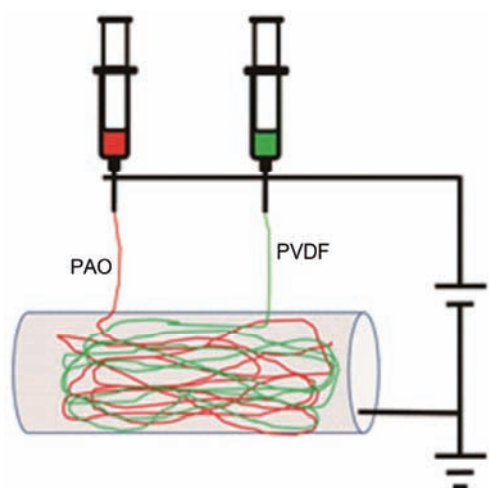


图6 (网络版彩色)静电纺丝制备偕胺肟化纳米复合纤维
Figure 6 (Color online) Preparation of amidoximated nanocomposite fibers by electrostatic spinning

常用的基体材料。李景烨课题组^[33]利用RIGP在聚乙烯无纺布表面接枝聚丙烯腈后,再通过胺肟化反应制备得到海水提铀吸附材料。华道本课题组^[34]在聚丙烯无纺布上接枝1-乙烯基咪唑后经过碱化反应和肟化反应制备出表面接枝偕胺肟的聚丙烯无纺布吸附材料,并指出带阳离子的材料更利于铀吸附。华道本课题组^[35]利用RIGP将4-乙烯基苄氯和1-乙烯基咪唑在 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 存在的条件下制备出聚丙烯无纺布表面印迹材料,该材料在pH 8.0下铀离子浓度约4.75 mg/L的铀溶液中吸附量可达133.3 g U/(kg ads),且具有良好的吸附选择性和耐盐度。华道本课题组^[36]还将偕胺肟成功修饰在聚苯乙烯纳米颗粒表面,证明高分子纳米颗粒基体也可用于中性水溶液中吸附铀。

2.2 修饰方法

常用的修饰基体材料的方法有辐射引发接枝聚合法和活性自由基聚合法等。辐射接枝法长期以来作为海水提铀吸附材料制备过程中最主要的修饰方法,其操作简单,可以容易地得到所需要的自由基团,并且不会引入化学试剂对材料产生影响和破坏,但其价格相对较贵,同时可能产生均聚物,影响接枝效率。活性自由基聚合是近年来学者们尝试较多的新型修饰方法,该法可以调控吸附材料接枝率、相对分子质量、分子量分布、端基种类以及聚合物结构,反应过程中极少出现均聚物,在改性材料方面有广

泛应用。

辐射引发接枝聚合法主要包括3个步骤:(1)电子束辐照处理:采用电子束对纤维进行辐照处理,在纤维表面形成活性位点;(2)接枝共聚过程:在惰性气氛下,将共聚单体(例如丙烯腈)接枝到纤维基体表面;(3)功能基团引入:与侧链上的基团进一步反应形成对铀具有吸附性能功能基团(例如偕胺肟),最终制得“基体+配体”组合形式的海水提铀吸附材料。辐射接枝法虽然具有清洁、简单、易于产生自由基等优点,在制备偕胺肟基吸附材料中使用较为广泛,但它同时具有分子量和接枝率不可控、可能产生均聚物降低接枝率进而影响吸附效率和价格昂贵等缺点,不利于工程化。

活性自由基聚合具有分子量和分子量分布可控、廉价、不产生均聚物和技术成熟易于产业化等特点。调控分子量和分子量分布,可以有效控制接枝率,选择性的接枝功能基团,得到组分更理想的吸附材料。在海水提铀吸附材料的制备中,最常用的活性自由基聚合方法是原子转移自由基聚合(ATRP)。匙芳廷课题组^[37]利用ATRP聚合制备出二乙烯基苯-氯甲基苯乙烯-偕胺肟共聚物,该共聚物在pH约为8.0,浓度为100 mg/L铀溶液中吸附量为115.40 g U/(kg ads),在pH约为8.0,浓度为10 $\mu\text{g/L}$ 铀溶液中吸附量为1.90 g U/(kg ads),重要的是该材料可以通过改变原料的配比,改变材料的粒径和比表面积。

综上所述,活性自由基聚合可有效调控配合基配比,且反应简单廉价,但国内海水提铀研究中活性自由基聚合的应用相对较少。合理运用新型合成方法,对开发新的海水提铀材料及改善材料的合成工艺有一定帮助。

2.3 配体机理与选择性

聚合物材料吸附铀酰离子主要是通过化学吸附,因此配体结构的设计和选择是材料制备和开发中的关键环节。配体的选择需要满足以下条件:(1)吸附性能良好,且具有较好的化学稳定性,对海水环境具有长时间的耐受性;(2)官能团对铀酰离子具有高的选择性,并具备多次循环使用的特性;(3)化学结构相对简单,制备加工成本较低,适合大规模的工业生产等。现阶段海水提铀最常用的配体基团是偕胺肟基。偕胺肟基官能团 $[-\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2](\text{AO})$ 对铀的吸附容量大、吸附效率高、选择性较好、且在海水环境接

近其最佳使用pH,并易于大量生产,成为近年来吸附铀酰离子领域最受关注的一类官能团.但其亲水性不佳,且在海水对铀酰离子选择性有限,低于铁、钒等离子,还有很大的改进空间.近年来,学者们不断探索其配位机理,改进修饰方法,研究碱溶液热处理对吸附性能的影响,并分析竞争离子干扰材料吸附铀酰的原因,提出采用引入辅助基团的方法,例如胺基和膦酸基团等,希望能提高吸附材料的吸附容量和选择性.

2.3.1 配位机理

摸清铀酰离子与偕胺肟基的配位机理,有助于我们从本质出发,设计更利于与铀酰离子进行配位的配体基团,不断优化吸附实验条件,探索出吸附效率和吸附选择性更好的海水提铀材料.

李隽课题组^[38]通过密度泛函理论(DFT)研究铀酰与偕胺肟基、醋酸根、戊二酰亚胺二肟、碳酸根和碳酸氢根的配位时发现,铀酰与偕胺肟基配位更稳定,他们还发现铀酰与偕胺肟基配合在热力学上更有利,而与醋酸根配合在动力学上更有利. Hay课题组^[39]通过DFT计算发现在水溶液中给电子肟基N、O原子和得电子铀酰在赤道平面以 η^2 配位形成稳定结构(图7). 石伟群课题组^[40]和吴国忠课题组^[41]研究发现在羧基和肟基同时存在的条件下,由于羧基容易电离,使得铀酰离子 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 中的碳酸根发生分解,促进了肟基与 UO_2^{2+} 的配合作用,二者形成协同效应,使得吸附量有效提高. 吴国忠课题组^[42]通过DFT计算得出肟基与 UO_2^{2+} 结合的最佳pH是中性. 吴国忠课题组^[43]还利用扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)和DFT探索偕胺肟基(AO)究竟是通过取代铀酰离子中的 CO_3^{2-} 与 UO_2^{2+} 形成配位,还是直接和 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 完成配位的机理进行研究时发现,偕胺肟基直接在赤道平面取代 CO_3^{2-} 基团形成稳定的复合物 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3-x}(\text{AO})_x]^{(4-x)-}$. DFT计算表明,虽然 CO_3^{2-} 静电吸引力强于偕胺肟基,但由于U的5f、6d轨道和 UO_2 -AO配合体的(N,O) 2p轨道形成杂化轨道,大大提高了AO和铀酰离子的结合力. 该工作证明了形成共价键对吸附提取过程的重要性,并指出阳离子吸附材料可能吸附效果更好. 华道本课题组^[44]通过聚氨肟-聚苯乙烯嵌段共聚物(PAO-b-PS)和3-丙烯酰胺以及三甲胺氯(MAPTAC)乳液聚合反应制备得到高电势胶体粒子,该胶体粒子相对负电势粒子具有更高的选择性和吸附容量,因而他们指出高电势

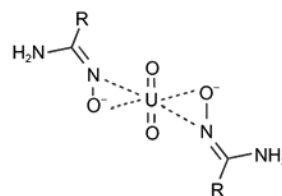


图7 偕胺肟与铀酰的 η^2 配位示意图

Figure 7 η^2 coordination between amidoxime and uranyl

可能会对偕胺肟与铀酰离子配合有帮助. 本课题组^[45-47]研究发现偕胺肟基上的胺基H与铀酰O会形成氢键,且引入供电子取代基可有效提高偕胺肟与铀酰离子的配位能力. 此外,本课题组^[48]通过在聚丙烯表面引入偕胺肟基和羧基,研究材料在不同pH环境下与铀酰的配位结构后发现: pH<4时,主要通过偕胺肟基与铀酰形成四配位结构实现吸附;而当pH超过4后,去质子化的羧基逐渐在配位中发挥作用,协同偕胺肟基与铀酰共同形成五配位结构,但发生主要配位作用的还是偕胺肟基,另外我们还发现在配位时C=N键变得更稳定,且与N相比,铀更倾向于与O发生配位.

在对配位机理有深入理解后,可从配位的本质入手,设计对铀有高吸附效率的配体结构,是我们探索其配位机理的最终目的. 林文斌课题组^[49]在DFT和热力学计算的指导下合成了一种双功能型吸附剂,该吸附剂理论饱和吸附量为710 g U/(kg ads). 这证明理论计算和实验制备的材料吸附铀性能保持一致,用理论计算设计分子的方法切实可行,但现阶段设计制备出的材料只适用于高浓度铀溶液中的吸附,在竞争离子很多的低浓度铀溶液中效果还有待提高.

2.3.2 主要竞争离子

现阶段制约偕胺肟基吸附材料进一步发展的主要因素就是偕胺肟基对铀酰离子的选择性不足,除对铀酰的吸附远低于V外,Mn等元素也对吸附铀酰有一定的影响;另外由于偕胺肟亲水性不佳,常需要碱溶液热处理形成羧酸盐提高其亲水性,但同时造成材料对Ca和Mg的吸附剧增,降低材料对铀的吸附容量. 为提高偕胺肟基海水提铀吸附材料的提铀性能,一定要提高其对铀酰离子的吸附选择性. 在诸多竞争离子中,与偕胺肟基吸附作用最强的是V. 石伟群课题组^[50]指出偕胺肟基与 VO_2^+ 通过单齿配位形成多环络合物,络合物中的金属-配体共价键较偕胺肟与铀酰离子更稳定,导致V成为最主要的竞争离子.

本课题组^[51]通过研究戊二酰亚胺二肟与Mn络合是焓与熵共同驱动的过程, 提高温度会促进二者络合; 二者络合后又会促进二价和三价Mn的氧化还原反应, 海水环境中约有15%的平衡态Mn与该配合基发生络合. 因而Mn也是一种与铀酰竞争的元素. 由表1可知, 海水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子含量非常高, 偕胺肟基材料经碱溶液热处理后产生的羧酸盐极易与其结合而降低铀酰的吸附容量.

海水中铀酰离子主要以 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 形式存在, 其他配体在对铀酰离子进行吸附配位时, 与碳酸根竞争发生置换的步骤是速率决定步骤. 针对偕胺肟基类吸附材料亲水性和对铀选择性不足的缺点, 学者们尝试使用亲水性更好的膦酸和胺基等作为辅助基团, 希望能得到高吸附选择性的吸附材料.

膦酸基团可以直接用辐射接枝聚合的方法, 将带有膦酸的单体接枝到纤维基体上, 膦酸基团中含有的羟基($-\text{OH}$)和 $\text{P}=\text{O}$ 对铀酰离子具有很强的络合作用, 且羟基提供 H^+ 可以催化 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 的解络作用, 从而增强膦酸基团对铀酰离子的吸附作用. 膦酸类吸附材料的吸附平衡时间短, 可缩短材料在海水中的浸泡时间, 降低材料的损耗, 增加其使用次数. 陈靖课题组^[52]用烷基膦氧化物修饰SBA-15介孔硅材料, 制得的吸附材料呈有序介孔结构, 有极高的比表面积, 由于膦基和硅烷都具有良好的吸附效果, 材料在酸性铀溶液中30 min即可完成吸附. 本课题组^[53]用乙烯基膦酸修饰聚乙烯醇纤维制备得到对铀有一定吸附能力的材料, 但是单纯的膦酸基多在酸性介质中对铀酰吸附效果好^[54], 要使其应用于海水提铀中还需要进行进一步修饰以适应海水的pH环境.

胺基有良好的亲水性, 在铀溶液浓度为 mg/L 级时对铀有良好的吸附性. 李景烨课题组^[55]和吴国忠课题组^[56]分别在聚乙烯/聚丙烯(PE/PP)无纺布和聚苯乙烯(PS)基体上接枝链长和胺基种类均不同的4种胺基基团: 二乙基胺(DEA)、乙基二胺(EDA)、二亚乙基三胺(DETA)和三亚乙基四胺(TETA), 制得海水提铀材料. 吴国忠课题组^[56]用DFT分析四种胺基基团与铀酰的配合稳定性, 发现伯胺稳定性优于仲胺、短链胺优于长链胺, 并推测质子化胺发生离子交换导致吸附效率大幅度提高. 王君课题组^[57]用一种温和的制备方法在聚丙烯腈纤维表面接枝羧基和赖氨酸后(图8), 材料在pH为6的200 mg/L 铀溶液中吸附量达到405 $\text{g U}/(\text{kg ads})$, 对竞争离子吸附能力 $\text{UO}_2^{2+} \gg$

$\text{Pb}^{2+} \gg \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Sr}^{2+}$. 王君课题组^[58]还在多孔丝瓜纤维表面上接枝氯甲基环氧乙烷(EPI), 接着利用开环反应和酸碱反应成功引入EDA和EDTA, 该工作利用EPI和EDA作为“桥梁”, 在丝瓜纤维材料表面接枝了大量EDTA, 有效解决了由于EDTA位阻较大所造成的官能团在丝瓜纤维材料表面直接接枝率较小的问题. 相比在丝瓜纤维表面直接接枝EDTA, 该法制得的材料表面有更多的胺基和羧基, 对铀的吸附容量和吸附速率得到很大提升. 类似的, 王君课题组^[59]用氧化石墨烯与牛血清蛋白通过碳化二亚胺诱导形成共价键, 使得材料表面同样含有大量胺基和羧基, 材料对铀有较好的吸附效果. 叶钢课题组^[60]将多巴胺聚合物分别组装到磁性纳米粒子(MNP)、有序介孔碳(OMC)和玻璃纤维(GFC)表面(图9), 组装过程对材料物理性能影响不大, 而且吸附材料耐酸度很好. 该类吸附材料在添加了铀的模拟海水中吸附效果良好, 但其吸附速率较慢. 材料对铀酰选择性很好, 很少吸附 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等, 几乎不吸附V. 其吸附机理是酚羟基与铀酰在赤道平面形成双齿配位. 由于胺基具有良好的铀吸附选择性, 在将来的研究中, 可更深入探索其吸附铀的配位机理, 有望成为偕胺肟基的最佳辅助基团甚至替代物.

聚合物基吸附材料由于其易成型易在海水投放回收等特质, 成为当前海水提铀研究的主流材料. 其中, 偕胺肟基吸附材料是当前应用最多的海水提铀材料, 此类材料对铀具有良好的吸附容量和吸附效率, 目前最大的问题是选择性不足. 未来研究的焦点是: 从机理出发, 选择配体基团以解决选择性问题, 或者寻找可以代替偕胺肟基的新型配体.

3 海试试验

尽管日本早在1999~2001年^[61]就将海水提铀应用在真实的海试试验中, 并成功制得铀黄饼, 吸附容量达到0.5~1.5 $\text{g U}/(\text{kg ads})$; 但是海水提铀发展至今, 吸附材料在真实海水中吸附效率依然不高, 现阶段的海试试验技术也不成熟. 国内进行过实地海试试验的科研院所和高校较少, 想要实现真正大规模的海水提铀工程化试验, 不仅需要制备更高性能的铀吸附材料, 还需要对真实海水进行全面的评估, 分析海水环境与吸附材料二者间的相互影响.

中国工程物理研究院是国内首次开展海水提铀海试试验研究的单位, 他们分别在2011和2013年

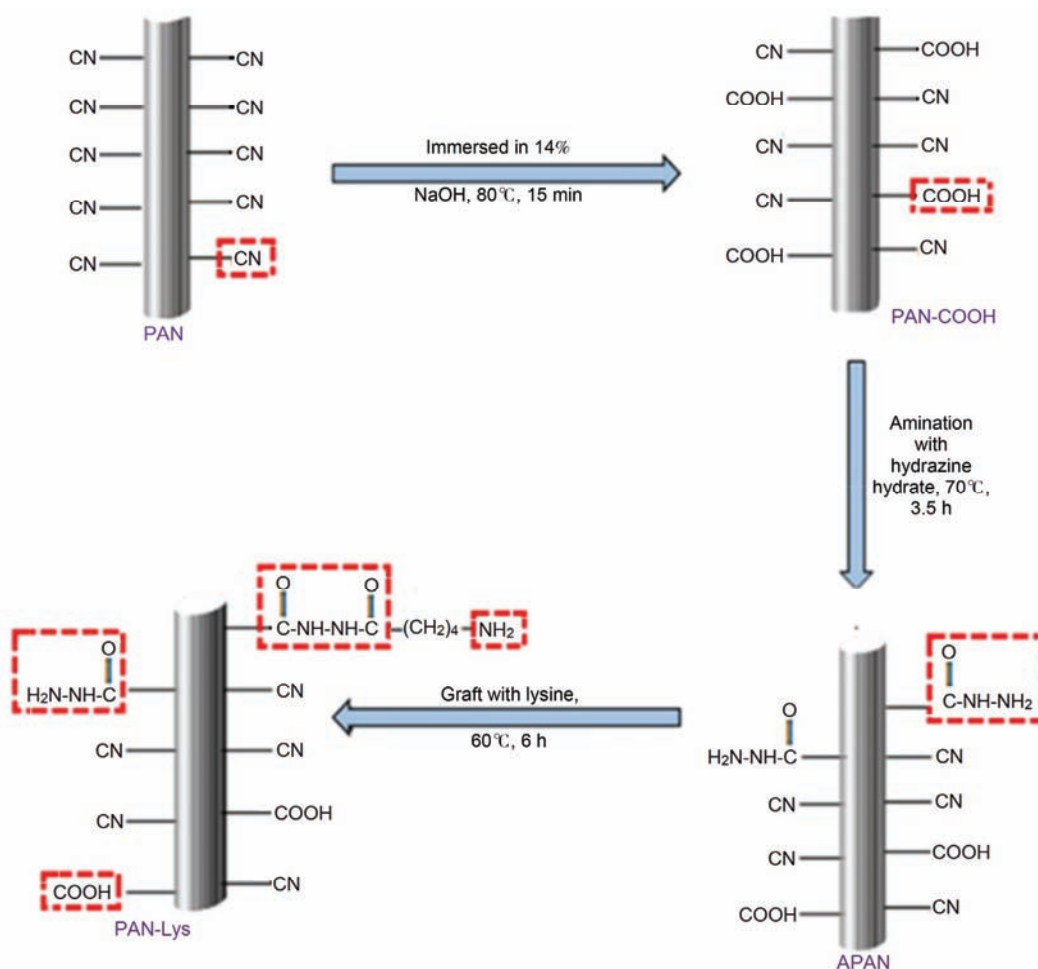


图8 (网络版彩色)聚丙烯腈纤维表面接枝羧基和赖氨酸过程示意图

Figure 8 (Color online) Progress of grafting carboxyl and lysine onto polyacrylonitrile fiber

进行了两次海水提铀海试试验. 2011年, 为了验证海水提铀的可行性, 开展了偕胺肟类材料的预辐照法放大制备, 获得了10 kg的无纺布类功能材料, 根据南海近海海域的海洋环境, 设计并加工了海水提铀装置, 装置主要由吸附材料、不锈钢网板、网状不锈钢容器等部分组成(图10). 在进行海试提铀试验吸附20天后, 对材料进行收集, 并对铀进行分离和富集(吸附前后材料外观如图11所示), 得到材料吸附容量为0.1 g U/(kg ads)左右的结果, 与日本的研究成果有较大的差距, 原因主要是材料的功能化效率低、物理性能差等. 针对这些问题, 他们从基材选型、制备工艺、材料构型及提铀装置设计等方面进行了优化, 最终采用纤维类材料进行辐射乳液接枝聚合, 获得了接枝率达300%的功能材料. 于2013年进行了第二次海试试验, 材料的吸附容量有所提高, 达0.3 g U/(kg

ads), 他们推测材料吸附量不仅与材料自身吸附、物理性能等有关, 还与海洋中其他外界因素有关, 例如试验所选区域海水深度、泥沙和微生物含量、海水流速和温度等, 所以研究海水提铀环境对海水提铀效率的影响十分必要.

中国科学院上海应用物理研究所在中国福建厦门、广东饶平、浙江岱山、三亚崖城4个真实海域以及美国PNNL-MSL测试平台上开展海水提铀验证试验, 目前最高吸附容量可达到2.1 g U/(kg ads)(自然海水, 无驱动力); 其中一种AO基UHMWPE纤维对U的选择性远高于V^[62].

4 总结与展望

在化石燃料日渐枯竭、核电高速发展的今天, 海水提铀是国家应对铀资源短缺的重要策略. 但是结

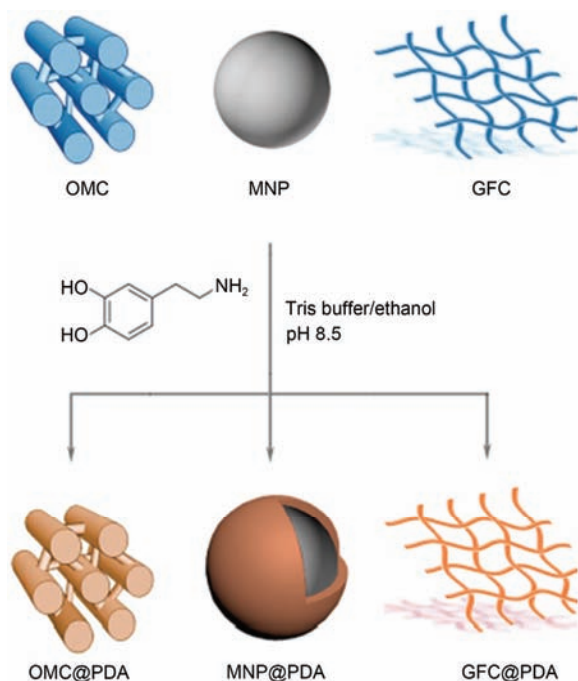


图9 (网络版彩色)聚多巴胺组装到OMC, MNP和GFC表面过程示意图

Figure 9 (Color online) Assembling polydopamine onto OMC's, MNP's and GFC's surface

合我国现阶段海水提铀研究进展来看,主要还存在以下一些问题:(1) 由于海水体系太过复杂,海水提铀的理论研究需要考虑的因素非常多,目前的理论研究都是采用大量的简化手段针对某一点问题进行研究,理论研究的深度和系统性都严重不足;(2) 提铀材料在现阶段的性能距离工程应用还有较大的差距,制备方法和成本控制等方面对于实现市场竞争力还有一定的距离;(3) 国内海水提铀性能研究缺乏统一的标准,各实验室在不同的条件下获得的吸附数据可比性较低,不利于对提铀材料的优化筛选;

(4) 海洋环境效应对海水提铀的影响还不清楚,包括海洋流速、温度和离子强度等对材料吸附铀酰离子的影响,以及海洋生物和海水腐蚀等材料产生破坏等方面都亟待系统的研究;(5) 海水提铀海试试验次数少、规模小、认识浅,对于海试工程化技术的研究还有很多工作要做。

针对以上问题,我国在未来海水提铀研究方向可聚焦于以下几点:(1) 提高理论研究的深度和系统性,建立数据库,针对海水体系中最关键的影响因素建立理论模型,开展材料的吸附热力学和动力学研究,从根本上掌握提铀材料的设计研制规律;(2) 海水提铀材料发展需要进一步深入理解海水提铀的过程机理,深入理解提铀材料在海洋环境下的过程机理与影响因素,提高材料在海水中的提铀能力和使用周期,大力发展先进仪器、新型材料等应用于海水提铀项目中为海水提铀工程化研究做好充分的技术准备;(3) 搭建我国海水提铀公共测试平台,发展标



图10 (网络版彩色)提铀装置与无纺布功能材料实物图

Figure 10 (Color online) Uranium extracting devices and functional non-woven fabrics materials by CAEP

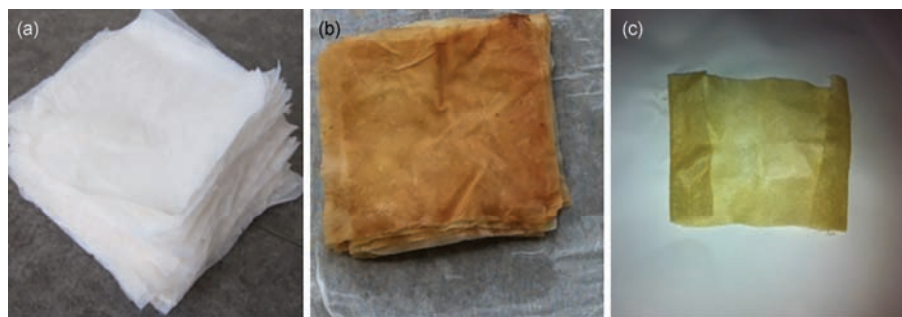


图11 (网络版彩色)无纺布提铀材料提铀前(a)、提铀后(b)及洗脱后(c)实物图

Figure 11 (Color online) Non-woven fabrics materials photos in every stage. (a) Before adsorption; (b) after adsorption; (c) after elution

准化的方法考察提铀性能,对于统一我国海水提铀性能测试标准,促进我国海水提铀材料研发优化非常重要;(4) 深入研究海洋环境效应对吸附材料的影响,根据海洋特有的环境,针对性地设计材料的结构和性质,提高其在真实海水中的吸附效率和重复利用率.通过研究竞争离子与吸附材料的配位机理,优化洗脱和分离方法,提高洗脱和分离效率,增强材料的重复利用性能;(5) 海水提铀海试试验是真正检验提铀性能的关键,是海水提铀能否成功的试金石,海试试验能够发现很多项目运行的实际问题,因此海试是海水提铀研究必须开展的研究项目,应该重视

海水提铀海试技术的开发,为海水提铀工程化做好技术储备;(6) 海水提铀的成本是海水提铀能够工业化的核心点,海水提铀的成本降低到150美元/(kg U),海水提铀就会具有非常好的市场竞争力.降低海水提铀的成本主要可以通过提高单次铀吸附容量和增加提铀材料循环使用次数来实现,目前应用最多的偕胺肟型高分子提铀材料的理论吸附容量可以达到690~1380 g U/(kg ads),而现在最好的提铀材料在海水中的吸附容量不足10 g U/(kg ads).因此海水提铀的研究还有很大的进步空间和美好的前景,一旦取得突破,海水提铀将真正成为改变世界的分离技术.

参考文献

- 1 Fukaya Y, Goto M. Sustainable and safe energy supply with seawater uranium fueled HTGR and its economy. *Ann Nucl Energy*, 2017, 99: 19–27
- 2 Xiong J, Wen J, Hu S, et al. Progress in extracting uranium from seawater of China (in Chinese). *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 37: 257–265 [熊洁, 文君, 胡胜, 等. 中国海水提铀研究进展. *核化学与放射化学*, 2015, 37: 257–265]
- 3 Chen S S, Ren Y, Ding H Y, et al. Research progress of extraction uranium from seawater (in Chinese). *Atom Energy Sci Technol*, 2015, 49: 415–423 [陈树森, 任宇, 丁海云, 等. 海水提铀的研究进展. *原子能科学技术*, 2015, 49: 415–423]
- 4 Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world. *Nature*, 2016, 532: 435–437
- 5 Endrizzi F, Leggett C J, Rao L F, et al. Scientific basis for efficient extraction of uranium from seawater. I: Understanding the chemical speciation of uranium under seawater conditions. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 4249–4256
- 6 Hu J T, Ma H J, Xing Z, et al. Preparation of amidoximated ultrahigh molecular weight polyethylene fiber by radiation grafting and uranium adsorption test. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 4118–4124
- 7 Yamashita H, Ozawa Y, Nakajima F, et al. The collection of uranium from seawater with hydrous metal oxide. IV: Physical properties and uranium adsorption of hydrous titanium(IV) oxide. *Bull Chem Soc Jpn*, 1980, 53: 3050–3053
- 8 Yamashita H, Ozawa Y, Nakajima F, et al. The collection of uranium from seawater with hydrous metal oxide. II: The mechanism of uranium adsorption on hydrous titanium(IV) oxide. *Bull Chem Soc Jpn*, 1980, 53: 1–5
- 9 Zhuang Z, Ou X, Li J, et al. Interfacial engineering improved the selective extraction of uranyl from saline water by nano-Mg(OH)₂ and the underlying mechanism. *ACS Sust Chem Eng*, 2016, 4: 801–809
- 10 Ma S L, Huang L, Ma L J, et al. Efficient uranium capture by polysulfide/layered double hydroxide composite. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3670–3677
- 11 Shen L, Han X L, Qian J, et al. Amidoximated poly(vinyl imidazole)-functionalized molybdenum disulfide sheets for efficient sorption of a uranyl tricarbonate complex from aqueous solutions. *RSC Adv*, 2017, 7: 10791–10797
- 12 Wang L L, Luo F, Dang L L, et al. Correction: ultrafast high-performance extraction of uranium from seawater without pretreatment using an acylamide- and carboxyl-functionalized metal-organic framework. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 13724–13730
- 13 Li R M, Che R, Liu Q, et al. Hierarchically structured layered-double-hydroxides derived by ZIF-67 for uranium recovery from simulated seawater. *J Hazard Mater*, 2017, 338: 167–176
- 14 Li J Q, Gong L L, Feng X F, et al. Direct extraction of U(VI) from alkaline solution and seawater via anion exchange by metal-organic framework. *Chem Eng J*, 2017, 316: 154–159
- 15 Yang P P, Liu Q, Liu J Y, et al. Interfacial growth of a metal-organic framework (UiO-66) on functionalized graphene oxide (GO) as a suitable seawater adsorbent for extraction of uranium(VI). *J Mater Chem A*, 2017, 5: 17933–17942
- 16 Nie B W, Zhang Z B, Cao X H, et al. Sorption study of uranium from aqueous solution on ordered mesoporous carbon CMK-3. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 295: 663–670
- 17 Tian G, Geng J, Jin Y, et al. Sorption of uranium(VI) using oxime-grafted ordered mesoporous carbon CMK-5. *J Hazard Mater*, 2011, 190: 442–450
- 18 Yang X D, Li J, Liu J, et al. Simple small molecule carbon source strategy for synthesis of functional hydrothermal carbon: Preparation of

- p>highly efficient uranium selective solid phase extractant.
- J Mater Chem A*
- , 2014, 2: 1550–1559
- 19 Wang Y, Gu Z, Yang J, et al. Amidoxime-grafted multiwalled carbon nanotubes by plasma techniques for efficient removal of uranium(VI). *Appl Surf Sci*, 2014, 320: 10–20
 - 20 Shao D D, Wang X X, Li J X, et al. Reductive immobilization of uranium by PAAM-FeS/Fe₃O₄ magnetic composites. *Environ Sci Water Res Technol*, 2015, 1: 169–176
 - 21 Xu M Y, Han X L, Hua D B. Polyoxime-functionalized magnetic nanoparticles for uranium adsorption with high selectivity over vanadium. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 12278–12284
 - 22 Yin X J, Bai J, Tian W, et al. Uranium sorption from saline lake brine by amidoximated silica. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 313: 113–121
 - 23 Yu H W, Yang S S, Ruan H M, et al. Recovery of uranium ions from simulated seawater with palygorskite/amidoxime polyacrylonitrile composite. *Appl Clay Sci*, 2015, 111: 67–75
 - 24 Zhao H H, Liu X Y, Yu M, et al. A study on the degree of amidoximation of polyacrylonitrile fibers and its effect on their capacity to adsorb uranyl ions. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 3101–3106
 - 25 Xu L, Hu J T, Ma H J, et al. Amidoxime-based adsorbents prepared by cografting acrylic acid with acrylonitrile onto HDPE fiber for the recovery of uranium from seawater. *Nucl Sci Technol*, 2017, 28: 45
 - 26 Li R, Pang L J, Ma H J, et al. Optimization of molar content of amidoxime and acrylic acid in UHMWPE fibers for improvement of seawater uranium adsorption capacity. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 311: 1771–1779
 - 27 Chi F T, Hu S, Xiong J, et al. Adsorption behavior of uranium on polyvinyl alcohol-g-amidoxime: Physicochemical properties, kinetic and thermodynamic aspects. *Sci Chin Chem*, 2013, 56: 1495–1503
 - 28 Xing Z, Hu J T, Wang M H, et al. Properties and evaluation of amidoxime-based UHMWPE fibrous adsorbent for extraction of uranium from seawater. *Sci Chin Chem*, 2013, 56: 1504–1509
 - 29 Chi F T, Xiong J, Hou J W, et al. Improvement in uranium adsorption properties of amidoxime-based adsorbent through cografting of amine group. *J Disper Sci Technol*, 2013, 34: 604–610
 - 30 Chi F T, Xiong J, Hu S, et al. High performance of amidoxime/amine functionalized polypropylene for uranyl(VI) from aqueous solution. *e-Polymers*, 2014, 13: 135–143
 - 31 Xie S, Liu X, Zhang B, et al. Electrospun nanofibrous adsorbents for uranium extraction from seawater. *J Mater Chem A*, 2014, 3: 2552–2558
 - 32 Zhang B W, Guo X J, Xie S Y, et al. Synergistic nanofibrous adsorbent for uranium extraction from seawater. *RSC Adv*, 2016, 6: 81995–82005
 - 33 Liu X Y, Liu H Z, Ma H J, et al. Adsorption of the uranyl ions on an amidoxime-based polyethylene nonwoven fabric prepared by preirradiation-induced emulsion graft polymerization. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 15089–15095
 - 34 Zeng Z H, Wei Y Q, Shen L, et al. Cationically charged poly(amidoxime)-grafted polypropylene nonwoven fabric for potential uranium extraction from seawater. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 8699–8705
 - 35 Zhang L X, Yang S, Qian J, et al. Surface ion-imprinted polypropylene nonwoven fabric for potential uranium seawater extraction with high selectivity over vanadium. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 1860–1867
 - 36 Huang L, Zhang L X, Hua D B. Synthesis of polyamidoxime-functionalized nanoparticles for uranium(VI) removal from neutral aqueous solutions. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 305: 445–453
 - 37 Chi F T, Wen J, Xiong J, et al. Controllable polymerization of poly-DVB-VBC-g-AO resin via surface-initiated atom transfer radical polymerization for uranium removal. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 309: 787–796
 - 38 Xu C F, Jing S U, Xiang X U, et al. Theoretical studies on the complexation of uranyl with typical carboxylate and amidoximate ligands. *Sci Chin Chem*, 2013, 56: 1525–1532
 - 39 Vukovic S, Watson L A, Kang S O, et al. How amidoximate binds the uranyl cation. *Inorg Chem*, 2012, 51: 3855–3859
 - 40 Guo X J, Xiong X G, Li C, et al. DFT investigations of uranium complexation with amidoxime-, carboxyl- and mixed amidoxime/carboxyl-based host architectures for sequestering uranium from seawater. *Inorg Chim Acta*, 2016, 441: 117–125
 - 41 Wang C Z, Lan J H, Wu Q Y, et al. Theoretical insights on the interaction of uranium with amidoxime and carboxyl group. *Inorg Chem*, 2014, 53: 9466–9476
 - 42 Guo X J, Wang Y X, Li C, et al. Optimum complexation of uranyl with amidoxime in aqueous solution under different pH levels: Density functional theory calculations. *Mol Phys*, 2015, 113: 1327–1336
 - 43 Zhang L J, Su J, Yang S T, et al. Extended X-ray absorption fine structure and density functional theory studies on the complexation mechanism of amidoximate ligand to uranyl carbonate. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 4224–4230
 - 44 Zhang L X, Huang L, Zeng Z H, et al. Zeta potential-assisted sorption of uranyl tricarboxylate complex from aqueous solution by polyamidoxime-functionalized colloidal particles. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 13026–13032

- 45 Qin Z, Ren Y M, Shi S W, et al. The enhanced uranyl-amidoxime binding by the electron-donating substituents. *RSC Adv*, 2017, 7: 18639–18642
- 46 Yang C T, Han J, Liu J, et al. “One-pot” synthesis of amidoxime via Pd-catalyzed cyanation and amidoximation. *Org Biomol Chem*, 2015, 13: 2541–2545
- 47 Chi F T, Li P, Xiong J, et al. Density functional study of uranyl(VI) amidoxime complexes. *Chin Phys B*, 2012, 21: 179–186
- 48 Xiong J, Hu S, Liu Y, et al. Polypropylene modified with amidoxime/carboxyl groups in separating uranium(VI) from thorium(IV) in aqueous solutions. *ACS Sust Chem Eng*, 2017, 5: 1924–1930
- 49 Piechowicz M, Abney C W, Zhou X, et al. Design, synthesis, and characterization of a bifunctional chelator with ultrahigh capacity for uranium uptake from seawater simulant. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 4170–4178
- 50 Wang C Z, Wu Q Y, Lan J H, et al. Complexation of vanadium with amidoxime and carboxyl groups: Uncovering the competitive role of vanadium in uranium extraction from seawater. *Radiochim Acta*, 2017, 105: 541–553
- 51 Xie X, Tian Y, Qin Z, et al. Complexation of manganese with glutarimidedioxime: Implication for extraction uranium from seawater. *Sci Rep*, 2017, 7: 43503
- 52 Zhang W, Ye G, Chen J. New insights into the uranium adsorption behavior of mesoporous SBA-15 silicas decorated with alkylphosphine oxide ligands. *RSC Adv*, 2016, 6: 1210–1217
- 53 Chi F T, Wang X L, Xiong J, et al. Polyvinyl alcohol fibers with functional phosphonic acid group: Synthesis and adsorption of uranyl (VI) ions in aqueous solutions. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 296: 1331–1340
- 54 Alexandratos S D, Zhu X P, Florent M, et al. Polymer-supported bifunctional amidoximes for the sorption of uranium from seawater. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 4208–4216
- 55 Chi H Y, Liu X Y, Ma H J, et al. Adsorption behavior of uranyl ions onto amino-type adsorbents prepared by radiation-induced graft copolymerization. *Nucl Sci Technol*, 2014, 25: 20–26
- 56 Guo X J, Huang L L, Li C, et al. Sequestering uranium from $\text{UO}_2[(\text{CO}_3)_3]^{4+}$ in seawater with amine ligands: Density functional theory calculations. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 14662–14673
- 57 Li W T, Liu Q, Liu J Y, et al. Removal U(VI) from artificial seawater using facilely and covalently grafted polyacrylonitrile fibers with lysine. *Appl Surf Sci*, 2017, 403: 378–388
- 58 Su S Z, Liu Q, Liu J Y, et al. Enhancing adsorption of U(VI) onto EDTA modified *L. cylindrica* using epichlorohydrin and ethylenediamine as a bridge. *Sci Rep*, 2017, 7: 44156
- 59 Yang P P, Liu Q, Liu J Y, et al. Bovine serum albumin-coated graphene oxide for effective adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 3588–3598
- 60 Wu F C, Pu N, Ye G, et al. Performance and mechanism of uranium adsorption from seawater to poly(dopamine)-inspired sorbents. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 4606–4614
- 61 Seko N, Katakai A, Hasegawa S, et al. Aquaculture of uranium in seawater by fabric-adsorbent submerged system. *Nucl Technol*, 2003, 144: 274–278
- 62 Ling C J, Liu X Y, Yang X J, et al. Uranium adsorption tests of amidoxime-based ultrahigh molecular weight polyethylene fibers in simulated seawater and natural coastal marine seawater from different locations. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 1103–1111

Summary for “中国海水提铀研究进展”

Research advances on extracting uranium from seawater in China

Hao Li^{1,2}, Jun Wen¹ & Xiaolin Wang^{1,2*}¹ Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;² Department of Nuclear Science and Technology, College of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

* Corresponding author, E-mail: xlwang@caep.cn

Uranium resource is the basic resources for the development of nuclear industry and strategic resources for the development of nuclear energy, which is also an important factor to realize the sustainable development of nuclear power. More than 1000× uranium resource exists in seawater than in terrestrial ores. With the demand on nuclear electricity increasing in the coming decades, extracting uranium from seawater is the most promising and feasible solution to the shortage of conventional uranium resources. Extracting uranium from seawater, as a comprehensive and practical event, meet several great challenges. Firstly, the uranyl ions concentration in seawater is ultralow (3.3 μg/L), and the concentration of coexisting ions is much higher than uranyl ions. Secondly, the high salinity or ionic strength, the temperature and the specific pH value in seawater is usually stable. Thirdly, biofouling and flowing water may influence the physical and chemical properties of the adsorbents, which also reduces the reusing rate of the adsorbents. So the core of research on extracting uranium from seawater is searching and preparation for adsorbents with high efficiency, selectivity, durability and reusability. The adsorbents contains inorganic adsorbents and polymeric adsorbents. Inorganic adsorbents like metal oxides and MOFs, perform high surface area and adsorption rate in low pH value, but cannot be widely used in real seawater. Polymeric adsorbents like poly(amidoxime) is widely used in recent researches, they perform well in selectivity, adsorption capacity and durability. Polymeric adsorbents are mainly prepared by radiation-induced graft polymerization (RIGP) and atom transfer radical polymerization (ATRP). In this paper, the research advances on extracting uranium from seawater in China is introduced on uranium adsorbents, adsorption mechanism and marine tests.

Although extracting uranium from seawater is widely paid attention to since 1960s, there are still countless problems to solve. Firstly, the mechanism research on extracting uranium from seawater is usually simplified because there are too many complex factors in seawater. Secondly, the current preparation methods are still much too complicated, so the materials' costs are still very high. Thirdly, there is no specific standard for the evaluation of the adsorbents, which is bad for the optimization of uranium adsorbents. Fourthly, the marine environment factors, like seawater temperature and seawater velocity, may influence the adsorption process. Finally, the engineering of marine tests needs more experience to reduce the cost and improve the efficiency.

Only by solving the above problems, can the goal of extracting uranium from seawater be achieved. Firstly, establish a database to improve the depth and systematic of theoretical research, so that we can grasp the methods to design a new adsorbent with high properties. Secondly, introduce new preparation methods, new device and new materials to the extracting uranium from seawater area. Thirdly, build a public testing platform and develop standardized methods to evaluate the performance of the uranium adsorbents. Fourthly, investigate the influence of marine environment factors on adsorbents performance in real seawater. Finally, attempt more marine tests for the optimization of the adsorbents and extracting devices to reduce the costs. So that the engineering of extracting uranium from seawater can finally achieved in the future.

extracting uranium from seawater, uranium adsorption materials, uranium adsorption mechanism, amidoxime, marine test

doi: 10.1360/N972017-01122