

高分子铈吸附材料的研究进展

朱宁波,赵 晓,赵达慧*

(北京大学化学与分子工程学院,北京 100871)

摘要:近年来,随着核电的发展,对金属铈的需求不断增加。自然界中,除了有限的陆地铈矿之外,盐湖、海水等水体中蕴含大量由水循环体系带入的可溶性铈盐。如能实现这部分铈资源的有效利用,将可为核能源的持续开发利用提供巨大的原材料储备。此外,核燃料裂变发电过程中产生的含有铈元素的废水,将其中的铈元素有效去除,甚至加以循环利用也是十分重要的科研课题。这两方面问题的研究和解决都可以从开发高效的铈吸附材料入手,实现水溶液中铈元素的有效提取。在众多的潜在铈吸附材料中,高分子材料以其突出的性能受到广泛关注,成为这一领域最有发展前景的材料之一。国际上利用高分子材料进行的海水吸附试验已获得值得关注的成果。随着相关研究的不断深化和发展,将有望发展出高吸附容量、高选择性、可多次循环使用的高效高分子铈吸附材料,为核能源的开发和使用提供有力的支撑。

关键词:铈元素; 铈酰离子; 化学吸附; 高分子材料

引言

据估计,海水中铈的总储量达到 40 多亿吨,约为陆地铈储量的 1000 倍,具有非常可观的利用价值。海水中的铈元素主要是以碳酸铈酰的形式存在^[1~3]。通过吸附的方式从海水中进行铈元素的提取,需要开发高效的铈吸附材料。为了实现这一目标,研究者们从多个角度出发,制备并尝试了多种吸附材料^[4]。按照基底材料的化学性质,目前研究的铈吸附材料主要可以分为无机材料^[5](包括石墨烯类材料、碳纳米管类材料、活性炭等碳素材料、多孔硅/二氧化硅材料、水合二氧化钛类材料、硅酸盐类材料等)、金属有机复合物(包括金属有机框架材料(MOF)^[6]、金属有机纳米颗粒等^[7])、包括生物大分子在内的生物质材料^[8]以及合成高分子聚合物等。

其中,聚合物材料在这一领域占有重要的地位^[9~11],主要具有以下特点和优势:

(1)有机高分子材料通常具有较高的机械强度,能够耐受不同的物理和化学加工修饰手段,在吸附实验中对环境的耐受程度也较高;

(2)有机高分子的合成方法成熟,可以较为方便地获得具有大比表面积的纤维和多孔结构,也便于将不同化学结构的活性基团通过化学修饰引入高分子链,从而实现铈吸附性能的调控;

(3)有机高分子材料的制备成本相对较低,后续工业加工技术也相对成熟,适合进行大规模制备加工。

本综述将从高分子基底材料的类型、配位官能团的种类、材料的制备方法以及铈吸附试验效果等几个方面来介绍高分子铈吸附材料的最新发展概况。

1 聚合物基底材料

用于铈酰离子吸附的聚合物基底材料需要满足一些基本的性能要求,包括具有一定的机械强度与环

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.09.006

收稿:2015-07-03;修回:2015-07-14;

基金项目:国家自然科学基金委(21222403)资助;

作者简介:朱宁波(1984—),男,博士后,博士后期间主要从事高分子功能材料研究;

* 通讯联系人:赵达慧,E-mail: dhzhao@pku.edu.cn.

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,材料的合成工艺需相对成熟,制备成本较低,适合大规模生产。

在已开展的研究中,使用最多的基底是聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯为代表的聚烯烃类材料。它们能够很好地满足吸附材料所需具备的基本要求。例如,以聚乙烯纤维作为基底材料,以偕氨基肟作为活性官能团的吸附材料,已经被证明能够在海水中实现 8 次以上的吸附/脱附循环而不会发生明显的降解和结构损坏^[12]。

利用天然生物大分子来进行铀提取是另一重要研究思路。关于生物质材料在该领域被加以利用的报道近年来不断增多。利用海藻类生物质进行铀酰离子的富集,可以获得大约 200 倍的浓度提升^[13]。但由于海水中的铀浓度非常低,所以这样的富集程度仍不足以实现实际的应用。研究者们近年来尝试了设计具有特定结构的蛋白质分子^[8,14],利用蛋白质构象与铀酰离子的高度匹配性来实现具有超高选择性的富集。这一研究成果为生物大分子材料在铀吸附领域的应用价值提供了重要依据。

2 合成高分子吸附材料中常见的配体结构

鉴于铀酰离子浓度低、干扰离子的种类多和浓度高等因素,为实现有效的铀酰离子吸附,需制备高效的吸附材料。合成聚合物材料的铀吸附主要借助于化学吸附来实现。因此,适宜的配体结构的选择和官能化是相关材料的设计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,对所处置的水体环境具有长时间的耐受力;(2)官能团应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)化学结构应相对简单,制备加工成本较低,适合大规模的工业生产等等。在铀离子配体的开发中,研究者们大都围绕上述的一个或多个因素进行设计和考察。

2.1 偕氨基肟类配体

偕氨基肟类官能团是近 30 年来在铀酰离子吸附领域最受关注的一类官能团^[15,16]。关于它与铀酰离子的配位机理以及实际应用等方面的研究均得到了广泛关注。上世纪 80 年代,Schenk 等详细研究了 200 多种不同结构的官能团作为铀酰离子吸附基团的性质,结果表明偕氨基肟基团是其中综合性能最为优异的配体结构^[2]。此外,偕氨基肟基团还被发现在 80℃ 的碱液以及 30℃ 的海水中能够稳定存在^[17]。它具有多种的互变异构形式均与铀酰离子表现出一定的螯合能力。研究者们进而试图通过分析偕氨基肟与铀酰离子形成的配合物结构来发掘进一步优化配体的途径,从而开发出更加高效的吸附基团。通过计算来模拟配合物的能量是一种简单且行之有效的方法。Hay 课题组通过密度泛函理论计算了 $[\text{UO}_2(\text{AO})_x(\text{OH}_2)_y]^{2-x}$ ($x=1-3$) 络合物的稳定性^[18],系统研究了 N 或 O 原子与铀酰的单齿配位,肟 O 原子与氨基 N 原子和铀酰形成的双齿配位,以及肟 N、O 原子与铀酰形成的 η^2 配位等多种结合模式。从结算结果来看,在水溶液中 η^2 配位结构具有最高的稳定性(见图 1)。

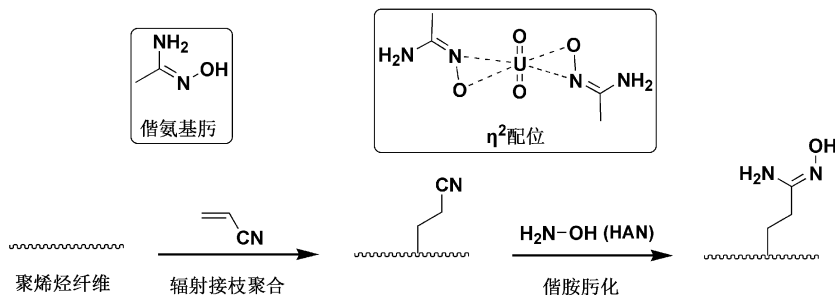


图 1 偕氨基肟、配位的化学结构以及具有偕氨基肟基团的聚合物材料的制备^[18,24]

Figure 1 Chemical structures of amidoxime, its complex with UO_2^{2+} and preparation of amidoxime-functionalized polymer^[18,24]

由于具备突出的吸附容量和离子选择性,基于偕氨基肟的聚合物材料的开发吸引了众多研究者的兴趣^[19~25]。具有代表性的工作之一是通过悬浮聚合的方法以及辐射接枝聚合丙烯腈单体,再通过氰基与

羟胺(hydroxylamine, HAN)进行偕胺肟化来制备具有偕胺肟基团的聚合物材料(如图1所示)^[24,25]。

相对于简单的偕氨基肟结构,酰亚胺类偕氨基肟具有更多的配位位点,能够和铀酰离子形成更加稳定的配位结构。例如,两个戊二酰亚胺偕氨基肟(glutarimidedioxime)能够与铀酰离子形成非常稳定的螯合结构, $2\text{H}^+ + \text{UO}_2^{2+} + 2\text{L}^{2-} = \text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{aq})$ (L 为戊二酰亚胺偕氨基肟分子)。该反应的 $\log\beta$ 值高达43.0^[26]。相比之下,与其结构类似的芳香分子邻苯二酰亚胺偕氨基肟(phthalimidedioxime)与铀酰离子的配位稳定性则降低了约两个数量级。据分析,其原因之一是苯环的存在降低了偕氨基肟片段的电子密度,使其碱性降低;另外,由于配体结构的刚性增强,与铀酰离子配位时较难有效形成最佳的配位空间结构^[27]。然而,由于芳香化分子的稳定性更高,对环境尤其是pH和盐度的耐受度高,在实际体系中往往表现出更高的吸附性能。

偕氨基肟类材料在吸附了铀酰离子后,可以在酸性或碱性条件下进行脱附,最常用的脱附剂是稀盐酸,还可以用酒石酸、草酸、邻苯二酸、甲酸等有机酸。碳酸钠等无机碱类也具有一定的脱附能力。利用酸和无机碱进行脱附的机理具有根本性的差别。在酸性条件下,偕氨基肟的结构发生变化,从而配位能力显著降低,因此经过酸进行脱附的偕氨基肟材料必须再用稀碱溶液(NaOH 或 KOH)处理,才能恢复吸附性能;而碱性处理过程则主要利用过量的碳酸根的配位能力将铀酰离子置换出来,其脱附效果往往不如酸性条件,但不需要再进行恢复处理^[28]。此外,人们在研究中还发现,偕氨基肟类配体在与铀酰离子进行配位时,容易受铁、钴和镍等离子的干扰, Fe 、 Co 、 Ni 离子与偕氨基肟的配位能力分别可以达到铀酰的10、24、2.3倍^[12]。所以,研究者们需要进一步开发出具有更高选择性的铀酰离子吸附材料。

2.2 含氧酸(酯)类配体

在自然界水体中,铀酰离子主要以碳酸铀酰的形式存在。研究认为,其它配体在对铀酰离子进行吸附的反应中,与碳酸根竞争发生置换的步骤是决速步^[29]。羧酸、磷酸等含氧酸(酯)类配体在与碳酸根的竞争过程中置换速率较快,能够比较快速地达到平衡,而偕氨基肟类配体与碳酸根竞争吸附速率则相对较慢。所以在实验室的研究中,含氧酸(酯)是仅次于偕氨基肟的一类研究较为广泛的配体^[30~35]。在聚合物上引入羧酸(酯)基团,最常见的方法是在聚合反应中加入丙烯酸等单体,从而将羧酸(酯)基团直接修饰到聚合物主链上^[23,36]。通过辐射接枝的方式将苯乙烯单体接枝到丙烯纤维上,再进一步通过磺化反应将磺酸基引入到苯环上,由此获得的聚合物材料具有优良的铀吸附性能^[33]。膦酸基团则可以直接用辐射接枝聚合的方法,将带有膦酸的单体聚合到纤维基底上^[37,38]。

2.3 其它化学结构的配体

氨基也是一种吸附铀酰离子效果较好的基团。当聚合物上接枝有一定数目的氨基时(例如,在聚合物上引入氨乙基,ethylenediamine),聚合物即可具有明显的铀酰离子吸附能力^[39]。将偕氨基肟和异羟肟酸基团同时引入聚合物链,形成的材料具有显著提升的铀酰离子吸附能力,且异羟肟酸的引入大大加快了铀酰离子的吸附速率^[40]。同时,这类材料具有较高的机械强度和化学稳定性,经过后续加工可以纺织成布料,利用这种布料可以实现最高1.8mg-U/g吸附剂的容量(吸附时间10天)。将N-吡咯烷酮片段引入聚烯烃,得到的聚合物材料同样具有一定的铀酰离子吸附性能,可以有效地从稀溶液中富集铀酰离子^[41]。马来酰胺片段中的N原子和O原子也可以与铀酰离子形成稳定的络合结构,将其引入聚合物链,能够得到具有一定选择性的铀吸附材料^[42]。此外,亚氨基二乙酸盐,或者其它的胺类^[43]材料也被发现具有一定的吸附性能^[34,35,44~47]。

此外,含氧类配体,如杯芳烃,也是一类重要的具有吸附活性的官能团^[48,49]。文献报道,基于杯芳烃结构的吸附材料最高可实现123mg-U/g的吸附容量,该吸附容量对应于每个杯芳烃与一个铀酰离子形成配位结构^[54]。同时,这类材料也具有一定的选择性。与杯芳烃类似,将酚类配体引入聚合物中,同样可以观察到一定的吸附能力。这种材料可以通过较为简单的制备方法获得,即利用Hummers合成法将含有苯环结构的聚合物(如聚苯乙烯、聚二乙烯基苯)进行氧化^[50]。

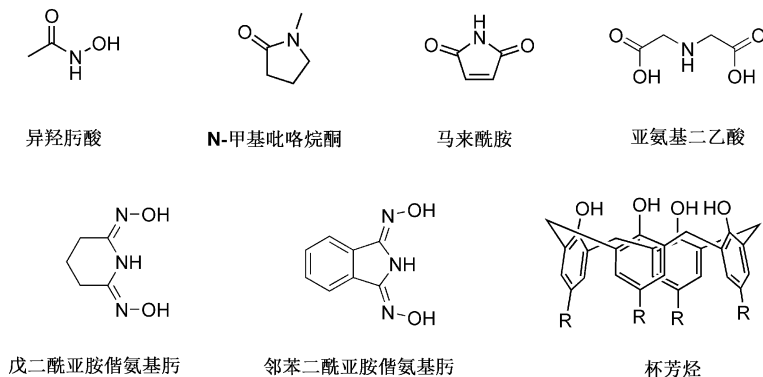


图 2 部分铀酰离子配体的化学结构

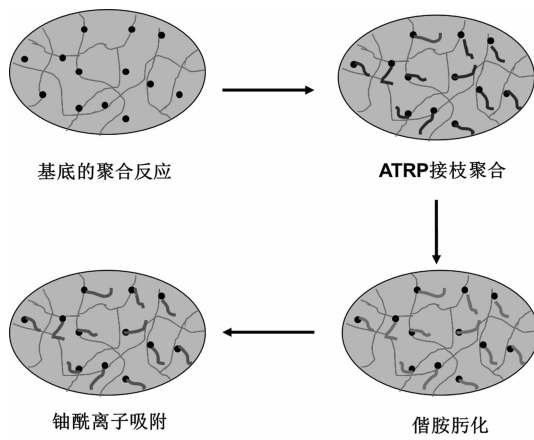
Figure 2 Chemical structures of certain ligands of uranyl ion

3 聚合物的合成和吸附材料的制备方法

3.1 直接聚合

近年来,借助二乙烯基苯(DVB)等可以发生交联聚合的单体实现的多孔聚合物在分离和催化领域等应用研究受到了广泛的关注^[51]。很多研究小组因此以这种大比表面积的材料为基础,对开发高效的铀酰离子吸附材料进行了尝试。

Ayman 课题组利用丙烯腈和丙烯酸与亚甲基双丙烯酰胺(MBA)或者二乙烯基苯(DVB)分别进行共聚。通过控制单体的比例,得到四种不同的树脂^[52]。Shen 等^[53]通过乙烯基苄基氯(VBC)和 DVB 共聚,获得了如图 3 所示的多孔树脂。其中,聚合物链上的苄氯结构可以进一步发生 ATRP 聚合,从而将丙烯腈单体接枝到聚合物链上;再通过与盐酸羟胺的缩合,可以生成一定数目的偕氨基肪基团,从而制备出具有较好铀酰离子吸附性能的树脂材料。通过调节第一步聚合中 VBC 和 DVB 的比例,可以得到不同孔隙率和比表面积的树脂,孔隙率的实验数据与计算模拟结果的匹配度较高。作者首次实现了通过 ATRP 的方法制备含有偕氨基肪基团的多孔聚合物树脂,并获得了较高的吸附容量和选择性(在模拟海水中经过 30 天时间达到平衡,最高测得 80mg-U/g 的吸附容量)。

图 3 通过 ATRP 接枝的方法制备铀酰离子吸附材料^[53]Figure 3 Adsorption material made through ATRP grafting^[53]

Caykara^[8]课题组通过悬浮聚合的方法制备了聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)的微球(见图 4),微球的尺寸规整度高、粒径分布窄,机械稳定性较高,具有很好的应用前景。作者通过二氰基丙基胺

(IDPN)与微球上的环氧乙烷基的反应,将氰基引入聚合物微球,并进一步与羟胺反应实现了偕氨基脒化。Anirudhan 等^[7]研究者通过在纤维素/膨润土(bentonite)的复合物上接枝聚合甲基丙烯酸制备了带有羧基的聚合物吸附材料,进行了铀酰离子的吸附研究。结果表明,在 $\text{pH}=6.0$ 时,该材料具有最大的吸附容量,能够将 0.5ppm 溶液中 99.2% 的铀酰离子进行吸附。吸附动力学研究表明,这一吸附过程在 180min 即可达到吸附平衡。

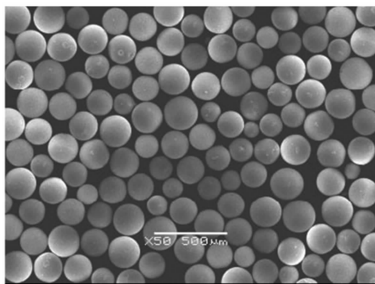


图4 PGMA微球的SEM影像图

Figure 4 SEM image of PGMA microspheres

(Reprinted with permission from[8a]. © 2015, John Wiley and Sons)

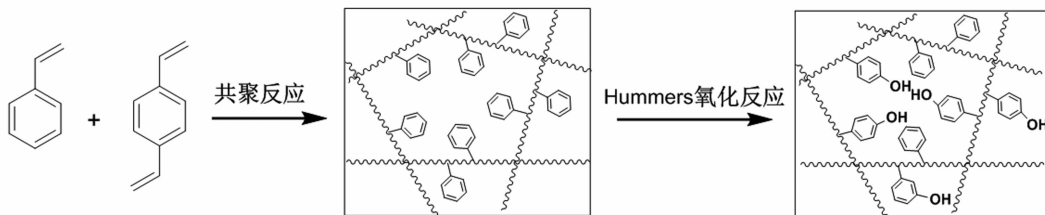
离子印记聚合(Ion Imprinted Polymerization, IIP)^[54]技术是制备离子吸附材料的有效途径,近年来它也被运用于铀酰离子吸附材料的开发中。铀酰离子印记聚合物的制备方法通常是将硝酸铀酰离子与配体分子在严格控制当量比的条件下进行混合,再与聚合物单体一起进行聚合反应,从而将配体分子固定在聚合物上或交联网络中,然后再用适当的洗脱剂将金属离子洗去。如此获得的材料内部具有孔隙,能够较好地与铀酰离子相结合,实现吸附。印记聚合物中常用的配体包括水杨醛肟、邻苯二酚、琥珀酸、5,7-二氯-8-羟基喹啉以及4-乙烯基吡啶等。为了得到大比表面积的树脂材料,在聚合过程中通常还会加入2-甲氧基乙醇等作为发泡剂。

根据化学结构,常用的离子印记配体可以分为乙烯基类和非乙烯基类两种。乙烯基类配体能够通过聚合反应直接共价连接在聚合物链上,所以这类配体分子的环境耐受度通常较高。但这种方法中,配体的制备成本较高,配体种类的选择也明显具有局限性。非乙烯基类配体在IIP中往往通过非共价相互作用与聚合物链相连接,因此材料的稳定性和耐受度较弱。但其结构选择范围更为宽泛,成本也相对较低。

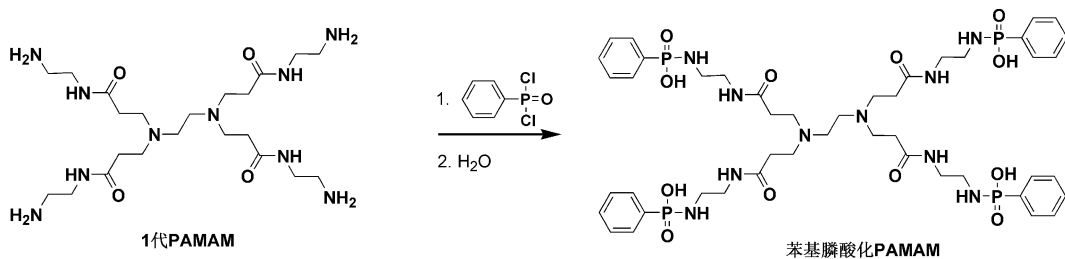
Rao 等^[54]利用水杨醛肟和4-乙烯基吡啶与铀酰离子形成的配合物与苯乙烯、二乙烯基苯单体进行共聚合,再通过盐酸将铀酰离子洗去后得到了IIP材料,并证明其对铀酰离子具有较高的选择性,能够从核电站废水中吸附铀酰离子。如果将两类配体分子加入同一聚合物中,可以使二者的优势结合起来,发展出性质更优越的材料。Metilda 等^[55]将5,7-二氯-8-羟基喹啉和4-乙烯基吡啶分别与铀酰离子相结合,以二配位和三配位的形式构建了多种不同结构的IIP材料,并研究了它们对铀酰离子的富集能力。此外,作者还研究了印记过程对于材料性能的影响,发现在聚合反应发生时,配体是否与金属离子发生预配位对于材料的吸附性能具有决定性的影响。如果没有进行预配位,最终得到的材料几乎没有任何铀吸附能力^[44]。

3.2 聚合后修饰

除了借助带有活性官能团的配体进行聚合反应得到吸附材料的方法以外,研究者们还开发了多种其它的聚合物材料官能化的方法^[56]。聚合后的化学修饰是一种十分有效的手段。例如,Hummers合成法是一种广泛用于合成石墨烯氧化物的方法,它可以在稠环芳香结构上引入氧取代基团,从而实现石墨烯的分离。将其应用于聚苯乙烯材料,同样可以在苯环上引入大量的酚羟基。将苯乙烯和二苯乙烯以一定的比例混合,并聚合得到多孔的树脂材料,再通过Hummers合成法可以在苯环上引入羟基(见图5, 17mmol/g)。

图 5 Hummers 合成法制备多孔吸附材料示意图^[51]Figure 5 Preparation of porous material using Hummers method^[51]

研究表明,这种材料具有良好的铀酰离子吸附性能,并显示出一定的选择性,能够在 12 种干扰离子的存在下实现 4.5mmol/g 的铀酰离子吸附量;而在单一的铀酰离子溶液中,吸附容量可以达到 373mg/g。这种材料的合成方法简单,成本低廉,性能优异,是一种很有前途的铀酰吸附材料^[51]。另外,基于氨基树枝状分子 PAMAM 和聚苯乙烯/二苯乙烯共聚物,在与二苯基磷酰氯反应之后可以得到一系列复合材料。磷酰氯在与氨基反应并水解后得到氨基磷酸结构(如图 6 所示),对铀酰离子表现出较好的吸附作用。在 1 代至 4 代 PAMAM 参与的不同尺寸的分子中,1 代 PAMAM 对应的吸附材料显示出最高的吸附容量,能够在 pH=5.0 时实现 99.89mg-U/g 的吸附效果^[57]。

图 6 氨基磷酸化 1 代 PAMAM 合成图^[57]Figure 6 Synthesis of phenylphosphorous 1st-generation PAMAM^[57]

3.3 辐射接枝聚合(RIGP)

辐射接枝聚合(Radiation-induced Graft Polymerization RIGP)是一种高效的聚合物修饰方法。它通过高能射线辐照的方式在聚合物链上形成自由基,进而引发聚合反应。具有代表性的利用 RIGP 来开发高分子铀吸附材料例子之一是通过 RIGP 在聚烯烃上引入偕氨基胍基团,制备出性能优良的铀吸附材料^[58]。通过乳液聚合的方法得到的聚合物材料通常会在吸附过程中发生明显的体积膨胀,导致材料更容易发生降解和老化,而通过 RIGP 方法加工的材料则没有出现这类问题^[59]。

3.3.1 辐射源 辐射接枝聚合技术的辐射源有两种,分别是放射性元素⁶⁰Co 产生的 γ 射线以及加速器产生的电子束。相对而言, γ 射线的能量密度更高,穿透能力更强,能够处理质量或厚度较大的材料,但辐射剂量需要严格控制,否则容易引发降解,对基底材料的损伤较大。而电子束的穿透能力相对较弱,适合处理薄膜、纤维等材料。加速器产生的电子束能量密度可调,可以针对不同的底物进行调整。为了提高材料的吸附性能,辐照过程中很多参数需要进行具体的优化^[30]。

使用⁶⁰Co 的 γ 射线作为 RIGP 的辐射源,操作过程相对简单、成熟。Bayramgil^[60]尝试了在羟丙基甲基纤维素薄膜上引入偕氨基胍基团。其制备方法是先将羟丙基甲基纤维素薄膜分散在丙烯腈的 DMF 溶液中,通过⁶⁰Co 的 γ 射线进行辐照接枝聚合,之后再行偕胺胍化。在 pH=4.1 的硝酸铀酰水溶液中,该吸附材料能够达到高达 800mg-U/g 的吸附容量。此外,研究者通过系统地研究温度和时间对吸附过程的影响,得到了相关吸附过程的热力学和动力学参数。

除了偕氨基胍外,适用于 RIGP 方法的活性官能团也在不断的探索之中^[30,61]。通过预辐射接枝的方

法将丙烯腈和丙烯酸缩水甘油酯(GMA)引入到聚丙烯链上,再分别将氰基和环氧乙烷基转化为偕氨基肟和氨基,可以得到具有一定吸附性能的聚合物材料。氨基的引入能够增加材料表面的碱性和亲水性(如图 7 所示),与只有偕氨基肟修饰的材料相比,吸附容量有了显著的提高。

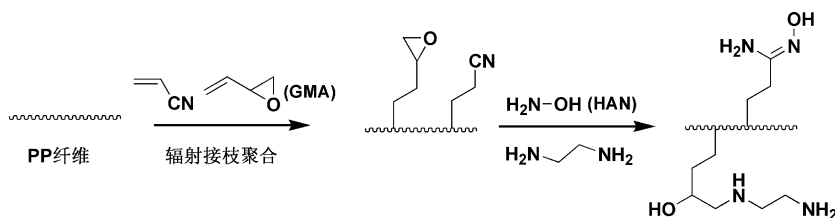


图 7 偕氨基肟-氨基修饰的纤维材料的合成示意图^[30]

Figure 7 Preparation of amidoxime-amino-functionalized polymer materials^[30]

Saito 和 Dai^[62]成功地将 RIGP 和 ATRP 聚合相结合,得到了一种高效的铈吸附材料。将低密度 PE 与聚乳酸的混合物在挤出机中加工成截面为空心齿轮状的纤维,用四氢呋喃洗去聚乳酸,得到了具有大比表面积的 PE 纤维。再通过 RIGP 的方法将氯甲基苯乙烯单体聚合到 PE 分子链上,进而利用 ATRP 接枝丙烯酸叔丁酯(*t*BA)和丙烯腈(AN),最后经过偕胺肟化和酯水解得到具有羧基和偕胺肟基团的聚合物。通过控制辐照的剂量、调节 ATRP 反应的投料比和反应条件等因素,可以得到不同接枝率、不同官能团比例的一系列聚合物。这一新方法与单纯的 RIGP 法相比,接枝量有了显著的提升。在所获得的具有最大接枝度的聚合物材料中,接枝片段的质量为 PE 骨架的 6 倍之多。作者认为,材料中 PAA 的主要作用是提高聚合物表面的亲水性,从而使离子能够更加高效的与材料表面接触。控制辐照过程中,聚合体系的成分也能够有效地调控 RIGP 的接枝率。基于 PE 纤维的辐射接枝研究表明,丙烯腈/丙烯酸以及丙烯腈/GMA 混合单体在辐照聚合过程中的接枝率与溶液中的硫酸浓度具有密切的联系,增加硫酸的浓度可以有效地提高接枝聚合的比例^[23]。

利用高能电子束对聚合物进行辐照,同样可以引发接枝聚合反应,PP 无纺布在经过电子束辐照后,立即与丙烯腈进行聚合反应,可以获得质量增幅高达 125% 的接枝率。接枝链上 80% 的氰基可以在羟胺的作用下转化为偕氨基肟。该材料的最大吸附率达到 1.7×10^{-3} mol/g 的浓度,约为每 4 个偕氨基肟基团配位一个铈酰离子^[61]。

3.3.2 聚合物结构的影响 聚合物基底的成分对 RIGP 有显著的影响。通过研究丙烯腈单体在不同的预辐照聚合物上的接枝聚合反应发现,在所研究的纤维材料中,聚(四氟乙烯-共-乙烯)纤维的接枝产率最高,达到了 60%^[18]。研究者认为,除了化学结构的影响外,材料形状也产生着明显的影响。由于四氟乙烯和乙烯共聚的纤维具有最小的纤维直径,其比表面积最大,这意味着辐射产生的自由基能够与更多的单体接触,从而获得较高的接枝率。

此外,共聚合单体的组合比例也会对吸附性能产生直接的影响。以丙烯腈/丙烯酸酯的混合单体为例,其混合比例在 7:3 的时候,得到的材料具有最高的吸附容量^[63]。

还有研究发现,基于 PE 或 PP 的偕氨基肟接枝聚合物材料的表面亲水性不足是影响其吸附速率和容量的一个重要因素。相反,采用聚乙烯醇 PVA 作为基底进行辐射接枝反应,能够明显改善偕氨基肟接枝聚合物的亲水性,使其铈酰离子吸附过程更迅速地达到平衡(50min),并在 pH=4.0 时达到 42.84mg-U/g 的最大吸附容量^[64]。

3.4 高分子/无机复合物

无机多孔材料往往具有较大的比表面积和较高的机械强度。因此,将聚合物材料与无机多孔材料相结合得到的复合材料有望兼具二者的优势。将基于聚丙烯腈制备得到的聚偕氨基肟与膨润土以及沸石等多孔材料进行混合,得到的复合材料比纯的聚合物材料具有更高的铈吸附容量^[65]。此外,生物附着是水体实验中经常遇到的困难之一。微生物的附着会导致吸附材料表面无法有效地与水体接触,导致吸附

容量大大降低。研究发现,如果将偕氨基脒类聚合物与纳米氧化银离子进行复合,得到的材料能够有效地降低天然水体吸附实验中的微生物附着现象^[66]。

聚合物材料与聚壳糖和膨润土相结合的复合物兼有聚合物的化学可修饰性以及聚壳糖/膨润土的多孔性与机械强度。甲基丙烯酸可以通过接枝聚合的方式修饰在聚壳糖上,如在丙烯酸中混入一定当量的 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺,所获得的聚合物链就携带了一定数量的酰胺羰基,可以与膨润土相结合形成稳定的混合物。该混合物在 $\text{pH}=5.5$ 时具有最佳的铀酰离子吸附能力,能够有效去除核电站废水中的铀酰离子,并且在 0.1M 的硝酸溶液中实现很好的脱吸附。在重复 4 次吸附-脱附循环之后,吸附容量没有明显降低^[67]。

将丙烯腈与蒙脱土混合进行聚合,进而将聚丙烯腈偕胺脒化,得到的复合物 also 具有很高的吸附容量。采用十六烷基三甲铵盐作为阳离子的蒙脱土,可以得到夹层状的复合结构,其吸附容量可以高达 634mg-U/g 。而如果选用的蒙脱土含有钠离子,得到的复合结构则是剥离状的,其吸附容量相对夹层状的结构较低,为 543mg-U/g ^[68]。

将壳聚糖的氨基/羟基与铀酰离子预配位,再与 Fe_3O_4 、表面活性剂 span-80 混合制成磁性纳米粒子,接着在戊二醛的作用下对壳聚糖链进行交联,就可以形成多孔的壳聚糖/ Fe_3O_4 复合物。用稀酸将铀酰离子洗去,原来的配位结构因交联结构而获得部分保留,从而使材料具有铀酰离子的选择性吸附能力^[69](见图 8)。

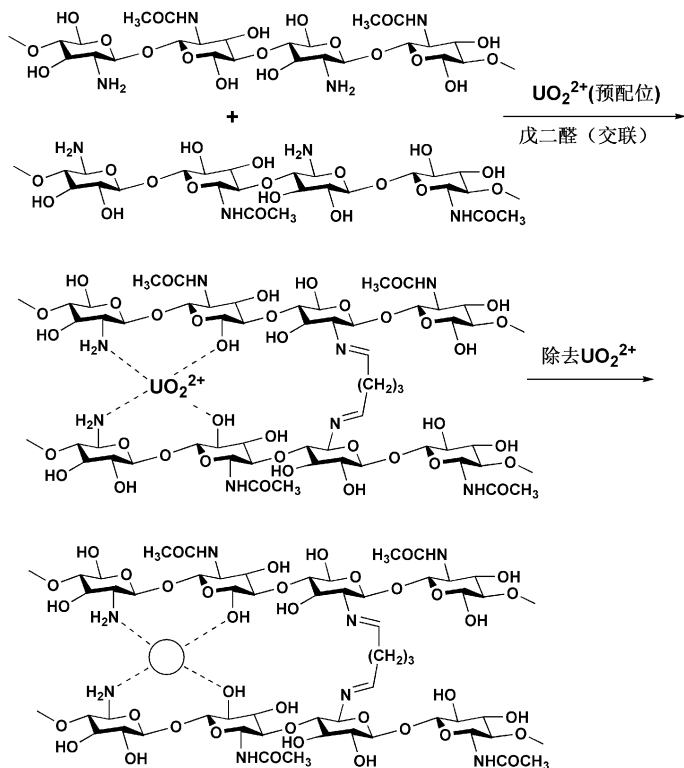


图 8 壳聚糖/ Fe_3O_4 复合物的制备路线图^[66]

Figure 8 Preparation of Chitosan/ Fe_3O_4 complex materials^[66]

3.5 其它制备方法

聚合物纤维的加工方法对于材料的性能也有较大影响,静电纺丝(Electrospinning)目前已经成为一种比较成熟的聚合物纤维加工技术。通过静电纺丝的方法将直接聚合得到的带有偕氨基脒基团的聚合物 PAO 和聚偏氟乙烯(PVDF)两种聚合物进行混合纺丝,也获得了良好的吸附效果。其中,PAO 可通过将商业可得的聚丙烯腈进行偕胺脒化得到。纺丝过程中,由两个喷嘴来控制两种聚合物溶液挤出速度,

可以得到不同配比的纤维。接触角实验显示,在 PAO 比例大于等于 56.6% 时,混合纤维材料的表面仍可保持良好亲水性,但其机械强度与 PAO 相比有明显改善。最重要的是,掺杂了 PVDF 的纤维与纯 PAO 相比孔隙率得以显著提高^[70]。模拟海水中的吸附实验显示,混合纤维材料与纯的 PAO 相比吸附容量增加,脱吸附过程也能够有效地实现。

4 吸附和脱附性能研究

近年来,在实验室的模拟条件下和实际海水中进行的高分子铀吸附材料的性能测试均取得了长足的发展。实验室测试主要集中在研究 pH、吸附时间等因素对材料吸附结果的影响;实际的海洋测试近年来也逐渐展开。在已公布的结果中,海洋测试以日本原子能局(The Japan Atomic Energy Agency)开展的研究最有代表性^[71]。

4.1 实验室中的模拟测试

4.1.1 pH 值对吸附的影响 pH 值是影响铀酰离子吸附性能的最主要因素之一。同一份材料在不同 pH 值下的吸附容量和选择性都可能产生显著差异,主要由以下原因造成:

首先,铀酰离子在不同的 pH 值下的存在形式有较大差异^[72]。例如,在 pH=1.0 时主要以 UO_2^{2+} 的形式存在于水溶液中,而在 pH=8.0 时,则主要以三个碳酸根配位的阴离子形式存在。

其次,与铀酰离子配位的活性基团在不同的 pH 下结构也会出现变化。以偕氨基脒为例,该基团在不同的 pH 值下稳定存在的结构是不同的,表现出的配位能力和配合物稳定性也存在显著差异^[17]。研究表明,对于聚烯烃接枝偕氨基脒的材料而言,当 pH 在 1.0 以下时,偕氨基脒基团对于铀酰离子几乎没有吸附作用,随着 pH 值的增加,吸附能力逐渐增加,pH=6.0 时达到峰值。此时,两个偕氨基脒基团与一个铀酰离子形成稳定的 2:1 螯合物。在 pH 值大于 6.0 时,吸附能力下降,并于 8.5 以上时失去配位能力。当基底材料改变时,材料的吸附性能对于 pH 值的依赖性也会有相应的改变。例如,将偕氨基脒基团引入到纤维素薄膜上,得到的材料在 pH=4.1 时达到吸附峰值,硝酸铀酰水溶液中具有高达 800mg-U/g 的吸附容量^[30]。

由于自然海水水体中的 pH 值普遍在 8.0 左右,所以吸附峰值在此 pH 值附近的材料具有更高的实用价值。通过改变材料的化学结构(包括聚合物基底和配体)来调节最大吸附所对应的 pH 值,是目前这一研究领域所关注的重点之一。

4.1.2 吸附时间的影响 不同吸附材料对应的吸附平衡时间存在较大的差异。这与水分子在材料中的扩散速度、活性基团与离子配位的平衡时间都有着密切的关系。含有羧基和偕胺脒基团的共聚物通过引入 MBA 和 DVB 都可以得到交联结构的树脂。根据吸附时间的测试结果,以 DVB 作为交联剂的树脂材料具有更高的吸附容量。其它条件一致,偕胺脒(AO)和羧基(AA)的比例为 50/50 时,吸附容量最大,并且不同成分的树脂材料的吸附容量均和接触时间相关。在 pH=8.0 时,该树脂材料经 20h 的时间达到最大吸附量 457mg-U/g^[52]。

通过辐射接枝和 ATRP 的方法得到的 PE 骨架聚合物首先在水溶液中进行吸附测试。测试方法是 15mg 吸附剂材料置于 250~750mL 铀酰离子(6ppm)水溶液中,在 25℃ 吸附 24h。为了接近海水的盐度,溶液中还加入了 2000 倍当量的 NaCl 和 20 倍当量的 NaHCO_3 ,该方法得到的最大吸附量为 80mg-U/g。接下来,吸附剂在海水中进行了吸附测试,将制备得到的聚合物材料在 30℃ 的海水中浸泡。吸附结果显示,20 天左右即可接近平衡,30~45 天可以得到最高吸附量 1.6mg-U/g^[58]。通过辐射接枝聚合的方法在聚丙烯无纺布上引入聚丙烯腈 PAN,接枝度达到 150%。将 PAN 偕胺脒化得到的 PAO 材料在实验室中进行测试,证明其对海水和核电站废水均具有一定的铀、钚吸附能力(112 μg -U/g)。实验得出的最佳吸附时间是 12 天。这一测试方法在扩大至中试规模时(1 平方米的无纺布材料)仍然观察到类似的吸附结果^[73]。

4.1.3 吸附实验装置 Seko 等开发了一种吸收柱用来进行聚合物纤维的海水测试。利用这个装置,研究者对吸收过程中水溶液的流速、温度、时间以及吸收分布等因素进行了系统研究(见图 9)。同时,还对吸附-脱附过程中 AO 纤维的化学变化(^{13}C NMR)和物理形貌(扫描电子显微镜 SEM)进行了细致的表征^[63]。

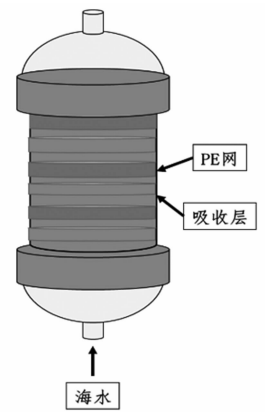


图 9 用于海水测试的吸收柱^[63]
Figure 9 Adsorption column for sea-water test^[63]

研究结果表明,在铀酰离子洗脱过程中,吸附材料的损失是造成吸附容量降低的重要因素。因此,优化洗脱操作具有非常重要的意义。以偕氨基肟基团为例,应用最为广泛的脱附方法是在稀盐酸溶液中浸泡,将铀酰离子从配体上洗脱。然而这一过程会导致偕氨基肟结构的破坏,经过碱液的处理也无法完全恢复。利用图 9 所示的吸收柱装置,研究者通过对多种利用无机酸和有机酸实现的脱附过程进行研究,筛选了出对 AO 纤维破坏最小的酸——酒石酸。与盐酸相比,酒石酸对基底材料的降解显著降低^[63]。

4.2 实际海水体系中的吸附测试

在铀吸附的半工业化研究中,日本走在了世界的前列。在研究中所使用的材料主要是以 PE 纤维作为基底,通过辐射接枝聚合的方法将丙烯腈聚合到 PE 纤维上,再转化为偕氨基肟 AO。得到的纤维经过后续加工制备,得到大比表面积、高机械强度的材料,再以适当的方式固定在海水当中,浸泡一段时间后研究其吸附结果。

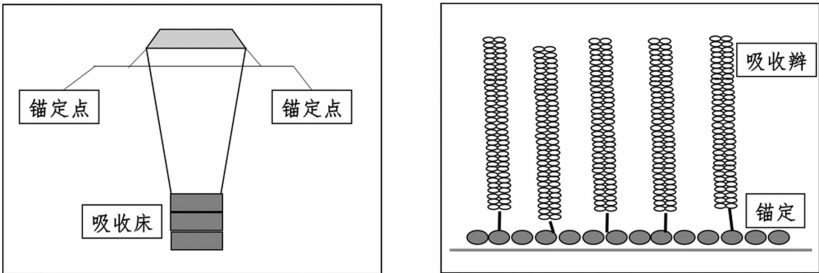


图 10 块状堆叠及辫状吸附材料及其系泊系统^[71]
Figure 10 Brick and braid adsorption materials and their anchor systems^[71]

如图 10 所示,AO 纤维被加工成块状堆叠和辫状两种材料,分别以浮床和系泊的方式置于海水中。测试结果显示,在同样的吸附时间(30 天)内,辫状材料具有更高的吸附容量(约 2g-U/kg),而块状堆叠方式的吸附容量则为大约 0.5g-U/kg。由于所使用的材料相同,影响其吸附效果的主要因素可以归结为吸附材料与海水的接触效果(辫状更容易在洋流等的影响下与海水充分形成流动接触)。另外实验结果还显示,在重复 6 个循环后 AO 纤维的吸附容量损失超过 20%。造成其容量降低的主要原因是 AO 片段

的分解。

总体而言,该研究所获得的结果为海水中提取金属铀展现了良好的前景。经过简单测算,如果以吸附容量 2g-U/kg,循环 6 次来测算的话,海水提铀的成本约在每千克金属铀 1030~1430 美元之间,而如果吸附容量可以增加至 6g-U/kg,循环次数增加至 20 次的话,成本就可以相应降低至 299 美元/千克铀,接近陆地铀矿的价格^[74]。

5 结论和展望

以聚烯烃等有机聚合物作为基底材料引入多种配位基团的方法已经证明是制备铀吸附材料的一种有效策略。高分子材料的显著优势主要体现在:(1)聚合物材料具有较高的机械强度,无论在实验室中还是在实际水体的测试中均证明具有良好的环境耐受度,也能够适用于多种吸收装置;(2)聚合物分子的可修饰性高,可以较为方便的引入多种配体结构,且容易加工成为纤维、树脂等比表面积较大的材料,有利于提高吸附容量;(3)聚合反应和技术相对成熟,制备加工的成本低,适合大规模生产。关于聚合物铀吸附材料的制备、吸附机理以及吸附条件的研究近年来不断涌现。所面临的主要问题是,吸附容量和吸附选择性有待进一步提升。但随着各国在该研究领域的投入不断增加,接近甚至可实现商业化的海水提铀材料或许在不久的将来就会出现,使海水中铀的利用成为现实。

参考文献:

- [1] a) Davies R V, Kennedy J, Mcilroy R W, Spence R. *Nature*, 1964, 203, 1110; b) Sugasaki K, Taton S, Takai N, Takahashi H, Umezawa Y. *Sep Sci Technol*, 1981, 971, 16; c) Rao L F. "Recent International R&D Activities in the Extraction of Uranium from Seawater," Lawrence Berkeley National Laboratory, 2011; d) Saito K, Miyauchi T. *J Nucl Sci Technol*. 1982, 19, 145; e) Choppin G R. *Mar Chem*, 1989, 28, 28.
- [2] Schenk H J, Astheimer L, Witte E G, Schwochau K. *Sep Sci Technol*, 1982, 17, 1293.
- [3] a) Scanlan J P. *J Inorg Nucl Chem*, 1977, 39, 635; b) Koske P H, Ohlrogge K, Peinemann K V. *Sep Sci Technol*, 1988, 23, 1929.
- [4] a) Jungseung K, Costas T, Richard T M, Yatsandra O, Tomonori S, Christopher J J, Sheng D, Erich, S, Darshan S. *Sep Sci Technol*, 2012, 48, 367; b) Gao M, Zhu G, Gao C. *Energy and Environment Focus*, 2014, 3, 219; c) 毛文静,刘峙嵘. 湿法冶金, 2014, 33(4):247; d) 陈树森,任宇,丁海云,宿延涛. 原子能科学技术,2015,49(3):415;e) 张文龙,马儒超,周志伟,韩琪胜. 江西化工,2014,1,1;f) 高军凯,顾平,张光辉,高鑫,侯立安. 中国工程科学,2014,16(7):73;g) 尚宁宁,卫万王. 广东化工,2014,41(18):229.
- [5] a) Zhao Y, Li J, Zhang S, Chen H, Shao D. *RSC Adv*, 2013, 3, 18952; b) Shao D, Li J, Wang X. *Sci China: Chem*, 2014, 1; b) Deb A, Ilaiyaraja P, Ponraju D, Venkatraman B, Radioanal J. *Nucl Chem*, 2012, 291, 877; (b) Wang Y, Gu Z, Yang J, Liao J, Yang Y, Liu N, Tang J. *Appl Surf Sci*, 2014, 320, 10; c) Michael C, Carter W A, Kathryn M L, Taylor P, Juan L, Vivero E, Lin W. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52, 15187; d) Richard T M, Pasquale F F, Ma Z, Dai S. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13, 2492; e) Gübbük I H, Güb R, Ersöz M. *J Coll Inter Sci*, 2008, 320, 376; f) Yuan L Y, Liu Y L, Shi W Q, Li Z, Lan J H, Feng Y X, Zhao Y L, Chai Z F. *J Mater Chem*, 2012, 22, 17019; g) 傅文通,骆炳坤,庄万金,刘石玉,陈连志. 海洋学报,1986,8(2): 178; h) 刘晓宇,黎春,田文宇,陈涛,王路化,郑仲,朱建波,孙茂,刘春立. *Acta Phys Chim Sin*, 2011, 27, 59.
- [6] a) Thayyath S, Anirudhan A R, Tharun S R, Padmajan S S. *J Appl Polym Sci*, 2011, 122, 874; b) Carboni M., Abney C W, Liu S, Lin W. *Chem Sci*, 2013, 4, 2396.
- [7] a) Tavengwa N T, Cukrowska E, Chimuka L. *J Hazard Mater*, 2014, 267, 221; b) Sadeghi S, Aboobakri E. *Microchim Acta*, 2012, 178, 89.
- [8] a) Caykara T, Ferhat C, Demirci S. *Polym Int*, 2011, 60, 141; b) Zhou L, Bosscher M, Zhang C, Özçubukçu S, Zhang L, Zhang W, Li C J, Liu J, Jensen M P, Lai L, He C. *Nature Chem*, 2014, 6, 236; c) Wang J, Hua X, Liu Y, Xie S, Bao Z. *J Environ Radioact*, 2010, 101, 504.
- [9] Tamada, M, Seko, N, Yoshii F. *Radiat Phys Chem*, 2004, 71, 221.
- [10] Seko N, Katakai A, Hasegawa S, Tamada M, Kasai N, Takeda H, Sugo T, Saito K. *Nucl Technol*, 2003, 144, 274.
- [11] Tamada M, Seko N, Yoshii F. *Radiat Phys Chem*, 2004, 71, 221.

- [12] Tamada M. “Current Status of Technology for Collection of Uranium from Seawater,” Japan Atomic Energy Agency, Erice seminar, 2009.
- [13] Sakamoto N, Kano N, Imaizumi H. *Bioinorg Chem Appl*, 2008, 12,1.
- [14] Wegner S V, Boyaci H, Chen H, Jensen M P, He C. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48, 2339.
- [15] Sugo T. *Bull Soc Sea Water Sci Jpn*, 1997, 51, 20.
- [16] a) Saito K, Furusaki S. *Bull Soc Sea Water Sci Jpn*, 1997, 51, 282; b) Abney C W, Liu S, Lin W. *J Phys Chem A*, 2013, 117, 11558; c) Barber P S, Kelley S P, Rogers R D. *RSC Adv*, 2012, 2, 8526.
- [17] Okamoto J, Sugo T, Katakai A, Omichi H. *Radiat Phys Chem*, 1985, 25, 333~342.
- [18] Vukovic S, Watson L A, Kang S O, Custelcean R, Hay B P. *Inorg Chem*, 2012, 51, 3855.
- [19] Takagi N, Hirotsu T, Sonoda A, Sakakibara J, Jitsuo K, Katoh S. *Bull Soc Sea Water Sci Jpn*, 1998, 52, 177.
- [20] Guler H, Sahiner N, Aycik G A, Guven O. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66, 2475.
- [21] Kusakabe K, Goto A, Morooka S. *Bull Soc Sea Water Sci Jpn*, 1994, 48, 22.
- [22] Takagi N, Hirotsu T, Sakakibara J, Katoh S. *Bull Soc Sea Water Sci Jpn*, 1996, 50, 3.
- [23] Choi S H, Nho Y C. *Radiat Phys Chem*, 2000, 57, 187.
- [24] Kavaklı P A, Güven O. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93, 1705.
- [25] Katakai A, Seko N, Sugo T. *Bull Soc Sea Water Sci Jpn*, 1999, 53, 180.
- [26] Tian G, Teat S J, Zhang Z, Rao L. *Dalton Trans*, 2012, 41, 11579.
- [27] Sun X, Tian G, Xu C, Rao L, Vukovic S, Kangd S O, Hay B P. *Dalton Trans*, 2014, 43, 551.
- [28] Omichi H, Katakai A, Sugo T, Okamoto J. *Sep Sci Technol*, 1986, 21, 563.
- [29] Wang C, Lan J, Wu Q, Luo Q, Zhao Y, Wang X, Chai Z, Shi W. *Inorg Chem*, 2014, 53, 9466.
- [30] Wojnarovits L, Foldvary C M, Takacs E. *Radiat Phys Chem*, 2010, 79, 848.
- [31] Bondar Y, Kim H J, Yoon S H, Lim Y. *J React Funct Polym*, 2004, 58, 43.
- [32] Tabushi I, Kobuke Y, Ando K, Kishimoto M, Ohara E. *J Am Chem Soc*, 1980,102, 5948.
- [33] Park H S, Cho J H, Suh J. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 1997, 35, 2935.
- [34] Lee S W, Bondar Y, Han D H. *React Funct Polym*, 2008, 68, 474.
- [35] Park S J, Kim Y M, Shin J S. *J Porous Mater*, 2005, 12, 41.
- [36] Liu L, Zou Y. *J Appl Polym Sci*, 2012, 123, 554.
- [37] Das S, Pandey A K, Athawale A A, Natarajan V, Manchanda V K. *Desalin Water Treat*, 2012, 38, 114.
- [38] Das S, Pandey A K, Vasudevan T, Athawale A A, Manchanda V K. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48, 6789.
- [39] Seko N, Bang L T, Tamada M. *Nucl Instr Meth B*, 2007, 265, 146.
- [40] Vernon F, Shah T. *React Polym Ion Exch, Sorbents*, 1983, 1, 301.
- [41] Sahiner N, Pekel N, Akkas P, Guven O. *J Macromol Sci Part A-Pure Appl Chem*, 2000, 37, 1159.
- [42] Akkas P, Guven O. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78, 284.
- [43] Ma H, Yao S, Li J, Cao C, Wang M. *Radiat Phys Chem*, 2012, 81,1393.
- [44] Metilda P, Gladis J M, Venkateswaran G, Rao T P. *Anal Chim Acta*, 2007, 587, 263.
- [45] Cho H K, Park J S, Han D H, Bondar I. *Phys Res, Sect B*, 2011, 269, 636.
- [46] Kitamura A, Hamamoto S, Taniike A, Ohtani Y, Kubota N. , Furuyama Y. *Radiat Phys Chem*, 2004, 69, 171.
- [47] Lee K P, Kang H J, Joo D L, Choi, S H. *Radiat Phys Chem*, 2001, 60, 473.
- [48] Aihara T, Goto A, Kago T, Kusakabe K, Morooka S. *Sep Sci Technol*, 1992, 27, 1655.
- [49] a) Saito K, Uezu K, Hori T, Furusaki S, Sugo T, Okamoto J. *AIChE J*, 1988, 34, 411; b) Bartusek M, Sommer I. *J Inorg Nucl Chem*, 1965, 27, 2397.
- [50] Liu J, Li J, Yang X, Song Q, Bai C, Shi Y, Zhang L, Liu C, Li S, Ma L. *Mater Lett*, 2013, 91,177.
- [51] a) Liu F, Kong W, Qi C, Zhu L, Xiao F S, *ACS Catal*. 2012, 2, 565; b) Zhang Y, Wei S, Liu F, Du Y, Liu S, Ji Y, Yokoi T, Tatsumi T, Xiao F S. *Nano Today*, 2009, 4, 135.
- [52] Ayman M A, Adel A H, Abdel R, Hamza M F, Aassy I E, Ahmed F Y. *J Dispersion Sci Technol*, 2012, 33, 490.
- [53] Yanfeng Y, Sheng D, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52, 13458.
- [54] Preetha C R, Gladis J M, Rao T P. *Environ Sci Technol*, 2006, 40, 3070.
- [55] Metilda P, Gladis J M, Rao T P. *Anal Chim Acta*, 2004, 512, 63.
- [56] Yamazaki Y, Tachibana Y, Kaneshiki T, Nomura M, Suzuki T. *Prog Nucl Energy*, 2014, 2, 1.
- [57] Cao Q, Liu Y, Wang C, Cheng J. *J Hazard Mater*, 2013, 263, 311.

- [58] a) Seko N, Tamada M, Yoshii F. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect B, 2005, 236, 21; b) Kavakli P A, Seko N, Tamada M, Gueven O. Adsorption, 2005, 10, 309; c) Zhang A, Uchiyama G, Asakura T. Adsorpt Sci Technol, 2003, 21, 761; d) Zhang A, Uchiyama G, Asakura T. Sep Sci Technol, 2003, 38, 1829; e) Astheimer L, Schenk H J, Witte E G, Schwochau K. Sep Sci Technol, 1983, 18, 307.
- [59] Çaykara T, Alaslan S S, Gürü M, Bodugöz H, Güvenc O. Radiat Phys Chem, 2007, 76, 1569.
- [60] Seyhan S, Arir B, Bayramgil N P. Cellulose, 2013, 20, 827.
- [61] Das S, Pandey A K, Athawale A, Kumar V, Bhardwaj Y K, Sabharwal S, Manchanda V K. Desalination, 2008, 232, 243.
- [62] Saito T, Brown S, Chatterjee S, Kim J, Tsouris C, Mayes R T, Kuo L J, Gill G, Oyola Y, Janke C J, Dai S. J Mater Chem A, 2014, 2, 14674.
- [63] Seko N, Katakai A, Tamada M, Sugo T, Yoshii F. Sep Sci Technol, 2004, 39, 3753.
- [64] Chi F, Hu S, Xiong J, Wang X. Sci China Chem, 2013, 56, 1495.
- [65] Simsek S, Ulusoy U. J Radioanal Nucl Chem, 2011, 1, 1.
- [66] Das S, Pandey A K, Athawale A A, Subramanian M, Seshagiri T K, Khanna P K, Manchanda V K. J Hazard Mater, 2011, 186, 2051.
- [67] Anirudhan T S, Rijith S. J Environ Radioact, 2012, 106, 8.
- [68] Li W, Han X, Wang X, Zhang R, Zhai X, Wang Y, Xu H, Zhang H. Environ Biol Eng, 2015, 569.
- [69] Zhou L, Shang C, Liu Z, Huang G, Adesina A A. J Colloid Interface Sci, 2012, 366, 165.
- [70] Xie S, Liu X, Zhang B, Ma H, Ling C, Yu M, Li L, Li J. J Mater Chem A, 2015, 3, 2552.
- [71] Sugo T, Tamada M, Seguchi T, Shimizu T, Uotani M, Kashima R. J At Energy Soc Jpn, 2001, 1010.
- [72] Hummel W, Anderegg G, Puigdomenech I. Nucl Energy Agency Data Bank, OECD, Ed, 2005, 9, 1134.
- [73] Prasad T L, Saxena A K, Tewari P K, Sathiyamoorthy D. Nucl Eng Technol, 2009, 41, 1101.
- [74] Schneider E, Sachde D. Sci Global Security, 2013, 21, 134.

Recent Research Progress of Polymer Materials for Uranium Adsorption

ZHU Ning-bo, ZHAO Xiao, ZHAO Da-hui*

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The demand for uranium stock has increased continuously in recent years due to the development of nuclear energy industry. The uranium resources on the earth mainly include the land mines and soluble uranium salts in the water system, such as the salt lakes and oceans. If the latter part of uranium could be properly extracted and utilized, the sustainability of nuclear energy industry can be remarkably enhanced. Additionally, suitable methods are necessarily developed to remove the hazardous uranium wastes and recycle the waste water produced by the nuclear plants. The solutions of both above issues are related to developing highly efficient uranium adsorption materials applicable in aqueous solutions. Amongst all adsorption materials reported so far, polymers attract great attention. As one of the most important types of materials, polymers materials have been tested in the real sea water and shown promising results. With the increasing research efforts invested into the field, polymers with high uranium adsorption capacity and selectivity as well as optimal recyclability are likely to emerge soon and make feasible the utilization of nuclear resources in the natural water system.

Key words: Uranium; Uranyl ion; Chemisorption; Polymer materials