

天然海水中的铀提取研究进展

李昊¹, 李璐琰¹, 鲜强¹, 唐兴睿¹, 文君^{1,*}, 汪小琳^{2,*}

1. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川绵阳 621900; 2. 中国工程物理研究院, 四川绵阳 621900

摘要: 随着核能产业的蓬勃发展, 确保核燃料铀资源的稳定供应至关重要。海水中蕴藏 45 亿吨铀资源, 是陆地铀矿的 1000 多倍, 海水提铀作为铀资源开采的新技术, 其一旦实现工业化, 有望解决铀资源获取的难题。海水提铀技术自问世以来, 已历经七十余载的发展。然而, 由于海水体系的复杂性以及海洋环境因素的严重影响, 海水提铀的效率和经济性尚未达到产业化应用的要求。近年来, 海水提铀领域取得了显著进展, 尤其在新材料的设计与制备、新技术的开发与应用, 以及真实海域试验等方面。学者们也愈发重视利用天然海水这一“试金石”, 来检验海水提铀材料的性能。本文聚焦于天然海水中的铀提取研究, 从新型吸附材料的设计研制、抗生物污损的海洋适应型材料开发、光催化电化学法等提铀新方法、以及真实海域试验技术的研发这四个关键方向入手, 全面综述近年来国内外在海水提铀领域的研究进展, 并展望海水提铀技术未来的发展趋势。

关键词: 海水提铀; 天然海水; 海域试验; 吸附材料; 抗污损; 电化学; 光催化

中图分类号: TL212; O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2025)04-0327-10

doi: 10.7538/hhx.2025.47.04.0327

Advances in Uranium Extraction From Natural Seawater

LI Hao¹, LI Lu-yan¹, XIAN Qiang¹, TANG Xing-rui¹, WEN Jun^{1,*}, WANG Xiao-lin^{2,*}

1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: With the vigorous development of the nuclear energy industry, ensuring the stable supply of nuclear fuel uranium resources is of vital importance. The ocean contains 4.5 billion tons of uranium, more than 1 000 times the amount of terrestrial uranium mines. The uranium extraction from seawater technology is expected to become a pivotal technological reserve for the sustainable development of nuclear energy industry and has been developed for seven decades. However, due to the complexity of the seawater system and the significant impact of marine environmental factors, the efficiency and cost-effectiveness of uranium extraction from seawater have not yet met the requirements for industrial application. In recent years, significant progress has been made in the field of uranium extraction from seawater, especially in the design and preparation of new materials, the development and application of new technologies, and marine tests. Scholars are also increasingly focusing on using natural seawater as a “touchstone” to test the performance of uranium extraction materials. This paper comprehensively

收稿日期: 2025-03-06; 修订日期: 2025-04-24

基金项目: 国防科工局核能开发项目; 国家自然科学基金面上项目(22276178); 区域创新发展联合基金(U23A20104)

* 通信联系人: 文君, 汪小琳

reviews the research advances in the field of uranium extraction from natural seawater in recent years, focusing on four aspects: the design of new adsorbent materials, the development of anti-biofouling adsorbents, new methods of uranium extraction such as electrochemical/photocatalytic, and the development of marine tests. In terms of new adsorbent materials, it first reviews the research progress of fibrous adsorbent, which are widely recognized as the most practical and potential for large-scale marine tests. Subsequently, it reviews novel adsorbent materials such as metal-organic frameworks(MOFs), covalent organic frameworks(COFs), hydrogen-bonded organic frameworks(HOFs), and protein-based adsorbents. These emerging materials hold great promise for the design of highly efficient uranium adsorbents. However, due to challenges related to mechanical properties, formability, and economic feasibility, they are currently not suitable for large-scale uranium extraction from seawater. In the field of anti-biofouling marine-adaptive materials, the review first categorizes uranium adsorbents into two types based on their anti-biofouling mechanisms: active anti-fouling(antibacterial) and passive anti-fouling(anti-adhesive). It also reviews the research progress of materials that combine both types of anti-fouling mechanisms. These marine-adaptive materials are essential for enhancing the performance and longevity of materials in marine environments. In the field of new uranium extraction methods, the review highlights the advancements in electrochemical and photocatalytic approaches. These methods, which leverage external energy sources, can significantly improve the efficiency of uranium extraction. If their feasibility and cost-effectiveness in marine environments can be addressed, these methods may provide alternative and innovative pathways for extracting uranium from seawater. In the field of marine tests, the review provides a comprehensive overview of the research progress reported by Chinese and Japanese studies, including large-scale production of uranium adsorbents, the construction of marine tests platforms, and the performance of uranium adsorbents in marine environments. Finally, the current status of uranium extraction from seawater is comprehensively summarized and the future development is prospected.

Key words: uranium extraction from seawater; natural seawater; marine test; adsorbent; anti-biofouling; electrochemistry; photocatalysis

海洋中蕴藏着约 45 亿吨的铀资源,是陆地铀矿储量的 1000 多倍,显示出巨大的开发潜力。一旦海水提铀技术实现产业化,铀资源将变成一种“取之不尽”的资源,为核能的发展提供坚实的资源保障,进而确保人类能源供应和生态环境的可持续性^[1]。近年来,随着我国核电行业的快速发展,对铀资源的需求也在逐年增长。然而,我国已探明的陆地铀资源仅有大约 20 万吨,很难支撑我国核电长期发展战略。与此同时,国际铀价格快速上涨,从国外获取铀资源的难度越来越高。因此,研究海水提铀技术,开发非常规铀资源,以确保铀资源的稳定供应,对于我国核能产业的持续发展具有至关重要的意义^[2]。

海水提铀技术的研究始于 20 世纪 50 年代,至今已发展近 70 年,但由于该技术的复杂性和高难度,至今尚未实现产业化应用。首先,海水中铀的浓度极低,仅为 3.3 $\mu\text{g/L}$,同时海水中还存在

着大量的其他金属离子和高浓度的盐离子,这要求提铀材料必须对海水中的铀具有极高的选择性配位能力,并且能够在高盐度的海水环境中长时间稳定工作。其次,海水中的微生物会对材料造成生物污损,同时,海洋中不稳定的洋流也对提铀材料的整体性和机械强度提出了严格的要求^[3]。最后,要实现海水提铀的长期稳定海试,对海域环境、海水质量、海试平台和提铀装置等均有着极高的标准和要求。

鉴于上述原因,海水提铀的研究大多在实验室环境下进行。由于在复杂体系中难以精确测量低浓度铀以及吸附周期较长等因素,长期以来,海水提铀研究主要依赖于模拟海水。模拟海水没有统一的标准,主要分为两种类型:(1)美国橡树岭国家实验室(ORNL)提出的含 8 mg/L 铀的模拟海水,这种模拟海水在去离子水中添加 8 mg/L 的铀、25 600 mg/L 的氯化钠和 193 mg/L 的

碳酸氢钠,其中氯化钠和碳酸氢钠的浓度与海水中的浓度相匹配^[4]; (2) 在天然海水中添加铀,以保持盐离子和竞争离子浓度等条件与实际海水相同。然而,随着海水提铀研究的深入,越来越多的证据表明,模拟海水并不能准确反映提铀材料在天然海水中的提取效能,其实验结果也无法有效指导海水提铀材料在实际应用中的使用。近年来,研究者们开始更加注重使用天然海水进行海水提铀研究,并开发了多种新型高效的铀吸附材料和创新的海水提铀方法,使得海水提铀的基础研究更接近实际应用^[5]。本文将从新型吸附材料的设计研制、抗生物污损的海洋适应型材料开发、光催化电化学法等提铀新方法以及真实海域试验技术的研发四个方面,综述近年来国内外在天然海水中铀提取的最新研究进展,并对未来海水提铀技术的发展趋势进行展望。

1 新型吸附材料的设计研制

吸附法因其铀提取能力高效、成本低以及部署和回收过程简便等优势,成为目前海水提铀领域公认最具可行性的方法。根据吸附机制的不同,吸附法主要分为物理吸附和化学吸附两大类。物理吸附主要依赖于范德华力与铀酰离子之间的相互作用,而化学吸附则通过特定的功能基团与铀酰离子形成配位,从而展现出更高的稳定性和选择性。在铀酰离子的吸附过程中,常见的官能团包括偕胺肟基^[6]、氨基^[7]、羧基^[8]、羟基^[9]、磷酸^[10]和磺酸^[11]等。目前,研究人员已成功开发出多种类型的铀吸附材料,包括高分子材料^[12-13]、纳米结构材料^[14]、生物质材料^[15]和无机材料^[16]等。这些材料的开发不仅丰富了海水提铀的技术选择,也为实现更高效、更环保的铀资源提取奠定了坚实基础。

在海水提铀过程中,理想的提铀材料应具备高机械性能和经济实惠的特点,以便于投放和回收。纤维类材料因其优异的力学性能和易于功能化的特点,是目前公认最实用的基体材料。偕胺肟基团具有出色的铀酰配位能力,偕胺肟基功能化提铀材料以其高吸附容量、快吸附速率、优良选择性、高化学稳定性和可重复使用性等优点备受青睐^[5]。研究人员开发了一系列适用于海水环境的偕胺肟基功能化纤维材料。例如,Wang等^[17]先将聚丙烯腈粉末进行脲化处理,再通过气喷纺

丝技术,制备出直径约为400 nm的全偕胺肟化纤维材料,该材料在天然海水中经过56 d的吸附后,铀的吸附容量达到了8.74 mg/g。Deng等^[18]将具有亲水性、耐盐性和抗菌性的氨基甲磺酸接枝到纤维上,并与偕胺肟基团协同作用,制备了PAO-AMS-A材料,该材料在天然海水中浸泡30 d后,铀的吸附容量为10.04 mg/g。Xu等^[19]通过高结晶度和高强度的互联开孔纳米通道结构与大量的PAO复合,形成了可大规模制备的功能性纤维吸附剂AO-OpNpNc,该纤维材料因其独特的形态结构,能显著提高材料的比表面积和铀酰螯合位点的数量,使得该纤维展现出较高的铀吸附能力,该材料在天然海水条件下浸泡30 d后,铀的吸附容量高达17.57 mg/g。

由于海水体系复杂,高分子材料链段在天然海水中会发生塌缩,导致材料的吸附位点利用率降低。Liu等^[20]采用可控自由基聚合法和静电纺丝技术,并结合耗散粒子动力学与分子动力学,设计并制备了亲水基团优化的偕胺肟纳米纤维PAOm-b-PPEGMA,该材料在28 d的天然海水中吸附后,铀吸附量显著提升至11.4 mg/g。此外,他们还通过在材料中引入两性离子,构建“反聚电解质效应”,有效提高了偕胺肟功能化材料在天然海水中应用时的吸附位点利用率^[11]。

除了纤维类吸附材料,研究人员还开发了多种新型提铀材料,包括金属有机框架结构材料(MOFs)^[21]、共价有机框架结构材料(COFs)^[22]和蛋白类吸附材料^[15]等,这些材料在提高吸附效率方面表现出色。Mollick等^[21]设计了一种大孔金属有机骨架材料i-MZIF90(50),该材料通过引入邻亚胺羧酸基团,显著提高了对铀的吸附效率,在天然海水中浸泡25 d后,i-MZIF90(50)的铀吸附容量达到了28.2 mg/g。Cao等^[22]制备了一种具有开放离子传输通道的PAO插入型COF,这种结构设计使得PAO聚合物吸附位点的利用率极大提升,材料在天然海水中浸泡10 d后,铀吸附容量为12.26 mg/g。Kaushik等^[23]设计了一种孔径大小在3.6~3.8 Å(1 Å=0.1 nm)的苯氧基亚胺的氢键有机骨架3D网络结构^{CSMCR1}HOF-1,并制成大面积自支撑薄膜复合材料,与天然海水接触30 d后,铀吸附容量为17.9 mg/g。Yu等^[15]受超铀酰结合蛋白与蜘蛛蛋白的三维结构相似性启发,设计了一种具有高拉伸强度的双重嵌合丝瓜状结构蛋白

纤维,该纤维表现出良好的铀提取能力和吸附选择性,在天然海水中浸泡3 d后,铀吸附容量可达到17.45 mg/g。这些新型材料的开发不仅提高了铀的吸附效率,也为海水提铀技术的发展和新材料的开发提供了重要指导。

不同材料在天然海水中的铀吸附容量列于表1。

表1 不同材料在天然海水中的铀吸附容量

Table 1 Uranium adsorption capacities of adsorbents in natural seawater

吸附材料	基体材料	吸附容量/(mg·g ⁻¹)
PIDO NFs ^[17]	纤维	8.74(56 d)
PAO-AMS-A ^[18]	纤维	10.04(30 d)
AO-OpNpNc ^[19]	纤维	17.57(30 d)
PAOm-b-PPEGMA ^[20]	纤维	11.4(28 d)
i-MZIF90(50) ^[21]	MOF	28.2(25 d)
COF-PAO ^[22]	COF	12.26(10 d)
CSMCRHOF-1 ^[23]	HOF膜	17.9(30 d)
DSUP fiber ^[15]	纤维	17.45(3 d)

注: 括号中数据为吸附时间

2 抗生物污损的海洋适应型材料开发

研究表明,海洋中存在的大量微生物对于提铀材料具有强烈的生物污损作用,会导致材料表面被破坏,同时功能基团可及性降低,进而严重影响材料的吸附性能、力学性能和耐用性^[5, 24]。因此,开发可持续、环境友好、抗生物污损的吸附材料和策略对海水提铀具有重要的意义。根据材料的抗生物污损机理,可分为抗菌提铀材料、抗黏附提铀材料以及兼具抗菌和抗黏附特性的提铀材料。

抗菌提铀材料根据抗菌物质的不同,主要分为四类。

(1) 金属离子抗菌提铀材料。金属离子能够破坏细菌细胞膜的功能,干扰细胞代谢过程或酶的作用,导致细胞凋亡。许多重金属离子,如铁、锰、锌、铅、锡、汞、铜和镉等,具有很强的杀菌能力。Zhang等^[25]在聚丙烯腈(PAN)转化为聚偕胺脒(PAO)的过程中引入了K₂FeO₄,有效提高了偕胺脒基材料(K₂FeO₄@PAO)的抗生物污损性能和铀吸附能力,K₂FeO₄@PAO在有菌和无菌条件下的铀酰离子吸附能力相近,表明K₂FeO₄的引入

使其具有优异的抗生物污损活性。然而,在海洋环境中,金属离子可能从材料中脱落,导致其抗生物污损性能衰减,因此此类材料必须解决金属离子脱落的问题。

(2) 有机功能基团抗菌提铀材料。带正电的基团或离子可破坏细菌细胞膜或阻断细菌细胞的增殖,表现出优异的杀菌效果。Li等^[26]基于浸渍和水热法,通过偕胺脒改性大麻纤维并掺入季铵盐,开发了季铵化聚乙烯偕胺脒/偕胺脒改性大麻纤维(HFAO-QPEI),该材料对硅藻的抑制作用达到87.22%,对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌以及海假交替单胞菌的抑制率分别达到97.6%、97.0%和97.7%。季铵两性离子的引入不仅使HFAO-QPEI具有优异的抗生物污损能力,而且改变了其表面电荷,使其更适合海洋环境,该材料在天然海水中显示出2.45 mg/g的铀吸附容量。

(3) 活性氧抗菌提铀材料。半导体光催化剂以及一些多孔框架材料和金属氧化物能够在光的作用下激活空气或水中的氧气,产生生物毒性活性氧(ROS),ROS可以在很短的时间内破坏微生物细胞的繁殖能力,从而产生显著的杀菌效果。Yu等^[27]制备了偕胺脒功能化的光催化提铀材料AO-C₃N₄,引入的偕胺脒基不仅作为U(VI)结合位点对铀进行高效吸附,还可引入缺陷能级,显著提高了AO-C₃N₄的可见光吸收能力和载流子分离效率,使其展现出优异的光催化活性用于光辅助铀萃取。光辅助提铀过程中,U(VI)首先被AO-C₃N₄上的偕胺脒基团吸附,然后还原为U(IV),U(IV)被超氧自由基(·O²⁻)氧化形成(UO₂)₂·2H₂O和(UO₂)₂·4H₂O。此外,AO-C₃N₄在光照下可显著抑制革兰氏阴性菌大肠杆菌、革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌以及海洋细菌的生长,表现出优异且广泛的抗菌活性。在光照下的天然海水中一周后,AO-C₃N₄对铀的吸附容量达到0.85 mg/g,是无光照条件下的1.73倍。

(4) 生物质抗菌提铀材料。与传统的化学方法相比,天然植物提取物通常具有可生物降解且无毒等特点,是解决海洋生物污损问题的环境友好型合成化学品替代品。Zhang等^[28]通过辐照接枝技术,在天然抗菌植物松针表面接枝了聚乙烯膦酸(PVPA),PVPA和松针分别作为材料的铀结合位点和抗污损物质。PVPA/松针可缓慢释放松针油,可以有效地赶走和杀死吸附材料表面的细

菌,持续保护吸附材料免受海洋生物的污损。

除了杀菌,防止生物黏附也是抵抗生物污损的一种可行方法。按照抗黏附机理的不同,抗黏附提铀材料主要分为两类。

(1) 电荷平衡抗黏附提铀材料。微生物以及有机物会通过电吸附附着在材料表面,带电材料表面很容易被带相反电荷的微生物造成污损,如果材料电荷平衡,无机/有机物质和微生物均很难附着在表面上。Bai等^[29]通过调整带正电荷的聚乙烯亚胺(PEI)和带负电荷的海藻酸钠(SA)聚合物链的比例,开发出一系列具有不同带电体系的ZIF-67/水凝胶复合材料。实验结果表明,表面电荷平衡的聚电解质水凝胶可以有效防止大型藻类的黏附,其在实际海水中吸附35 d后,对铀的吸附容量达到6.99 mg/g。

(2) 超亲水抗黏附提铀材料。超亲水材料是接触角小于10°的材料,它对水的亲和力比细菌和大分子有机污损物大得多,在这种情况下,超亲水材料的表面会形成一层水膜,将材料与污损物分离,防止污损物吸附。亲水的两性离子结构是良好的抗生物黏附基团。Chen等^[30]首先将聚丙烯腈溶液静电纺丝制备为纳米纤维,然后将超支化聚乙烯亚胺接枝在纳米纤维表面,最后在纤维表面接枝仿生两性离子磷酸基团,构建了超支化两性离子磷酸基功能化纳米纤维(ZP-PAN纤维)。

材料比表面积大,且功能基团为超支化结构,因此材料表面具有高密度的铀吸附基团,同时两性离子磷酸基团的引入使材料具有较好的铀亲和力和抗生物污损活性。在浓度为10⁶ CFU/mL的细菌溶液中,ZP-PAN纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌展现出良好的抗黏附能力,该材料在实验室条件下的天然海水中吸附15 d后,铀提取量达到8.10 mg/g。

兼具抗菌和抗黏附活性的双重抗污损提铀材料,有望大幅降低微生物对材料的影响。Li等^[31]基于叔丁基过氧化氢(TBHP)引发表面接枝聚合,将超亲水性2-甲基丙烯氧乙基磷脂胆碱(MPC)接枝到天然杀菌剂壳聚糖(CS)表面,构建了一种兼具抗黏附和抗菌能力的新型双重抗生物污损吸附材料CS-MPC,该材料对多种常见细菌和海洋细菌的抗菌和抗黏附活性均达到99%以上。其中,CS与MPC结构中的季铵基阳离子协同抑制作用,赋予材料出色的抗菌性能;超亲水性MPC基团则与水形成致密的水化层,可有效实现抗黏附的功效。在天然海水中吸附42 d后,CS-MPC的铀吸附量达到8.28 mg/g。双重抗生物污损提铀材料的构建为有效控制生物污损提供了一种新的策略。

不同抗污损材料的抗污损性能及其在天然海水下的铀吸附容量列于表2。

表2 不同抗污损材料的抗污损性能及其在天然海水下的铀吸附容量

Table 2 Antifouling ability and uranium adsorption capacities of antifouling adsorbents in natural seawater

吸附材料	抗污损机理	抗污损物质	抗污损率	吸附容量/(mg·g ⁻¹)
K ₂ FeO ₄ @PAO ^[25]	抗菌	金属离子		
HFAO-QPEI ^[26]	抗菌	抗菌基团	97.7%	2.4(21 d)
AO-C ₃ N ₄ ^[27]	抗菌	活性氧		0.85(7 d)
PVPA/松针 ^[28]	抗菌	生物质		
ZIF-67/SAP _{0.45} ^[29]	抗黏附	电荷平衡		6.99(35 d)
ZP-PAN纤维 ^[30]	抗黏附	亲水性基团		8.1(15 d)
CS-MPC ^[31]	抗菌+抗黏附	亲水基团+抗菌物质	>99%	8.28(42 d)

注: 括号中数据为吸附时间

3 光催化、电化学法等提铀新方法

电化学法通过外加电场使离子定向迁移,可显著提升电极材料的吸附容量与提取效率。与传统过程相比,电化学策略在速度、效率、材料再生、铀回收和回收利用等方面具有明显优势。目

前,电化学海水提铀技术主要分为两类:(1) 电容去离子化,即通过在含铀的电解质溶液中浸入多孔电极并施加电场来促进吸附过程;(2) 电沉积,即在阴极上将可溶性的铀复合物还原为不溶性物质。

电容去离子化(CDI),也称为电吸附,该技术

通过在含有溶解铀的电解质溶液中施加电场,将铀酰定向迁移至多孔电极表面。与传统的被动吸附不同,CDI技术在低浓度铀环境下通过电迁移为铀离子提供吸引力,从而加快吸附速率。电吸附过程通常是可逆的,可以通过降低电压或反转电极极性,使吸附的离子重新释放回溶液中,此时电极恢复为待吸附状态,可执行下一吸附循环过程。Shi等^[32]通过冷冻干燥法制备了一种具有三维多孔结构的偕胺肟功能化纤维素纳米纤维/MXene气凝胶(MCA),MCA具有丰富的多孔结构和官能团,且在电吸附过程中受pH的影响较小,在1.0 V时展现出快速的吸附动力学,该材料在天然海水中吸附28 d后,吸附容量为13.82 mg/g。

电沉积法(electrodeposition),通过电极表面的电子将可溶性的铀复合物还原转化为不溶性物种,通过控制施加的电位来实现铀的还原和沉积过程,通常与CDI联合使用,以提高铀的去除效率。Li等^[33]受心脏内壁心肌小梁分形结构的启发,开发了一种具有超亲水性和铀亲和性分形表面的电极,实现了电荷和离子的快速传输,同时,电极表面的完全润湿有效提高了表面大量吸附位点的利用率。该电极将电辅助过程的优势与基于化学配位原理的仿生微结构相结合,在天然海水中经过7 d的测试,展现出13.2 mg/g的铀吸附容量。Chen等^[34]通过简单的电聚合策略构筑了自支撑、无粘结、无金属的多孔芳香骨架电极材料PAF-144-AO,在半波交流电场的作用下,PAF-144-AO电极不仅可以电吸附铀酰离子,同时被捕获的铀酰离子还会被催化位点通过电催化过程转变为不溶的铀化合物,使吸附位点重新暴露,进而实现铀的快速、高容量、选择性提取。在天然海水中部署24 d,提取能力为12.6 mg/g。

光催化是一种利用光能驱动化学反应的有效方式,其基本原理包括光的吸收、电子-空穴对的生成、迁移及反应,以及催化剂的性质和反应条件的影响。光催化技术相比传统的提铀方法,在提铀效率上表现出了显著优势^[35-36]。近年来,研究者们开发了多种新型光催化剂,如共价有机框架(COF)纳米线、功能化碳材料与层状无机材料(功能化碳、沸石和层状无机材料)等,这些材料在铀提取方面显示出了优异的性能。这类材料不仅可以有效吸附铀离子,还能够合适的光照条件下促进铀的还原反应,从而实现在海水中有

效捕获铀离子。

Chen等^[37]采用网状化学法成功构建了一系列网状结构结晶酰肼基共价有机框架(COF)光催化剂,其中COF-4的样品表现出了卓越的激发态电子利用效率和电荷转移性能,其在天然海水中的光催化铀提取速率达到6.84 mg/(g·d)。此外,他们还设计并合成了四种亚胺基COFs光催化剂(Tp-Bpy、Tp-Bd、Tb-Bpy和Tb-Bd),并添加了酮基和吡啶-N铀酰螯合基团,以促进铀酰基的吸附和光催化还原^[38]。在可见光照射下,材料上吸附的铀酰和光生成的H₂O₂与亚胺基共价有机框架光催化剂发生反应,形成可溶的水铀矿纳米点,这些纳米点可以在酸性条件下被洗脱,从而实现高效的水铀矿纳米点生长-洗脱循环。在12 d内,使用Tp-py COF作为光催化剂,从天然海水中实现了约154.50 mg/g的铀富集效率,约为12.875 mg/(g·d)。

Liu等^[39]通过将铜离子与UiO-66-NH₂混合后,快速冷冻形成原子分散的Cu SA@UiO-66-NH₂光催化剂,与未经过冷冻处理的铜离子相比,后者会凝聚成纳米团簇,而原子分散的Cu具有更高的光催化活性。在模拟光照条件下,Cu SA@UiO-66-NH₂的铀吸附容量明显高于对照样。Cu SA@UiO-66-NH₂可将吸附的U(VI)光还原转化为不溶性U(IV),同时产生抗菌性活性氧,赋予材料优越的抗菌能力,该材料在天然海水中的铀提取容量高达9.16 mg/g。Hu等^[40]通过在石墨相氮化碳(g-C₃N₄)光催化剂表面修饰氰基官能团(g-C₃N₄-CN),利用氰基优异的吸收电子和配位能力,成功构筑出了铀的吸附与还原同位点结构,不仅显著促进了g-C₃N₄-CN光生电荷的分离及其周围电子的富集,而且通过与U(VI)配位,极大提高了对U(VI)的吸附能力。g-C₃N₄-CN表现出了高效且稳定的光催化U(VI)还原性能,在流动相海水中,g-C₃N₄-CN在可见光照射下30 h后,铀提取容量可达36.0 mg/g。在静态海水中,g-C₃N₄-CN在自然光照射下3 d后,铀提取容量达到了13.3 mg/g。

不同电化学/光催化材料在天然海水中的提铀容量列于表3。

4 真实海域试验技术研发

海水提铀发展至今,仅有日本开展了工程化规模的海试试验。20世纪80年代,日本启动了

表3 不同电化学/光催化材料在天然海水中的提铀容量

材料	机理	实验条件	提铀容量/(mg·g ⁻¹)
MCA ^[32]	电化学	1.0 V	13.82(28 d)
1-FeOOH/Ni@P ^[33]	电化学	-1 V	13.2(7 d)
PAF-144-AO ^[34]	电化学	-5~0 V	12.6(24 d)
COF-4 ^[37]	光催化		20.6(3 d)
Tp-py ^[38]	光催化		154.50(12 d)
Cu SA@UiO-66-NH ₂ ^[39]	光催化		9.16(28 d)
g-C ₃ N ₄ -CN ^[40]	光催化		13.3(3 d)
DSUP fiber ^[15]	纤维		17.45(3 d)

注: 括号中数据为吸附时间

海水提铀试验计划,最初采用水合二氧化钛吸附剂进行了工厂级别的试验。随后,日本开发了高分子偕胺肟型材料用于海水提铀,并使用束编型偕胺肟功能化高分子纤维提铀材料于20世纪90年代开展了大规模海试试验,历时240 d的海试试验总的提铀量约为1 kg,材料的最高提铀吸附容量为1.5 mg/g,并在此基础上推进了海水提铀工厂的建设,加速了其工业化进程^[5]。

海水提铀的最终目标是实现工业化和产业化,从而对我国铀资源提供有效支撑。然而,目

前我国海水提铀海试试验的研究还处于初级阶段,从工程技术领域来看,实施规模、提铀总量、海试试验频次、海试平台建设、提铀装置开发等方面都存在一定的差距。

中国工程物理研究院核物理与化学研究所最早于2011年开始海水提铀相关研究,经过多次真实海域试验,不断优化提铀材料、提铀装置和投放方式等。2019年,团队选用了聚脲功能化腈纶纤维提铀材料,设计了新型的分隔网兜式提铀装置,并采用浮球固定法,将提铀材料和提铀装置投放到约10 m深的海水中进行海试试验。性能测试表明,聚脲功能化腈纶纤维提铀材料在真实海洋条件下对铀的最高吸附容量可达3.63 mg/g^[41]。同时,由于聚脲基团对微生物具有广泛抗菌能力,可以显著减少海洋生物污损对提铀材料的影响。在海试试验中,材料的机械性能保持良好,在超过50 d的海试试验后,材料表面无明显生物污损。为了进一步发展规模化海试技术研究,团队发展了提铀材料的放大制备工艺,完成了百公斤聚脲功能化腈纶纤维提铀材料的制备,建成了万平米海水提铀海试试验平台(图1^[5]),开展了百公斤级提铀材料的海试试验,并通过海试试验成功从海洋中提取出150 g的铀黄饼。

图1 公斤级提铀材料及海上提铀平台^[5]Fig. 1 Kilogram-level uranium extraction materials and offshore uranium extraction platform^[5]

2017年,中国科学院上海应用物理研究所Ling等^[42]采用不同偕胺肟基功能化的超高分子量聚乙烯纤维(AO-UHMWPE系列),在厦门天然海水(图2)中吸附68 d后,由于沉积物和海洋生物的污损,材料对铀的吸附量分别为0.25 mg/g和0.04 mg/g。而在岱山天然海水中吸附15 d后,吸附量为1.41 mg/g。他们的试验结果表明,在海试过程中,海洋生物污损、海水温度、盐度和水质等

因素,均对材料的提铀效率有影响。

2018年,中国科学院上海高等研究院的姜标研究团队首次在东海海域实施了海水提铀海试示范,单个吸附周期(30 d)获得了近20 g的天然铀。2019年11月,该研究团队在南海海域建设了纳米膜公斤级海水提铀海试试验平台(如图3^[5]),完成了10余吨提铀膜组件及平台的装配和加固改造,并在该海试平台上完成了100余支膜组件

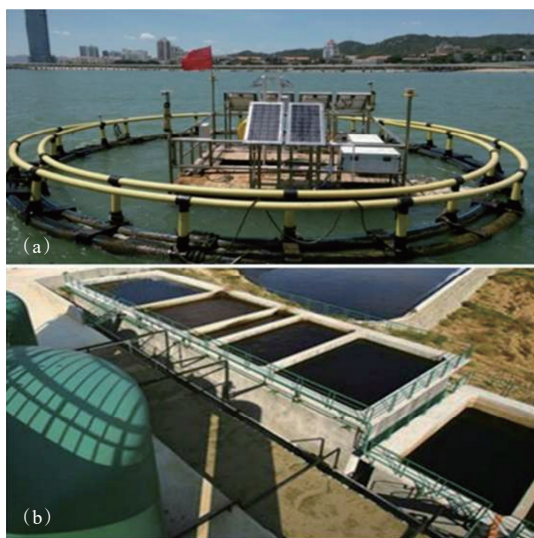


图2 厦门吸附平台(a)和岱山吸附平台(b)^[42]
Fig. 2 Adsorption platforms in Xiamen(a) and Daishan(b)^[42]



图3 南海海水提铀试验平台^[5]
Fig. 3 Uranium extraction test platform in the South China Sea^[5]

的海试投放和循环吸脱附试验。

2021年,中国核工业集团有限公司北京化工冶金研究院的研究团队在海南昌江、海南三亚、福建连江、广西北海等多处海域及核电站温排水中,开展了海水提铀现场试验,研制出“布袋形”、“球形”、“弹簧笼”、“蜂箱”、“风向袋”、“可沉浮式”等多种海水提铀材料组件或装置样机开展海试试验(如图4),吸附材料铀吸附容量最高达到 4.10 mg/g ^[43]。此外,该团队在海南省昌江黎族自治县海尾镇海域搭建了海水提铀试验平台,该海上平台由框架系统和锚固系统组成,框架系统采用抗风浪浮动式网箱专利技术,由8个 $8\text{ m}\times 8\text{ m}$ 的浮动网箱连接组成,设计可抵抗6级海况,面积约 600 m^2 。

5 总结与展望

总体而言,近年来海水提铀研究取得了显著



图4 海南昌江海水提铀试验平台^[43]
Fig. 4 Uranium extraction test platform in Changjiang, Hainan^[43]

进展,主要体现在以下几个方面:

(1) 开发了多种具有精细结构的新型高效的海水提铀材料,提高了材料中功能基团的利用率,使得材料在天然海水中的铀吸附容量不断提升;

(2) 重视海洋环境因素对于提铀材料的影响,研制出多种具有抗生物污损性能的提铀材料,赋予了材料多样化的抗污机制,有效增强了材料的海洋适应性;

(3) 探索了利用光、电等外加能源的新型提铀方法,使海水提铀的效率更高,形式更加多样化;

(4) 开展了规模化海试试验探索,在海试平台建设、规模化材料制备、投放、回收洗脱和分离纯化等方面积累了宝贵经验。

然而,目前仍存在一些亟待解决的问题:

(1) 具有精细结构的提铀材料存在成本高、力学性能不佳等问题,需开发成本可控的批量合成技术,及其适用于海洋环境的铀提取技术,材料在天然海水中的实际吸附容量与理论饱和吸附容量之间仍有较大差距,需要进一步提高功能基团的利用率(如采用优化材料的构象、赋予材料孔道结构、降低盐缩效应等方式,提高材料的传质性能和功能团利用率);

(2) 需要深入探究海洋环境下多种条件因素对提铀材料性能的综合影响;

(3) 开发可利用外加能源的新型提铀方法(如太阳能、潮汐能等)和新材料在真实海洋环境下的应用装置和技术,探索新兴技术应用于海水提铀的可行性;

(4) 进一步推进海试相关研究,探究不同海洋因素对海水提铀工程的影响,开发更稳定可靠的材料投放及回收方式,优化规模化材料生产装

置和生产工艺,形成规模化效应,并不断优化规模化材料的洗脱循环工艺,降低材料成本,提高海水提铀经济性。

海水提铀作为保障铀资源储备的关键技术,其工业化进程将直接影响核能发展的安全性。海水提铀是一项综合性工程项目,通过不断结合化学、材料和化工等学科的优势,推动海水提铀的工程化进程,有望实现铀资源的可持续获取和核能的可持续发展。

参考文献:

- [1] Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world[J]. *Nature*, 2016, 532(7600): 435-437.
- [2] 汪小琳,文君.海水提铀[M].北京:科学出版社,2020.
- [3] Li S, Feng K, Li J, et al. Marine antifouling strategies: emerging opportunities for seawater resource utilization[J]. *Chem Eng J*, 2024, 486: 149859.
- [4] Abney C W, Mayes R T, Saito T, et al. Materials for the recovery of uranium from seawater[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(23): 13935-14013.
- [5] Xie Y, Liu Z, Geng Y, et al. Uranium extraction from seawater: material design, emerging technologies and marine engineering[J]. *Chem Soc Rev*, 2023, 52(1): 97-162.
- [6] Tang N, Liang J, Niu C, et al. Amidoxime-based materials for uranium recovery and removal[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(16): 7588-7625.
- [7] Xu Y, Liu Q, Zhu J, et al. Self-assembled porous polydopamine microspheres modified polyacrylonitrile fiber for synergistically enhanced U(VI) extraction and seawater desalination[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 306: 122684.
- [8] Yuan Y, Feng S, Feng L, et al. A bio-inspired nano-pocket spatial structure for targeting uranyl capture[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(11): 4262-4268.
- [9] Huang Z, Li Z, Zheng L, et al. Interaction mechanism of uranium(VI) with three-dimensional graphene oxide-chitosan composite: insights from batch experiments, IR, XPS, and EXAFS spectroscopy[J]. *Chem Eng J*, 2017, 328: 1066-1074.
- [10] Gu H, Liu Q, Sun G, et al. Comprehensive biocompatible hemp fibers improved by phosphate zwitterion with high U(VI) affinity in the marine conditions[J]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132742.
- [11] Wang W, Liu Z, Geng Y, et al. Anti-polyelectrolyte zwitterionic block copolymers as adaptable uranium harvester in high-salinity environments: catalyst-free light-driven polymerization and conformational dynamics study[J]. *Adv Fiber Mater*, 2023, 5(6): 1879-1891.
- [12] Ma F, Gui Y, Liu P, et al. Functional fibrous materials-based adsorbents for uranium adsorption and environmental remediation[J]. *Chem Eng J*, 2020, 390: 124597.
- [13] 黄晨,毛承凯,姚运友,等.海水提铀用偕胺肟基纤维吸附材料的研究进展[J].*核化学与放射化学*,2022,44(3):246-264.
- [14] Zhao S, Yuan Y, Yu Q, et al. A dual-surface amidoximated halloysite nanotube for high-efficiency economical uranium extraction from seawater[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(42): 14979-14985.
- [15] Yu Q, Yuan Y, Feng L, et al. Spidroin-inspired, high-strength, loofah-shaped protein fiber for capturing uranium from seawater[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(37): 15997-16001.
- [16] Guo H, Mei P, Xiao J, et al. Carbon materials for extraction of uranium from seawater[J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130411.
- [17] Wang D, Song J, Wen J, et al. Uranium extraction: significantly enhanced uranium extraction from seawater with mass produced fully amidoximated nanofiber adsorbent(adv. energy mater. 33/2018)[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(33): 1870143.
- [18] Deng T, Lv L, Li X, et al. Aminomethanesulfonic acid grafted polyamidoxime fibers with hydrophilicity, salt-tolerance and antimicrobial properties for highly efficient uranium extraction from seawater[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 356: 129610.
- [19] Xu X, Xu L, Ao J, et al. Ultrahigh and economical uranium extraction from seawater via interconnected open-pore architecture poly(amidoxime) fiber[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(42): 22032-22044.
- [20] Liu Z, Lan Y, Jia J, et al. Multi-scale computer-aided design and photo-controlled macromolecular synthesis boosting uranium harvesting from seawater[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 3918.
- [21] Mollick S, Saurabh S, More Y D, et al. Benchmark uranium extraction from seawater using an ionic macroporous metal-organic framework[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(8): 3462-3469.
- [22] Cao D, Cui f, Zhang C, et al. *In situ* synthesis of polyamidoxime chains inside the negative-charged confining fields for efficient adsorption of uranyl ions [J]. *Adv Func Mater*, 2024: 2413729.
- [23] Kaushik A, Marvaniya K, Kulkarni Y, et al. Large-area self-standing thin film of porous hydrogen-bonded organic framework for efficient uranium extraction from seawater[J]. *Chem*, 2022, 8(10): 2749-2765.

- [24] 李璐琰,文君,胡胜,等. 抗生物污损型海水提铀材料研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2022, 44(3): 299-312.
- [25] Zhang X, Shao D. Regulating the preparation of antibacterial poly(amidoxime) for efficient uranium extraction from seawater[J]. *RSC Appl Polym*, 2023, 1(1): 46-54.
- [26] Li X, Liu Q, Chen S, et al. Anti-biofouling amidoxime-quaternized polyethyleneimine hemp fiber for efficient uranium extraction from seawater[J]. *Chem Eng J*, 2024, 497: 154563.
- [27] Yu K, Li Y, Cao X, et al. *In-situ* constructing amidoxime groups on metal-free g-C₃N₄ to enhance chemisorption, light absorption, and carrier separation for efficient photo-assisted uranium(VI) extraction[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 460: 132356.
- [28] Zhang X, Gao Q, Yuan Y, et al. Application of natural antibacterial plants in the extraction of uranium from seawater[J]. *ACS Appl Bio Mater*, 2024, 7(8): 5461-5469.
- [29] Bai Z, Liu Q, Zhang H, et al. Anti-biofouling and water-stable balanced charged metal organic framework-based polyelectrolyte hydrogels for extracting uranium from seawater[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(15): 18012-18022.
- [30] Chen D, Zhao X, Jing X, et al. Bio-inspired functionalization of electrospun nanofibers with anti-biofouling property for efficient uranium extraction from seawater[J]. *Chem Eng J*, 2023, 465: 142844.
- [31] Li L, Li H, Lin M, et al. Zwitterionic functionalized chitosan with dual-antifouling for selective uranium extraction[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 354: 128913.
- [32] Shi N, Wu J, Zhi X, et al. Amidoxime-functionalized cellulose nanofibers/MXene aerogel for electric field enhanced uranium extraction from seawater[J]. *Chem Eng J*, 2023, 476: 146563.
- [33] Li T, Yan Z, Chen S, et al. Heart trabeculae - inspired superhydrophilic electrode for electric-assisted uranium extraction from seawater[J]. *Adv Func Mater*, 2024, 35(2): 2412349.
- [34] Chen D, Li Y, Zhao X, et al. Self-standing porous aromatic framework electrodes for efficient electrochemical uranium extraction[J]. *ACS Cent Sci*, 2023, 9(12): 2326-2332.
- [35] 余珊珊,王哲,陈靖,等. 空气气氛下光催化辅助提铀技术研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2024, 46(4): 314-324.
- [36] 林涛,何嵘,陈涛,等. 复杂环境下铀的光电催化分离研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2024, 46(4): 281-298.
- [37] Chen Z, Wang J, Hao M, et al. Tuning excited state electronic structure and charge transport in covalent organic frameworks for enhanced photocatalytic performance[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 1106.
- [38] Gao P, Hu Y, Shen Z, et al. Ultra-highly efficient enrichment of uranium from seawater *via* studtite nanodots growth-elution cycle[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 6700.
- [39] Liu T, Gu A, Wei T, et al. Ligand-assisted iced photocatalytic reduction to synthesize atomically dispersed Cu implanted metal-organic frameworks for photo-enhanced uranium extraction from seawater[J]. *Small*, 2023, 19(26): e2208002.
- [40] Hu E, Chen Q, Gao Q, et al. Cyano-functionalized graphitic carbon nitride with adsorption and photoreduction isosite achieving efficient uranium extraction from seawater[J]. *Adv Funct Materials*, 2024, 34(19): 2312215.
- [41] Li H, He N, Cheng C, et al. Antimicrobial polymer contained adsorbent: a promising candidate with remarkable anti-biofouling ability and durability for enhanced uranium extraction from seawater[J]. *Chem Eng J*, 2020, 388: 124273.
- [42] Ling C, Liu X, Yang X, et al. Uranium adsorption tests of amidoxime-based ultrahigh molecular weight polyethylene fibers in simulated seawater and natural coastal marine seawater from different locations[J]. 2021.
- [43] 李子明,牛玉清,宿延涛,等. 海水提铀技术最新研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2022, 44(3): 233-245.