

有机吸附材料处理放射性废水中铀的研究进展

于静^{1,2}

1. 浙江警官职业学院, 浙江 杭州 310018;
2. 浙江大学 极端光学技术与仪器全国重点实验室, 浙江 杭州 300027

摘要: 核能工业的快速发展产生了大量含铀放射性废水, 其安全处理是环境保护与资源回收面临的关键挑战。吸附法因操作简单、成本低、适用性广, 成为富集和去除放射性废水中铀的常用技术。随着材料科学的进步, 各类有机吸附材料的研究与应用取得了显著进展。本文系统综述了用于铀吸附的有机材料, 主要包括天然有机高分子(如纤维素、壳聚糖、海藻酸盐)、生物质废弃物(如农作物残渣、树叶)、微生物(如细菌、真菌、藻类)以及合成高分子材料(如离子印迹聚合物、有机骨架材料)。铀在溶液中主要以 UO_2^{2+} 形态存在, 其吸附机理主要涉及离子交换与表面配位。通过对材料进行离子印迹、交联、接枝、复合等改性处理, 可有效引入含氧、含氮等官能团, 从而大幅提升其对铀的吸附容量与选择性。例如, 改性壳聚糖对铀的最大吸附容量可达 619 mg/g, 而某些磷酸盐基有机骨架材料在强酸条件下仍保持优异吸附性能。多数吸附过程符合准二级动力学和 Langmuir 等温吸附模型。未来研究应致力于开发在高盐、强酸或复杂离子干扰环境下仍具高选择性与稳定性的吸附剂, 并结合 X 射线光电子能谱(XPS)、扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)等先进表征技术深入揭示吸附机理。同时, 需关注材料的循环再生性能、工程化应用潜力及环境友好性, 以推动铀吸附材料从实验室研究走向实际应用。

关键词: 铀; 吸附; 有机材料; 吸附容量

中图分类号: O615.11 文献标志码: A

doi: 10.7538/hhx.2026.YX.2025049

Research Progress on Organic Adsorbent Materials for Treatment of Uranium in Radioactive Wastewater

YU Jing^{1,2}

1. Zhejiang Police Vocational Academy, Hangzhou 310018, China;
2. State Key Laboratory of Extreme Photonics and Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 300027, China

Abstract: The rapid development of the nuclear energy industry has resulted in the generation of large quantities of uranium-containing radioactive wastewater. The safe and efficient treatment of such wastewater constitutes a critical challenge for environmental protection and the recovery of valuable resources. Adsorption has become a commonly used technique for the enrichment and removal of uranium from wastewater due to its operational simplicity, low cost, and wide applicability. With continuous advancements in materials science, significant progress has been made in the research and practical application of various organic adsorbents. This paper systematically reviews the different types of organic

materials employed for uranium adsorption, which primarily include natural organic polymers (such as cellulose, chitosan, and alginate), biomass wastes (for example, agricultural residues and leaves), microorganisms (including bacteria, fungi, and algae), as well as synthetic polymeric materials (notably ion-imprinted polymers and organic framework materials). In aqueous solutions, uranium predominantly exists in the form of the uranyl ion (UO_2^{2+}). The principal adsorption mechanisms involve ion exchange and surface complexation between the uranyl ions and the functional groups present on the adsorbent materials. To significantly enhance adsorption performance, various modification methods—such as ion imprinting, cross-linking, grafting, and compositing—are applied. These techniques effectively introduce or enrich oxygen- and nitrogen-containing functional groups (e.g., $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) on the material surfaces, thereby markedly improving both the adsorption capacity and selectivity for uranium. For instance, modified chitosan-based adsorbents can achieve a maximum uranium adsorption capacity of 619 mg/g. Furthermore, certain phosphate-based organic framework materials maintain excellent adsorption performance even under strongly acidic conditions. The adsorption processes for most of these materials conform to pseudo-second-order kinetics and can be well described by the Langmuir isotherm model. Future research should focus on the development of novel adsorbents that exhibit high selectivity and robust stability in challenging environments, such as those with high salinity, strong acidity, or complex mixtures of competing ions. It is essential to employ advanced characterization techniques—including X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis—to gain deeper insights into the molecular-level adsorption mechanisms. Concurrently, greater attention must be paid to the cyclic regeneration capability, potential for engineering-scale application, and overall environmental friendliness of these adsorbent materials. Addressing these aspects is crucial for facilitating the transition of uranium adsorption technologies from laboratory-scale research to full-scale practical implementation.

Key words: uranium; adsorption; organic materials; adsorption capacity

地壳中U的平均含量为2.8 mg/kg^[1],天然铀由²³⁸U(99.28%)、²³⁵U(0.71%)、²³⁴U(0.005%)组成。天然铀矿经过开采、富集、提取等过程,提高了²³⁵U的含量,达到核燃料的标准,剩余的铀矿产品称为贫铀,与此同时破坏了天然铀衰变链的平衡。

目前,全世界约14%的电能由核电站提供。随着经济的持续发展,对电能的需求量越来越大,预计到2025年对铀的需求总量达到54千吨^[2]。世界上许多国家拥有贫铀武器,并且贫铀武器在伊拉克、科索沃和波斯尼亚战争中大面积使用^[3]。

原子能工业的发展、核燃料的循环及贫铀的生产和使用,造成了大量土壤和地下水体的放射性污染^[4-6],给人体带来了额外的剂量负担和患癌风险^[4]。某些铀矿井酸性矿坑水和处理含铀的有色金属加工厂的废水中,铀质量浓度高达30~50 mg/L,远超过排放标准(铀质量浓度为30 μg/L)^[7]。为了环境安全,需要对废水采取相应的处理^[8],阻止废水中的铀扩散到环境中。从废水中浓缩铀,既可以利用,又能减少对环境的污染,这项工作

具有重大意义。

分离废水中重金属元素的技术主要有蒸发浓缩法、化学沉淀法、离子交换法、膜分离法、吸附法、微生物处理等传统方法^[9-10]。相比其它方法,吸附法应用范围广,可净化含盐量高的废水,具有简单、高效、吸附材料丰富等优点,是最常用的处理技术。但吸附法存在选择性低、稳定性差和吸附量不高等问题,需要开发新的吸附材料提高吸附容量、吸附率和选择性^[11]。目前为止,文献报道的吸附材料有天然矿物、天然有机物、炭材料、纳米材料、介孔二氧化硅、高分子聚合物、有机金属骨架材料等。根据其化学组成,主要可分为有机吸附材料和无机吸附材料两大类。

本文聚焦于有机吸附材料,并依据其来源与结构特点,将其分为以下四类进行介绍:(1)天然有机高分子材料,主要包括纤维素、壳聚糖、海藻酸盐、琼脂糖及腐殖酸等来源于生物体、具有明确高分子链或复杂结构的天然聚合物,其表面富含多种官能团,是吸附铀的基础材料;(2)生物质

废弃物,指农业、林业及食品加工中产生的副产物或残余物,如作物秸秆、谷壳、树叶、木屑、茶渣等,它们成本低廉、来源广泛,经简单处理或改性后即可作为吸附剂使用;(3)微生物吸附剂,包括细菌、真菌和藻类等活体或失活微生物,其细胞壁或分泌物含有能与铀特异性结合的官能团,具有吸附速率快、选择性高等潜力;(4)合成高分子材料,指通过化学设计合成的一类功能材料,如离子印迹聚合物、有机骨架材料(如MOFs、HOFs)以及通过接枝、交联等手段改性的聚合物,这类材料的结构与性能可精准调控,旨在实现高容量、高选择性及强稳定性的铀吸附。在强还原条件下和低碳酸离子浓度的溶液中,铀主要以U(IV)形式存在;在绝大多数情况下,铀主要以 UO_2^{2+} 形式存在。随着pH升高,溶液从酸性到碱性的过程中, UO_2^{2+} 从铀酰阳离子形式逐渐转变为氢氧化铀酰阳离子形式再转变为碳酸铀酰阴离子的形式存在^[12]。在软硬酸碱理论中, UO_2^{2+} 属于硬酸,与硬碱如O、N原子有更好的配位能力。天然有机物,富含—COOH和—OH等含氧官能团、— NH_2 和— CONH_2 等含氮官能团,可通过氧化、接枝共聚、交联和复合等方式,扩展其应用范围和提高吸附能力。本文将围绕这四类材料,综述其在含铀放射性废水处理中的吸附性能、机理、改性策略与研究进展。

1 天然有机高分子吸附剂

1.1 纤维素

纤维素是一种复杂的多糖。植物体内约50%的碳以纤维素的形式存在。纤维素特有的立体网状结构,决定了其具有大的表面积,作为基体可与很多小分子接枝共聚形成复合吸附材料,比如以天然丝瓜络纤维为基体材料,接枝氨基和磷酸基团双官能团后,在pH=5~9范围内对铀具有较好的吸附性能,最大吸附容量为353.85 mg/g^[13];二氧化钛嵌入纤维素再接枝甲基丙烯酸后,与 N,N' -亚甲双丙烯酰胺交联形成富含—COOH的复合物^[14];羧甲基纤维素与引发剂 N,N' -亚甲双丙烯酰胺,在催化剂过硫酸铵的作用下,与交联剂丙烯酸生成丙烯酸接枝的羧甲基纤维素共聚物^[15]。柠檬酸接枝苧麻纤维对铀的最大吸附容量可以达到397 mg/g^[16]。将纳米 Fe_3O_4 嵌入醋酸纤维素中形成直径为0.3 mm的聚合物^[17];以磁性纤维素为载体,丙烯腈(AN)为聚合物功能单体,过硫酸铵为引发剂, N,N' -亚甲双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,合成聚丙烯腈功能化的磁性纤维素,再经过胺基转化,合成磁性功能化的复合材料^[18](图1);在pH=4.3、25℃、 3×10^{-4} mol/L醋酸溶液中,纤维素复合物对铀的吸附反应最快30 min达到平衡,吸附率为90%,最大吸附容量为119.21 mg/g,吸附符合准二级动力学方程和Langmuir等温模型^[18]。

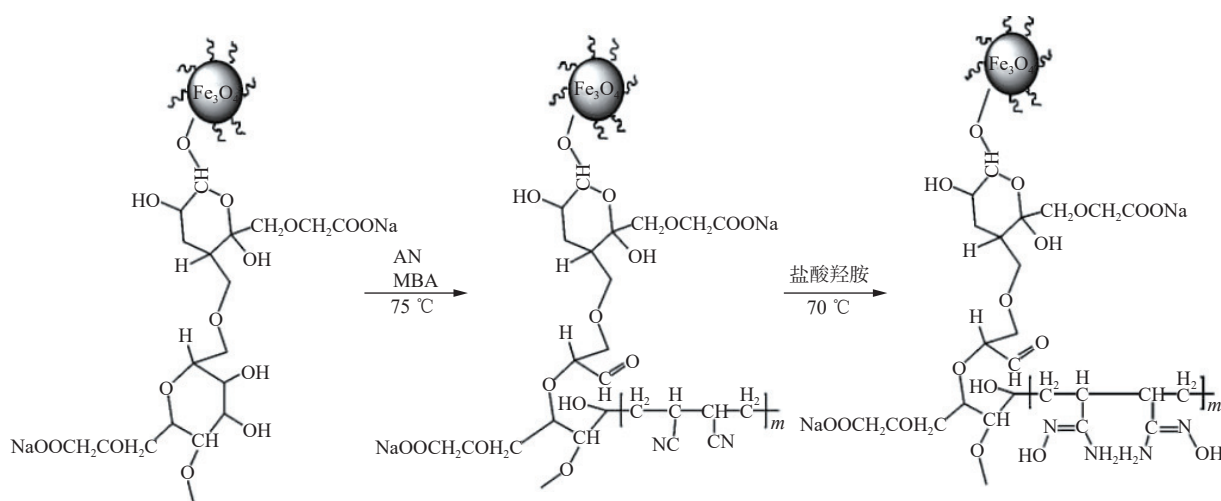


图1 聚合、加成反应^[18]

Fig. 1 Polymerization and addition reaction^[18]

1.2 壳聚糖

壳聚糖是甲壳素脱乙酰基后生成的产物,是

自然界中仅次于纤维素的第二大类天然高分子化合物。壳聚糖分子中含有一 CONH_2 和一 NH_2 等,

以氢键或离子键形成具有类似网状结构的笼形分子。用动物壳粉末清除废水中 UO_2^{2+} 离子,发现氨基和羟基对 UO_2^{2+} 离子的配位作用^[19]。壳聚糖与铀吸附反应的本质主要是氨基上的孤对电子与 UO_2^{2+} 离子形成配位键,发生螯合作用,紫外光谱(UV)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析确定了壳聚糖氨基配合物的存在^[20]。在 $\text{pH}=5$ 左右,壳聚糖对铀的去除率最大为 $94\% \sim 96\%$,平衡吸附容量为 $1.43 \sim 2.75 \text{ mg/g}$;吸附过程符合准二级动力学方程和 Langmuir 等温模型^[21-22]。

壳聚糖是一种线形聚合物,在酸性条件下易软化流失,其应用受到限制,基于壳聚糖分子中的一OH 和 $-\text{NH}_2$ 特征结构,多采用交联的方式进行改性^[23]。比如有研究报道壳聚糖与环氧氯丙烷交联形成聚合物(饱和吸附容量为 49 mg/g)^[24];壳聚糖依次与戊二醛、环氧氯丙烷交联后接枝三乙烯四胺形成聚合物(饱和吸附容量为 120 mg/g)^[25];通过反相悬浮法制备壳聚糖微球经戊二醛交联后接枝聚乙二醇形成聚合物(饱和吸附容量为 376 mg/g)^[26]。还可以与无机物颗粒制备一些复合物,比如壳聚糖与甲基丙烯酸聚合后再与 N,N' -亚甲双丙烯酰胺和膨润土交联形成复合物(饱和吸附容量为 117 mg/g)^[27];壳聚糖与戊二醛和硫脲的聚合物交联后被纳米 Fe_3O_4 包覆形成磁性复合物^[28],被纳米 Fe_3O_4 包覆后再与戊二醛和硫脲的聚合物交联形成磁性复合物^[29],其中文献^[28]中,戊二醛的羰基先后与硫脲和壳聚糖的氮原子发生了两次亲核加成反应(图2),形成了交联壳聚糖的同时也引入了更多的配位氮原子和双键,在 $\text{pH}=4$ 、 25°C 的水溶液中,对 UO_2^{2+} 饱和吸附容量可达到 619 mg/g ^[28]。而通过离子印迹技术和反向悬浮法制备的磁性戊二醛交联壳聚糖微球,可提高

吸附选择性,对 UO_2^{2+} 的吸附容量是其它二价金属离子的 $4 \sim 7$ 倍^[30]。吸附过程有自发放热^[28,30],也有吸热^[27];在 pH 为 $3 \sim 6$ 范围内,吸附率大于 94% ^[24-25];交联壳聚糖对铀的吸附大多符合 Langmuir 等温模型和准二级动力学方程^[24,27,29-30]。

1.3 琼脂糖和海藻酸盐

琼脂糖具有亲水性,FTIR 发现其富含 $-\text{OH}$ 作为铀的螯合基^[31]。吸附后的琼脂糖和海藻酸微球不仅容易回收,且其干燥缩水至湿体积的 5% ,易于处置和保存。在 $\text{pH}=5.2$ 、温度为 25°C 、 0.01 mol/L 的 NaClO_4 溶液中,反向悬浮法制备的磁性琼脂糖微球对 UO_2^{2+} 的饱和吸附容量可达到 307 mg/g ^[31]。

海藻酸盐具有良好的溶解性、粘性、生物相容性、成膜性等特点,FTIR 分析发现其富含大量的亲水基团如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$,推测吸附 U(VI) 的机理包括与 $-\text{COOH}$ 的配位作用及与 $-\text{OH}$ 的离子交换^[32]。海藻酸钠主要用于合成交联固定化的有机吸附剂,如以海藻酸钠和聚乙烯亚胺为原料制备超分子水凝胶^[33],或海藻酸钠固定腐殖酸与戊二醛交联后形成聚合物^[34],可制备海藻酸钙微球^[35],还可以通过混合交联法制成单宁酸复合海藻酸钠微球^[36]。在 $\text{pH}=4$ 、 25°C 的水溶液中,吸附 120 min 后,海藻酸盐微球对铀的饱和吸附容量可达 400 mg/g ,吸附率为 91% ,吸附反应符合 Langmuir 等温模型,属于自发吸热过程^[35]。

1.4 腐殖酸和泥炭

腐殖酸是腐殖质的重要组成部分,其吸附 U(VI) 前后的 IR 光谱分析表明:腐殖酸主要含有一OH、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}-\text{N}-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、苯环等结构,推断与 U(VI) 相互作用的基团主要为一OH、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}-\text{N}-$ 、 $-\text{NH}_2$,体系中存在 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 对腐殖酸吸附 U(VI) 有促进作用,而柠檬酸根离子、

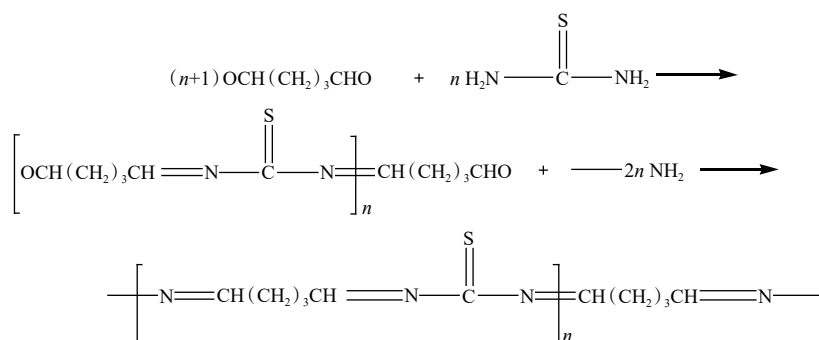


图2 $-\text{NH}_2$ 与 $\text{C}=\text{O}$ 的亲核加成反应^[28]

Fig. 2 The nucleophilic addition reaction of amino and carbonyl group^[28]

EDTA²⁻、Cr⁶⁺、Mn²⁺使腐殖酸对U(VI)的吸附率降低^[37]。腐殖酸对铀的吸附率高达99%以上^[38]；CaCl₂和NaNO₃改性腐殖酸表面富含—COOH、酚羟基，UO₂²⁺可与—OH、C=O等基团形成螯合物，并和H⁺进行离子交换^[39]。

泥炭中含有大量的纤维素、半纤维素、木质素及腐殖质类物质，红外光谱(IR)检测泥炭中存在—COOH、—OH等基团，扫描电镜(SEM)分析发现泥炭表面具有清晰的立体网状结构，比表面积为1.667 m²/g，吸附后泥炭表面的空位被UO₂²⁺占据^[40-41]。在pH=5时，泥炭对U(VI)的吸附率最大为80%，吸附容量可达160 mg/g；pH对吸附影响较大，推断UO₂²⁺在泥炭上的吸附主要通过表面配位进行，而离子强度对吸附影响较小，推断表面配位的类型是内层配位^[41]。

综上所述，交联壳聚糖的最大吸附容量为619 mg/g，海藻酸微球的最大吸附容量为400 mg/g，适用于高浓度铀废水。磁性纤维素最快可以在30 min之内达到平衡，吸附率可以达到90%，适用于需要快速分离铀的场景。在复杂离子环境中，采用离子印迹壳聚糖微球、泥炭，可以有效地提高铀吸附的选择性。在碱性环境中，采用氨基/磷酸基团改性纤维素，能够在pH为5~9时保持高效吸附铀。

2 生物质废弃物吸附剂

树和草遍布世界各地，相关研究以树叶和草作为铀吸附剂，发现铀在空心莲子草不同部位的累积量和吸附平衡点不同，主要累积在根部，茎叶部累积量极少^[42]。在pH=3、25℃时，榕树叶粉末对UO₂²⁺的最大吸附量为19.68 mg/g，吸附率达96%^[43-44]。榕树叶对铀的吸附符合Freundlich模型和准二级动力学方程^[44-45]。采用FTIR、SEM、XRD和X射线荧光光谱(XRF)等手段分析发现：吸附后，树叶表面由疏松多孔的不规则分布状态变成致密平整的结构，以SiO₂为主的纤维素特征峰减少，Ca和Na的含量增加、Mg的含量相对减少，并检测出铀元素。由此推断树叶中含有的—OH、—COOH和—CONH₂等官能团可能与铀发生配位反应，且树叶对铀的吸附表现为静电吸引、配位和离子交换共同作用的机制^[44]。也有人同时研究啤酒酵母菌、北海海草、榕树叶、杉树皮对铀的吸附行为，发现4种吸附剂对水中低浓度铀

(<0 mg/L)具有较高的富集作用，铀吸附率大于99%^[46]。

谷壳主要由粗蛋白、粗纤维、木质素、几丁质和C、Si等化合物构成，FTIR分析表明—OH、—COOH、Si-O和P-O基团在吸附中发挥重要作用，通过配位或离子交换的方式吸附铀^[47-48]。在pH=4、25℃时，玉米须粉末对铀吸附率高达100%^[49]。谷壳或果壳可以通过以下技术处理提升吸附性能，如用KMnO₄处理后再聚合丙烯酸^[50]，或直接用海藻酸钙固化^[51]，亦可通过N,N'-亚甲双丙烯酰胺交联后经羟乙基异丁烯酸盐、乙二胺和丁二酸酐接枝^[52]。

也有研究者以茶叶、木材的锯屑和造纸工业产生的木质素为吸附剂，研究其对铀的吸附性能^[53-56]。在pH=5、25℃的水溶液中，吸附时间为100 min时，废茶对铀的最大吸附容量为88 mg/g；吸附符合准二级动力学方程和Langmuir等温模型^[5]。有报道显示交联固定柿子单宁后的废纸屑能够明显提高吸附容量，在pH=5时，对铀的最大吸附容量可达259.2 mg/g^[57]。通过磷酸化反应制备磷酸化木质素基材料对铀的最大吸附容量为274 mg/g，且表现出极强的选择性^[54]。

3 微生物吸附剂

微生物(包括细菌、真菌和藻类)具备吸附速率快、吸附量大、处理效率高、pH和温度范围宽、用稀酸、稀碱和盐溶液处理即可再生等优点。透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)、衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)、时间分辨激光诱导荧光光谱法(TRLFS)、场发射扫描电子显微镜(FESEM-EDS)等分析微生物吸附UO₂²⁺的过程主要有2个阶段：(1) UO₂²⁺在细胞表面的吸附^[58-62]，即细胞外多聚物、细胞壁上的官能基团与UO₂²⁺结合的被动吸附；(2) 活体细胞的主动吸附^[63-64]，即细胞表面吸附的UO₂²⁺与细胞表面的某些酶相结合而转移至细胞内，它包括传输和沉积。

3.1 细菌

细菌对铀的吸附效果明显，在pH=4~6时，绝大多数吸附容量大于200 mg/g^[63,65-68]，吸附率在90%以上，其中大肠杆菌JM109的吸附容量高达693.8 mg/g；对铀的吸附过程符合Freundlich等温模型和准二级动力学方程^[65-66]。相比水中其它常见阴阳离子，Fe(III)存在不利于假单胞菌对U(VI)

的吸附, TEM 和能量色散 X 射线荧光光谱法 (EDXRF) 分析认为吸附为细胞内吸收^[63]。

3.2 真菌

真菌对铀的吸附容量大多大于 160 mg/g^[59-60,69-74], 吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 等温模型及准二级动力学方程。有学者曾研究轮枝镰刀菌对铀的吸附性能, 发现吸附容量较小 (10 mg/g)^[75]。酵母菌细胞壁主要由多糖构成, 呈多层微纤维结构, 菌丝体粗大、工业化生产成本低、吸附后易于分离、吸附量大, 可能在废水污染治理中获得实际应用, 对其研究相对较多。FTIR 分析啤酒酵母对铀的吸附主要是—COOH、—OH、 PO_4^{3-} 和—CONH₂ 等基团与 UO_2^{2+} 的相互作用^[76]。FESEM-EDS、TEM 和可见漫散射光谱 (VDRS) 分析啤酒酵母对铀的吸附机理为细胞内的 P 和 U(VI) 在细胞表面的裂缝处形成了 H-钙铀云母 ($\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)^[64]。细胞吸附 UO_2^{2+} 的同时, 伴随有其它阳离子的释放, 并且这些交换下来的离子总量与铀的总吸附量相比只是很小的一部分, 说明吸附作用以 UO_2^{2+} 与细胞壁的负电官能团配位吸附为主, 离子交换吸附为辅^[77]。

啤酒酵母菌用 0.1 mol/L NaHCO_3 预处理^[73]、经甲醛交联、或交联后再经海藻酸钙固定^[78], 与原始菌体相比, 改性处理后可以明显提高啤酒酵母对铀的吸附性; 另外通过接枝氨基基可以提高吸附选择性^[79]。

3.3 藻类

蓝细菌满江红鱼腥藻能迅速吸附水中低浓度的铀, 平衡时间不超过 2 min; 最佳 pH 范围为 5.0~8.5, UO_2^{2+} 可能以 UO_2OH^+ 形式和藻细胞结合; 3.5%~4.5% 鲜藻可将废水中铀质量浓度从 5.5 mg/L 降至 0.05 mg/L; Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 与 UO_2^{2+} 在鲜藻上竞争吸附, 一价阳离子如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 和阴离子 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 不参与竞争^[80]。为进一步探究其吸附机制, 研究中对绿藻进行了 FTIR 分析, 发现存在—OH、C=O、—COOH 和— PO_4 等功能基团^[60]。TRLFS、EXAFS 和 ATR-FTIR 分析, 小球藻配位铀的基团为—COOH 和— PO_4 , 细胞活性和 pH 值会影响失活小球藻的吸附量^[61]。

综上所述, 微生物对铀的吸附作用中, 细菌的吸附容量更大, 尤其大肠杆菌 JM109 (693.8 mg/g) 为目前最优; 藻类的吸附速率更快, 满江红鱼腥藻 2min 内达吸附平衡, 适合应急处理; 真菌的经

济性更好, 因此工程应用性更为适合, 酵母菌成本低、易分离, 改性后吸附性能与选择性俱佳。但普遍存在共性短板, 均受多价金属离子 (如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+}) 干扰, 需针对废水成分优化菌种或预处理。

4 合成高分子材料吸附剂

高分子化合物可以通过多种化学反应, 合成目标性的吸附材料, 适应强酸介质或铀浓度低的溶液中铀的回收。以 UO_2^{2+} 为模板, 与功能单体甲基丙烯酸-(1,3-二苯基-1,3-二羰基)-2-丙酯、交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯和引发剂偶氮二异丁腈在致孔剂 1,4-二氧六环中聚合后, 用 50 mmol/L 的 HCl 溶液洗脱模板, 可获得对 UO_2^{2+} 特异性吸附的离子印记聚合物^[81]。辐射接枝技术制备的胺基聚偏氟乙烯粉体, 乙醇胺和聚六亚甲基胍接枝的聚酰胺脲, 有利于铀进入吸附剂内部并与氨基脲基团接触, 从而提高吸附性能, 适合海水环境中的吸附^[82-83]; 基于等离子体技术在聚丙烯腈表面修饰聚乙烯基膦酸, 然后进行胺脲化处理后, 尤其适用于海水及放射性废水中分离提取微量铀^[84]。

磁性纳米颗粒表面覆盖 SiO_2 后, 可提高磁性纳米材料的可溶性和磁化强度, 再与聚丙烯酰胺共沉淀后, 可进一步提高螯合剂的加载量, 最后与二乙撑三胺五乙酸共价耦合后, 可分离强酸性 (pH=1) 介质中的铀^[85]; 乙烯基乙二醇异丁烯酸酯磷酸与 2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙烷磺酸的光聚合物, 接枝于多孔的聚丙烯纤维膜, 对 U(VI) 的吸附量最高可达 800 mg/g^[86]; 高分子材料通过聚合、接枝、取代等反应, 可生成含有羟基、氨基、羰基、胺基、膦基、含氮和硫杂环等基团的聚合物, 对铀具有强大的螯合能力, 使得材料的吸附选择性大幅度改善^[87-91]。除此以外, 有研究报道了磷酸盐基氢键有机骨架材料, 对 U(VI) 的吸附量最高可达 1066 mg/g, 在较宽的 pH 值范围内表现出优异的铀去除能力, 即使在强酸条件下 (pH=1), 去除率也超过 70%^[92]。但有机骨架的亲油疏水性限制了有机纳米材料在水溶液体系中的应用, 通过在聚二乙烯基苯纳米孔材料中引入—COOH 官能团, 可获得具有可控浸润性表面的纳米孔聚合物材料^[93]。

5 结论和展望

有机吸附材料, 包括天然高分子 (如纤维素、

壳聚糖、海藻酸盐)、生物质废弃物及微生物菌体等,因其本身富含羟基、羧基、氨基等官能团,可通过离子交换与表面配位作用有效吸附废水中的铀。研究表明,通过交联、接枝、离子印迹以及复合等改性技术,能够显著增加材料表面的配位点,从而提高其对铀的吸附容量与选择性。例如,经戊二醛与硫脲改性的磁性壳聚糖对铀的吸附容量高达 619 mg/g,而离子印迹技术则可将吸附选择性提升至其他二价金属离子的 4~7 倍。

尽管研究已取得显著进展,但仍面临一些关键问题亟待解决。首先,实际废水成分复杂,共存的多价金属离子(如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+})及阴离子(如 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-})会与铀酰离子发生竞争吸附,严重制约了材料在实际环境中的应用效果。其次,许多天然有机材料(如壳聚糖)在酸性条件下的稳定性不足,而改性材料的批次重复性、结构稳定性及循环使用性能仍有待系统评估与提升。

基于此,未来研究应重点关注以下方向:

(1) 面向实际需求设计高性能材料。需针对特定废水的酸碱度与离子组成,开发兼具高吸附容量、优异选择性和良好稳定性的吸附剂,并关注吸附后材料的减容与无害化处置;

(2) 深化吸附机理的微观探索。在常规表征基础上,应更多采用 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线吸收精细结构(XAFS)等先进技术,从分子层面阐明铀与官能团的配位机制;

(3) 确保材料性能的可靠与可控。在改性过程中需注重实验流程的标准化与可重复性,不仅要聚焦于引入丰富的配位点,也需兼顾材料的整体机械与化学稳定性,为其从实验室走向工程应用奠定坚实基础。

参考文献:

[1] Bhalara P D, Punetha D, Balasubramanian K. A review of potential remediation techniques for uranium(VI) ion retrieval from contaminated aqueous environment[J]. *J Environ Chem Eng*, 2014, 2(3): 1621-1634.

[2] Dittmar M. The end of cheap uranium[J]. *Sci Total Environ*, 2013, 461-462: 792-798.

[3] Melo D, Burkart W. Uranium: environmental pollution and health effects[M]//Encyclopedia of environmental health. Amsterdam: Elsevier, 2011: 526-533.

[4] Evseeva T, Majstrenko T, Geras'kin S, et al. Estimation of ionizing radiation impact on natural *Vicia cracca* populations inhabiting areas contaminated with uranium

mill tailings and radium production wastes[J]. *Sci Total Environ*, 2009, 407(20): 5335-5343.

[5] 徐乐昌,张国甫,高洁,等.铀矿冶废水的循环利用和处理[J].*铀矿冶*,2010,29(2):78-81.

[6] 杜良,李焯,王萍,等.铀污染土壤生物修复研究进展[J].*环境工程*,2013,31(增刊 1):543-546.

[7] 周书葵,姜涛,庞朝晖,等.放射性废水处理技术[M].北京:化学工业出版社,2012:104.

[8] IAEA. Classification of radioactive waste[C]. General Safety Guide No. GSG-1, Vienna, 2009.

[9] Wang J, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future[J]. *Biotechnol Adv*, 2009, 27(2): 195-226.

[10] 王建龙,刘海洋.放射性废水的膜处理技术研究进展[J].*环境科学学报*,2013,33(10):2639-2656.

[11] 于静,王建龙.无机吸附材料处理放射性废水中铀的研究进展[J].*核化学与放射化学*,2018,40(2):81-88.

[12] Choppin G R. Actinide speciation in aquatic systems[J]. *Mar Chem*, 2006, 99(1-4): 83-92.

[13] 蒋亚廷.含磷基团功能化纤维的制备及对含铀废水的高效吸附研究[D].绵阳:西南科技大学,2021.

[14] Anirudhan T S, Sreekumari S S. Synthesis and characterization of a functionalized graft copolymer of densified cellulose for the extraction of uranium(VI) from aqueous solutions[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2010, 361(1-3): 180-186.

[15] 周书葵,曾光明,刘迎九,等.改性羧甲基纤维素对铀吸附机理的试验研究[J].*中国环境科学*,2011,31(9):1466-1471.

[16] 陈茜茜,邹淑芬,张爽,等.柠檬酸接枝苧麻纤维铀吸附及抗菌性能[J].*高分子材料科学与工程*,2023,39(4):78-84.

[17] Rule P, Balasubramanian K, Gonte R R. Uranium(VI) remediation from aqueous environment using impregnated cellulose beads[J]. *J Environ Radioact*, 2014, 136: 22-29.

[18] 高阳阳,袁亚莉,胡建邦,等.磁性胺基功能化 CMC 对铀酰离子的吸附行为研究[J].*应用化工*,2014,43(3):427-431,434.

[19] 姜高峰,谢水波,谭文发,等.改性虾壳粉对水溶液中 U(VI) 的吸附性能研究[J].*工业水处理*,2021,41(9):104-110.

[20] Piron E, Domard A. Interaction between chitosan and uranyl ions: part 2: mechanism of interaction[J]. *Int J Biol Macromol*, 1998, 22(1): 33-40.

[21] 蒋鑫萍,程舸,王韶,等.壳聚糖与壳寡糖结构及其对放射性核素铀吸附性能[J].*应用化学*,2010,27(4):462-465.

[22] 王洁,黄晓乃,刘迎九,等.壳聚糖吸附铀的机理探讨[J].*金属矿山*,2009(5):149-151,185.

[23] 王彩霞,刘云海,花榕,等.壳聚糖及其衍生物吸附铀的研究进展[J].*铀矿地质*,2010,26(5):313-319.

[24] 谢志英,肖化云,王光辉.交联壳聚糖对铀的吸附研究

- [J].环境工程学报,2010,4(8):1749-1752.
- [25] 王凤菊,丁海云,宿延涛,等.壳聚糖基吸附剂的制备及其对铀的吸附性能研究[J].湿法冶金,2013,32(4):243-247.
- [26] 周利民,刘峙嵘,黄群武.聚乙二醇改性壳聚糖微球吸附汞和铀[J].现代化工,2007,27(增刊1):175-177,179.
- [27] Anirudhan T S, Riji S. Synthesis and characterization of carboxyl terminated poly(methacrylic acid) grafted chitosan/bentonite composite and its application for the recovery of uranium(VI) from aqueous media[J]. *J Environ Radioact*, 2012, 106: 8-19.
- [28] Elwakeel K Z, Atia A A. Uptake of U(VI) from aqueous media by magnetic Schiff's base chitosan composite[J]. *J Clean Prod*, 2014, 70: 292-302.
- [29] 黄国林,陈中胜,梁喜珍,等.磁性交联壳聚糖对水溶液中铀(VI)离子的吸附行为[J].化工学报,2012,63(3):834-840.
- [30] 尚超,周利民.离子印迹磁性壳聚糖微球对铀离子的吸附特性[J].高分子材料科学与工程,2013,29(1):56-59.
- [31] Li J, Guo Z, Zhang S, et al. Enrich and seal radionuclides in magnetic agarose microspheres[J]. *Chem Eng J*, 2011, 172(2-3): 892-897.
- [32] Yu J, Wang J, Jiang Y. Removal of uranium from aqueous solution by alginate beads[J]. *Nucl Eng Technol*, 2017, 49(3): 534-540.
- [33] 付映文.海藻酸钠基复合材料的制备及其铀吸附性能研究[D].抚州:东华理工大学,2023.
- [34] 谢水波,段毅,刘迎九,等.交联海藻酸钠固定化的腐殖酸多孔性薄膜对铀(VI)的吸附性能及机理[J].化工学报,2013,64(7):2488-2496.
- [35] Gok C, Aytas S. Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 168(1): 369-375.
- [36] 刘清,黄健滨,李伟凡,等.单宁酸复合海藻酸钠微球富集U(VI)的性能[J].工业水处理,2025,45(1):58-65.
- [37] 张亚萍,谢水波,杨金辉,等.腐殖酸吸附水中铀的特性与机理[J].安全与环境学报,2012,12(4):66-70.
- [38] 魏振,杨晓东,王小玉,等.不溶性腐殖酸对铀的吸附研究[J].湖北大学学报(自然科学版),2012,34(1):52-55.
- [39] 欧阳君,周书葵,蒋海燕.改性腐殖酸对铀的吸附的试验研究[J].湖南生态科学学报,2014,1(2):23-28.
- [40] 叶榕,刘峙嵘,文传玺,等.泥炭对铀的吸附动力学研究[J].铀矿冶,2011,30(1):39-43.
- [41] 文传玺,刘峙嵘,桑国辉.铀酰离子在泥炭上的吸附行为[J].铀矿冶,2010,29(2):74-77.
- [42] 孙斌,胡尚连,卢学琴,等.空心莲子草对铀的吸附及抗氧化酶活性的动态变化[J].湖北农业科学,2011,50(8):1553-1557.
- [43] 王翠苹,徐伟昌,庞红顺.榕树叶对铀吸附的研究[J].环境科学与技术,2004,27(2):19-20.
- [44] 聂小琴,董发勤,刘明学,等.生物吸附剂梧桐树叶对铀的吸附行为研究[J].光谱学与光谱分析,2013,32(5):1290.
- [45] 夏良树,谭凯旋,王晓,等.铀在榕树叶上的吸附行为及其机理分析[J].原子能科学技术,2010,44(3):278-284.
- [46] 夏良树,谭凯旋,邓帛辉,等.四种生物吸附剂对铀的吸附性能研究[J].化学工程,2008,36(2):9-12.
- [47] 冯媛,易发成.稻壳对铀吸附性能的研究[J].原子能科学技术,2011,45(2):161-167.
- [48] 郑伟娜,夏良树,王晓,等.谷壳对铀(VI)的吸附性能及机理研究[J].原子能科学技术,2011,45(5):534-540.
- [49] Zvinowanda C M, Okonkwo J O, Sekhula M M, et al. Application of maize tassel for the removal of Pb, Se, Sr, U and V from borehole water contaminated with mine wastewater in the presence of alkaline metals[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 164(2-3): 884-891.
- [50] 龙逸云,李金轩,李小燕.改性稻壳对废水中铀的吸附性能[J].济南大学学报(自然科学版),2013,27(4):386-389.
- [51] Kausar A, Bhatti H N, MacKinnon G. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the removal of U(VI) by low cost agricultural waste[J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2013, 111: 124-133.
- [52] Anirudhan T S, Radhakrishnan P G. Kinetics, thermodynamics and surface heterogeneity assessment of uranium(VI) adsorption onto cation exchange resin derived from a lignocellulosic residue[J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 255(9): 4983-4991.
- [53] 黄新,陈冬青.铀酰离子在废茶上的吸附行为研究[J].广东化工,2013,40(22):54-56.
- [54] 王晓东,郭丽君,赖晓蓉,等.磷酸化木质素基材料的制备及铀吸附性能研究[J].化学研究与应用,2024,36(7):1586-1592.
- [55] 陈志强,刘浩,黄永,等.木质素吸附剂合成及吸附铀性能研究[J].铀矿冶,2011,30(1):32-35.
- [56] 邓文静,周书葵,刘迎九,等.木屑季铵螯合吸附剂的制备及其吸附铀矿酸法废水中U(VI)[J].中国有色金属学报,2015,25(9):2605-2611.
- [57] 樊小磊.新型复合改性吸附材料对含铀废水的吸附性能研究[D].抚州:东华理工大学,2023.
- [58] 周昌友.嗜硫原始红藻及其改性材料对铀的吸附性能研究[D].西宁:青海师范大学,2024.
- [59] 彭国文,丁德馨,胡南,等.化学修饰啤酒酵母菌对铀的吸附特性[J].化工学报,2011,62(11):3201-3206.
- [60] Bakatula E N, Cukrowska E M, Weiersbye I M, et al. Biosorption of trace elements from aqueous systems in gold mining sites by the filamentous green algae (*Oedogonium* sp.)[J]. *J Geochem Explor*, 2014, 144: 492-503.
- [61] Vogel M, Günther A, Rossberg A, et al. Biosorption of U(VI) by the green algae *Chlorella vulgaris* in dependence

- of pH value and cell activity[J]. *Sci Total Environ*, 2010, 409(2): 384-395.
- [62] Wang X L, Ye L, Jing H, et al. Efficiency and mechanism of adsorption of low concentration uranium in water by extracellular polymeric substances[J]. *J Environ Radioact*, 2019, 197: 81-89.
- [63] Sar P, K Kazy S, D'Souza S F. Radionuclide remediation using a bacterial biosorbent[J]. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2004, 54(2-3): 193-202.
- [64] Ohnuki T, Ozaki T, Yoshida T, et al. Mechanisms of uranium mineralization by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(22): 5307-5316.
- [65] 邓钦文,丁德馨,刘冬,等.耐辐射奇球菌对水中铀(VI)的吸附试验[J].*金属矿山*,2014(1):150-153.
- [66] 邓钦文,王永东,吕俊文,等.大肠杆菌 JM109 对废水中铀(VI)的吸附实验研究[J].*南华大学学报(自然科学版)*,2014,28(1):29-33.
- [67] 杨晶.柠檬酸杆菌吸附重金属铀的试验研究[J].*中国给水排水*,2009,25(23):66-68.
- [68] 汪爱河,胡凯光,张伟.海藻酸钙固定的 ZVI-SRB 吸附废水中铀的研究[J].*铀矿冶*,2009,28(4):190-193.
- [69] 李显利,柳建祥.啤酒酵母菌吸附铀规律研究[J].*湖南工业大学学报*,2008,22(4):82-84.
- [70] 刘文娟,徐伟昌,王宝娥.酵母菌对铀吸附作用的初步实验[J].*环境保护科学*,2004,30(1):39-40,45.
- [71] 刘文娟,徐伟昌,王宝娥.两种酵母菌吸附铀的对比研究[J].*南华大学学报(理工版)*,2003,17(4):68-71.
- [72] 王宝娥,徐伟昌,郭杨斌.预处理啤酒酵母菌对铀的吸附研究[J].*湿法冶金*,2004,23(1):25-28.
- [73] 柏云,朱晓红,仲敬荣,等.铀离子的微生物吸附回收技术[J].*核化学与放射化学*,2011,33(4):236-239.
- [74] 许发伦,刘芸,廖家莉,等.土壤中球孢枝孢对铀(VI)的吸附[J].*核化学与放射化学*,2013,35(1):34-39.
- [75] Li Q, Feng G, Chen H, et al. Adsorption capacity and mechanism of uranium by *Fusarium verticillioides* HX-3 isolated from a uranium mining site[J]. *Appl Radiat Isot*, 2025, 222: 111857.
- [76] 沈扬皓.啤酒酵母和拟棘壳孢属菌与铀的相互作用机理研究[D].兰州:兰州大学,2021.
- [77] 王水云,谢水波,李仕友,等.啤酒酵母菌吸附废水中铀的研究进展[J].*铀矿冶*,2008,27(2):96-101.
- [78] 王宝娥,徐伟昌,谢水波,等.啤酒酵母菌固定化凝胶颗粒吸附铀的研究[J].*铀矿冶*,2005,24(1):34-37.
- [79] 白静,殷小杰,范芳丽,等.改性啤酒酵母对盐湖卤水中铀的选择性吸附研究[C]/第十三届全国核化学与放射化学学术研讨会论文集.大理,2014:249.
- [80] 张小枝,罗上庚,杨群,等.满江红鱼腥藻吸附低浓度铀的研究[J].*核化学与放射化学*,1998,20(2):114-118.
- [81] 张红娟,陈庆德,沈兴海.离子印迹聚合物的合成及其在碳酸铀酰胺溶液中的吸附性能[J].*北京大学学报(自然科学版)*,2014,50(5):960-964.
- [82] 刘西艳,虞鸣,刘汉洲,等.偕胺肟基聚偏氟乙烯粉体对铀酰离子的吸附研究[J].*辐射研究与辐射工艺学报*,2014, 32(1):38-44.
- [83] Li X, Peng H, Deng T, et al. Comprehensive regulation of swelling, salt-shrinkage resistance and antibacterial abilities towards polyamidoxime fibers for efficient uranium extraction from seawater[J]. *Chem Eng J*, 2025, 512: 162631.
- [84] 何阳春.磷酸功能化材料用于微量铀提取研究[D].南京:南京理工大学,2021.
- [85] Kaur M, Johnson A, Tian G, et al. Separation nanotechnology of diethylenetriaminepentaacetic acid bonded magnetic nanoparticles for spent nuclear fuel[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(1): 124-132.
- [86] Vasudevan T, Pandey A K, Das S, et al. Poly(ethylene glycol methacrylate phosphate-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonate) pore-filled substrates for heavy metal ions sorption[J]. *Chem Eng J*, 2014, 236: 9-16.
- [87] Praveen R, Metilda P, Daniel S, et al. Solid phase extractive preconcentration of uranium(VI) using quinoline-8-ol anchored chloromethylated polymeric resin beads[J]. *Talanta*, 2005, 67(5): 960-967.
- [88] Sadeek S A, Abd El-Magied M O, El-Sayed M A, et al. Selective solid-phase extraction of U(VI) by amine functionalized glycidyl methacrylate[J]. *J Environ Chem Eng*, 2014, 2(1): 293-303.
- [89] 卢丹,辛浩波,董辉阳,等.含偕胺肟基功能高分子膜吸附海水中铀的研究[J].*铀矿冶*,2009,28(4):187-189.
- [90] Merdivan M, Buchmeiser M R, Bonn G. Phosphonate-based resins for the selective enrichment of uranium(VI)[J]. *Anal Chim Acta*, 1999, 402(1-2): 91-97.
- [91] Jain V K, Handa A, Pandya R, et al. Polymer supported calix [4] arene-semicarbazone derivative for separation and preconcentration of La(III), Ce(III), Th(IV) and U(VI)[J]. *React Funct Polym*, 2002, 51(2-3): 101-110.
- [92] Shao C, Tuo K, Hou W, et al. Construction of a phosphonate-based hydrogen-bonded organic framework for efficient extraction of uranium from seawater[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2025, 718: 136935.
- [93] Zhang Y, Wei S, He Y, et al. Solvothermal synthesis of carboxyl and amido functionalized mesoporous resins for water treatments[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(22): 4609-4614.