

铁树叶纤维吸附剂的制备及其海水提铀性能研究

曾天泽 张 辉 郭鑫欣 操 茜 谢宇帆 丁德馨

(南华大学 资源环境与安全工程学院 衡阳 421001)

摘要 海水中铀储量约45亿吨,但要从海水中提取1 kg铀,需要处理约3亿升海水。因此,如何制备能在复杂海水环境中保持高吸附容量、长期稳定且对铀具有特异选择性的吸附材料,是海水提铀领域亟需研究解决的问题。以具有生物可降解、来源广泛、易功能化等特性的铁树叶纤维(Cycas Leaves Fiber, CLF)为原材料,采用磷酸盐对铁树叶纤维进行化学改性,制备一种对海水铀具有高效吸附性能的磷酸基功能化铁树叶纤维吸附剂(Cycas Leaves Fiber-PO₄, P-CLF)。考察了初始pH、温度、接触时间、初始浓度、吸附剂添加量等因素对P-CLF吸附海水铀的影响。试验结果表明:P-CLF吸附铀的最佳pH为5,在此pH下的平衡吸附容量可达1 218.05 mg·g⁻¹,是目前已知最好的纤维基类吸附剂之一;在经过5次吸附-解吸后,吸附效率与解吸效率仍保持在90.29%与87.37%;P-CLF在加入了8种高浓度干扰离子后,对5 mg·L⁻¹铀溶液的吸附效率可达99%以上;并且对初始铀浓度为5 mg·L⁻¹的模拟海水的吸附效率高达97.9%。通过傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)、扫描式电子显微镜与能谱仪(Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive Spectrometer, SEM-EDS)和X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)对吸附铀前后的P-CLF进行表征,结果表明:P-CLF表面成功引入大量具有强配位能力的磷酸基团,磷酸基团通过P=O的键合作用与铀酰离子络合形成复合物被吸附在P-CLF表面。综上所述,P-CLF具有良好的循环使用性能,在高盐、高pH以及高浓度离子干扰的环境下仍有良好的吸附铀的性能,在海水提铀领域具有实际应用潜力。

关键词 铁树叶纤维, 化学改性, 海水提铀, 磷酸基功能化, 吸附剂

中图分类号 TL99

CSTR: 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2025.48.250181

Preparation of phosphoryl-functionalized cycas leaves fiber adsorbent and performance in uranium extraction from seawater

ZENG Tianze ZHANG Hui GUO Xinxin CAO Qian XIE Yufan DING Dexin

(School of Resource Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract [Background] The uranium reserves in seawater are approximately 4.5 billion tons, but extracting 1 kg of uranium from seawater requires processing about 300 million liters of seawater. Therefore, how to prepare

中国海水提铀技术创新联盟创新发展基金科研项目(No.CNNC-CXLM-202218)、湖南省自然科学基金项目(No.2025JJ70185)、衡阳市科技创新计划项目(No.202330046368)资助

第一作者: 曾天泽, 男, 2000年出生, 2025年毕业于南华大学, 现为硕士研究生, 研究领域为海水提铀吸附材料

通信作者: 丁德馨, E-mail: dingdexinusc@163.com

收稿日期: 2025-05-12, 修回日期: 2025-07-01

Supported by Scientific Research Project of Innovation and Development Fund of China Seawater Uranium Extraction Technology Innovation Alliance (No.CNNC-CXLM-202218), Hunan Provincial Natural Science Foundation Project (No.2025JJ70185), Hengyang Science and Technology Innovation Plan Project (No.202330046368)

First author: ZENG Tianze, male, born in 2000, graduated from University of South China in 2025, master student, focusing on adsorption materials for uranium extraction from seawater

Corresponding author: DING Dexin, E-mail: dingdexinusc@163.com

Received date: 2025-05-12, revised date: 2025-07-01

adsorption materials that can maintain high adsorption capacity, long-term stability, and specific selectivity for uranium in the complex seawater environment is an urgent problem to be solved in the field of uranium extraction from seawater. **[Purpose]** This study aims to prepare a phosphorus-functionalized Cycas Leaves Fiber-PO₄ (P-CLF) with high adsorption performance for uranium in seawater using CLF as raw material. **[Methods]** The CLF was chemically modified with phosphate to prepare the P-CLF, and the effects of initial pH, temperature, contact time, initial concentration, and adsorbent dosage on the adsorption of uranium from seawater by P-CLF were experimentally investigated. Meanwhile P-CLF was characterized in experiments by Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR), Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive Spectrometer (SEM-EDS), and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). **[Results]** The experimental results show that the optimal pH for P-CLF to adsorb uranium is 5, and the equilibrium adsorption capacity at this pH could reach 1 218.05 mg·g⁻¹, which is one of the best fiber-based adsorbents known so far. After five adsorption-desorption cycles, the adsorption efficiency and desorption efficiency remain at 90.29% and 87.37%, respectively. When eight high-concentration interfering ions are added, the adsorption efficiency of P-CLF for a 5 mg·L⁻¹ uranium solution could reach over 99%. Moreover, the adsorption efficiency for simulated seawater with an initial uranium concentration of 5 mg·L⁻¹ is as high as 97.9%. The results show that a large number of phosphoric acid groups with strong coordination ability are successfully introduced onto the surface of P-CLF. The phosphoric acid groups coordinate with uranyl ions through the P=O bond to form complexes that are adsorbed on the surface of P-CLF. **[Conclusions]** Results of this study demonstrate that P-CLF has good recyclability and exhibits excellent uranium adsorption performance in high-salt, high-pH, and high-concentration ion interference environments, showing practical application potential in the field of uranium extraction from seawater.

Key words Cycas Leaves fiber, Chemical modification, Extracting uranium from seawater, Phosphoric acid-based functionalization, Adsorbent

为实现“双碳”战略目标,全球范围内加速推进清洁能源转型。在新型能源体系构建中,核能凭借其独特的清洁属性,战略价值持续提升,预计2050年左右核能规模将达到全国能源总量的15%^[1]。铀资源作为核能发展的基础性战略物资,其稳定供应不仅关系核电产业的可持续发展,更是国家安全保障体系的重要基石。根据经合组织核能机构和国际原子能机构共同编撰的《铀资源:2020年全球供需展望报告》(第28次修订版本)显示,全球可回收常规铀资源总量截至2019年初约为807万吨,按照现有开发进度预测,至2040年资源保有量将缩减至初期储量的13%^[2-3]。值得注意的是,海洋环境中赋存的铀总量高达4.5亿吨,相当于陆地储量的千倍规模^[4-5]。在此背景下,开发海洋铀资源提取技术,构建陆海统筹的铀资源保障体系,对于确保我国核能产业可持续发展具有深远的战略价值。

目前,海水铀的提取方法主要包括吸附法^[6]、离子交换法^[7]、膜分离法^[8]、生物法^[9]、电催化还原法^[10]、溶剂萃取法^[11]等。其中吸附法被认为是当前从海水中分离富集铀最可行的方法之一。吸附法的基本原理是通过吸附剂表面活性位点与海水铀发生多种相互作用(包括物理吸附、化学键合、螯合作用、络合反应和离子交换等),使铀被选择性吸附于吸附

剂表面。随后,通过特定的洗脱工艺将吸附的铀解吸,从而实现铀的分离与富集。该方法具有选择性好、操作简便、环境友好等特点。然而,海水中铀的浓度极低,约为3.3 μg·L⁻¹,且以稳定的UO₂(CO₃)₃⁴⁻的形式存在^[12],海水中存在大量干扰离子,这就要求吸附剂对铀具有高选择性和大吸附容量。同时,在海洋复杂的生物和化学因素影响下,普通吸附材料的力学性能会大幅降低,因此不具备多次循环使用的能力^[13]。当前,吸附法提取海水铀的研究主要聚焦于新型吸附材料的研发突破,其中已开发的吸附材料类型包括有机高分子材料^[14]、多孔碳材料^[15]、金属-有机框架材料^[16]、共价有机框架材料^[17]、介孔二氧化硅^[18]、金属氧化物^[19]等。

而在吸附材料提取海洋铀资源技术领域,有机高分子材料始终占据研发主导地位。这类聚合物基材料因其分子结构可编程性、机械耐受性及重复利用特性,近20年来,持续推动该领域的技术革新。有机高分子材料通过在高分子聚合物基体上定向接枝功能基团或实施化学修饰构建吸附位点,其性能核心在于功能基团与聚合物骨架的协同效应,其中功能基团的性质(如配位能力、电荷密度)直接主导吸附过程的选择性与容量。其区别于传统无机吸附剂的优势,在于可精确构建选择性配位基团,实现对

铀酰离子的高效识别与捕获。其中,美国橡树岭国家实验室在2016年利用辐射接枝技术^[20],采用 γ 射线在聚乙烯纤维表面引发丙烯腈-衣康酸共聚物接枝反应,随后通过羟胺修饰将氰基转化为偕胺肟配位基团,最终获得一种新型高表面积聚乙烯纤维吸附剂系列,命名为“(A new family of high surface area PE fiber adsorbents, AF)”系列。海水环境模拟测试表明,AF1型材料在56 d持续实验中保持 $3.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的铀吸附容量,展现出显著的应用潜力。然而聚烯烃基合成纤维(如聚丙烯、聚乙烯等)因分子链中活性官能团的缺失,难以通过常规方法实现表面官能化修饰。为此需采用等离子体活化、高能射线辐照或强氧化剂处理等极端手段诱导接枝反应,但此类工艺易引发材料内部结构劣化,显著降低吸附剂的力学强度与耐久性。同时,受限于接枝反应的效率,材料表面官能团分布密度不足且亲水性能提升幅度有限,直接影响吸附位点的有效利用及传质速率的优化^[21]。

较于合成纤维,纤维素材料作为生物质的有机高分子化合物大量存在于自然界,其表面含有大量羟基,具有易功能化以及亲水性强的特点,极其适合用于海水提铀吸附材料的制备。例如,董浩等^[22]报道了一种新型分子界面工程技术,通过化学接枝策略在壳聚糖骨架上同步引入偕胺肟基与1-二甲胺基烯丙基膦酸,成功制备了一种新型壳聚糖功能化材料CTS-AM-AO-DA(Chitosan-(1-(Dimethylamino) Allyl) Phosphonic Acid-Amidoxime Group)。该材料在模拟海水环境中的铀平衡吸附量达 $223.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。特别在碱性条件下,CTS-AM-AO-DA对铀的吸附仍保持极高的吸附效率。王君课题组^[23]创新性地采用界面键合技术,通过分子组装策略将聚乙烯亚胺与胍基乙酸功能化修饰于大麻纤维载体,成功研制出具有多级孔道架构的吸附材料HF/PEI/GDAC(Hemp fibers-polyethylenimine-Guanidineacetic acid)。静态吸附测试数据显示,其对铀酰离子的最大吸附容量突破 $414.93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在模拟海洋环境动态测试中,该材料不仅铀截留效率维持稳定,更在15 d持续暴露实验中实现生物膜附着量降低至初始值的18%,验证了其独特的抗污损特性^[22]。

本文以具有生物可降解、来源广泛、易功能化的铁树叶纤维为原材料,采用磷酸盐对其进行化学改性,成功将磷酸基修饰于铁树叶纤维表面,制备磷酸基功能化铁树叶纤维吸附剂(Cycas Leaves Fiber- PO_4 , P-CLF),通过傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)、扫描式电子显微镜与能谱仪(Scanning Electron Microscope and

Energy Dispersive Spectrometer, SEM-EDS)和X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)对P-CLF吸附剂进行表征,考察初始pH、温度、接触时间、初始浓度、吸附剂添加量等对吸附海水铀的影响,最终提供一种对海水铀具有高效吸附性能的新型吸附剂。

1 材料和方法

1.1 试验原料与试剂

本试验采用自制铁树叶纤维作为主要原料。所用试剂包括尿素、硝酸铀酰、磷酸氢二铵、氢氧化钠、盐酸等,上述试剂均为分析纯,使用前未经纯化处理。试验中所用水为去离子水(电阻率: $18.2 \text{ M}\Omega$)。

1.2 磷酸基功能化铁树叶纤维吸附剂(P-CLF)的制备

取新鲜铁树叶,经清洗、浸泡去除表面杂质。叶片剪裁成小段,然后将其置于333.15 K鼓风干燥箱,干燥至恒重。干燥后的叶片经破碎、研磨,过 $74 \mu\text{m}$ 筛网,得到铁树叶粉末。取适量铁树叶粉末置于5% NaOH溶液中,于333.15 K煮沸处理2.5 h,反应浆体经离心分离和去离子水洗涤,得到铁树叶纤维(CLF)。

将制备好的2 g CLF配制成100 mL质量分数为2%的分散液,进行磷酸基功能化。具体试验步骤如下:首先,在分散液中加入2 g磷酸氢二铵和4.54 g尿素(摩尔比为1:5),进行搅拌浸渍30 min,加入尿素其目的是抑制植物纤维在高温固化过程中因磷酸释放导致降解。随后,将混合液置于343.15 K鼓风烘箱中干燥至恒重,接着再升温至423.15 K保持60 min完成固化。固化后的产物经沸腾去离子水和冷去离子水反复洗涤,去除表面残留化学物质,最后于333.15 K环境下干燥,研磨过 $74 \mu\text{m}$ 筛网,得到P-CLF。

1.3 P-CLF的表征

采用FT-IR在 $4\,000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内,对CLF以及吸附铀前后的P-CLF表面主要官能团的变化进行分析。采用扫描电子显微镜对CLF以及吸附铀前后P-CLF的表面微观形貌进行分析,同时利用能谱对这4种样品选定区域的主要元素(C、O、P、U)进行定性和半定量分析。采用美国赛默飞的250XiXPS分析CLF以及吸附铀前后P-CLF的化学组成、价态和分子结构信息。

1.4 批量吸附铀试验

通过批量吸附试验探究了 P-CLF 对铀的吸附性能。根据不同的试验条件,配制一定浓度的铀溶液 50 mL,并设置三组平行样,通过 Na_2CO_3 或 HCl 调节溶液的 pH。添加一定量的 P-CLF,吸附实验在恒温振荡装置中完成,控制温度为 298.15 K 及振荡速率 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,反应结束后取上清液过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤头后,用紫外分光光度计测定溶液中的铀浓度,记录试验结果,计算吸附效率和吸附容量,其计算方法如下:

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (1)$$

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (2)$$

式中, Q_e 为吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_0 为初始铀浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 为吸附平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; m 为 CLF-P 的质量, g; E 为吸附效率, %; V 为溶液体积, L。

分别配制浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铀酰离子溶液 50 mL,并设置三组平行样,添加体积可忽略不计的 Na_2CO_3 或 HCl 调节溶液的 pH 为 5。再分别加入 10 mg 的 P-CLF,吸附实验在恒温振荡装置中完成,控制参数包括 298.15 K 恒温环境及 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的振荡速率,分别在设置好的时间点取样,计算吸附容量,将所获得的实验数据绘制成曲线,并用准一级和准二级吸附动力学模型进行拟合。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为平衡时刻和 t 时刻的吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 (min^{-1}) 和 k_2 ($\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min}^{-1})^{-1}$) 分别为准一级和拟二级的动力学模型常数。

使用热力学模型拟合得出 P-CLF 吸附铀的热力学参数:

$$\log(\ln K_0) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_0) \quad (6)$$

式中: $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为试验中设置的热力学温度, K; ΔG^0 为吉布斯自由能; K_0 为吸附分配系数。通过计算可得出相关的热力学参数 ΔH^0 、 ΔS^0 。

为探究 P-CLF 对铀的等温吸附行为,使用和等温线模型拟合吸附实验的结果。

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

式中: Q_e 为实验得出的平衡吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为吸附平衡后铀的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_m 为吸附剂单层吸附最大吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 方程经验常

数。 K_F ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 n 是 Freundlich 方程中与吸附容量和吸附强度有关的吸附常数。

2 结果与讨论

2.1 P-CLF 的表征

图 1(a) 为 CLF 和 P-CLF 的红外光谱图。两种吸附剂在 3367 cm^{-1} 、 2922 cm^{-1} 和 1057 cm^{-1} 处均出现了纤维素特征吸收峰,分别归属于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰、 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰^[24]。而经磷酸基功能化的 P-CLF 在 1229 cm^{-1} 、 927 cm^{-1} 和 835 cm^{-1} 处出现了三个新的特征吸收峰,依次对应于磷酸基团中 $\text{P}=\text{O}$ 键的对称伸缩振动峰、 $\text{P}-\text{OH}$ 的弯曲振动峰以及纤维素分子链与磷酸基团形成的 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 键振动峰^[24]。上述结果表明,CLF 的分子链上成功修饰了磷酸基基团。

为了掌握 CLF 磷酸基功能化前后其表面化学组成的变化,采用 X 射线光电子能谱(XPS)对 CLF 和 P-CLF 表面元素化学状态进行了分析,结果如图 1(b) 所示。与 CLF 相比, P-CLF 的 XPS 谱图中出现了明显的 $\text{P}2\text{p}$ 峰,进一步证实了 P-CLF 表面成功引入磷酸基基团。此外,谱图中还出现了 $\text{N}1\text{s}$ 峰,这可能是源于磷酸基功能化过程中尿素的残留。

进一步采用 SEM-EDS 分析了 CLF 和 P-CLF 吸附剂的表面微观结构及表面元素分布。由图 2(a) 可知,CLF 的形貌为杆状结构,其表面光滑且结构致密;图 2(b) 中,经磷酸基功能化后的 P-CLF 仍具有完整结构,但表面出现了少量沟壑和孔洞。沟壑的产生是由于磷酸盐高温下分解产生的磷酸对纤维表面的腐蚀和刻蚀作用,而孔洞的出现可能是因为尿素在浸渍过程中渗透进了纤维内部,并在高温固化的过程中发生分解产生氨气在纤维基质内膨胀^[25]。同时,从 CLF 和 P-CLF 的能谱图(图 2(c,d)) 还可以发现,CLF 吸附剂表面主要含有 C、O 元素,而 P-CLF 表面引入了组成成分占比为 14.90% 的 P 元素。综上所述,CLF 经磷酸基功能化后制备的 P-CLF 仍保留良好的形态,同时实现了磷酸基基团的稳定固载。

2.2 铀吸附性能分析

2.2.1 磷酸盐添加量对吸附性能的影响

P-CLF 制备过程中,磷酸盐添加量会影响其表面磷酸基接枝量,进而影响铀的吸附。本研究探讨了磷酸盐添加量对 P-CLF 吸附铀的影响。由图 3 可知,随着磷酸盐添加量的增大, P-CLF 对铀的吸附容量也逐渐增大,当磷酸盐浓度为 2% 时, P-CLF 对铀

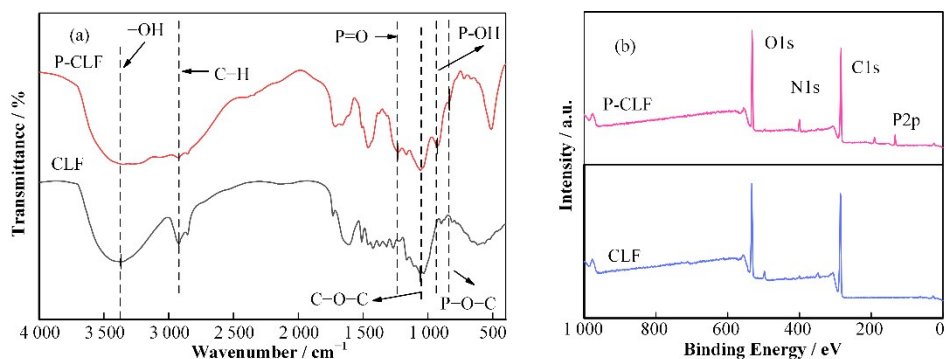


图1 CLF和P-CLF的FTIR谱图(a),CLF和P-CLF的XPS谱(b)
Fig.1 FTIR spectra of CLF and P-CLF (a), XPS spectra of CLF and P-CLF (b)

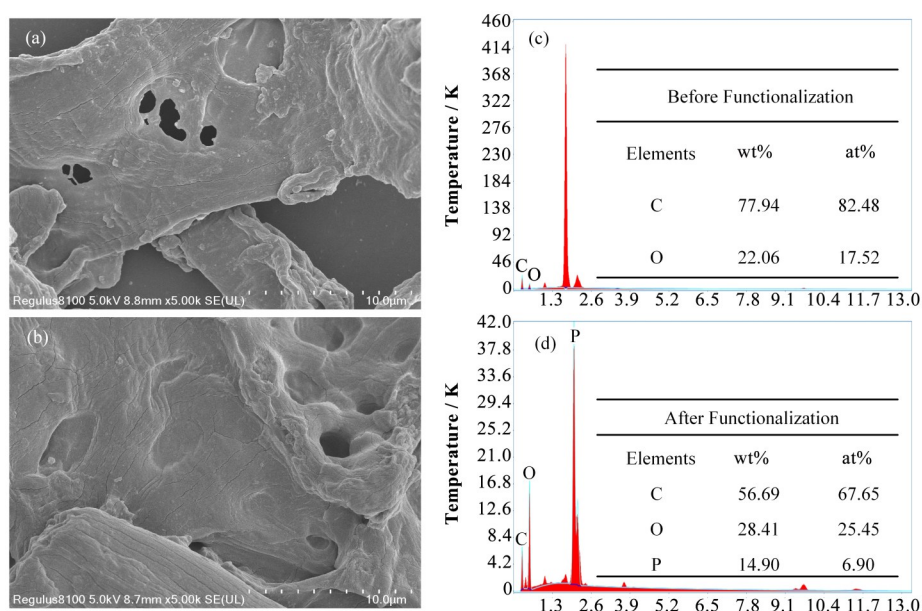


图2 CLF (a)和P-CLF (b)的SEM扫描电镜图,CLF (c)和P-CLF (d)的EDS图谱及元素含量
Fig.2 SEM scanning electron microscope images of CLF (a) and P-CLF (b), EDS spectra and elemental contents of CLF (c) and P-CLF (d)

的吸附容量最大,达到 $23.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。本文没有考虑更高磷酸盐添加量是基于以下考虑:磷酸盐添加量高于2%后,尿素添加量相应会过多,从而导致固化后铁树叶纤维粘在烧杯底部且不易研磨过筛。因此制备P-CLF时,磷酸盐添加量为2%。

2.2.2 pH对吸附性能的影响

溶液pH是影响材料吸附性能的关键因素之一,它不仅会改变吸附剂表面的活性位点类型,还会影响溶液中铀的化学形态。为了探究pH对P-CLF吸附铀性能的影响,本研究通过 Na_2CO_3 和HCl调节铀溶液pH(3.0~9.0)并进行吸附测试,试验结果如图4(a)所示。在低浓度铀($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)条件下,P-CLF对铀的吸附在pH为3~9范围内均表现出较高的吸附效率,吸附效率>99%。值得注意的是,在pH=8.0

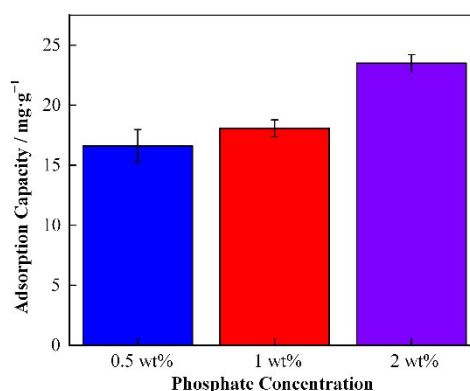


图3 磷酸盐添加量对P-CLF吸附铀的影响($V=50 \text{ mL}$, $C_0=5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m=0.01 \text{ g}$, $T=298.15 \text{ K}$, $\text{pH}=5$)
Fig.3 Influence of phosphate addition amount on the adsorption of uranium by P-CLF ($V=50 \text{ mL}$, $C_0=5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m=0.01 \text{ g}$, $T=298.15 \text{ K}$, $\text{pH}=5$)

时,P-CLF对铀的吸附效率可达100%,吸附容量为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,这表明P-CLF在 $\text{pH}=8.0$ 时对低浓度铀具有优异的吸附性能,可满足真实海水提铀的基本需求。

在初始铀浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下(图4(b)),P-CLF对铀的吸附效率和吸附容量随 pH 的升高而增大,当 pH 升高至5.0时,P-CLF对铀的吸附效率和吸附容量达到最大值,分别为98%和 $992.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着 pH 的进一步升高,吸附剂对铀的吸附效率和吸附容量开始逐渐降低。这是因为当 pH 较低时($\text{pH}<4.0$),溶液中 H^+ 浓度过高, H^+ 会与 UO_2^{2+} 竞争吸

附剂表面的结合位点^[26],从而导致铀吸附容量相偏低。当 pH 升高至4.0以上时,铀主要以 UO_2^{2+} 、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 、 $(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$ 和 $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ 等形态存在,有利于表面带负电的P-CLF吸附这些形态的铀^[27]。当 pH 进一步升高(7~9)铀易发生水解,以 $\text{UO}_2(\text{OH})^{2-}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 等阴离子形态存在。由于带负电的铀水解产物与表面带负电荷的P-CLF之间存在强烈的静电排斥作用,导致吸附剂对铀的吸附性能显著降低^[28-29]。

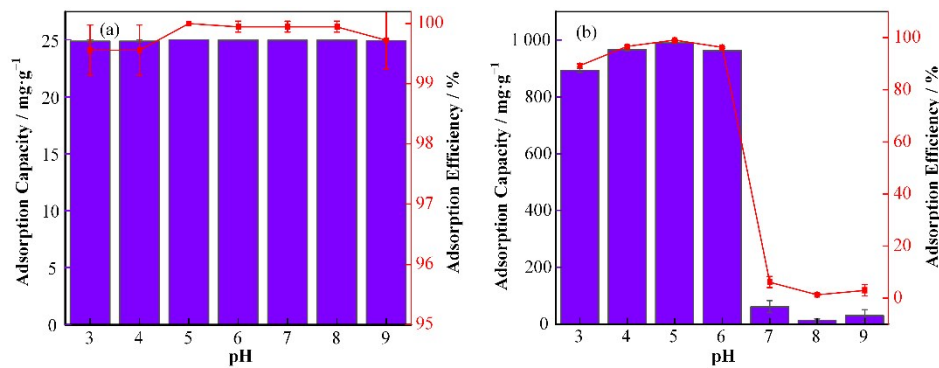


图4 pH对P-CLF吸附铀的影响
Fig.4 Effect of pH on adsorption of U(VI) by P-CLF

2.2.3 接触时间的影响及吸附动力学

吸附动力学主要研究吸附过程中吸附质在吸附剂上的浓度随时间变化的规律。通过对吸附动力学的探究,可以深入了解P-CLF对铀吸附过程的速率控制步骤。本文研究了P-CLF在不同吸附时间对铀吸附容量的变化,试验结果如图5所示,在初始铀浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 pH 为5、吸附剂投加量10 mg的条件下,反应初期(0~10 min)P-CLF对铀表现出较快的捕获能力;随后(10~40 min)吸附速率显著降低,最终在1 h左右达到吸附平衡($q_e=226.57 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。这一现象表明,P-CLF表面具有丰富的活性位点,能够在初始阶段高效吸附铀;但随着反应进行,可利用的吸附位点逐渐减少,导致吸附速率下降。在初始铀浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,P-CLF对铀的吸附表现出类似的趋势,吸附平衡容量高达 $456.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,但其吸附平衡时间延长至300 min。

根据动力学模型拟合曲线(图6)及得到的相关

参数(表1)显示,P-CLF对铀的吸附过程更符合准二级动力学模型($R^2=0.9999$ 和 0.9996)。这一结果表明,化学吸附是控制P-CLF吸附铀过程的关键步骤,吸附速率同时受铀浓度和接触时间的共同影响。准二级动力学模型的适用性进一步证实了铀与吸附剂表面活性位点之间可能存在化学键合作用。根据模型拟合结果可知,P-CLF在初始铀浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对铀的平衡吸附容量分别为 $229.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $456.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与实验测得的平衡吸附容量接近。

2.2.4 温度对吸附性能的影响

温度作为热力学调控参数,会显著影响铀吸附过程的热力学自发性和动力学特性。本研究探讨了温度(288.15 K、298.15 K、308.15 K、318.15 K)对铀吸附性能的影响,结果如图7(a)所示。随着温度的升高,P-CLF对铀的吸附容量也逐渐增大,吸附容量从 $902.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $953.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是因为升

表1 吸附动力学参数
Table 1 Kinetic parameters for the adsorption

初始浓度 Initial concentration / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	准一级动力学 Pseudo-first-order kinetic			准二级动力学 Pseudo-second-order kinetic		
	K_1	$q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	K_2	$q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
50	0.011 2	25.689 2	0.903 6	0.001 83	229.35	0.999 9
100	0.009 55	93.444 1	0.965 4	0.000 44	456.62	0.999 6

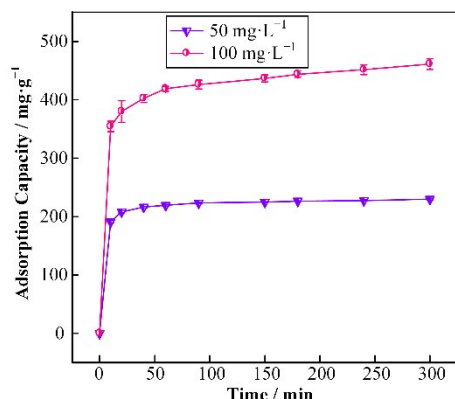


图5 接触时间对吸附性能的影响

Fig.5 Effect of contact time on adsorption properties

高温能有效增强分子热运动,促进铀的界面传质效率,从而有利于铀的吸附。

在不同温度条件吸附试验的基础上,本研究还计算了吸附过程的 ΔH^0 、 ΔS^0 和 ΔG^0 ,结果如表2所示。由表2可知, $\Delta H^0 > 0$,表明P-CLF吸附铀是吸热过程; $\Delta S^0 > 0$,表明P-CLF吸附铀过程中混乱度增加,属熵增过程; $\Delta G^0 < 0$,表明P-CLF对铀的吸附过程是自发进行的。随着温度的升高, ΔG^0 越小,温度的升高越有利于铀的吸附。

2.2.5 吸附剂添加量对吸附性能的影响

吸附剂添加量是优化铀吸附过程经济性与效能

表2 P-CLF吸附铀的热力学参数
Table 2 Thermodynamic parameters for U(VI) adsorption

T / K	$\Delta H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0 / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta G^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
288.15	19.985 7	101.363 4	-9.180 2
298.15			-10.329
308.15			-10.513 4
318.15			-11.082 7

的关键参数。吸附剂添加量不仅决定了固液界面有效活性位点密度,还会显著影响铀吸附容量及吸附剂利用率。图8反映了吸附效率和吸附容量随吸附剂添加量的变化,随着P-CLF添加量的增加,铀的吸附效率显著增加,当P-CLF添加量为0.035 g时,P-CLF对的铀吸附效率接近100%,而吸附容量则随着吸附剂量的增加一直处于下降趋势。这是由于吸附剂量的增加使得吸附过程中的吸附活性位点增加,促进了铀的吸附,从而使吸附效率逐渐增大。

2.2.6 初始浓度的影响及吸附等温线

吸附等温线可以反映吸附过程达到平衡时其平衡浓度与吸附量之间的关系。图9为初始铀浓度与P-CLF吸附容量的关系曲线。吸附剂的吸附容量随着铀浓度的增大逐渐增大并逐渐趋于平缓,这是由于吸附剂的表面活性位点随着浓度的增大而逐渐饱和,实验结果显示,该吸附剂的饱和吸附容量约为

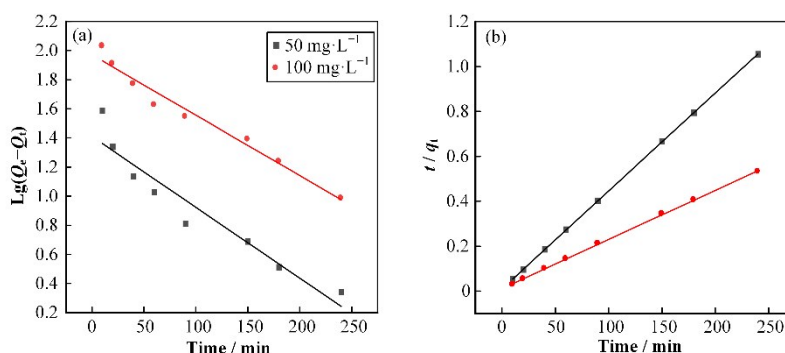
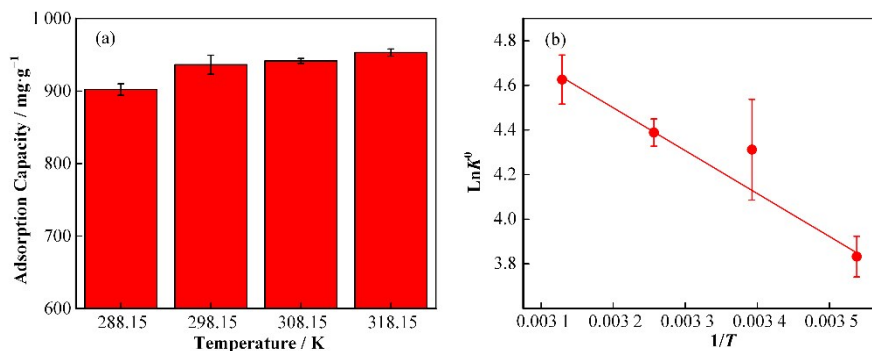


图6 准一级动力学模型(a),准二级动力学模型(b)

Fig.6 Pseudo-first-order (a) and Pseudo-second-order (b) kinetics of U(VI) adsorption onto P-CLF

图7 温度的影响(a)和吸附热力学(b)($C_0=200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m=0.01 \text{ g}$, $V=50 \text{ mL}$, $\text{pH}=5$)Fig.7 Effect of temperature (a) and adsorption thermodynamics (b) ($C_0=200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m=0.01 \text{ g}$, $V=50 \text{ mL}$, $\text{pH}=5$)

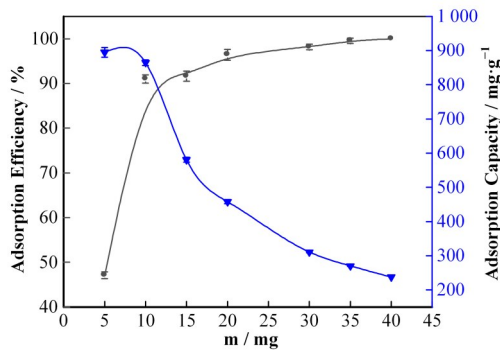


图8 吸附剂添加量对铀吸附的影响($C_0=200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m=0.01 \text{ g}$, $V=50 \text{ mL}$, $T=398.15 \text{ K}$, $\text{pH}=5$)

Fig.8 Effect of adsorbent addition amount on uranium adsorption ($C_0=200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m=0.01 \text{ g}$, $V=50 \text{ mL}$, $T=398.15 \text{ K}$, $\text{pH}=5$)

$1\,218.05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

随后根据试验吸附数据建立等温吸附模型,结果如图10与表3所示。可以看出,吸附剂的吸附过

程更符合 Langmuir 等温吸附模型($R^2=0.996\,9$),对铀的吸附属于单分子吸附,无吸附质间作用,且理论最大饱和吸附容量为 $1\,231.25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与试验结果接近。

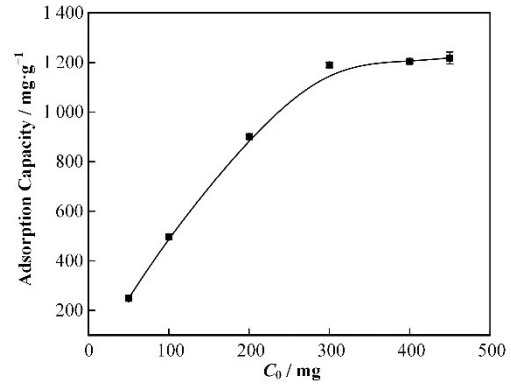


图9 初始铀浓度对吸附性能的影响

Fig.9 Effect of initial concentration of U(VI) on adsorption properties

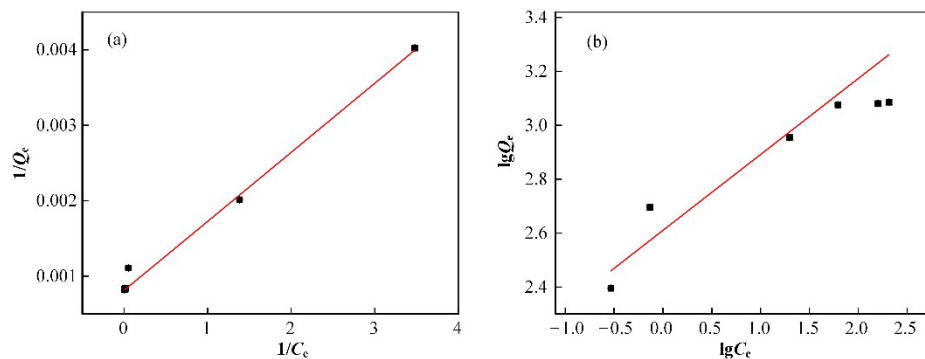


图10 Langmuir (a)和Freundlich (b)吸附等温线

Fig.10 Langmuir (a) and Freundlich (b) adsorption isotherm of U(VI) onto P-CLF

表3 吸附等温模型拟合结果
Table 3 Adsorption isothermal model fitting results

Langmuir 等温模型			Freundlich 等温模型		
Langmuir isotherm model			Freundlich isotherm model		
$q_{\max} / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L / \text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$K_F / \text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$	n	R^2
1 231.25	0.887 9	0.996 9	407.48	0.281 6	0.712 6

2.3 循环使用性能

材料的循环使用性能是评价其实用性及经济性

的重要指标,本研究采用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 溶液作为解吸剂对 P-CLF 进行动态循环实验,其再生性能表现出显著优势(表4),经过5次循环,吸附剂的吸附效率(90.29%)与解吸效率(87.37%)仍可保持在85%以上,表明该吸附剂有着良好的循环使用性能。

表4 吸附及解吸循环试验数据
Table 4 Adsorption and desorption cycle test data

循环次数	吸附容量	吸附效率	解吸效率
Number of cycles / Times	Adsorption capacity / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Adsorption efficiency / %	Desorption efficiency / %
1	246.30	98.52	97.75
2	241.25	96.50	95.31
3	237.77	95.09	90.86
4	230.27	92.11	88.67
5	225.73	90.29	87.37

2.4 共存离子选择吸附性能

为了探究共存离子对铀选择性吸附性能的影响,在浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铀溶液中加入8种高浓度金属阳离子,其中,V、Ni、Cu、Zn的浓度至少高于真实海水的100倍(表5)。取50 mL上述混合溶液,加入10 mg P-CLF进行吸附实验,并检测P-CLF对铀以及共存离子的吸附效率,试验结果如图11所示。P-CLF在多种高浓度竞争离子的干扰下对铀仍有出色的吸附能力,对 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 铀酰离子溶液吸附效率可

表5 铀溶液中共存离子浓度
Table 5 Concentration of co-existing ions in U(VI) solution

阳离子 Types of cation / Times	Na	Ca	Mg	K	V	Ni	Cu	Zn
浓度浓度 Concentration / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	10 800	413	1 290	400	5	5	30	10

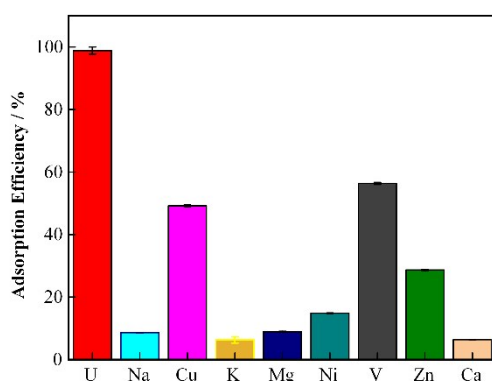


图11 共存离子的选择吸附试验结果
Fig.11 Selective adsorption test results of coexisting ions

2.5 吸附模拟海水铀的研究

按照表6中的组分和质量^[31],将试剂充分溶解后转移至1 L的容量瓶中,在其中加入一定量 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铀酰标准溶液,定容至1 L。使用体积可忽略不计的 Na_2CO_3 和HCl溶液,将溶液pH调至8.15,得到理论铀浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的加标模拟海水。

表6 模拟海水配方
Table 6 Simulated seawater formula

成分 Component	添加质量 Add mass / g
NaCl	23.48
Na_2SO_4	3.92
KBr	0.096
NaF	0.002 9
$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10.61
CaCl_2	1.11
$\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.04

取3组50 mL模拟海水于100 mL离心管中,加入10 mg P-CLF,在温度298.15 K,转速 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下于恒温振荡器中进行吸附实验,记录试验

达99%以上。CLF-P对 Cu^{2+} 和 V^{5+} 也表现出一定的去除效果,主要可能与以下几点因素有关:1)材料表面官能团的络合能力:磷酸基团具有较强的配位能力,能够与高电荷密度的金属离子(如 Cu^{2+} 、 V^{5+})形成稳定络合物,提升吸附能力。2)离子价态与半径的匹配效应: Cu^{2+} 与 V^{5+} 的水合离子半径与铀酰离子较为接近,可能在竞争吸附过程中占据有利位置。3)静电吸附作用:在实验pH条件下,材料表面可能带有负电荷,有利于吸附带正电的 Cu^{2+} ,而 V^{5+} 也可通过表面络合或氢键等方式吸附^[30]。

结果,计算吸附量。结果表明,在高盐以及高pH环境下,P-CLF吸附剂对初始铀浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟海水的吸附效率高达97.9%,吸附容量可达 $23.53\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。说明吸附剂在高盐以及高pH的环境下仍有良好的对铀的吸附能力,在天然海水提铀领域具有实际应用潜力。

2.6 P-CLF吸附铀的机理探究

2.6.1 SEM-EDS分析

采用SEM-EDS分析吸附剂吸附铀前后的微观结构及表面形态变化,图12(a)为吸附铀前的P-CLF,其表面较为平整,而吸附铀后(图12(b)),吸附剂表面出现许多颗粒状物质。可能是吸附剂表面引入的磷酸基团与铀酰离子发生配位形成了配位复合物。

进一步采用能谱分析仪分析了P-CLF吸附铀前后的表面元素分布,结果如图12(c,d)所示,P-CLF吸附铀后,C、O、P元素的含量以及比重有所下降,且能谱图出现了铀元素,比重为16.95%。以上结果表明,P-CLF有效捕获了溶液中的铀。

2.6.2 FTIR分析

进而利用FTIR分析了P-CLF吸附铀前后的变化。图13显示P-CLF-U在 910 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,归属于U-O的伸缩振动峰。吸附铀后P-OH峰发生偏移,这可能是由于P-OH键与铀结合,并发生化学位移。此外,P=O峰与P-OH峰的强度皆有所减弱,这是由于磷酸基团与铀酰离子存在强烈的相互作用^[32]。

2.6.3 XPS分析

采用X射线光电子能谱(XPS)对P-CLF吸附铀前后的表面元素化学状态进行了分析。如图14(a)所示,在吸附铀后的P-CLF XPS全谱图中可明显观

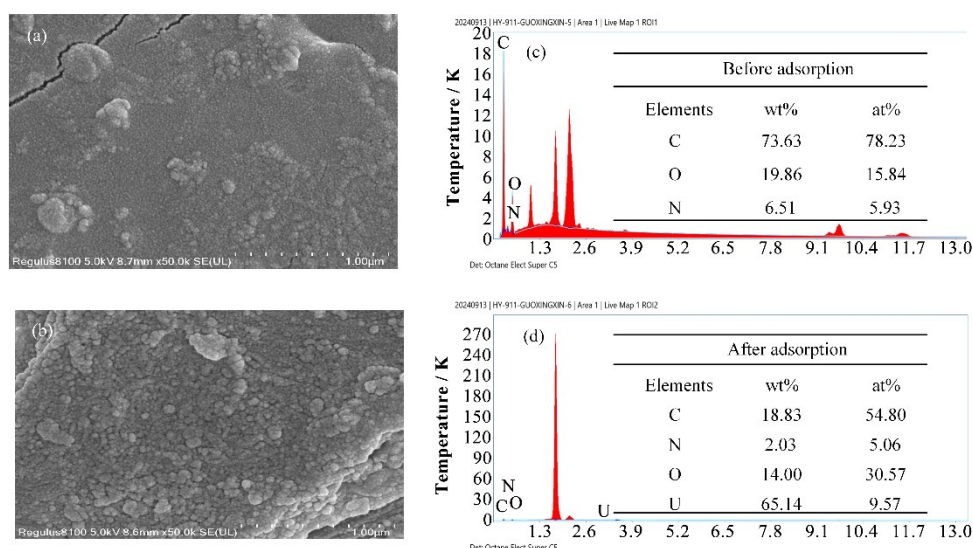


图12 P-CLF的SEM扫描电镜图(a), P-CLF-U的SEM扫描电镜图(b), P-CLF的EDS图谱和元素含量变化(c), P-CLF-U的EDS图谱和元素含量变化(d)

Fig.12 SEM scanning electron microscope image of P-CLF (a), SEM scanning electron microscope image of P-CLF-U (b), EDS profile and element content changes of P-CLF (c), EDS profile and element content changes of P-CLF-U (d)

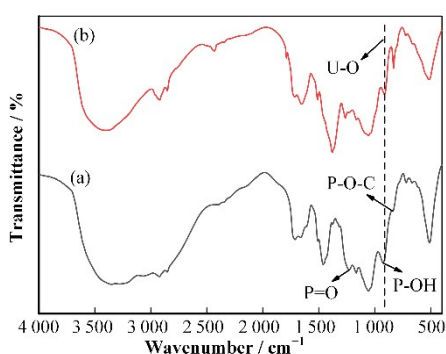


图13 P-CLF的FTIR谱图(a), P-CLF-U的FTIR谱图(b)

Fig.13 FTIR spectra of P-CLF (a) and FTIR spectra of P-CLF-U (b)

观察到U4f特征峰。进一步通过分峰拟合技术对U4f峰进行解析,结果如图14(b)所示,U4f_{5/2}和U4f_{7/2}的峰位相较于标准谱图存在轻微偏移,这一现象表明铀与吸附剂表面之间存在显著的化学键合作用^[33]。根据O1s和P2p的分峰拟合结果(图14(c, d))可知,P-CLF对应P=O与P2p_{1/2}的特征峰的结合能在吸附铀以后有所增大,分别由531.20 eV和134 eV升高至531.53 eV和134.8 eV,这主要是由于铀酰离子的吸电子效应,导致P和O元素附近的电子云密度降低,致使P和O的结合能向着高能方向偏移,表明P=O与铀发生了化学反应^[34]。综上所述,P-CLF吸附铀的过程主要是P=O与铀酰离子的键合。

3 结语

本文以具有生物可降解、来源广泛、易功能化等特性的铁树叶纤维为原材料,通过磷酸盐对铁树叶

纤维进行化学改性,制备了对铀酰离子具有高效吸附性能和高循环使用性能的P-CLF,并开展了模拟海水提铀的实验,得出了以下结论:

1)P-CLF在铀酰离子溶液的初始pH为5时吸附容量最大,且理论饱和吸附容量达1 218.05 mg·g⁻¹,是目前性能极为优异的铀吸附材料。

2)P-CLF在多种高浓度竞争离子的干扰下对铀仍有优异的吸附能力,对5 mg·L⁻¹铀酰离子溶液的吸附率达99%。

3)P-CLF具有良好的稳定性,对初始铀浓度为50 mg·L⁻¹的铀溶液在经过五次吸附和解吸循环后,吸附效率、解吸附率和吸附容量仍分别维持在90.29%、87.37%和225.73 mg·g⁻¹。

4)FTIR、SEM-EDS和XPS表征结果表明,P-CLF表面成功引入大量具有强配位能力的磷酸基团后,磷酸基团通过P=O的键合作用与铀酰离子络合形成复合物被吸附在吸附剂的表面。

5)P-CLF在初始铀浓度为5 mg·L⁻¹的模拟海水中的铀吸附率达97.9%,吸附容量达23.53 mg·g⁻¹。表明该吸附剂在海水提铀领域具有实际应用潜力。

作者贡献声明 曾天泽负责实验与写作;张辉提供论文指导及修改;郭鑫欣负责辅助实验;操茜负责材料表征;谢宇帆负责数据分析;丁德馨提供资源。

参考文献

- 田亚希,于涛.磁性复合光催化剂的制备及其在海水提铀中的应用研究[J].核技术,2025,48(8):080603. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2025.hjs.48.240268. CSTR: 32193. 14.hjs.CN31-1342/TL.2025.48.240268.

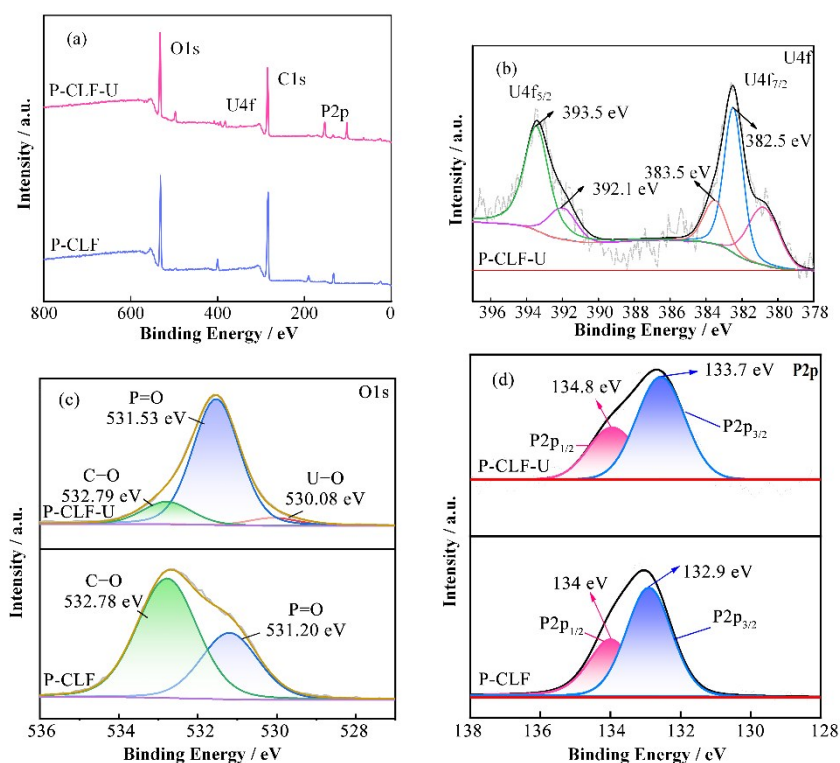


图 14 吸附铀前后的 XPS 全谱图(a), 吸附前后 U4f 的 XPS 分峰(b), 吸附前后 O1s 的 XPS 分峰(c), 吸附前后 P2p 的 XPS 分峰(d)

Fig.14 Full XPS spectra before and after U(VI) adsorption (a), XPS peak fitting of U4f before and after adsorption (b), XPS peak fitting of O1s before and after adsorption (c), XPS peak fitting of P2p before and after adsorption (d)

- TIAN Yaxi, YU Tao. Preparation of magnetic composite photocatalysts and their application in uranium extraction from seawater[J]. Nuclear Techniques, 2025, **48**(8): 080603. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2025.hjs.48.240268. CSTR: 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2025.48.240268.
- Grancea L, Mihalasky M, Fairclough M, *et al.* Uranium resources, production and demand 2020[R]. Organisation for Economic Co-Operation and Development, 2020.
- 张建伟, 田波, 李金凤, 等. 偕胺肟基铀吸附材料研究进展 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, **41**(1): 1-15. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2022.03.001. ZHANG Jianwei, TIAN Bo, LI Jinfeng, *et al.* Research progress of amidoxime uranium adsorption materials[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, **41**(1): 1-15. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2022.03.001.
- Ivanov A S, Parker B F, Zhang Z C, *et al.* Siderophore-inspired chelator hijacks uranium from aqueous medium [J]. Nature Communications, 2019, **10**: 819. DOI: 10.1038/s41467-019-08758-1.
- Lin K, Sun W Y, Feng L J, *et al.* Kelp inspired bio-hydrogel with high antibiofouling activity and super-toughness for ultrafast uranium extraction from seawater [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **430**: 133121. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133121.
- Zhang Z B, Dong Z M, Wang X X, *et al.* Synthesis of ultralight phosphorylated carbon aerogel for efficient removal of U(VI): Batch and fixed-bed column studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **370**: 1376 - 1387. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.012.
- Amphlett J T M, Choi S, Parry S A, *et al.* Insights on uranium uptake mechanisms by ion exchange resins with chelating functionalities: Chelation vs. anion exchange[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **392**: 123712. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123712.
- Shen J J, Schäfer A. Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: a review[J]. Chemosphere, 2014, **117**: 679 - 691. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.090.
- Krawczyk-Bärsch E, Gerber U, Müller K, *et al.* Multidisciplinary characterization of U(VI) sequestration by *Acidovorax facilis* for bioremediation purposes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **347**: 233 - 241. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.12.030.
- Kong L J, Su M H, Mai Z H, *et al.* Removal of uranium from aqueous solution by two-dimensional

- electrosorption reactor[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2017, **8**: 57 - 63. DOI: 10.1016/j.eti.2017.04.001.
- 11 Wannachod T, Wongsawa T, Ramakul P, *et al.* The synergistic extraction of uranium ions from monazite leach solution *via* HFSLM and its mass transfer[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, **33**: 246 - 254. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.10.006.
- 12 李荣, 庞利娟, 张明星, 等. 辐射接枝制备聚丙烯纤维基海水提铀吸附剂[J]. *核技术*, 2017, **40**(5): 050301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2017.hjs.40.050301.
- LI Rong, PANG Lijuan, ZHANG Mingxing, *et al.* Preparation of polypropylene fibrous adsorbents for extraction of uranium from seawater by radiation grafting method[J]. *Nuclear Techniques*, 2017, **40**(5): 050301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2017.hjs.40.050301.
- 13 胡莉军, 毛选之, 冯鑫鑫, 等. 胍基抗菌型超高分子量聚乙烯纤维海水提铀吸附材料的制备及其性能[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2024, **42**(4): 040205. DOI:10.11889/j.1000-3436.2024.0005.
- HU Lijun, MAO Xuanzhi, FENG Xinxin, *et al.* Preparation and properties of guanidine-based antimicrobial ultra-high molecular weight polyethylene fiber for uranium extraction from seawater[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2024, **42**(4): 040205. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024.0005.
- 14 Shi S, Qian Y X, Mei P P, *et al.* Robust flexible poly (amidoxime) porous network membranes for highly efficient uranium extraction from seawater[J]. *Nano Energy*, 2020, **71**: 104629. DOI: 10.1016/j.nanoen. 2020. 104629.
- 15 Tian G, Geng J X, Jin Y D, *et al.* Sorption of uranium(VI) using oxime-grafted ordered mesoporous carbon CMK-5 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1 - 3): 442 - 450. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.066.
- 16 Bai Z Q, Yuan L Y, Zhu L, *et al.* Introduction of amino groups into acid-resistant MOFs for enhanced U(VI) sorption[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(2): 525 - 534. DOI: 10.1039/C4TA04878D.
- 17 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]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **338**: 167 - 176. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.04.075.
- 18 Jinendra U, Bilehal D, Nagabhushana B M, *et al.* Adsorptive removal of Rhodamine B dye from aqueous solution by using graphene - based nickel nanocomposite [J]. *Heliyon*, 2021, **7**(4): e06851. DOI: 10.1016/j.heliyon. 2021.e06851.
- 19 Camtakan Z, Erenturk S A, Yusan S D. Magnesium oxide nanoparticles: Preparation, characterization, and uranium sorption properties[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2012, **31**(4): 536 - 543. DOI: 10.1002/ep.10575.
- 20 Das S, Oyola Y, Mayes R T, *et al.* Extracting uranium from seawater: promising AI series adsorbents[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**(15): 4103 - 4109. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b03135.
- 21 Liu S C, Wu M B, Ye H, *et al.* Amidoximated cellulose microspheres synthesized *via* homogenous reactions for High-Performance extraction of uranium from seawater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **426**: 131378. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131378.
- 22 董浩, 文君, 卢喜瑞. 壳聚糖改性材料用于海水提铀研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2020, **57**(1): 163 - 168. DOI: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.01.024.
- DONG Hao, WEN Jun, LU Xirui. Study on uranium extraction from seawater with chitosan modified materials [J]. *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)*, 2020, **57**(1): 163 - 168. DOI: 10.3969/j. issn. 0490-6756.2020.01.024.
- 23 Bai Z H, Liu Q, Zhang H S, *et al.* A novel 3D reticular anti-fouling bio-adsorbent for uranium extraction from seawater: Polyethylenimine and guanidyl functionalized hemp fibers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **382**: 122555. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122555.
- 24 覃发梅. 羧甲基化纤维素纳米纤维材料的制备及其 Cu²⁺ 吸附性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2020. DOI: 10. 27151/d.cnki.ghnlu.2020.003489.
- QIN Famei. Preparation of carboxymethylated cellulose nanofibers and its Cu²⁺ adsorption properties[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020. DOI: 10.27151/d.cnki.ghnlu.2020.003489.
- 25 张杉杉. 竹基磷酸化纤维素纳米纤维的制备、性能及其应用研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2021. DOI: 10. 27756/d.cnki.gzjlx.2021.000146.
- ZHANG Shanshan. Preparation, properties and application of bamboo-based phosphorylated cellulose nanofibers[D]. Hangzhou: Zhejiang A & F University, 2021. DOI: 10.27756/d.cnki.gzjlx.2021.000146.
- 26 谢晓亮. 含氮/磷功能化纤维的制备及其对铀的高效提取研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2023. DOI: 10.27415/d.

- cnki.gxngc.2023.000768.
- XIE Xiaoliang. Preparation of functionalized fibers containing nitrogen/phosphorus and its efficient extraction of uranium[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2023. DOI: 10.274 15/d.cnki.gxngc.2023.000768.
- 27 Zhang S, Zhao X S, Li B, *et al.* "Stereoscopic" 2D super-microporous phosphazene-based covalent organic framework: Design, synthesis and selective sorption towards uranium at high acidic condition[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **314**: 95 – 104. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.031.
- 28 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. DOI: 10.27415/d.cnki.gxngc.2021.000833.
- JIANG Yating. Preparation of functionalized fibers containing phosphorus groups and study on efficient adsorption of uranium-containing wastewater[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021. DOI: 10.27415/d.cnki.gxngc.2021.000833.
- 29 任婉宁, 冯鑫鑫, 韩泓炜, 等. 多氨基协同的偕胺肟基吸附材料制备及其铀吸附性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(2): 020202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0061.
- REN Wanning, FENG Xinxin, HAN Hongwei, *et al.* Preparation of amidoxime-based adsorption materials with a multi-amino synergistic effect and their uranium adsorption performance[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(2): 020202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0061.
- 30 Razak M R, Yusof N A, Aris A Z, *et al.* Phosphoric acid modified kenaf fiber (K-PA) as green adsorbent for the removal of copper (II) ions towards industrial waste water effluents[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, **147**: 104466.
- 31 Du Z Y, Qu C, Meng X J, *et al.* Preparation of porous amidoximated nanofibers with antibacterial properties, and experiments on uranium extraction from seawater[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2023, **332**(3): 669 – 682. DOI: 10.1007/s10967-023-08806-7.
- 32 Tian Y, Liu L J, Ma F Q, *et al.* Synthesis of phosphorylated hyper-cross-linked polymers and their efficient uranium adsorption in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **419**: 126538. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126538.
- 33 刘士成. 纤维素偕胺肟化海水提铀材料制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2022. DOI: 10.27786/d.cnki.gzjlg.2022.000851.
- LIU Shicheng. Amidoximated cellulose-based materials for the extraction of uranium from seawater[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2022. DOI: 10.27786/d.cnki.gzjlg.2022.000851.
- 34 Wang C, Xiao F Z, Pu Y Q, *et al.* Preparation of p-carboxyphenyl azo calix [4] arene phosphate derivative and its extraction properties toward uranium(VI) [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2018, **317**(3): 1235 – 1241. DOI: 10.1007/s10967-018-6000-4.