

电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合法制备吸附剂及其吸铀性能

安 鹏¹, 匙芳廷¹, 文 君², 张 硕¹, 金 路¹, 胡 胜², 熊 洁², 晏良宏³

(1. 西南科技大学 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900;

3. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘要:为满足我国核电事业的发展需求,从海水中提取铀尤为重要。海水中约有 45 亿吨铀,约是陆地铀资源的千倍。偕胺肟基对铀酰离子有很强的络合能力及较高的选择性,是良好的铀酰离子吸附官能团,因此,偕胺肟基吸附剂的制备是海水提铀的关键步骤之一。以聚氯乙烯(PVC)为基材,通过电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET ATRP)方法合成偕胺肟基纤维吸附剂(PVC-AO),控制丙烯腈(AN)的用量,制得不同接枝率的吸附剂,用红外光谱分析表明,腈基成功转化为偕胺肟基,用扫描电镜观察不同接枝率吸附剂的表面形貌变化,并用制得不同接枝率吸附剂开展了不同实验温度、不同初始铀酰离子浓度和不同 pH 条件下的实验,探究了不同接枝率偕胺肟基吸附剂对铀吸附性能的影响。结果表明:偕胺肟基吸附剂吸附铀酰离子的最佳 pH 为 5~6;随着吸附剂接枝率的增加,饱和吸附量和吸附速率均增加,接枝率为 5.811% 的吸附剂吸附量达到 111 mg/g;但随着吸附剂接枝率增加,吸附剂表面产生的凝胶物质会阻碍吸附剂对铀酰离子的吸附。

关键词:海水提铀;偕胺肟;接枝率;吸铀性能

中图分类号:TL212.3

文献标志码:A

文章编号:1000-7512(2018)02-0084-09

doi:10.7538/tws.2017.youxian.050

Preparation of ARGET ATRP Adsorbents with Different Degree of Grafting and Their Uranium Uptake

AN Peng¹, CHI Fangting¹, WEN Jun², ZHANG Shuo¹, JIN Lu¹,
HU Sheng², XIONG Jie², YAN Lianghong³

(1. *Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;*

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

3. *Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)*

收稿日期:2017-09-14;修回日期:2017-11-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21401152);四川省教育厅项目(16ZB0134);核废物与环境安全国防重点学科实验室预研基金(15yyhk08);核废物与环境安全国防重点学科实验室团队项目(14tdhk01);西南科技大学创新基金项目(cx17-017)

作者简介:安 鹏(1995—),男,四川冕宁人,硕士研究生,从事高分子吸附剂研究,E-mail: 18781181653@163.com

通信作者:匙芳廷(1982—),女,副研究员,从事核科学与技术研究,E-mail: chifangting@163.com

晏良宏(1982—),男,助理研究员,从事高分子材料研究,E-mail: yanlianghong@126.com

网络出版时间:2018-02-15;网络出版地址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2566.TL.20180214.2022.004.html

Abstract: Seawater is considered to be a major source of uranium with an estimated quantity of around 4.5 billion metric tons, which is nearly 1 000 times higher than that available in terrestrial ores. To satisfy the needs of Chinese nuclear power industry development, extracting uranium from seawater is particularly important. Amidoxime groups can extract uranyl ions efficiently with a strong complexation ability and high selectivity. Therefore, the preparation of adsorbents is the key to the extraction uranium from seawater. In this study, we developed effective adsorbent fibers for the recovery of uranium from seawater via electron transfer activated regeneration atom-transfer radical polymerization (ARGET ATRP) from a polyvinyl chloride (PVC) fiber, and we got the different degree of grafting adsorbent by controlling the amount of acrylonitrile. Fourier Transform Infrared Spectroscopy indicated the grafted nitrile groups were converted to amidoxime groups by treating with hydroxylamine. Scanning electron microscopy was used to observe the surface morphologies of different degree of grafting adsorbent. The results showed that the optimum pH value of amidoxime adsorbents for the adsorption of uranyl ion was 5~6. With the increase of the degree of grafting of the adsorbent, the adsorption capacity and the adsorption rate were both increased, and the adsorption capacity of the adsorbent with the degree of grafting of 5 811% reached 111 mg/g. However, with the increase of the degree of grafting of the adsorbent, the gelling generated on the surface of the adsorbent hinders the adsorbent from adsorbing uranyl ions.

Key words: recovery uranium from seawater; amidoxime; grafting yield; absorption properties of uranium

随着人类的生存和发展,对能源的需求将日益增加。核能作为一种清洁高效的能源^[1],在未来的发展中拥有巨大潜力。我国陆地铀资源匮乏,仅占世界铀资源的2%。为保证核能的长远发展,需通过其他途径寻找非常规铀资源。海水中有45亿吨铀资源,但是浓度极低(3.3 ppb)^[2],从20世纪50年代开始,各国科学家已经陆续展开了海水提铀的研究工作^[3]。早期的研究侧重于对方法(浮选法、离子交换法、溶剂萃取法、生物质富集法、吸附法)的评估,以及对各种吸附剂的开发^[4]。在20世纪80年代,日本建立了海水提铀工厂,随后高崎研究所成功提取出1 kg铀并制成黄饼^[5];在2011年,美国橡树岭国家实验室牵头在全美设立了近20个项目和研究场所,重点发展海水提铀项目,并取得一定进展。目前,最好的海水提铀方法是吸附法,在众多吸附材料中偕胺肟基系列化合物则被公认为性能最好的吸附材料^[6]。研究表明,偕胺肟基对铀酰离子具有很强的络合能力,被广泛用于铀的富集与分离、吸

附材料以及放射性废水处理 and 净化等领域^[7]。目前,偕胺肟基吸附材料的制备主要有辐照接枝法和原子转移自由基聚合(ATRP)法。辐照接枝法是利用高能辐射使聚合物骨架上产生若干个活性点,然后将均聚物接枝到活性点上,产生出支链的接枝方法,但是制备的吸附材料表面积较小,限制了接枝率,降低了吸附能力^[8]。传统的原子转移自由基聚合法存在引发剂有毒、催化剂用量大、对氧气和水敏感、成本高、后处理工艺复杂等缺点^[9],严重阻碍了其在工业中的发展。而电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET ATRP)可以将高价态过渡金属不断转化为低价态的物质,显著降低过渡金属化合物的用量,而且该方法并不要求在绝氧条件下进行^[10]。此外,ARGET ATRP可控制反应物接枝率、微观形貌等,具有很好的工业化推广前景。为此,本研究采用ARGET ATRP方法合成偕胺肟基吸附剂,通过改变丙烯腈(AN)含量制得不同接枝率的吸附剂,探究在不同实验条件下不同接枝率吸附剂对铀吸

附性能的影响。

1 试剂及设备

聚氯乙烯(PVC):北京化工二厂;碳酸乙烯酯(EC,阿拉丁试剂)、丙烯腈(AN,阿拉丁试剂)、溴化铜、抗坏血酸(VC):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;盐酸羟胺(分析纯):成都金山化学试剂有限公司;氢氧化钠(分析纯):成都市科龙化工试剂厂;氯乙酸(分析纯):天津市福晨化学试剂厂;偶氮胂Ⅲ:华东师范大学化工厂。

循环水真空泵(SHZ-Ⅲ):上海知信实验仪器技术有限公司;酸度计(PHS-3C):上海佑科仪器仪表有限公司;电子分析天平(ME104E):梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;气浴恒温振荡器(THZ-82):金坛市梅香仪器有限公司;紫外分光光度计(Lambda650):珀金埃尔默公司;集热式磁力加热搅拌器(DF-101S):金坛市医疗器械厂;电子显微镜(ZEISS EVO18, ZEISS, Germany):上海莱瑟光谱仪器分析技术有限公司;红外吸收光谱仪:美国 PE。

2 实验方法

2.1 偕胺肟基吸附剂的制备

第一步:依次加入 0.2 g PVC 纤维、3 g/4.5 g/9 g AN、6 g EC 和 0.18 g CuBr_2 于 50 mL 三口烧瓶,将三口烧瓶置于磁力加热搅拌器中,通入氮气数次,加入 0.022 5 g VC,继续通入氮气数次后密封,在 65 °C 油浴中进行磁力搅拌,反应 48 h。反应后取出产物用无水乙醇和去离子水交替洗涤多次。制得不同接枝率的产物

—(PVC-AN)。将产物一置于恒温箱中,80 °C 下烘干 48 h,用公式(1)计算接枝率。

$$\text{DOG} = \frac{M_g - M_o}{M_o} \times 100\% \quad (1)$$

式中,DOG 为吸附剂接枝率; M_g 为接枝后的质量,mg; M_o 为接枝前样品的质量,mg。

第二步:取 0.2 g 产物一置于 50 mL 三口烧瓶中,加入浓度为 0.06 g/mL 的羟胺溶液 20 mL 于 80 °C 油浴中进行磁力搅拌,反应 48 h。反应后取出产物用去离子水反复洗涤,制得产物二。

第三步:将产物二用质量分数为 0.5% 的氢氧化钠溶液在 80 °C 下反应 3 h。用去离子水将碱液处理后的 PVC-AO 洗涤至中性制得 PVC-AO 吸附剂。

其中,以 AN 含量不同制得不同接枝率吸附剂,并命名 AN 含量为 3 g(接枝率为 285%)的吸附剂为 PVC-AO-A、AN 含量为 4.5 g(接枝率为 1 274%)的吸附剂为 PVC-AO-B、AN 含量为 9 g(接枝率为 5 811%)的吸附剂为 PVC-AO-C。

反应方程式及反应装置示意图示于图 1。

2.2 铀溶液吸附实验

向 50 mL 离心管中加入 20 mL 一定浓度的铀溶液和 10 mg 吸附剂,置于恒温振荡器中,在一定温度下震荡,每间隔一段时间,取样 1 mL,加入 1 mL 偶氮胂Ⅲ后用缓冲溶液定容至 10 mL,用紫外分光光度计测量入射光波长为 654 nm 时溶液的吸光度。由铀溶液的标准工作曲线求出铀溶液的浓度,依据浓度差法计算吸附剂的吸附量。用公式(2)计算吸附量。

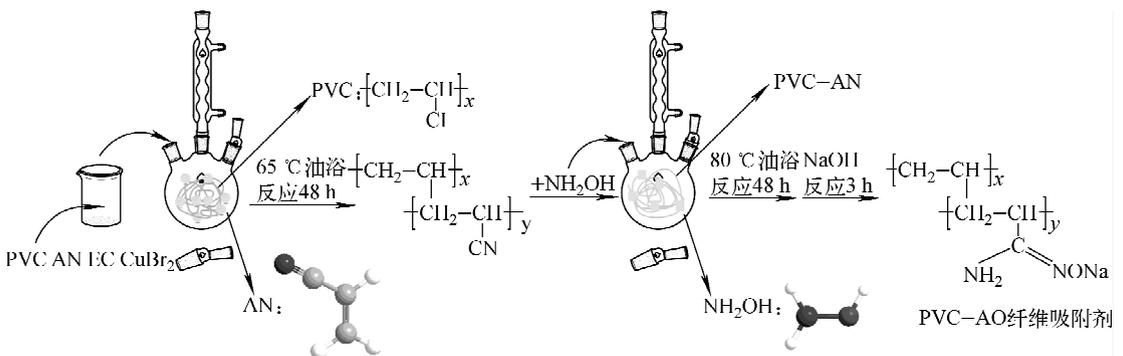


图 1 吸附剂合成示意图

Fig. 1 Diagram of adsorbent synthesis

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{W} \quad (2)$$

式中, Q 为铈溶液吸附量; C_0 为铈溶液的初始浓度, mg/L; C 为吸附后铈溶液的浓度, mg/L; V 为实验用铈溶液的体积, L; W 为所用吸附剂的质量, mg。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱

将 PVC、PVC-AN、PVC-AO 三种样品进行红外分析, 考察吸附剂各阶段化学成分变化情况, 结果示于图 2。由图 2 结果可知, 曲线 a 在波数为 $700 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 内出现 C-Cl 的吸收峰, 是 PVC 基材的特征峰。对比 a、b 两条红外光谱曲线, 发现曲线 b 在波数为 $2200 \sim 2250 \text{ cm}^{-1}$ 内出现腈基的特征伸缩振动吸收峰, 说明聚合过程中腈基在 PVC 上接枝成功; 对比 b、c 两条红外光谱曲线, 发现曲线 c 在 2245 cm^{-1} 处腈基特征峰消失, 在波数为 1648 cm^{-1} 和 925 cm^{-1} 处分别出现脒基中的 C=N 的特征伸缩振动吸收峰和 N-O 伸缩振动吸收峰, 说明功

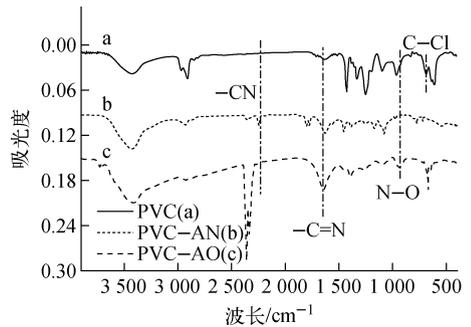


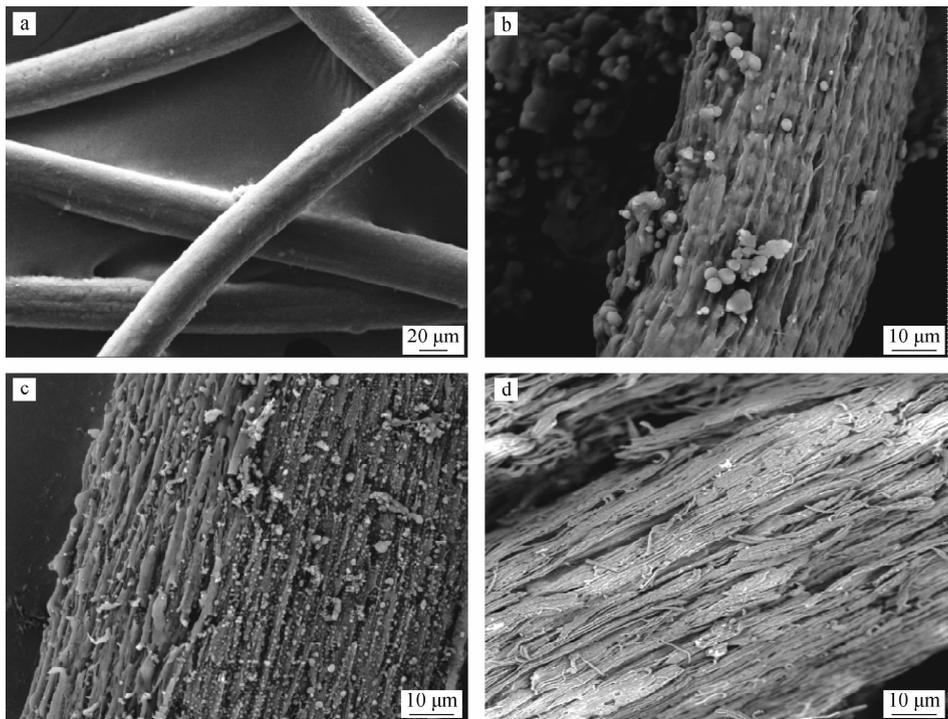
图 2 偕胺肟基吸附剂各反应阶段红外光谱图

Fig. 2 FT-IR images of PVC-AO in different reaction phases

能化后腈基几乎全部消失, 形成偕胺肟基。由以上几个特征峰的转化说明 PVC-AO 吸附剂合成过程中是先在 PVC 基材上接枝腈基, 然后将腈基偕胺肟化为偕胺肟基制得偕胺肟基吸附剂。

3.2 表面形貌

将原材料纤维 PVC 和功能化后吸附剂 PVC-AO 进行扫描电镜分析 (SEM), 考察吸附剂反应前后形貌变化以及不同接枝率吸附剂形貌差异, 结果示于图 3。



a—PVC; b—PVC-AO-A; c—PVC-AO-B; d—PVC-AO-C

图 3 PVC 和偕胺肟基吸附剂的电镜分析图

a—PVC; b—PVC-AO-A; c—PVC-AO-B; d—PVC-AO-C

Fig. 3 The SEM images of PVC and Amidoxime adsorption

由图3结果可知,PVC原样纤维表面平整光滑,而在偕胺肟化后纤维变粗变大,表面有明显接枝物;随着接枝率增大,纤维直径逐渐增大,由原来的 $40\ \mu\text{m}$ 依次增大到 $54\ \mu\text{m}$ 、 $90\ \mu\text{m}$ 、 $134\ \mu\text{m}$;随着接枝率增大,纤维表面破损程度增大,逐渐出现纵向褶皱状凹痕。通过对纤维进行扫描电镜分析,说明偕胺肟官能团成功接枝到PVC纤维上,并随着吸附剂接枝率的增加,纤维破损程度增加,出现凹槽,一定程度增大了纤维表面积,但是随着吸附剂接枝率继续增加,吸附剂表面会形成凝胶层,反而会降低纤维表面积。

3.3 pH对吸附剂吸附性能的影响

PVC-AO-A、PVC-AO-B、PVC-AO-C不同接枝率偕胺肟基吸附剂在铀溶液浓度为 50×10^{-6} 、 $35\ ^\circ\text{C}$ 、pH为 $2\sim 8$ 条件下的吸附量曲线示于图4。由图4结果可知,三种吸附剂平衡吸附量在较强酸性时吸附量较低,随pH的增加先增加后减小。在较强酸性时,材料的骨架和活性官能团可能被破坏,从而失去与铀酰的螯合能力^[1],同时,偕胺肟基被水溶液中的 H^+ 质子化后与 $\text{U}(\text{VI})$ 之间存在斥力,所以吸附量较小。在不同的pH条件下,铀酰离子的存在形式不同,偕胺肟基对不同形态的铀酰离子络合能力不同,导致吸附量先增加后减小。PVC-AO-A、PVC-AO-B、PVC-AO-C的最适pH分别为6、6、5,在最适pH下,平衡吸附量分别达到57、84、105 mg/g,说明接枝率越高吸附量越大。当pH为8时,PVC-AO-C吸附量最大,说明在真实海水中,PVC-AO-C更具海水提铀发展前景。

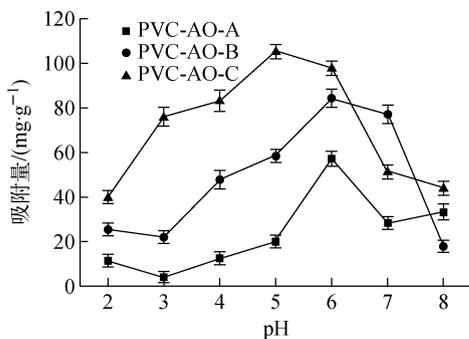


图4 pH对吸附量的影响

Fig. 4 Effect of pH on uranium adsorption

3.4 吸附剂吸附的动力学

为了探究不同接枝率对吸附剂吸附动力学的影响,分别取吸附剂PVC-AO-A、PVC-AO-B、PVC-AO-C各10 mg,置于20 mL,浓度为 50×10^{-6} 、pH=5的铀溶液中进行吸附实验,设置实验温度分别为298、308、318 K。待反应平衡后用平衡吸附量进行准一级和准二级动力学拟合,得出最适方程。准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合公式(3)和(4)如下:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{K_1}{2.303}t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (4)$$

式中, t 为吸附时间,min; q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; q_e 为吸附平衡时的吸附量,mg/g; $K_1(\text{min}^{-1})$ 值和 $K_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 值分别为准一级和准二级动力学方程中吸附反应速率常数。

图5中a,b,c,d,e,f分别为PVC-AO-A、PVC-AO-B、PVC-AO-C的准一级、准二级动力学拟合方程图,表1为准一级、准二级动力学拟合相关系数以及吸附剂在不同温度条件下的实际吸附量。由表1结果可知,对于不同接枝率吸附剂,准二级拟合相关系数大于准一级拟合相关系数,且准二级拟合理论吸附量更接近实际吸附量,说明化学吸附为偕胺肟基吸附剂的较优吸附模型。化学吸附理论吸附量 q_e 随接枝率的增加呈现出先增加后减小的趋势,说明在一定范围内增加吸附剂接枝率可以增加吸附剂的吸附量,但接枝率过高也会影响吸附剂对铀的吸附。这是因为当吸附剂接枝率过高后,偕胺肟基密度增大的同时,吸附剂表面会产生凝胶物质,凝胶的产生直接降低材料的比表面积^[6],同时阻碍了铀酰离子进入吸附剂内部,影响吸附剂对铀酰离子的吸附;PVC-AO-A、PVC-AO-B、PVC-AO-C的实际吸附量随温度的升高而增加,这是因为在固-液体系统中,离子在两相界面上进行的吸附要经历三个过程:离子从液相向固相吸附剂外表面的外扩散过程、离子从吸附剂的外表面进入内表面的内扩散过程、离子在吸附剂上的表面吸附过程。一般高温更有利于扩散的进行,加快离子向吸附剂表面的扩散历程,使吸附剂吸附量随着温度的升

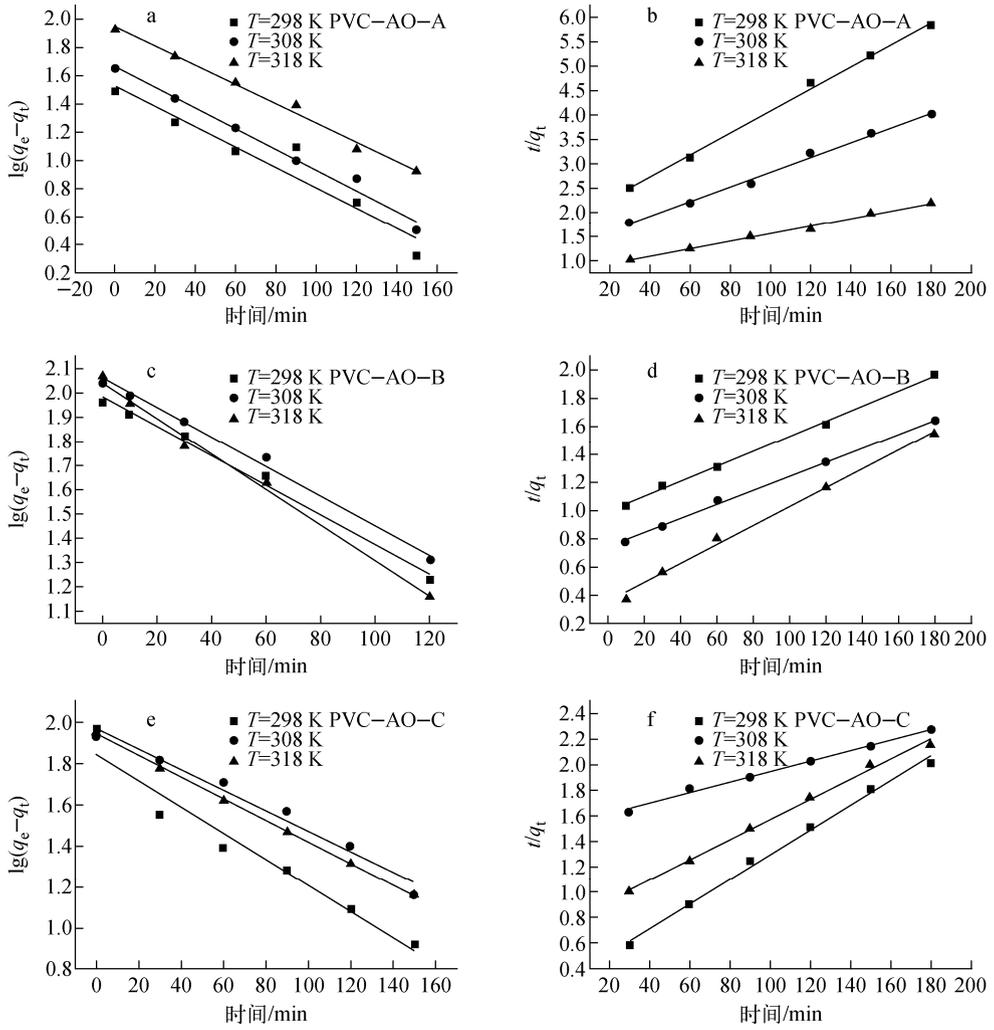


图5 准一级、准二级动力学拟合方程图

Fig. 5 The first and second order kinetic fitting equation

表1 准一级准二级动力学拟合方程表

Table 1 Fitting equation of the first and the second order kinetic model

吸附剂种类	温度/K	K_1/min^{-1}	$q_{e1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_1^2	$10K_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_2^2
PVC-AO-A	298	0.016 6	33.96	0.901	2.798×10^{-4}	44.22	0.996
	308	0.016 9	46.62	0.981	1.793×10^{-4}	65.44	0.993
	318	0.015 6	88.66	0.988	0.760×10^{-4}	129.20	0.993
PVC-AO-B	298	0.014 0	96.52	0.987	0.288×10^{-4}	186.92	0.996
	308	0.013 9	113.59	0.991	0.341×10^{-4}	198.81	0.997
	318	0.016 8	109.66	0.990	1.267×10^{-4}	149.03	0.991
PVC-AO-C	298	0.014 6	69.98	0.949	2.858×10^{-4}	103.31	0.992
	308	0.011 5	93.41	0.966	0.111×10^{-4}	241.55	0.992
	318	0.012 0	87.28	0.999	0.782×10^{-4}	127.55	0.995

高而增加。此外,在整个吸附过程,同时发生了络合态铀酰的解离反应和游离态铀酰离子与偕胺肟基官能团之间的螯合反应^[12],使得温度对吸附过程的影响更加复杂。

3.5 铀酰离子浓度对吸附剂吸附性能的影响

铀酰离子浓度为 20、30、40、50 × 10⁻⁶ 时, PVC-AO-A、PVC-AO-B、PVC-AO-C 吸附剂的饱和吸附量示于图 6。由图 6 结果可知,不同接枝率吸附剂的吸附量均随着铀溶液浓度的增加增长明显,随着铀初始浓度升高,铀酰离子与吸附剂接触机会更多,在溶液及吸附材料内部的扩散速度更大,提高了配位作用的机会,增大了吸附剂对铀离子的吸附容量。同时接枝率对偕胺肟基吸附剂的饱和吸附量影响显著,在相同浓度条件下,饱和吸附量均随着接枝率的增加而增加。值得注意的是,随着铀酰离子浓度的增加,PVC-AO-C 的吸附量

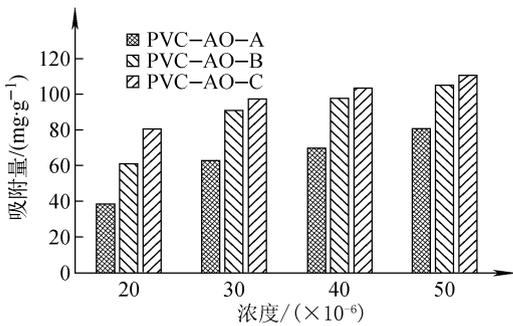
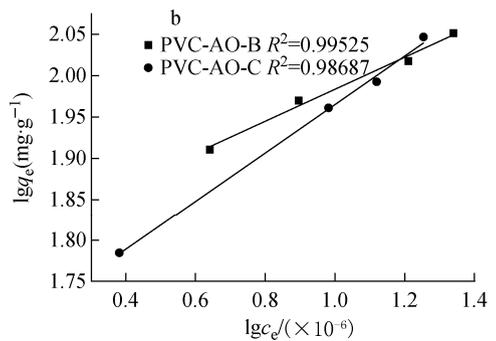
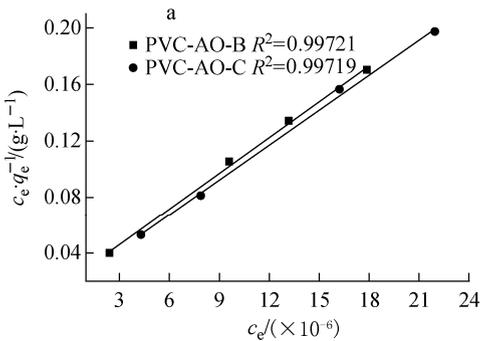


图 6 不同浓度饱和吸附量图

Fig. 6 Different concentrations of saturated adsorption capacity



a——Langmuir; b——Freundlich

图 7 PVC-AO-B 和 PVC-AO-C 吸附铀酰离子的等温吸附拟合曲线

a——Langmuir; b——Freundlich

Fig. 7 Isothermal adsorption curve of adsorption of uranyl ions on PVC-AO-B and PVC-AO-C

增加幅度较 PVC-AO-A、PVC-AO-B 更小,这是因为随着吸附剂接枝率的增加,吸附剂凝胶化程度增强,影响铀酰离子在吸附剂内部的扩散,导致浓度较大时接枝率过高的吸附剂吸附量增加幅度减小。

热力学吸附等温线通常用 Langmuir 和 Freundlich 两种理论模型进行分析。Langmuir 与 Freundlich 热力学等温吸附方程分别示于公式(5)与(6)。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (6)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_e 为平衡时浓度, mg/L; q_m 为最大吸附量, mg/g; K_F 为 Freundlich 吸附系数; K_L 为 Langmuir 吸附系数, n 是 Freundlich 常数, 通常 >1 。当 $0.1 < 1/n < 0.5$, 易于吸附; $1/n > 2$ 难以吸附。分别以 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对 PVC-AO-B、PVC-AO-C 在铀溶液浓度 20 ~ 50 × 10⁻⁶、35 °C 下吸附铀酰离子的平衡吸附数据进行拟合, 结果示于图 7。计算得出 PVC-AO-B 和 PVC-AO-C Langmuir 饱和吸附量分别为 118、120 mg/g, Freundlich 吸附常数分别为 3.39、5.18, 表明这两种吸附剂的多层吸附较容易进行, 但是 Langmuir 相关性系数大于 0.997, Freundlich 相关性系数大于 0.985, 说明 Langmuir 等温吸附模型为偕胺肟基吸附剂的较优吸附模型, 在对铀酰离子的吸附过程中, 以单层吸附为主而不是多层吸附。

3.6 偕胺肟基吸附机理

偕胺肟基是含有胺基和肟基的两性基团,对铀酰离子有强烈的亲和力及选择性,有 C=N、C-N、N-H、N-O 和 OH 等特征化学键。其中,偕胺肟基中的碳氮双键上的 π 键以及 N 原子、O 原子都可以提供孤对电子与铀酰离子配位,进行螯合作用,达到对铀酰离子吸附的效果。吸附材料中偕胺肟基的含量对吸附剂吸附性能

有较大影响,不同接枝率偕胺肟基吸附剂对铀酰离子的吸附机理示于图 8。由图 8 可知,随着接枝率的增加,PVC-AO-A、PVC-AO-B 和 PVC-AO-C 纤维(环状图形表示)半径和密度均逐渐增大,吸附剂的偕胺肟基含量与密度增大,接枝长度增长,这些因素均增强了吸附剂对铀酰离子的吸附能力。

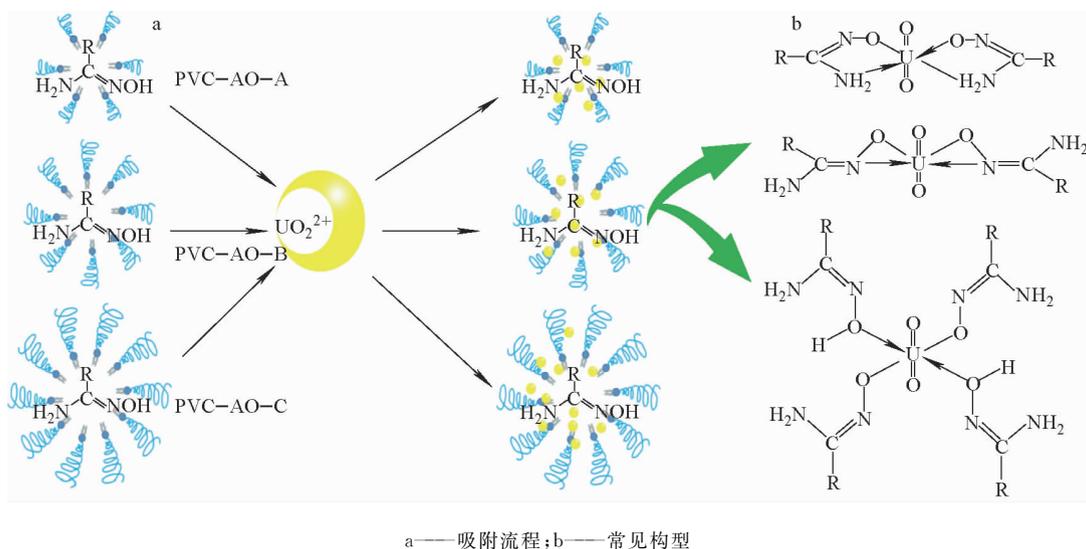


图 8 不同接枝率偕胺肟基吸附剂对铀酰离子的吸附机理图

a——Adsorption process;b——Common geometric configuration

Fig. 8 Adsorption mechanism of amidoxime-based adsorbents for uranyl ions at different grafting yields

4 结论

本研究采用清洁高效的 ARGET ATRP 合成技术合成不同接枝率的吸附剂,通过不同的实验对比分析了在不同实验条件(温度、pH、铀溶液初始浓度)下三种不同接枝率吸附剂对铀酰离子的吸附效果,得出如下主要结论。

1) 偕胺肟基吸附剂(PVC-AO)吸附铀酰离子的最佳 pH 为 5~6。

2) 通过动力学分析,偕胺肟基吸附剂以化学吸附为主;通过热力学分析,偕胺肟基吸附剂以单分子层吸附为主。

3) 随着吸附剂接枝率的增加,偕胺肟基含量增加,密度增大,接枝长度增长,这些因素均增强了吸附剂对铀酰离子的吸附能力。

4) 吸附剂接枝率增加的同时,由于表面偕胺肟基密度增大,以及产生凝胶物质,阻碍了大

量铀酰离子在吸附剂内部的扩散,导致铀溶液浓度较大时接枝率过高的吸附剂吸附量增加幅度降低。

参考文献:

- [1] 江泽民. 中国能源问题研究[M]. 上海:上海交通大学出版社,2008.
- [2] Alexandratos S D, Kung S. Preface to the special issue: uranium in seawater[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(15): 4 101-4 102.
- [3] Noriaki S, Akio K, Masao T, et al. Fine fibrous amidoxime adsorbent synthesized by grafting and uranium adsorption-elution cyclic test with seawater[J]. Separation Science and Technology, 2005, 39(16): 3 753-3 767.
- [4] Masayoshi K. Present status of study on extrac-

- tion of uranium from sea water[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1984, 21(1): 1-9.
- [5] Tamada M. Current status of technology for collection of uranium from seawater[M]// *International Seminar On Nuclear War And Planetary Emergencies - 42nd Session*. 2010; 243-252.
- [6] 赵欢欢. 偕胺肟基聚丙烯腈纤维的制备及其对铀酰和竞争离子吸附性能研究[D]. 上海:上海应用物理研究所, 2015.
- [7] 程秦豫, 刘广义. 偕胺肟类化合物的合成与应用新进展[J]. *化工进展*, 2010, 29(12): 2 373-2 378. Cheng Qinyu, Liu Guangyi. Recent development in synthesis and application of amidoxime compounds[J]. *Chemical Industry And Engineering Progress*, 2010, 29(12): 2 373-2 378 (in Chinese).
- [8] 刘丽娜. 功能高分子膜的合成及其对海水中铀的吸脱附过程的研究[D]. 山东:青岛科技大学, 2015.
- [9] 张磊, 王春风, 陈奉娇, 等. 电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合 (ARGET ATRP) 的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(7): 21-24. Zhang Lei, Wang Chunfeng, Chen Fengjiao, et al. Research progress of electronic transfer activate regeneration atom transfer radical polymerization[J]. *New Chemical Materials*, 2012, 40(7): 21-24 (in Chinese).
- [10] Krzysztof M, Hongchen D, Wojciech J, et al. Grafting from surfaces for "Everyone": ARGET ATRP in the presence of air[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2007, 23(8): 4 528-4 531.
- [11] Akkas P, Kavakli, Seko N, et al. Adsorption efficiency of a new adsorbent towards uranium and vanadium ions at low concentrations[J]. *Separation Science and Technology*, 2005, 39(7): 1 631-1 643.
- [12] Takao A, Akira G, Tokihiro K, et al. Rate of adsorption of uranium from seawater with a calix [6] arene adsorbent[J]. *Separation Science and Technology*, 1992, 27(12): 1 655-1 667.