

海 水 提 铀 研 究

上海市环境化学研究所海水提铀研究组*

海水提铀是能源开发的重要途径之一。本文就吸附法海水提铀的三个主要环节——吸附剂研制、吸附工程以及解吸和分离提纯作一概括性介绍。

吸附剂制备是海水提铀的关键。我们对水合氧化钛、氢氧化铝和有机 508 树脂三种类型吸附剂的表面性质和结构与吸铀性能的关系进行了探讨。同时对潮汐法吸附工程以及解吸和分离提纯工艺作了尝试,并对海水提铀工业化的前景提出了初步的看法。

一、引 言

海水提铀是开发能源的途径之一。尽管海水中铀的浓度很低,仅 $3.4\mu\text{g/l}$,但是总储量估计达 40 亿吨左右。自 1964 年以来,许多国家对海水提铀进行了广泛的研究。海水提铀的方法有吸附、共沉淀、泡沫浮选以及生物浓缩等。就目前情况来看,较有前途的方法还是吸附法。

吸附法海水提铀有三大关键:(1)高效率、高强度吸附剂的研制;(2)吸附剂与大量海水的接触方式——吸附工程;(3)解吸以及铀的进一步浓集和提纯。几年来,我们就海水提铀用的无机吸附剂(水合氧化钛及氢氧化铝)和有机吸附剂(508 树脂)进行了研究,同时对吸附工程及解吸液中铀的进一步分离提纯也作了初步尝试。本文就这些研究结果作一概要的论述。

二、吸附剂的研制

对海水提铀用的吸附剂研究得较为广泛的有水合氧化钛、碱式碳酸锌、氢氧化铝、硫化铅以及有机树脂等。其中水合氧化钛(以下简称 HTO)被认为是最有前途的吸附材料之一。特别是以四氯化钛为原料的 HTO,吸铀性能较为优良。表 1 为我们研制的几种吸附剂在天然海水中的吸铀能力。

表 1 几种吸附剂的吸铀量

吸 附 剂		吸 铀 量 ($\mu\text{g/g}$)
水合氧化钛 (HTO)	硫酸氧钛为原料	~300
	四氯化钛为原料	400~800
508 树 脂		1000
氢 氧 化 铝		200

* 朱耀华执笔

(一) 水合氧化钛 (HTO)

1. HTO 的制备

HTO 的制备方法很多,有中和法(常温和加温)、均相沉淀法以及热水解法等。所制备的 HTO 吸附性能也各有差别。中和法由于消耗的试剂价格低廉,方法简便,只要条件控制得当,所得的 HTO 吸铀性能也较好,为国内外研究者所乐意采用。我们所采用的具体制备工艺如下:取一定浓度的钛盐溶液,在适当的温度下,边搅拌边慢慢地滴加一定浓度的氨水或其他碱液(如 NaOH 等),中和到给定的 pH 值,然后保温陈化 20 小时以上。所得 HTO 沉淀经洗涤、抽滤、室温晾干至一定含水量,破碎过筛,选取一定目数作为样品。

制备的工艺条件对 HTO 吸铀性能的影响很大,其中影响最为显著的有原料钛液的种类和浓度、反应温度、中和终点 pH 以及干燥条件等。

(1) 原料钛液 制备 HTO 最常用的原料为四氯化钛和硫酸氧钛(钛铁矿用浓硫酸分解后的黑液)。以 TiCl_4 为原料制备 HTO 的过程中,引入不同量的 SO_4^{2-} ,发现随着 SO_4^{2-} 加入量的增加,HTO 吸铀量降低。相反,在硫酸氧钛的溶液中加入 BaCl_2 以除去 SO_4^{2-} ,随着 BaCl_2 加入量的增加, SO_4^{2-} 除去越完全,HTO 吸铀量也就增加。另外还发现以硫酸氧钛黑液为原料时,随着溶液中 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ti}]$ 比值的增加吸铀量降低,说明这种原料制得的吸附剂性能较差。

SO_4^{2-} 的这种影响的原因还不明确,据推测可能是因为它与钛发生键合^[1,2],从而改变了 HTO 的表面性质,或者影响了 HTO 的水解沉淀历程而改变了 HTO 的最终结构^[3]。

(2) 制备条件的选定 根据反复试验的结果,选定 HTO 的较合适的制备条件如下:硫酸氧钛为原料,钛液浓度 0.3M,中和温度 50~60℃,中和终点 pH≈5;四氯化钛为原料,钛液浓度 1.5~2.0M,中和温度 50~60℃,中和终点 pH=5~6。

(3) 干燥条件的影响 与大多数无机凝胶一样,HTO 凝胶脱水干燥过程中发生不可逆的收缩,体积明显缩小,而且随着干燥温度的升高、含水量的下降,吸铀量急剧减少(如图 1、2)。

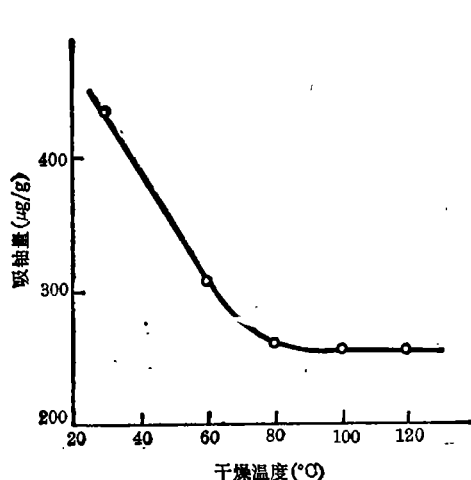


图1. 干燥温度对 HTO 吸铀性能的影响

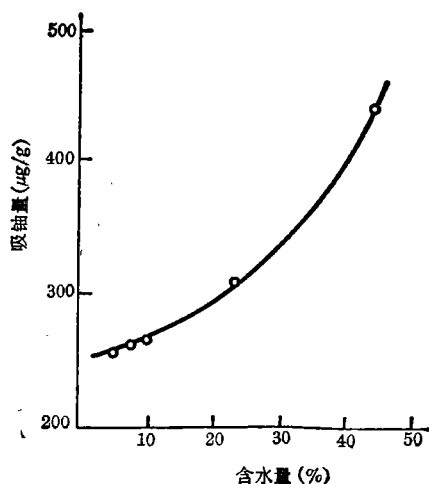


图2. HTO 含水量与吸铀量的关系

从图 1、2 可知 120 °C 以内吸铀量的变化明显地与 HTO 中自由水的脱除有关。在制备过程中一般控制 HTO 的含水量为 40~50 %，干燥温度以室温为宜。

2. HTO 的表面性质与吸铀性能的关系

吸附反应和催化过程一样，固相的表面起着重要的作用。我们测定了 HTO 的一些表面性质并与其海水中吸铀能力进行比较，发现它们之间存在着一定的联系。

(1) 表面酸特性 金属水合氧化物是一种固体酸，因此它的酸特性(酸度和酸强度)是重要的表面性质之一。

多数研究者认为 HTO 从海水中吸附铀的过程一般都与 HTO 表面羟基或羟基上 H^+ 的离解能力有关，即与表面酸的酸度和酸强度有关。

我们的研究表明，在同一酸强度下，吸铀量才随表面酸度的增加而增加，如图 3 所示。

实验结果表明(表2)，HTO 表面酸强度 pK_a 接近于 4.2 时，对海水中吸铀较为有利，与文献

(4)基本吻合。

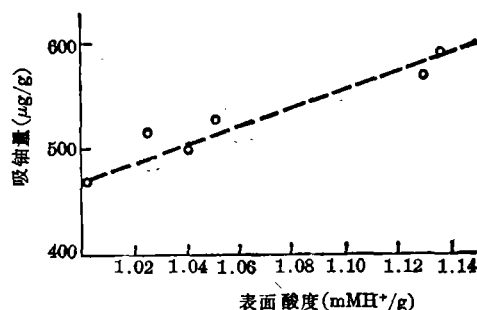


图3. HTO表面酸度与吸铀量的关系 ($pK_a=6.1$)

表 2. HTO 的表面酸特性和吸铀性能

样 品	5pH—2.5	5pH—5	5pH—6	5pH—7	6pH—3	6pH—5	6pH—7	6pH—8
*酸强度 (pK_a)	+ 3.86	+4.0~+5.0	+5.0	+5.0~+6.1	+3.3	+3.86	+6.1	+6.1
酸 度 (meq/g)	0.91	0.65	0.51	0.35	1.66	1.34	1.16	1.05
吸铀量 (μg/g)	173.7	190.5	164.5	159.8	203	412	325	289

* 酸强度用 Hammett 指示剂测定

(2) 孔结构 我们将不同目数的 HTO 颗粒假设为不同边长的正立方体，然后比较其吸铀量与正立方体外表面之间的关系，发现两者呈图 4 所示的线性关系。可以肯定，吸附剂颗粒不可能是光滑的表面，必然存在着一定数量的对吸铀有效的较大孔穴，否则也不可能排布这么多的铀。究竟多大的孔才有效，说法不一^[5~6]。

我们用压汞法测得不同目数 HTO 的孔径分布，并比较不同孔径范围的孔表面积与吸铀量之间的关系，发现 HTO 吸铀量随着颗粒目数变化的趋势正好与孔径 150~500 Å 的孔表面积的变化趋势相一致(如图 5 所示)。这一方面表明 HTO 颗粒内部存在着墨水瓶形的孔，随着颗粒的破碎变小，这些孔变成了畅口的大孔，有利于海水中铀络离子的扩散进入。另一方面，也表明 150 Å 以上的孔为有效孔。

HTO 的孔可以分为两类，一是水解时形成的交联孔，其孔径较小。另一部分是胶粒凝聚时形成的粒子间隙孔，这部分孔径较大。按上述分析可知，粒子间隙孔可能对吸铀有效。我们将一定含水量的 HTO 颗粒，用低表面张力的乙醇洗涤数次，以取代粒子间隙孔中的水分，减少干燥过程中的收缩，结果吸铀量确实得到提高(见图6)。

(3) 表面电性(ζ 电位) 表 3 列入了流动电位法测得的几种吸附剂的 ζ 电位以及相应的海水中吸铀量。可以看出，同类型的吸附剂 ζ 电位绝对值小的吸铀量高。

ζ 电位的大小与吸附剂制备时中和终点 pH 有关。据我们测定，无论以硫酸氧钛还是以四氯化钛为原料，中和终点 pH=5~6 时，所制备的 HTO ζ 电位均等于或接近于零，它具有一些特殊的表面性质，如表面不带电、具有最大的孔容、孔径、比表面以及敞开疏松的结构

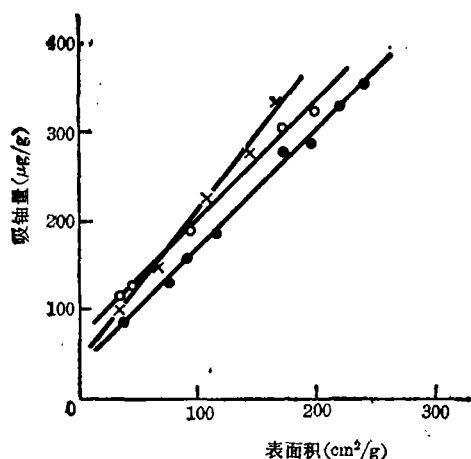


图4 吸附剂外表面与吸铀量的关系

· —C-Ti 吸附剂, 加浓海水
○ —C-Ti 吸附剂, 天然海水
× —Ti 吸附剂, 加浓海水

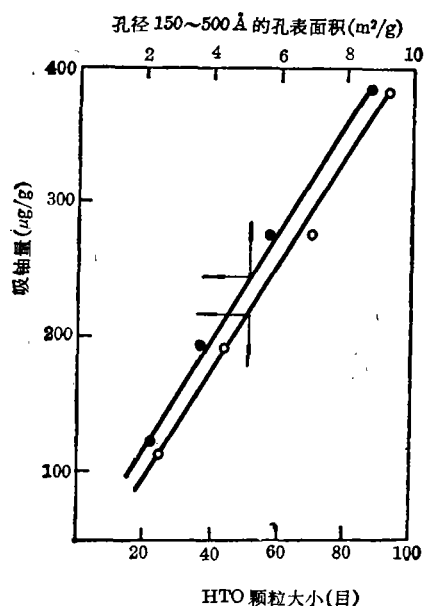


图5 HTO 吸铀量与颗粒大小及孔表面积的关系

等, 无疑这些都是有利于提高吸附能力的^[7]。

除了上述一些表面性质以外, 我们还研究了 HTO 的结构、晶型、晶度以及所含水分的性质等, 尚未发现它们与吸铀性能之间有明显的联系。应该指出, HTO 性质的重现性较难控制。因此上述吸铀性能与表面性质的联系只能说明一种总的趋势。事实上, 某一样品的吸铀量是各种表面性质综合反映的结果, 只是随着情况不同, 某种性质起主导作用而已。

3. HTO 的复合

虽然 HTO 吸铀性能较好, 但强度较差。而且由于孔径较小, 妨害了海水中铀络离子向吸附剂内部的扩散, 所以吸附速度较慢, 钛的利用率也较低。我们在天然吸附材料筛选的基础上, 选择了多种载体与 HTO 复合。具体复合工艺如下, 取

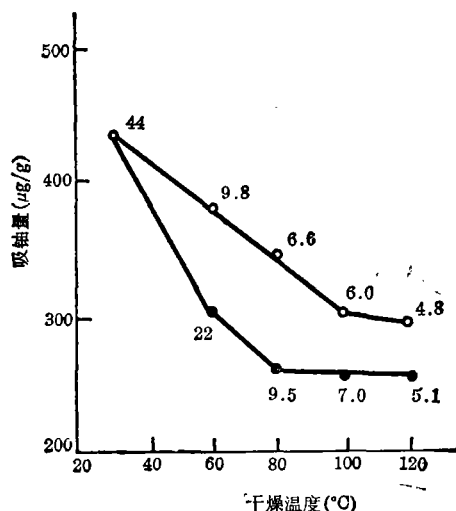


图6. 低表面张力溶剂取代水的效果
(图中数字为含水量%)

○ —用乙醇取代水 · —未取代水

一定量 (<180 目) 的载体于 4MTiCl_4 溶液中浸渍 20 小时, 然后稀释至 2M , 用碱液缓慢地中和至给定的 pH 值, 其余步骤与一般吸附剂的制备方法相同。经复合后的吸附剂在某些性能上取得了如下的改善效果:

(1) 提高了钛的利用率 表 4 为几种天然载体材料与 HTO 复合的效果。表 5 为 HTO-活性炭复合吸附剂的吸铀性能。显然, 复合以后每克钛的吸铀量明显地提高, 特别是活性炭载体, 即使复合比提高到 4.8, 吸铀量仍达到原有水平。如果载体的价格低廉, 吸附剂的成

表3 吸附剂的 ζ 电位与吸铀量关系

样 品 种 类 及 编 号		ζ电 位 (mV)	吸 铀 量 (μg/g)
铝 吸 附 剂	570	-23.8	56
	569	- 8.3	174
	575	- 2.2	241
硫 酸 氧 钛 为 原 料 的 HTO	2pH3	-28.5	139
	2pH9	+ 8.5	212
	2pH7	+ 5.8	230
四 氯 化 钛 为 原 料 的 HTO	4TC-pH4	+ 1.95	276
	4TC-pH7	+ 1.03	325
	4TC-pH8	+ 1.01	289
	4TC-pH5	≈ 0	412

表4 HTO 复合吸附剂

编 号	载 体 名 称	复 合 比 (载体/钛)	吸 铀 量		备 注
			$\mu\text{gU/g}$ (吸附剂)	$\mu\text{gU/g}$ (钛)	
无-1	—		474	790	
SF ₀ -1	丝 光 沸 石	1	362	965	
BT ₀ -1	膨胀珍珠岩	0.25	470	900	
AT ₀ -1	铝 土 矿	1	395	1050	
FT ₀ -1	浮 石	1	401	1070	
MT ₀ -1	软 锰 矿	1	372	—	
RT ₀ -1	赤 泥	1	320	—	炼铝厂下脚
无-2	—		436	730	
SF ₀ -2	丝 光 沸 石	1	545	1460	
BT ₀ -2	膨胀珍珠岩	0.75	536	1430	

表5 HTO-活性炭复合吸附剂

样 品 编 号		4CB-1	4CB-2	4CB-3	4CB-4	4CB-5	4CB-6	4CB-7
复合比(C/Ti)		0	0.2	0.4	0.8	1.6	2.4	4.8
吸铀量*	μg/g(吸)	303	282	408	359	351	314	316
	μg/g(钛)	641	—	1110	1050	1470	1590	2660

* 在铀浓度为10 $\mu\text{g/l}$ 的加浓海水中的吸铀量

本可望得到大幅度的下降。

(2) 增强抗收缩能力, 提高吸附速率 复合的办法可增强 HTO 干燥过程中的抗收缩能力, 从而改善内扩散性能, 提高吸附速率。图 7 是 HTO 与膨胀珍珠岩复合后的干燥特性曲线, 虚线是用乙醇取代水以后的结果。很明显, 与膨胀珍珠岩复合以后, 干燥温度的影响比较平缓, 乙醇取代水的效果也不明显, 吸附速率相对地比单纯的 HTO 要快(图 8)。

膨胀珍珠岩是一种轻质多孔材料, 容重很小, 因此, HTO 得以高度分散地附着在载体表面, 从而有可能提高干燥时的抗收缩能力。

(3) 提高机械强度 HTO 本身的机械强度较差, 我们根据 PVA 长链上的羟基与 HTO 表面的羟基可以形成氢键, 以及 PVA 在水中可以溶胀的特点, 制备了 HTO-PVA 复合吸附剂, 结果强度和吸铀量都达到预期效果。

复合吸附剂具有比单一吸附剂更为优越的性能, 是吸附剂研制的一个重要方面。

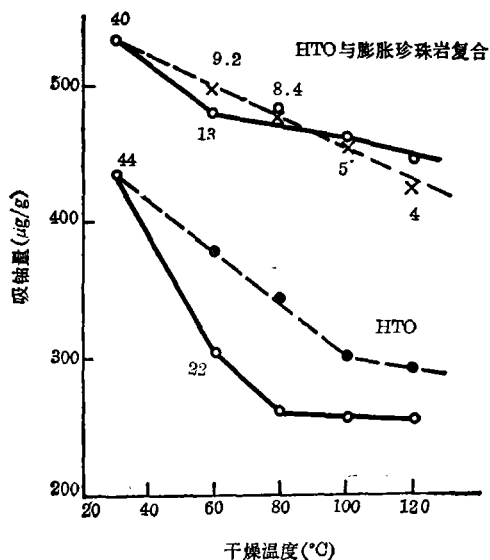


图7. 复合吸附剂的干燥特性
图中数字为含水量

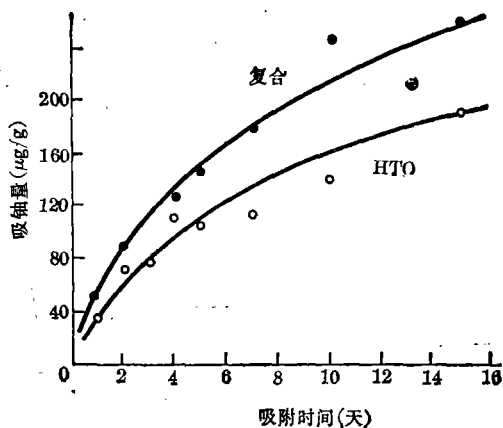


图8. 吸附速率比较

(二) 铝吸附剂

氢氧化铝吸附剂来源广、价格低廉,因此为人们所重视。我们制备的多种铝吸附剂样品是具有结晶度低、晶型不完整的假一水软铝石微晶结构,其组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1.40 \sim 1.91$)。

研究结果表明,所制备的假一水软铝石,微晶结构较不完整,其中含有一定数量的无定型氢氧化铝^[8],因此尚难肯定何种晶型对吸铀起主要作用。然而可以肯定的是随着晶型完整性的提高,吸铀性能变差。

铝吸附剂的表面性质(如孔结构, ζ 电位等)对吸铀性能的影响,基本上具有与 HTO 相同的规律。

应该指出,由于铝吸附剂在海水中,特别在碱性解吸液中溶解度较大,易变成絮状物而流失,因此实用上受到很大限制。

(三) 508树脂

508 树脂是一种具有螯合基团的凝胶型树脂。在天然海水中吸铀量达到 $1000 \mu\text{g/g}$ (干树脂)以上,是目前吸铀量最高的吸附剂,它对海水中铀的选择性也非常好,而且不受海水温度的影响。因此弄清其基本结构和吸铀机理,无疑对海水提铀的基础研究或合成新型的螯合树脂都有重要的意义。

三、吸附和解吸工程的初步尝试

由于海水中铀的浓度极低,要得到一定数量的铀必须处理大量的海水,并解决动力来源和吸附床型式等一系列问题。根据我国的实际情况,我们认为电力泵水^[9]耗电太大,海流方式^[10]对纤维状或板状吸附材料较为适宜,对颗粒状吸附剂就比较困难。至于潮汐方法^[11],

由于我国海岸线很长,潮差较大的地区也不少,因此可能更为可取。

吸附床的型式应具备下列三个基本要求:(1)能保证吸附剂与海水均匀而连续地接触,(2)结构简单,便于施工、安装、清洗、维修以及吸附剂的装卸,(3)必须能在海生物或泥沙存在的情况下连续长期作业。

基于上述考虑,选择了尖底槽型流态化吸附床进行了运转试验。图9为海水库和吸附床的外型。图10为吸附床中海水流动示意图。

经过一定时间的运转试验表明,潮汐能的利用在技术上是可行的。如果吸附床的阻力适当,有效的最低潮差只需30cm。同时也表明尖底槽型流态化吸附床基本上达到接触均匀、结构简单,水头损失小,对泥沙及海生物的适应性较强等要求。

解吸工艺采用固定床淋洗的办法。先将吸附剂抽提到解吸柱中,以淡水压海水的办法洗去海水,然后用解吸剂淋洗。

一定浓度的 H_2SO_4 、 HCl 、 Na_2CO_3 、 $(NH_4)_2CO_3$ 都能顺利地解吸HTO上的铀,但考虑到HTO在酸性溶液中有一定的溶解度,故选用 Na_2CO_3 或 $(NH_4)_2CO_3$ 为宜。

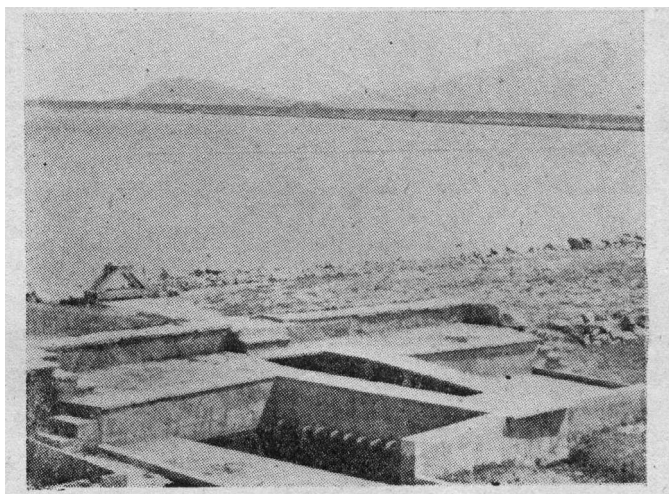


图9. 海水库和吸附床

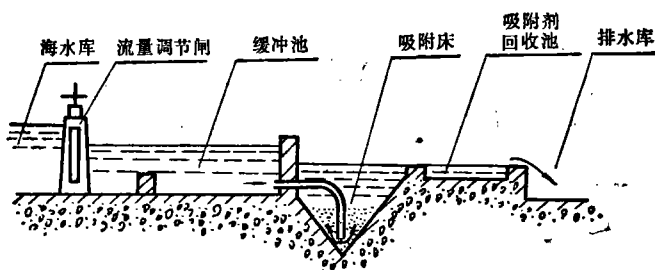


图10. 海水流向示意图

一定浓度的 H_2SO_4 、 HCl 、 Na_2CO_3 、 $(NH_4)_2CO_3$ 都能顺利地解吸HTO上的铀,但考虑到HTO在酸性溶液中有一定的溶解度,故选用 Na_2CO_3 或 $(NH_4)_2CO_3$ 为宜。

碳酸盐解吸时,解吸率受温度影响较大(如图11)。一般 $60^\circ C$ 下解吸率可达90%以上,但这在工程上就比较困难,若室温解吸则解吸液中铀的浓度很低,给进一步分离提纯带来了困难。

碱性解吸液中一方面铀浓度低,碳酸根浓度高,另一方面含有较多的有机物,有时含量超过

1%,使溶液呈黑色。因此用常用的方法分离提纯有一定的困难。我们进行了乙醇盐析法提取铀的研究,基本上消除了有机物的积累,碳酸钠的回收率在80%以上,乙醇的损耗在5%以下。具体工艺流程如图12所示。

利用图9的吸附设施(以碱式碳酸锌为吸附剂),配以盐析法分离提纯工艺,从海水中连续运转提得了一定数量、纯度很好的重铀酸铵,铀的同位素组成经分析, ^{235}U 为0.720%,与陆地上铀的同位素组成相一致。

吸附和解吸工程的研究未见专门的报导,很多因素尚未考虑。例如,每次吸附循环后,大量新鲜海水的补充和废弃海水的排放,都必须借助于工程附近海域的定向海流才能完成,这给工程场地的选择增加了困难;其次,海水库、吸附坝等的建设工程非常浩大;第三,流态化吸附床虽然吸附效率较高,但吸附剂磨损严重,这就对吸附剂的研制提出了更高的要求;

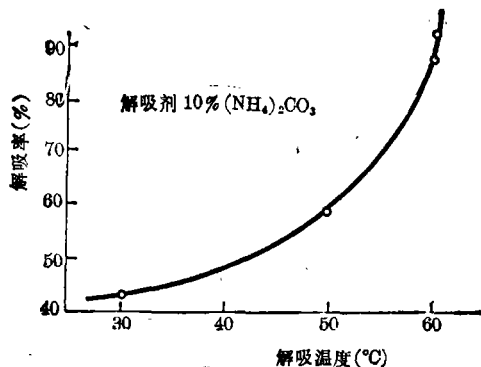


图 11. 温度对解吸率的影响
(解吸剂为 10% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)

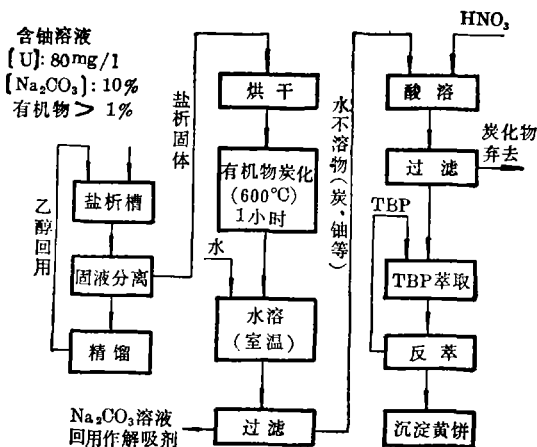


图 12. 乙醇盐析法工艺流程图

第四, 解吸过程消耗大量的淡水和热能, 这些淡水和热能的来源也是问题。总之, 海水提铀工程既庞大又复杂, 要真正达到工业化的要求, 有待今后作更大的努力。从长远的意义来看, 海水提铀是一项重要的研究项目, 相信在不久的将来一定会取得更大的进展。

参 考 文 献

- [1] 黑崎章人等, 日本化学会志, 12, 1816(1976).
- [2] 黑崎章人等, 日本化学会志, 9, 1282(1977).
- [3] E. Matingović et al., *J. Coll. Interf. Soc.*, 61, 2, 302(1977).
- [4] 陈一申等, 金属水合氧化物吸附铀机理的讨论, 上海市环境化学研究所(内部资料).
- [5] 菅野昌义等, 日本海水提铀访华代表团座谈记录(1978).
- [6] 上海师范大学, 碱式碳酸铀吸附剂孔结构的研究(内部资料), 1978 年.
- [7] James. P. Bonsock, *J. Coll. Inter. Sci.*, 44, 3, 430 (1973).
- [8] 加藤俊作等, 日本海水志, 30, 3, (1976).
- [9] F. E. Hanington et al., *ORNL-CF-66-2-57*, 1974.
- [10] 菅野昌义, 日本原子力学会志, 19, 9, 586(1977).
- [11] N. J. Keen, *J. Brit. Nucl. Energy Soc.*, 7, 2, 178 (1968).

(1979 年 9 月 5 日收到)

Recovery of uranium from seawater

Research Group of Uranium Extraction from Seawater,
Institute of Environmental Chemistry, Shanghai

Abstract

Extraction of uranium from seawater is one of the important respects in energy development. In this paper, three cardinal aspects, namely preparation of the adsorbents, adsorption installation, desorption and purification are briefly described.

Preparation of the adsorbents is of most essential in uranium extraction from seawater. Three kinds of adsorbent, consisted of hydrated titanium oxide, aluminium hydroxide and ion-exchange resin-508 were developed, and the relations between the adsorption efficiency and the surface structure of adsorbents were investigated. In the meantime the tide-type adsorption installation and the technology of desorption and purification was tried, and the approach of its industrialization was also prospected.