

# 海水提铀

(1978年会议资料选编)

海水提铀编辑组·原子能出版社

# 海 水 提 铀

(1978年会议资料选编)

《海水提铀》编辑组

原子能出版社

## 内 容 简 介

这是1978年召开的全国海水提铀科研工作座谈会会议资料选编。本选编收集了技术资料共38篇。内容较全面包括：各种吸附剂的制备条件和制备方法；吸铀机理、吸附工艺和吸附方式的研究；以及运用现代测试手段所得到的研究成果。

本选编可供从事海水提铀科研工作的技术人员以及海洋化学、铀水冶、环境科学、放射性废水处理等有关专业的科研人员参考。

## 海 水 提 铀

(1978年会议资料选编)

《海水提铀》编辑组

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

(限国内发行)



开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub> · 印张15<sup>1</sup>/<sub>4</sub> · 字数370千字

1980年11月第一版 · 1980年11月第一次印刷

印数001—1000 · 统一书号：15175 · 254

定价：2.20 元

## 前　　言

铀不仅是一种重要的战略物资，而且是一种宝贵的能源资源。随着原子能动力工业的迅速发展，铀的需要量急剧增加。如何扩大铀资源的问题引起了许多国家的重视。海水是一个巨大的液态贫铀矿，其储量大约为45亿吨。因此，许多沿海国家，特别是陆地铀资源缺乏的国家，都开展了海水提铀的研究工作。

英国于五十年代初期就进行海水提铀的研究，但由于国内能源需要不稳定及北海油田的开发等原因，该项研究工作时断时续。日本严重缺乏铀资源和其它能源，因此也是较早从事海水提铀研究的国家。苏联和西德在这方面的研究工作是分别从五十年代和六十年代开始的，苏联在开展这项工作的同时还考虑了综合提取的可能性。此外，美国、捷克、印度、巴基斯坦等国家也都不同程度地进行了海水提铀的研究。从国外发表的文献看，当前研究工作的重点是吸附剂的研制和对吸附机理的探讨。

我国自一九七〇年前后开展海水提铀的研究以来，在无机和有机吸附剂的研制、吸附剂物化性能的测试、吸附机理的探讨、铀富集方法的研究以及通水工艺的试验等方面作了大量研究工作，取得了一定的成绩。

由于海水是一个化学成分极为复杂的体系，海水中铀的浓度又很低，因此海水提铀是一个难度大、周期长、综合性强、涉及面广的探索性研究课题。它不仅可为开发新的铀资源提供理论依据和技术基础，而且也可丰富海洋化学、界面化学、低浓物理化学以及海洋化工和环境科学的内容，同时对原子能工业和其它工业的三废处理也将提供技术参考资料。

为了总结和交流海水提铀科研工作的成果和经验，一九七八年十一月召开了全国海水提铀科研工作座谈会。现我们选收会议技术资料38篇汇编成册，供有关人员参考。

海水提铀是一个较新的研究项目，一些术语、名词和计量单位尚未统一，本选编暂取习惯用语。由于缺乏经验，本选编缺点和错误在所难免，欢迎读者批评指正。

《海水提铀》编辑组

## 目 录

水合氧化钛的制备条件对吸铀性能的影响.....	(1)
钛-活性炭复合吸附剂的研制.....	(5)
粘合型钛胶吸附剂吸铀性能的研究.....	(9)
直接成型的聚乙烯醇缩甲醛钛胶吸附剂.....	(14)
钛吸附剂的研究.....	(19)
钛胶吸附剂的分子筛效应.....	(30)
钛吸附剂的表面性质及其对海水中铀吸附.....	(39)
水合二氧化钛吸附剂表面酸性质的研究.....	(46)
聚乙烯醇-水合氧化钛吸附剂的研究.....	(51)
海水中的铀在钛酸上吸附形态的研究.....	(59)
水合氧化钛凝胶表面性质的研究.....	(64)
海水提铀吸附方式的试验.....	(68)
钛酸吸附剂的研制.....	(72)
钛酸上铀的解吸.....	(81)
硫酸钛酰水解法合成钛酸的研究.....	(87)
钛吸附剂的研究.....	(96)
海水中微量元素无机离子交换动力学研究——液膜递进模型理论.....	(107)
表面活性剂-钛复合吸附剂.....	(120)
海水提铀能力悬殊的三种钛吸附剂的研究.....	(127)
水合氧化钛的中子散射谱.....	(144)
碱式碳酸锌吸附剂的新进展.....	(149)
海水中铀-碱式碳酸锌体系的动力学研究.....	(152)
碱式碳酸锌 $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$ 吸附剂的物化性质.....	(158)
高碱度锌吸附剂从海水中吸附铀的机理研究.....	(163)
碱式碳酸锌吸附剂孔结构的测定.....	(168)
碱式碳酸锌吸附剂的分解热焓与吸铀性能的关系.....	(175)

差热法测定活化能——碱式碳酸锌加杂后的分解活化能与吸铀量的关系	(178)
固-液界面的电荷变化与海水提铀过程中一些机理的探讨	(181)
海水中铀富集的研究——异相电解法	(192)
乙醇盐析法提取碳酸钠溶液中的微量铀	(197)
铝吸附剂的研究	(202)
氢氧化铝-卤化物等复合吸附剂的研究	(209)
硫化铅吸附剂的研究	(212)
508树脂的研制和吸铀试验	(218)
水相合成AHP型树脂从海水中提取铀的研究	(223)
用于海水提铀的有机离子交换树脂的筛选	(228)
AHP树脂吸铀机理的研究——NAP与铀的相互作用	(232)
合成AHP树脂的新工艺——均相法	(237)

# 水合氧化钛的制备条件对吸铀性能的影响

国家海洋局第三海洋研究所 201 组

在海水提铀吸附剂中，目前大多认为水合氧化钛较有发展前途，它具有吸铀量高、在海水中溶解度小、对海洋无污染、能再生使用等优点。为进一步提高水合氧化钛的吸铀性能，我们对水合氧化钛的制备条件进行了试验。

## 一、实验方法和结果

### 1. 清钛液（硫酸钛酰）浓度对水合氧化钛吸铀量的影响

以清钛液（100 克钛/升，30 克铁/升）为原料，配制不同的钛液浓度，在 40℃用 2N 氨水慢速中和至 pH = 5。吸附剂通海水实验结果见表 1。

表 1 钛液浓度对吸铀量的影响

编 号	1	2	3	4
钛液浓度（克钛/升）	20	10	7.5	5
吸 铀 量（微克/克）	324	340	387	440

实验表明，钛液浓度对吸附剂吸铀量的影响较大，浓度越稀，制得的吸附剂在天然海水中吸铀量越高。但吸附剂机械强度也差。

### 2. 反应温度对水合氧化钛吸铀量的影响

用 50 分钟左右的时间，将清钛液滴加到不同温度的水中，钛浓度为 2.5 克钛/升，用 2N 氨水慢速中和至 pH ≈ 6（中和过程历时 5 小时），沉淀经陈化、洗涤、过滤，干燥至含水量大致相同，取粒径 0.45—0.20 毫米的吸附剂进行通海水实验，结果见表 2。

表 2 反应温度对吸铀量的影响（通水 8 天）

反应温度（℃）	20	30	40	60	70
吸 铀 量（8 天）	96	151	197	235	223
（微克/克）	120	153	215	234	226

表 2 表明，随着反应温度升高，吸铀量增加。但吸附剂的机械强度下降，因此温度控制以 40℃ 为宜。

### 3. 中和速度对水合氯化钛吸铀量的影响

由表 3 的数据看出，快速加氨中和的吸铀效果差。加氨历时在 2 小时以上，慢速中和可提高吸铀量。

表 3 中和速度对吸铀量的影响（浸水 8 天）

中和速度(分)	5	55	120	180	250	335
吸铀量(微克/克)	207	260	310	316	356	342

### 4. 中和终点 pH 对水合氯化钛吸铀量的影响

制备条件相同，改变中和终点 pH，所得水合氯化钛在海水中的吸铀量见表 4。

表 4 中和终点 pH 对吸铀量的影响

样品批号	I					II			
	3.2	4.2	6.7	7.9	8.2	4.5	6	8	9
中和终点 pH	172	245	298	292	298	287	390	363	365
吸铀量(微克/克)									

由表 4 的数据可见，中和终点 pH 为 6 以上，吸铀量较高。此外，我们观察到不同中和终点 pH 制备的吸附剂，在干燥失水过程中的收缩程度不一样。三种中和终点 pH = 4, 6, 8 的水合氯化钛，在干燥过程中视密度( $d$ )随失水量的变化情况如图 1 所示。

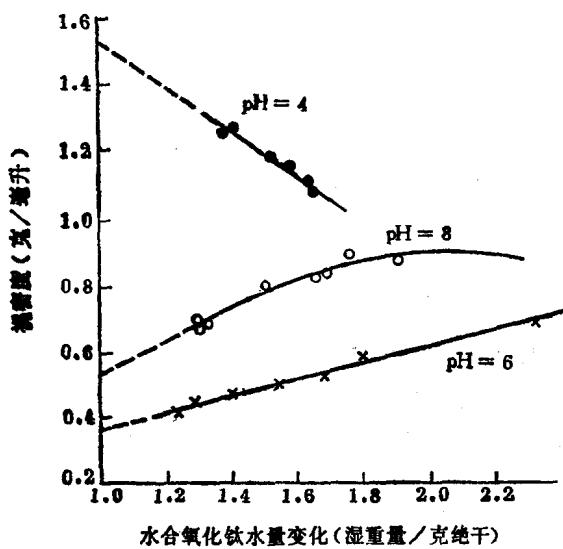


图 1 水合氯化钛在干燥过程中视密度的变化

由图 1 看出，中和终点 pH = 4 的水合氯化钛在干燥失水过程中，视密度随着水合氯化钛的失水而明显增加。而中和终点 pH 为 6 和 8 的水合氯化钛在干燥失水过程中视密度随水合氯化钛的失水而减少。由图 1 的曲线可外推得出下表的结果：

中和终点 pH	4	6	8
含水17%的水合氧化钛的视密度(克/毫升)	1.4	0.42	0.63
绝干( $H_2O\% = 0$ )水合氧化钛的视密度(克/毫升)	1.54	0.36	0.53

这表明  $pH = 4$  的水合氧化钛干燥收缩厉害, 视密度大, 孔容小, 不利于吸附海水中的铀。中和终点  $pH = 6$  的水合氧化钛的视密度最小, 它的吸铀量可望是最高的。

### 5. 水合氧化钛含水量对吸铀量的影响

表 5 结果表明, 水合氧化钛含水量对吸铀量有明显影响。

表 5 水合氧化钛含水量对吸铀量的影响(通水 8 天)

编 号	1	2	3	4	5
含水量(%)	54.3	50.6	42.3	36.9	26.5
吸铀量(微克/克)	149	127	126	113	75

### 6. 钛液原料对水合氧化钛吸铀量的影响

采用不同来源的钛液原料, 按同样的方法和相同的制备条件, 制出的粒状水合氧化钛通海水 15 天, 其结果见表 6。

表 6 不同钛液原料对吸附剂吸铀性能的影响

编 号	原 料 来 源 及 主 要 成 分	吸 铀 量(微克/克)
1	福州 1, 清钛液, 总钛 94 克/升, $Fe_{2+}$ 28.1 克/升, 无三价钛, 金黄色	375, 377
2	福州 2, 清钛液, 总钛 82.8 克/升, $Fe_{2+}$ 64.5 克/升, 三价钛 7 克 $TiO_2$ /升, 黑色	307, 338
3	连云港, 清钛液, 总钛 103.5 克/升, $Fe_{2+}$ 29.8 克/升, 无三价钛, 金黄色	443, 423
4	由清钛液沉淀的钛胶用盐酸溶解作原料, $Fe_{2+}$ 少于 5 克/升, 无三价钛	665, 584, 661
5	四氯化钛, 99% $TiCl_4$	592, 624, 675

由表 6 可见, 原料对吸附剂的吸铀性能有很大的影响。我们初步认为, 重溶钛液(4 号样品)的吸铀量比较高的原因可能是原料杂质较少, 含铁量低, 不含三价钛。四氯化钛为原料比清钛液好, 但成本高。

### 7. 海水温度对水合氧化钛吸铀量的影响

我们制备了一批条件完全相同的水合氧化钛, 从七月份开始做月份海水温度对吸铀量的影响实验, 结果见图 2。水合氧化钛在海水中的吸铀量随海水温度的升高而明显增大。英国的 Keen<sup>[1]</sup> 和日本的尾方 犇<sup>[2]</sup> 曾

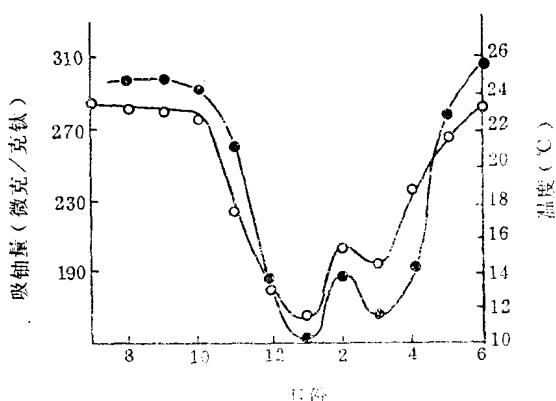


图 2 水合氧化钛吸铀量与月份海水温度的关系

●—吸铀量与海水季节变化的关系;  
○—月份的海水平均温度。

报道过海水温度对钛吸附剂吸铀量有影响。这种影响是由水合氧化钛本身结构决定的，也有可能是海水温度影响了铀在海水中的存在形式。

### 8. 公斤级水合氧化钛吸铀量实验

用粒径为0.45—0.2毫米的不同条件制备的水合氧化钛各1公斤，进行通海水吸铀实验，结果见表7。

表7 公斤级水合氧化钛通水实验

样 品	制 备 条 件	海 水 流 量 (吨)	吸 铀 量 (微克/克)
73-Kg	10克钛/升的钛液，快速中和	395	462
75-Kg	2.5克钛/升的钛液，慢速中和	241	508
76-Kg	10克钛/升的钛液，慢速中和	220	451
1151	2.5克钛/升的钛液，慢速中和	241	601
1152	2.5克钛/升的钛液，慢速中和	242	603

## 二、小 结

实验表明，以清钛液为原料，反应时清钛液的浓度，反应温度，加氨中和速度，中和终点pH等制备条件以及水合氧化钛的含水量对水合氧化钛的吸铀量和机械强度都有显著的影响。清钛液浓度为2.5克钛/升，反应温度40℃，慢速加氨，中和终点pH=6，制备的含水量为45%。水合氧化钛在28℃左右的天然海水中通水15天，其吸铀量为500微克/克。为提高机械强度，减少溶损，我们准备寻找适当的粘合剂，进行粘合水合氧化钛的研究。

## 参 考 文 献

- [1] N.J. Keen, British Nuclear Energy Society, 7, (2), 178—183(1968).  
[2] 尾方 昇, 日本原子力学会誌10, (2), 672—678(1968).

(黄自强执笔)

# 钛-活性炭复合吸附剂的研制

庄万金 许溪滨 许丽英

李轩如 杨春元

(国家海洋局第三海洋研究所)

钛-活性炭复合吸附剂是海水提铀的一种新型无机吸附剂，国内外对此都有过研究。我们的实验表明，制备条件对吸附剂的性质和吸铀量影响很大。为了探讨它们相互之间的关系，我们研究了钛-炭复合吸附剂吸铀量的各种影响因素，如活性炭和钛液( $TiCl_4$ 溶液)的种类，钛液的浓度，酸度，氨水浓度，氨水中和速度，终点pH值，沉淀陈化条件以及样品含水量等。并以此为基础进行了最佳条件的综合性试验。

## 一、实验方法

### 1. 活性炭的预处理

把各种类型的活性炭进行破碎，筛取120目的细粉。用1:1 HCl浸渍6小时，再用蒸馏水洗净，过滤，350℃焙烧6小时。

### 2. 钛-炭复合吸附剂的制备

称取一定量的活性炭，室温下浸渍在一定量的 $TiCl_4$ 溶液中，静置48小时。加水调节 $TiCl_4$ 溶液，使其浓度为2M。在一定的温度下搅拌，用2N氨水中和至一定的pH值。沉淀经陈化、过滤、洗涤后在室温下晾干至一定的含水量，破碎，筛取40—80目的样品备用。

### 3. 吸附剂在天然海水中的吸铀试验

称取2克吸附剂样品，装在直径为35毫米的玻璃交换柱中。以150—200毫升/分的流速，逆流通水15天，然后取样进行铀含量分析。

吸铀后的样品在60℃烘干12小时，在分析天平上称取0.2克。用三相萃取，铀试剂Ⅲ分光光度法测定其铀含量。

### 4. 钛-炭复合吸附剂中含水量的分析

准确称取1克左右的样品在120℃烘干8小时，移入干燥器内冷却后进行称量计算。

$$\text{吸附剂含水量} = \left( 1 - \frac{\text{干样重}}{\text{湿样重}} \right) \times 100\%$$

## 二、试验结果与讨论

### 1. 钛-炭复合吸附剂的制备条件对吸铀量的影响

我们分别对钛液的浓度、酸度，氨水浓度、中和速度，终点 pH 值，沉淀陈化时间、温度和样品含水量等因素对吸附剂吸铀量的影响进行了探讨。实验结果如下：

#### (1) 钛液浓度的影响

表 1 钛液浓度对吸附剂吸铀量的影响

钛液浓度 ( $M$ )	2.28	1.14	0.57	0.29	0.15
吸铀量 (微克/克)	322	298	252	204	147

从表 1 中数据可以看出，吸附剂的吸铀量随着钛液浓度的增大而增加。这对吸附剂的工业化生产是有利的。由于在制备过程中强烈地放热，所以我们采用的  $TiCl_4$  溶液的浓度为 2—3  $M$ 。

#### (2) 钛液酸度的影响

把 99%  $TiCl_4$  溶液按比例分别缓慢加入到蒸馏水、1:1HCl 和浓 HCl 中，配成三种含有相同钛浓度而具有不同酸度的  $H_2O-TiCl_4$ 、1:1HCl-TiCl<sub>4</sub> 和浓 HCl-TiCl<sub>4</sub> 体系，然后进行吸附实验。其结果列于表 2。

表 2 钛液酸度对吸附剂吸铀量的影响

钛液的酸度变化	$H_2O-TiCl_4$	1:1HCl-TiCl <sub>4</sub>	浓HCl-TiCl <sub>4</sub>
吸附剂含水量 (%)	55	55	52
吸铀量 (微克/克)	497	591	582

表 2 数据表明，在制备钛-炭复合吸附剂的过程中，所用  $TiCl_4$  溶液的酸度对吸附剂吸铀量的影响是显著的。

#### (3) 氨水浓度和中和速度的影响

分别采用了不同的氨水浓度和中和速度进行试验，其结果列于表 3 和表 4。

表 3 氨水浓度对吸附剂吸铀量的影响

氨水浓度 ( $N$ )	2	4	6	8	10	12
吸铀量 (微克/克)	346	349	240	302	259	238

表 4 氨水中和速度对吸附剂吸铀量的影响

中和时间 (分)	5	60	120	180	240	360
吸铀量 (微克/克)	145	208	308	303	362	322

表 3 数据表明，氨水浓度在 2—4N，吸铀量较高。表 4 数据表明，氨水中和过程在 12 分钟之内，中和速度对吸附剂吸铀量的影响比较显著，超过 120 分钟后，中和速度对吸附剂的吸铀量的影响就不太明显。因此，中和过程控制在 120 分钟。

#### (4) 终点 pH 值的影响

表 5 数据表明，终点的 pH 值在 6.0—6.5 之间，其吸铀量达到最大值。

表 5 终点 pH 值对吸附剂吸铀量的影响

终点 pH 值	4.0—4.5	5.0—5.5	6.0—6.5	7.0—7.5	8.0—8.5
吸铀量(微克/克)	344	374	414	368	265

#### (5) 沉淀陈化时间和温度的影响

通常认为，沉淀刚形成时是不稳定的，陈化可使沉淀趋向稳定。为了考察陈化条件对吸铀量的影响，我们分别采用不同的陈化时间和温度做了一批大样试验，其结果列于表 6。从表中数据可以看出，陈化时间和温度对吸附剂的吸铀量的影响是不明显的。

表 6 陈化时间和温度对吸附剂吸铀量的影响

陈化时间(小时)	0	24	48	72
常温陈化的吸铀量(微克/克)	319	327	314	320
60℃陈化的吸铀量(微克/克)	319	320	311	334

#### (6) 吸附剂含水量的影响

由表 7 看出，当吸附剂的含水量大于 50% 时，对吸铀量的影响比较显著，而含水量少于 50% 时，对吸铀量的影响就不太明显。

表 7 吸附剂的含水量对吸铀量的影响

吸附剂含水量(%)	68.7	60.6	53.3	49.7	32.1	31.4
吸铀量(微克/克)	328	305	276	225	226	207

### 2. 活性炭和 $TiCl_4$ 溶液的种类以及钛-炭复合比对吸附剂吸铀量的影响

#### (1) 活性炭种类的影响

我们采用几种不同种类的活性炭细粉，用相同的制备条件分别进行试验，结果列于表 8。从表 8 数据可以看出，采用不同产地和种类的活性炭对吸附剂的吸铀量是有一定影响的。

表 8 不同产地和种类的活性炭对吸附剂吸铀量的影响

活性炭产地和种类	永 安	上 海*	漳 州	尤 溪	福 州	南 平	化 学 纯	尤 溪
吸 铀 量(微克/克)	236	223	208	186	181	165	177	201

\* 活性炭为颗粒状，其余均系粉末状。

#### (2) 钛液纯度的影响

我们采用了两种不同的  $TiCl_4$  溶液，用同一制备条件分别进行试验，其结果列于表 9。

表 9 钛液纯度对吸附剂吸铀量的影响

$TiCl_4$ 溶 液	99% 化 学 纯	未精馏的 $TiCl_4$ 溶液粗原料
吸 铀 量(微克/克)	267	276

表9数据表明，制备吸附剂时，钛液纯度对吸附剂吸铀量影响不大，这对降低成本和工业化生产是有利的。

### (3) 钛-炭复合比的影响

为了考察钛与炭复合比对吸附剂吸铀量的影响，我们分别采用了不同的钛-炭复合比进行了试验，结果列于表10。

表10 钛-炭复合比对吸附剂吸铀量的影响

钛-炭复合比	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
吸 铀 量(微克/克)	213	206	235	256	333	332	322

表10数据表明，当钛与炭复合比大于3.0时，吸铀量较大且趋于恒定。而小于3.0时，则其吸铀量一般较低。

### 3. 最佳条件的综合试验

综合上述钛-炭复合吸附剂的最佳制备条件，我们进行了一批重复性试验。吸附剂在温度为28—30℃的天然海水中通水15天，其吸铀量可稳定地达到700微克/克，结果见表11。

表11 综合性试验结果

样 品 编 号	117	118	119	120	121	122	123
样品含水量 (%)	57.2	63.6	61.4	62.7	57.6	58.9	61.6
吸 铀 量(微克/克)	731	673	731	727	694	724	693

在复合吸附剂的制备过程中，体系的反应温度是一个非常重要的因素。它对吸附剂的物化性能和吸铀量的影响是非常显著的。反应温度越高，凝胶粒子就越大，沉淀就越易沉降和过滤，所制得的吸附剂就越松散，因而机械强度就越差。

## 三、小 结

制备钛-炭复合吸附剂的最佳条件是：采用1:1HCl-TiCl<sub>4</sub>体系为原料，TiCl<sub>4</sub>浓度为2—3M，活性炭粒度为过120目细粉，钛与炭复合比为3.0，氨水浓度为2—4N，中和过程控制在2—3小时，沉淀时的反应温度为50—60℃，沉淀用蒸馏水洗涤，在室温下晾干至含水量为50—60%，筛取40—80目。这样制备出来的钛-炭复合吸附剂在温度为28—30℃的天然海水中通水15天，其吸铀量可稳定地达到700微克/克以上。

钛-炭复合吸附剂的机械强度较差，成型工艺也很繁杂，如何同有机树脂或有机粘合剂相结合或加压成型，以便提高机械强度和简化成型工艺都有待今后进一步研究。

# 粘合型钛胶吸附剂吸铀性能的研究\*

骆炳坤 黄水龙 李振声

(国家海洋局第三海洋研究所)

## 一、引言

目前一些国家都对海水提铀的吸附剂进行了研究，普遍认为水合氧化钛（亦称钛胶）是一种较有希望的吸附剂<sup>[1]</sup>，但是，其机械强度较差。为改善钛胶吸附剂的这一缺点，日本研究了用钛胶-聚丙烯酰胺制得凝胶吸附剂<sup>[2]</sup>和用聚乙烯醇（PVA）粘合钛-炭复合吸附剂<sup>[3]</sup>。

我们采用了粘合剂加致孔剂粘合水合氧化钛的办法来提高钛胶吸附剂的机械强度。本文对 PVA 粘合剂粘合钛胶吸附剂的条件及该吸附剂从海水中吸附铀的性能进行了研究。

## 二、PVA粘合剂与钛胶粘合的条件试验

### (一) 制备方法

取一定量的钛胶（或小于 200 目的钛胶细粉），加 PVA 胶液，混匀，加致孔剂，在水浴中边搅拌边加热，蒸发至近干，取出晾干，破碎、过筛，取 40—80 目，除去致孔剂造孔并缩醛化。缩醛化系将制备好的 40—80 目样品，在 12% 甲醛与 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 组成的混合溶液中浸泡 24 小时，取出后洗净，湿存备用。

### (二) 影响吸铀的因素

#### 1. 致孔剂的选择

钛胶与海水中 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>络阳离子的交换速度取决于吸附剂的活性基团和这些活性基团与海水中 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 络阳离子的接触几率。PVA 粘合钛胶在不加致孔剂时，由于粘合剂覆盖了吸附剂的部分表面，而降低了活性基团与海水中 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的接触几率（见表 1）。

加入致孔剂，增加了粘合钛胶的比表面，使吸铀量相应提高（见表 2）。

致孔剂可选用各种可溶性高分子化合物或其它适宜的化合物。试验结果表明，采用 EDTA-Na 或 CaCO<sub>3</sub> 较好。用 EDTA-Na 做致孔剂时，是将 EDTA-Na 配成 10—15% 的浓

\* 许溪滨、黄自强、庄万金、王庆春参加部分工作。

度加入，通水前浸泡在约40℃的热水中，洗去EDTA-Na造孔。用CaCO<sub>3</sub>做致孔剂时，可直接加入CaCO<sub>3</sub>粉末或按CaCO<sub>3</sub>致孔剂计算量加入50%CaCl<sub>2</sub>和25%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液，通水前浸泡在0.5N HCl中除去CaCO<sub>3</sub>造孔。

表1 粘合剂对粘合钛胶吸铀量的影响（通水8天）

样 品 号	干 钛 胶 (1142-3)/PVA	致 孔 剂	吸 铀 量 (微克/克)
1142-3	—	—	344.6
聚-1	3:1	—	75

表2 各种致孔剂对粘合钛胶吸铀量的影响（通水15天）

样 品 号	干 钛 胶 (76-46-1)/PVA	吸 附 剂 含 水 量 (%)	干 钛 胶 (76-46-1)/致孔剂	表 观 强 度	吸 铀 量 (微克/克)	说 明
76-46-1	—	28.5	—	松散	331, 283	不加粘合剂和致孔剂的空白对比样
76-46-2	100:27	20	二甲苯 酚 橙 100:6	好	278	
76-46-3	100:27	20	番 花 红 100:6	好	292	
76-46-4	100:27	20.2	蔗 糖 100:40	好	203	
76-46-7	100:27	21.1	柔 酸 钠 100:24	好	281	
76-46-5	100:27	21.7	EDTA-Na 100:24	好	418	
76-46-6	100:27	20.5	CaCO <sub>3</sub> 100:24	好	352	加 PVA 后晾干
76-46-8	100:27	33.1	CaCO <sub>3</sub> 100:24	好	452	加 PVA 后在水浴 蒸发近干，再晾干

## 2. CaCO<sub>3</sub>致孔剂的用量

CaCO<sub>3</sub>用量在5—20%范围内对吸铀量无明显影响（见表3），用量增加则吸附剂变脆，一般采用10%左右。

表3 致孔剂用量对吸铀量的影响

样 品 号	PVA/干钛胶	CaCO <sub>3</sub> /干钛胶	吸 铀 量 (微克/克)
76-10	1:10	0.5:10	222
76-6	1:10	1:10	229
76-9	1:10	2:10	226

## 3. 加粘合剂对吸附剂机械强度的影响

由表4可以看出，与不加粘合剂的76-51-1空白样相比，加PVA粘合剂后其机械强度大大提高。随着机械强度的提高，吸铀量相应稍有下降。

表 4 加粘合剂对吸附剂机械强度及吸铀量的影响

样 品 号	PVA/干钛胶 (76-51-1)	致孔剂/干钛胶 (76-51-1)	吸附剂含水量 (%)	机械振荡损失 (%)	吸 铀 量 (微克/克)
76-51-1	—	—	37.1	69	367
76-51-2 A	0.75:10	CaCO <sub>3</sub> 0.75:10	27.7	18.8	349
76-52-2 A	0.75:10	CaCO <sub>3</sub> 0.75:10	17	3.3	244, 244
76-52-2 B	0.75:10	CaCO <sub>3</sub> 0.75:10	16.7	3.3 (混样)	274, 288
76-52-2 C	0.75:10	CaCO <sub>3</sub> 0.75:10	16.4	3.3 (混样)	270, 271
76-51-3 A	0.75:10	EDTA-Na 1:10	26.8	9.64	309
76-52-3 A	1.5:10	EDTA-Na 1:10	36.5	1.4	242, 258
76-52-3 B	1.5:10	EDTA-Na 1:10	40.9	1.4 (混样)	278, 244
76-52-3 C	1.5:10	EDTA-Na 1:10	33.8	1.4 (混样)	240, 222

#### 4. 粘合钛胶含水量的影响

钛胶吸铀量及机械强度受水分影响较大，吸铀量随水分增加而增加，机械强度则随水分增加而降低（见表 5 76-46-1a 样品及 76-46-1b 样品）。加了粘合剂后吸铀量受水分影响不大（见表 5 加粘合剂各样品）。

表 5 粘合钛胶含水量对吸铀量的影响

样 品 号	PVA/干钛胶 (76-46-1)	致孔剂/干钛胶 (76-46-1)	吸附剂含水量 (%)	表观强度	吸 铀 量 (微克/克)
76-46-1 a	—	—	54.2	松散	422, 397
76-46-1 b	—	—	28.5	差	331, 283
76-46-5 a	1.15:10	EDTA-Na 1:10	55.7	好	399
76-46-5 b	1.15:10	EDTA-Na 1:10	21.7	好	387, 373
76-46-8 a	1.15:10	CaCO <sub>3</sub> 1:10	46.1	好	454
76-46-8 b	1.15:10	CaCO <sub>3</sub> 1:10	33.1	好	452
76-46-9 a	0.75:10	CaCO <sub>3</sub> 1:10	55.7	好	436
76-46-9 b	0.75:10	CaCO <sub>3</sub> 1:10	19.7	好	444

一般认为，水分对钛胶吸铀量的影响，是由于水分对钛胶的孔径变化起着一定作用。

不加粘合剂的钛胶，干燥时水分逐渐逸出，钛胶中水分所占有的空间位置逐渐缩小，钛胶孔径也随之缩小。孔径缩小程度取决于水分逸出量，水分逸出多了，孔径收缩厉害，收缩到一定孔径范围时，使钛胶颗粒内部的活性基团不利于与海水中 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 络阳离子交换，因而吸铀量下降了。

加粘合剂及致孔剂的钛胶，在干燥过程中，吸附剂孔径受两种因素支配着，除水分外，在很大程度上取决于致孔剂造孔的孔径。因此，吸附剂的吸铀量受水分影响就不那么明显了，主要取决于致孔剂的造孔效果。

#### 5. 用不同原料制得的钛胶与 PVA 的粘合

用不同原料制得的钛胶与 PVA 粘合其吸铀量差别很大。用 TiCl<sub>4</sub> 制得的钛胶（或钛-炭