



# 海水提铀

周仲怀

(中国科学院海洋研究所)

~~~~~

## 一、前言

~~~~~

海洋中蕴藏着无穷无尽的能源。如海水中的铀就是原子能能源和核武器的重要燃料。

当前，我们正处在一个伟大的原子能时代。从20世纪30年代以来，原子能事业得到了迅速的发展，随着原子能工业的发展和大量发展原子能发电站的需要，铀的需要量愈来愈大，尤其是资本主义世界能源成为严重问题的今天，如何扩大铀资源，就成为极其重要的问题。据报道，资本主义世界确认的铀矿储量约120万吨。目前，资本主义国家每年需要的铀增加很快，以轻水反应堆需铀量为例，到2000年所需铀的累积量估计为220万—360万吨。从世界能源这个角度来看，据估计，到1985年原子能发电量将达到  $3-5 \times 10^{11}$  瓦，到2000年原子能发电能力将占整个电力的三分之一，铀的需要量就要大大增加。因此，从目前陆地铀的储量来看，是远远不能满足将来铀的需要量，这就必然要多方设法扩大铀资源，而面向海洋，向海洋索取各种能源，是解决能源的一个重要途径。当前较为集中的研究海水提铀，就是为了获得巨大的原子能能源。

海水中铀的总量约有45亿吨，大于陆地铀储量的数千倍。不少沿海国家为了从海水中得到取之不尽的原子能能源，大力进行海水提铀

的研究。目前，世界沿海国家开展海水提铀研究的有两种类型：一种是缺铀国。如：日、英、西德等国，对海水提铀都比较重视；另一种是有一定铀资源的国家。这类国家较多，这些国家从长远观点来看，由于能源需要急剧增加，特别是对原子能能源的要求越来越迫切，对铀的需要量也随之迅速增加，预料到一定时期就会出现缺乏铀资源的现象。因此，立足长远，作好新的铀资源的探索 and 开发，就必然要把海水中的铀作为新的铀资源来研究，为将来大规模从海水中提铀作好方法和技术上的准备。

海水提铀除了具有扩大原子能能源的重要意义外，还可促进海水化学资源的综合利用，特别是为微量元素的综合利用开辟了新途径。通过它，可提供大量的陆地上缺少的稀有金属；从另一方面来说，通过大量海水的吸附处理，还具有防止海水污染的作用，为将来高速发展创造了有利的条件。

通过海水提铀还可大大促进海洋化学和海洋化工的发展。海水提铀是综合性很强的科学技术任务。如它所涉及到的对各种吸附剂研制、吸附机理的研究、铀在海水中的存在形态及铀的分析法研究等等，这些都是海洋无机化学、海洋分析化学、海洋物理化学、海洋放射化学等学科研究的内容。而且，英国 J. P. Riley 和 R. Chest 等把海洋中无机物的提取作为新编《化学海洋学》第4卷的重要内容。所以，海水提铀与发展海洋化学的关系极为密切。

~~~~~

## 二、国外海水提铀的研究现状

~~~~~

### 1. 英国

国外海水提铀的研究首先始于英国。1952年前后英国特丁顿化学研究所和哈威尔原子能研究所最先用萃取剂磷酸二丁酯和间苯二酚树脂从海水中提铀。后来,由于技术上的困难及铀矿工业的发展,铀价降低,海水提铀的研究曾中断了一个时期,1957年后英国又重新开始海水提铀的研究。哈威尔原子能研究所负责吸附剂及工艺方面的研究,原子能管理局负责工程方面的研究,经过几年的研究,在1964年哈威尔原子能研究所公开发表了他们的研究成果,提出了用无机吸附剂从海水中提铀的新方法。Davis等人研究了间苯二酚树脂、碱式碳酸锌、硫化铅、钛酸等吸附剂从海水中提铀,并认为钛酸是最有发展前途的一种无机吸附剂。1966年英国原子能管理局公布了他们对海水提铀工程的研究结果,采用潮汐湖方式,以米奈海峡为假定目标,对堤坝建筑,海水循环,淤沙排除和吸附工艺等方面进行了较为详细的研究和计算,首先提出了潮汐湖的概念设计。设计构思是筑坝封闭米奈半岛北端成为高位湖和低位湖,其交界处有100米宽的吸附床,进行铀的吸附。潮汐湖位差5.2米,湖面积53.6千米<sup>2</sup>,最大水深30米,水坝长20千米,床面积88万米<sup>2</sup>,床长8.8千米,设计年提铀量1千吨,成本估算1964年为10—20美元/磅(U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>),1968年为25—40美元/磅(U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>),1975年又估算为125美元/磅(U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)。

潮汐湖方式的优点是利用天然动力,缺点是建设费用庞大,而且,适合于建造潮汐湖式的海湾并不多。

英国还认为也可考虑水泵式提铀。他们认为从能量转换观点来看,虽比不上潮汐湖式和煤炭的能量增益大,但还是有一定的能量增

益,还是有使用的可能。但就单一的使用水泵式提铀来说,提取规模不会太大。可是,如它与沿海各工厂提取用的海水和冷却海水的综合利用结合起来,就有扩大规模的可能。而且,如将来能实现大规模的波能发电、温差发电和潮汐发电,则可大大降低电力成本,这样水泵式提铀还是有希望的。

Keen等人还对钛酸的吸附特性、吸附机理、吸附的其它物质、直径为0.1毫米钛酸粒子的吸附速度、利用潮汐的吸附装置设想等问题,作了报道。他们曾做过10公斤吸附剂大样试验,在吸附剂吸附铀的解吸方面也作了研究。Keen等人还指出,在吸附剂表面析出的碳酸钙和碳酸镁能降低吸附剂的活性,及用碳酸铵解吸损耗较大,使成本提高,这些问题需要进一步研究。

英国在基础研究、工艺设计和工程设想等方面比较全面,但由于国内能源需要的相对减少,北海油田开发等原因,近几年来,海水提铀的研究差不多处于停止状态。但从发展趋势来看,也有可能采取“经济协作和开发组织”共同研究的方式进行海水提铀。

### 2. 日本

日本从1961年开始研究海水提铀,1966年后加快了步伐。先后有日本专卖公司中央研究所和小田原制盐试验场、工业技术院四国工业技术试验所、东京工业大学、东京大学工学部和生产技术研究所、京都大学反应堆实验所、动燃事业团等几个单位研究海水提铀。他们分别对各种吸附剂(包括钛酸、活性炭与金属氢氧化物的复合吸附剂、方铅矿及无机与有机离子交换树脂的复合吸附剂等)和离子浮选法、异相电解法进行了研究。日本海水提铀研究的重点也是以钛酸为基础的无机吸附法。特别对钛系、锌系及铝系的氢氧化物与活性炭制成的复合吸附剂的研究,更为重视。他们对钛酸的结构、制备方法、吸附机理、吸附条件及解吸等方面都进行了研究,对氢氧化铝-活性炭复合吸附剂的结构及吸附机理和吸附条件也进行

了初步的研究。目前，钛酸-活性炭复合吸附剂的吸附铀量已提高到1,600微克左右，在钛酸吸附铀的研究上已超过英国，处于世界领先水平。此外，京都大学用方铅矿作吸附剂，经处理每克方铅矿吸附550微克铀。动燃事业团研究用褐煤作吸附剂，经碱处理后，吸附能力大有提高。东京大学生产技术研究所研究了气泡分离法。此法用在后处理铀时较为合适。总结日本对各种吸附剂的研究见表1。日本的海水提铀也是经过了研究—中断—恢复时期。1970—1974年只有四国工业技术试验所继续研究，其它单位均由于各自内部原因，研究工作中断。但从1973年资本主义国家发生能源危机后，日本又加强了海水提铀的研究工作。1974

表1 日本研究过的几种吸附剂

种类	制备法	吸附量
钛酸	常温中和法	403微克铀/克钛
钛酸	高温中和法	550微克铀/克钛
钛酸	醋酸铵法	900微克铀/克钛
钛酸	尿素法	1,570微克铀/克钛
钛酸	热分解法	1,550微克铀/克钛
钛酸	英国的最高值	550微克铀/克钛
方铅矿		550微克/克吸附剂
碱式碳酸锌		880微克/克吸附剂
锌皂		140微克/克吸附剂
肿酸树脂		1,010微克/克吸附剂
铝-活性炭系复合吸附剂		260微克/克吸附剂
锌-活性炭系复合吸附剂		500微克/克吸附剂
钛-活性炭系复合吸附剂		1,600微克/克吸附剂

年8月动燃事业团成立了“海水提铀技术研究会”。1975年资源能源厅成立了“海水稀有资源提取技术研究会”，并以“研究会”为基础，金属矿业事业团为中心成立了海水稀有资源开发调查研究组，组织和规划从海水中提铀、锶、钒等金属元素的研究工作，制定了海水提铀的五年计划和长远规划。1975年7月日本又派出一个考察团去英、法、西德等国，考察这些国家海水提铀研究情况。同年，在四国

工业技术试验所建成了一座海水提铀试验装置，进行扩大试验。主要研究吸附剂对铀的吸附量、吸附剂与海水接触及吸附剂的回收率等问题。该装置包括两套每天处理40吨海水的提铀设备和一套吸附剂制造设备，计划铀回收率为50%，每克复合吸附剂提取1毫克铀，一年提取10克铀。1977年又报道，从1978年开始设计年产10公斤铀的计划；1979年完成设计，打算在1983年进入提取试验。日本还设想在90年代初建造年产1,000吨左右 $U_3O_8$ 的海水提铀工厂，日本认为到90年代从海水中提取的铀可满足日本铀需要量的15%。

在海水与吸附剂接触方式上，日本提出：

①利用海流式进行提铀。设想在对马海峡处筑坝，对马海流从南向北流过吸附装置。此方式的优点也是利用天然动力，其缺点是对吸附装置和工程的要求都较复杂，有待进一步研究。

②利用吸附柱法提铀。就是把电站冷却用的海水，海水淡化工厂及沿海其它工厂用的海水通过装有吸附剂的柱。日本四国工业技术试验所建成的两套日处理40吨海水的提铀设备，一套采用潮汐湖式，另一套采用吸附柱式。日本认为利用吸附柱式从原子能发电站冷却海水中提铀对日本较适用，因日本所有原子能发电站都建在海边，而且电站的冷却海水温度较高，有利于提高吸附量。如果日本从1980年后建成的原子能发电站的冷却海水中提铀，则到1990年铀的年产量足够300万千瓦的热中子反应堆使用。

日本还提出了固定床型，淤浆式型和并行流型三种具体吸附装置。这几种吸附装置各有所长，还需经过试验，才能确定那一种最好。

日本出于对能源的迫切需要，近几年又出现了海水提铀热，大量报道了海水提铀的设想和规划，实际上离开工业化的差距还很大。

### 3. 西德

西德从1960年开始研究有机离子交换树脂从海水中提铀。1970年又发表利用合成群青吸

附剂从海水中提铀的报告,发现它对铀有一定的吸附能力,试剂成本也不高,吸附后可用碳酸钠溶液解吸,但合成群青吸附铀要求在微酸性条件下( $\text{pH}=5$ )进行,不适用于天然海水的 $\text{pH}$ ,因此,不能直接用于从海水中提铀,只有海水 $\text{pH}$ 调整到5时,才能考虑使用这种吸附剂。

从1973年开始,于利希(Jülich)原子核研究所所在国家的援助下,研究了生物富集法。即通过某种生物体富集铀。他们提出用单细胞绿藻经X射线照射后可富集海水中的铀及其它贵金属元素金、银等,铀的浓集系数可达几万—几十万倍,已接近低品位铀矿的水平。这项工作虽处于基础研究阶段,但这是西德研究海水提铀的一个特点。

在海水与吸附剂接触方式方面,该研究所计划制造一种100米<sup>2</sup>的“海藻过滤笼”,将其垂直放到海流中,每天处理100万吨海水,目前正在进行中间工厂的设计研究,计划与意大利合作在地中海建造中间工厂。西德还研究移动式接触装置,即,使这种装置在海水中移动,使其保持与新鲜海水接触。移动式装置技术较复杂,投资费用大。

以Uranerzbergbau公司为中心进行了海水和吸附剂的接触装置研究。他们把与海水接触的装置装在原子能船上,在大西洋上利用钛酸吸附剂进行了约6周的吸附试验。

由于西德国内也缺乏铀资源,铀主要依靠进口,所以对海水提铀也很重视。为了达到铀自给的目的,在1973—1976年第四次原子能计划中提出了从海水中提铀。为此,加强了这方面的研究,而且提出设想,到21世纪初期可用海水中提取出的铀确保铀源。

#### 4. 苏联

苏联从1956年就最早发表了海水提铀的研究报告。重点也是用吸附法提铀。曾研究过用泥炭、粘土、活性炭、矿物等作吸附剂吸附铀,并在黑海、太平洋和大西洋上进行过试验。

1962年发表了在《米哈伊尔·罗蒙诺索

夫》号调查船上从大西洋海水中提铀的研究报告。他们利用有机阴离子交换树脂,把它装在吸附柱中,在大西洋上经过约63昼夜的吸附,提取出400多毫克铀,还回收了铜、银等13种元素。

1971年在苏联第五次海洋化学会议上又发表了用有机离子交换树脂从海水中提铀的研究报告,据称已达贫铀矿( $\geq 0.03\%$ )水平。在复合吸附剂的研究上,重点放在钛酸和有机离子交换树脂的结合上。另外,苏联在海水提铀的研究中,还考虑了综合提取硒、铜等元素的可能性。

苏联是研究海水提铀较早的国家。从它国内铀储量的情况来看,海水提铀的研究是具有战略意义的。

#### 5. 美国

美国橡树岭原子能研究所曾进行过钛酸吸附法的基础研究,并对英国的潮汐湖方案进行了成本估算。结果表明,每磅 $\text{U}_3\text{O}_8$ 的成本高达300美元,相当于陆地贫铀矿开采成本的10倍。这是目前所见到的最高成本估算,并认为可以水泵法提铀代替利用天然动力的潮汐法。如果两者成本相当,则水泵法比较灵活,不受特殊海岸装置的影响,比潮汐法更为有利。

美国除1974年发表的Harrington关于钛酸的研究外,夏威夷大学的Zeitlin等用气泡分离法进行海水中微量元素的分离研究。该研究虽主要是以分析作对象,但其研究结果也可用于解吸液中纯化,浓缩精制铀;斯克里普斯海洋研究所也进行了海中铀、钷等天然放射性核素的分析研究。

#### 6. 其它国家

捷克于1967年发表了磷酸基离子交换剂从海水中提铀的报告,以及进行了将锯末引进交换基团的研究。

匈牙利从1960年开始研究海水提铀。研究了氢氧化铁吸附铀,着重研究了吸附机理。

保加利亚以天然铝硅酸盐作吸附剂吸附海水中的铀。

巴基斯坦用方铅矿和钛酸吸附剂，将海水提铀作为海水淡化工厂的副产品。

此外，还有印度、澳大利亚、南非等国也进行了海水提铀的研究。

~~~~~

### 三、几点看法

~~~~~

以上介绍了各国海水提铀的发展现状。现就海水提铀的某几个方面再提出几点看法。

1. 从上述各国海水提铀研究发展情况可看出，目前，国外海水提铀仍处于实验室试验阶段。从海水提铀的发展历史来看，已有20多年的研究历史。但从对吸附剂的研究来说，还没有真正突破。所谓突破，即指：

- ①对铀的吸附量和回收率要高。
- ②在海水中溶解度要小。
- ③机械性能要好，可以加工成所要求的一定形状。
- ④吸附剂通过海水时流损要小，亦即吸附剂的比重要大。
- ⑤吸附剂可以再生（或考虑综合利用）。
- ⑥对海水不污染。
- ⑦吸附剂来源广，成本低。

当然，也还有其它一些要求，如对吸附剂的吸附剂解吸来说，还要考虑解吸剂对吸附剂的溶损等等。因此，从目前对吸附剂的研究来说，到工业化的应用还有很大的差距。当前，在吸附剂的研究上，必需进一步改进和提高原有较好的几种吸附剂（包括各种类型的复合吸附剂）的吸附性能和继续研制吸附性能更好的新吸附剂，以期能达到用于海水提铀的要求。

2. 在海水提铀方法上，国外提出过多种方法。如：萃取法、离子交换法、共沉淀法、吸附法、生物富集法、起泡分离法、异相电解法等。从目前研究的方法来看，以吸附法最有发展前途，并且通过它还可实现微量元素的综合利用；有机离子交换法也是较有前途的一种方法。而近几年发展起来的生物富集法引起了

人们的注意。我们知道，从海带中提碘，就是根据海带能富集碘的原理进行的。海洋生物都有选择性地富集各种金属元素的能力。我们可以选择合适的海洋生物富集铀，这是很有可能的。当然，选择的海洋生物必须是在海水中能大量养殖的，才能考虑用此方法。由于铀的经济价值比碘高得多，所以，利用海洋生物富集铀的研究，是很值得重视的。起泡分离法用于海水提铀工业化较为困难，但可作为铀的后处理用。还有近年来研究的异相电解法。这种方法也不能直接应用于海水提铀，但也可用于后处理精制铀。萃取法和共沉淀法同样不能直接应用于海水提铀。

如果从海水提铀的全过程来看，即从海水中提取出铀，到解吸后铀的纯化，浓缩的精制过程，也可以用上述某两种方法结合起来进行，发挥各种方法的特点。

3. 在吸附剂吸附铀的机理研究方面，20多年来，虽在某些方面作了一些研究。但总的来说，各国投入海水提铀的力量仍然以研究各种吸附剂为主，而对于吸附剂吸附铀的机理研究，还没有引起高度的重视。研究吸附剂吸附铀的机理是属于基础理论范畴的。我们知道，单是停留在具体吸附剂的研究阶段，还不能彻底解决海水提铀的问题，还必须要弄清吸附剂是怎样吸附铀以及在吸附过程中的一些物理化学性质，一旦掌握了认识吸附剂的吸附本质，就能指导吸附剂的研究，就有可能选择某种最合适的吸附剂。因此，吸附机理的研究在吸附剂研究过程中占有极为重要的地位，不可忽视。目前，除用钛酸对铀的吸附机理有过研究外，对其它吸附剂吸附铀的机理研究大多数还未进行，应加快这方面的研究。

4. 关于铀在海水中存在形态的研究，存在问题较多。至今，铀在海水中的存在形态还没有真正搞清楚。20年前，苏联斯塔利克（В. И. Старик）等发表了铀在大洋中的存在形态以来，虽然有的学者也进行过一些理论上的推算，提出了海水中铀主要是以三羟基铀酰络离子和三碳酸铀酰络离子存在。但由于海水化学

成分极为复杂，又是一个天然的强电解质溶液体系，要搞清楚铀在海水中的存在形态不是轻而易举的。从研究铀的海洋地球化学和海水提铀整个过程来看，可以推测铀在海水中的存在形态并不一定完全是以无机络离子存在，可能还有铀的有机化合物或其它形态存在。总之，铀在海水中的存在形态还很不清楚。从研究的方法来看，利用吸附剂吸附铀的机理研究可以推知铀的存在形态，但仅靠这种方法还远远不够，还必须利用各种方法全面进行研究，以探讨铀在海水中的存在形态，这个问题搞清楚了，就能使海水提铀具有更充分的理论依据，就可以指导我们有针对性地选择吸附剂，可大大促进海水提铀的进程。

5. 解吸铀的研究也是海水提铀过程中的一个重要方面，它在降低提铀的成本中也占有重要的地位。迄今，虽研究过酸法和碱法解吸铀，但就整个解吸过程来看，各国在选择解吸剂方面还不够完全，解吸铀的机理几乎没有研究过。因此，也要重视解吸铀的研究。今后，一是要进一步研究各种解吸剂，二是要开展解吸铀的机理研究。

6. 要进行改进现有铀的分析方法的研究。要研究出适用范围广、方法简单、操作方便的铀的快速分析法。通过海水提铀可以明显地看到，大大促进了海水中铀的分析方法的研究，已经出现了一些测定海水中铀的简便分析法，分析的准确度也有所提高，随着海水中铀的分析方法的不断改进，海水中铀的储量估计也就更为准确，这对海水中铀资源的估计是有意义的。因此，也要相应地开展这方面的研究。而目前的重点是解吸液中铀的分析方法的研究。虽然各国在这方面没有很大的差别，但每种吸附剂都有它自己的分析方法，并不完全统一，为了能进行相互比较，是否可按不同的吸附剂统一分析方法，尽量使分析方法规范化。

无论是海水中铀的分析或解吸液中铀的分析，今后都应充分利用现代化的分析仪器，向灵敏度和准确度都要高及快速分析的方向发展。把铀的分析方法提高到一个新水平。

7. 开展海水综合利用，实现综合提取。既可增加产品，又可降低生产成本。实现综合利用可通过两个途径。一个是利用吸附法实现微量元素的综合利用。利用某些吸附剂一次可吸附10余种化学元素，再用不同的解吸剂分别进行解吸，然后加以精制；另一个途径是在综合提取钾、溴、镁等元素时与提取铀等微量元素结合起来，即把常量元素与微量元素结合起来实现综合提取。海水化学资源的综合利用还需考虑因地制宜。各国的具体情况不同，需要提取的化学元素也不同。如日本在研究海水提铀的同时，还考虑提取日本缺乏的锂、铯、钡等金属元素。总之，海水化学资源的综合利用是一个长远研究的方向。如能实现海水化学资源的综合利用，必将有利于降低海水提铀的成本。

8. 海洋生物对吸附剂吸附铀的影响需要引起注意。在海水提铀过程中由于海洋生物（包括海洋浮游生物、海洋微生物等）会降低吸附剂吸附表面的活性，影响铀的吸附量。这种现象也可以说是海洋生物中毒。我们知道，吸附剂在通水过程中，接触时间长了，吸附剂表面就有可能长一层类似生物膜一样的东西，实际上就是吸附剂外面被海洋生物包起来，而使吸附剂的表面活性降低，就会严重影响吸附剂对铀的吸附。尤其是海水温度较高的海区，或水质混浊的海域，海洋生物对吸附剂吸附铀的影响就更为显著。所以，不可忽视海洋生物对吸附剂吸附铀的影响，要引起注意，加以研究，提出消除海洋生物对吸附剂吸附铀影响的方法，进一步延长吸附剂的使用寿命。

9. 为了了解铀资源的分布情况及配合海水提铀选点，对铀资源的分布进行调查是有必要的。这项工作可与研究铀在海洋中的分布、转移规律结合起来进行。

毫无疑义，海水提铀的解决，必将对世界能源的利用产生深远的影响。随着吸附剂的进一步研究和吸附的基础理论及新技术的进一步发展，海水提铀定能在不久的将来予以新的突破。