

# 玻璃钛吸附剂的研制及其吸铀性能研究

夏福兴 吴欣然 邱怀德 韩建成

(华东师范大学,上海 200062)

收稿日期 1991年5月10日

关键词 玻璃钛,吸附剂,铀,等温线

**提要** 本文报道一种机械强度高、吸铀性能较好的玻璃钛吸附剂的研制及吸铀性能研究。室内通水吸附剂回收率达99.4%,优于湿法制备的强度较好的水合氧化钛吸附剂。在铀浓度为1 $\mu$ g/ml时,铀的回收率平均为74.7%。铀在玻璃钛上的吸附是个吸热过程,吸附等温线显示两个平台,属分级交换模式。X射线衍射分析表明玻璃钛主要为无定形成分。

水合氧化钛是重要的海水提铀无机吸附剂,具有吸附速度快,价格便宜等优点。缺点是机械强度不高,溶损大,重复使用次数少。为了提高吸附剂的机械强度,科学工作者在吸附剂的制备工艺、成型方法、再生条件和添加剂等方面做了许多工作,但收效不大。

我们用新的方法制备了一种溶损少,且具有较高吸附容量的新吸附剂——玻璃钛,并对它的吸铀性能等进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂

二氧化钛(C.P),硅酸(C.P),无水碳酸铀(C.P),碳酸钾(C.P),铀试剂-Ⅲ。

### 1.2 仪器设备

马弗炉,铁坩埚,恒温摇瓶机,721分光光度计。

### 1.3 玻璃钛吸附剂的合成

按比例将硅酸、二氧化钛、无水碳酸铀、碳

酸钾均匀混合,将混合物放在铁坩埚中,在马弗炉内高温熔烧,烧成后取出冷却,将产品研磨、筛分,取65~100目备用。此法合成的钛吸附剂形似玻璃状,故称其为“玻璃钛”吸附剂。

### 1.4 铀分析标准曲线制作

本实验采用铀试剂Ⅲ分光光度法测定铀。在8只烧杯中分别加入已知量的铀,稀释至体积为10ml,调节pH $\approx$ 1.2,用15ml TBP煤油进行萃取,静止分层,弃水相,加入铀试剂Ⅲ溶液(0.01%)10ml进行反萃,以铀试剂Ⅲ为空白在波长为655nm时进行比色测定,标准曲线见图1。

### 1.5 吸附平衡时间的确定

在8只塑料瓶中分别加入相同量的铀和去离子水,调节pH至7左右,然后加入相同量的玻璃钛吸附剂,在25 $^{\circ}$ C时进行恒温振荡,每隔1h取一样品进行溶液中残铀量分析,数据见表1。

从表1中可以看出,4h后吸附已达到平

衡,故本实验吸附平衡时间确定为 4h。

### 1.6 玻璃钛吸附剂的回收率试验

控制水流速度为 64cm/min,逆流通水 120h 测得玻璃钛吸附剂的回收率为 99.4%,而相同条件下的 TO-116(常规制备的水合氧化钛)回收率为 93.2%。

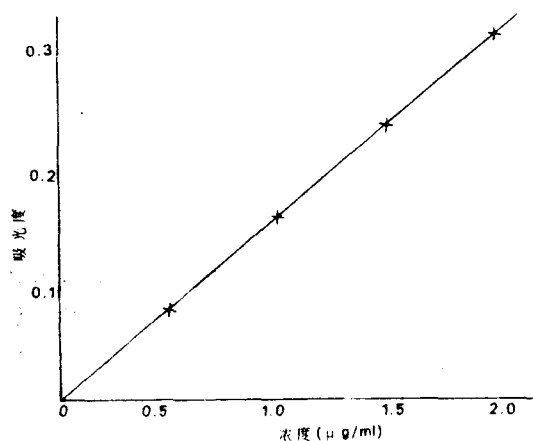


图 1 铀分析标准曲线

Fig. 1 Standard analysis curve for uranium

表 1 吸附时间与吸附百分率关系

Tab. 1 The relationship between adsorption time and adsorption rate

| 吸附时间<br>(h)  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 吸附百分率<br>(%) | 51.0 | 61.8 | 68.4 | 72.0 | 72.6 | 72.3 | 71.1 | 72.0 |

### 1.7 吸附剂吸附能力的比较

精确称取各种配方制备的玻璃钛吸附剂  $52 \pm 0.2$ mg。在 250ml 蒸馏水中加入  $255.25 \mu\text{g}$  的铀,并调节 pH 为  $7.4 \pm 0.1$ ,然后放入称好的吸附剂,在恒温振荡器中振荡 4h。分析残液中铀的溶度,计算吸附百分率,从而比较吸附剂的吸铀能力。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂回收率的比较

在室内通水试验中 TS-12 吸附剂回收率为 99.4%,而相同条件下,用常规湿法制备的 TO-116 吸附剂的回收率为 93.2%。若以 120h 为通水的一个周期,计算 5,10,20 个周期的吸附剂回收率,列于表 2。

表 2 吸附剂回收率比较

Tab. 2 Comparison of the recover rate of adsorbent

| 样号     | 周期   |    |      |      |
|--------|------|----|------|------|
|        | 1    | 5  | 10   | 20   |
| 回收率(%) |      |    |      |      |
| TS-12  | 99.4 | 97 | 94.2 | 88.7 |
| TO-116 | 93.2 | 70 | 49   | 24   |

从表 2 中可以看出,重复使用 10 次,TO-116 将近损失 50%,重复使用 20 次,剩下不到 1/4。而 TS-12 损失 50%的使用次数高达 115 次。TS-12 吸附剂具有良好的机械强度和高的吸附剂回收率。这些性能在海水提铀的工业化生产中是至关重要的。

### 2.2 玻璃钛吸附剂吸铀能力比较

玻璃钛吸附剂如常规制备的水合氧化钛吸铀能力的比较结果列于表 3。从表 3 中可以看出,TS 系列的吸附剂(玻璃钛)不仅具有高强度,仍然有较高的吸铀能力。

### 2.3 pH 值对吸附的影响

调节含铀溶液 pH 值为 2~7,加入吸附剂,置于恒温振荡器中振荡 4h。测定平衡后的 pH 值和吸铀百分率,数据见表 4。

从表 4 可以看出溶液的 pH 值与吸附百分率有着十分密切的关系,在测定的 pH 范围内,吸附百分率随 pH 值的增加而上升。铀在玻璃钛上的吸附与 pH 关系呈“S”型曲线,根据报道(韩建成等,1981),呈这种曲线形状的反应是阳离子交换反应。张正斌等对微量元素与无机离子交换剂之间的相互作用作了研究,并建立了如下的关系式:

$$RB_m + ARA + mB$$

$$\text{pH 离子交换范围} = -\log \sqrt{K(RB_m)} \mp \frac{2}{m}$$

本实验的离子交换 pH 范围为 4, 故  $m=1$ 。据此可推断铀与玻璃钛吸附剂的离子交换为:

表 3 吸铀回收率比较

Tab. 3 Comparison of the uranium recover rates

| 样号      | 残液含铀量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 吸铀率<br>( $10^{-6}$ ) | 回收率<br>(%) |
|---------|----------------------------|----------------------|------------|
| TS-10   | 70.2                       | 3 491.5              | 72.5       |
| TS-11   | 64.2                       | 3 604.7              | 74.8       |
| TS-12   | 59.1                       | 3 700.9              | 76.8       |
| TO-115  | 15.8                       | 4 609.2              | 93.8       |
| TO-19.7 | 4 530.6                    | 4530.6               | 92.3       |

表 4 吸铀百分率与 pH 关系

Tab. 4 The relationship between the uranium adsorption rate and pH

| 样号      | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 平衡 pH 值 | 2.28 | 3.18 | 3.60 | 4.08 | 4.62 | 5.28 | 5.85 | 6.88 | 7.24 |
| 吸铀 (%)  | 9.30 | 15.2 | 18.0 | 26.8 | 45.7 | 48.6 | 56.5 | 64.7 | 66.1 |

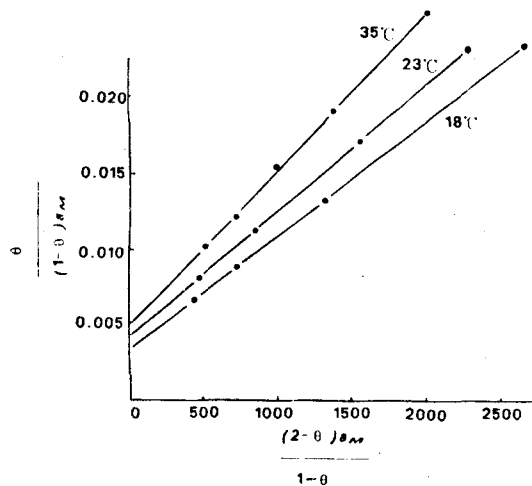


图 2  $\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} \sim \frac{2-\theta a_M}{1-\theta}$  图

Fig. 2  $\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} \sim \frac{2-\theta a_M}{1-\theta}$

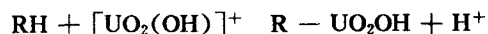


表 5  $K_1$  和  $K_2$  值

Tab. 5  $K_1$  and  $K_2$  value

| 温度                    | 18°C | 25°C | 35°C |
|-----------------------|------|------|------|
| $K_1(\times 10^{-3})$ | 3.4  | 4.1  | 3.0  |
| $K_2(\times 10^{-6})$ | 7.6  | 8.1  | 9.8  |

## 2.4 吸附等温线

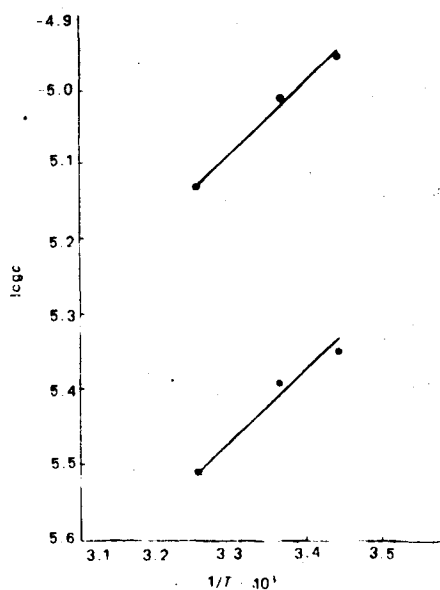


图 3  $\log C \sim \frac{1}{T}$

Fig. 3  $\text{Log} C \sim \frac{1}{T}$

制图可见, 18°C, 25°C, 35°C 时, 玻璃钛吸附剂吸铀等温线上出现两个“平台”(图略), 说明铀在玻璃钛上发现了多级离子交换反应, 属分级交换模式。此等温线可用多级离子交换理论(华东师范大学海水资源研究室, 1980.)进行描述:

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^N i K_i a_M^i}{\sum_{i=0}^N K_i a_M^i}$$

根据分级交换理论, 本实验为二级交换即  $N=$

2.

则得:

$$\theta = \frac{K_1 a_M + 2K_2 a_M^2}{1 + K_1 a_M + K_2 a_M^2}$$

将上式变形得:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} = K_1 + \frac{K_2(2-\theta)a_M}{1-\theta}$$

显然作  $\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} \sim \frac{K_2(2-\theta)a_M}{1-\theta}$  直线, 由直线的截距和斜率即可求得  $K_1$  和  $K_2$  (式中  $\theta$  = 交换量/一级饱和交换量  $0 < \theta < 1$ )。

18°C, 25°C, 35°C 的  $\frac{\theta}{(1-\theta)a_M} \sim \frac{K_2(2-\theta)a_M}{1-\theta}$  图见图 2。由直线的截距和斜率求出 18°C, 25°C, 35°C 时的  $K_1$  和  $K_2$  值, 数据列于表 5。

根据公式

$$\log C = \frac{\Delta H}{2.303} \left( \frac{1}{T} \right) + \log B$$

以  $\log C \sim \frac{1}{T}$  作图 3, 根据直线的斜率分别求出  $\Delta H_1$  (第一平台前) 和  $\Delta H_2$  (第二平台前) 结果为:

$$\Delta H_1 = 19.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_2 = 19.2 \text{ kJ/mol}$$

说明两个过程均为吸热过程, 数值基本相同, 二过程的吸着机理也是相同的。

2.5 X 射线衍射分析结果表明, 玻璃钛吸附剂的形态主要是无定形成分。

### 参考文献略

## THE CONING OUT OF TITANIC ADSORBEN AND ITS URANIUM ABSORTION CHARACTERISTIC

Xia Fuxing, Wu Xinran, Qiu Huide and Han Jiancheng

(East China Normal University, Shanghai, 200062)

Received: May 10, 1991

Key Words: Glassy titanic, Adsorption, Uranium

### Abstract

This paper reports the preparation of glassy titanic adsorbent and its uranium adsorption characteristics. The recovery rate of adsorbent and uranium are 99.4% and 74.7% respectively. There are two plateaus at isotherm. Glassy titanic adsorbent is amorphous.