

Nghiên cứu điều kiện tách và thu hồi urani trong nước thải của quá trình thủy luyện quặng đất hiếm Việt Nam bằng phương pháp trao đổi anion

Nguyễn Văn Phú^{1,*}, Nguyễn Thị Bích Hương², Đỗ Quang Trung³

¹*Viện Công nghệ Xạ hiếm*

²*Bộ môn Hóa, Khoa Khoa học Cơ bản, Học viện Hậu cần*

³*Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN*

Nhận ngày 07 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 28 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Quá trình thủy luyện đất hiếm bằng phương pháp axit thường kèm theo urani ở các dạng khác nhau tùy theo pH và nồng độ các anion có trong dung dịch. Nước thải của quá trình thủy luyện đất hiếm luôn chứa lượng vết urani, cỡ khoảng 2 - 20mg/l. Các phương pháp xử lý hóa lý thông thường có thể làm sạch dung dịch nước thải nhưng không xử lý được bùn thải phóng xạ từ quá trình xử lý nước thải. Để nghiên cứu tách urani, chúng tôi sử dụng nhựa anion mạnh DOWEX A550 ở các điều kiện pH, thời gian, nồng độ ion sunphat. Quá trình giải hấp được nghiên cứu sử dụng nhiều tác nhân khác nhau như NaCl, H₂SO₄, CH₃COONa, Na₂SO₄, Na₂CO₃ với các nồng độ khác nhau. Kết quả nghiên cứu cho thấy urani được thu hồi hoàn toàn ra khỏi nước thải.

Từ khóa: Thủy luyện, đất hiếm, urani, nhựa anion, nước thải.

1. Tổng quan

Quặng đất hiếm luôn chứa một lượng nhỏ urani và phần lớn lượng urani này nằm trong dung dịch từ quá trình thủy luyện đất hiếm theo phương pháp axit [1, 4, 7]. Để loại bỏ urani trong nước thải, phương pháp đồng kết tủa bằng Ca(OH)₂ hoặc NaOH thường được sử dụng để đưa urani về dạng kết tủa UO₂(OH)₂ [7, 8]. Ngoài ra, các phương pháp hấp phụ

hoặc kết hợp khử - kết tủa sử dụng sắt kim loại cũng được nghiên cứu sử dụng [2, 5]. Tuy nhiên, bùn thải của các quy trình xử lý nước thải dựa trên các phương pháp trên lại là dạng bùn thải chứa urani, cần phải quản lý và xử lý nghiêm ngặt theo quy định về an toàn chất ô nhiễm có chứa chất phóng xạ. Vì vậy, phương pháp trao đổi ion được lựa chọn sử dụng để khắc phục những vấn đề đó. Ưu điểm nổi bật của phương pháp trao đổi ion là có thể tách chọn lọc urani từ nước thải của quá trình thủy luyện đất hiếm và sau đó thu hồi urani sạch có

*Tác giả liên hệ. ĐT: 84-973591618
Email: hoalyk51a@gmail.com

thể làm nguyên liệu cung cấp cho ngành năng lượng nguyên tử [3, 6]. Với phương pháp này, urani được hấp phụ trên nhựa anion và sau đó được giải hấp bằng NaCl. Nước thải sau khi đã tách loại urani chỉ chứa kim loại nặng thông thường và giảm áp lực cho các giai đoạn xử lý bùn thải sau này.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hoá chất và thiết bị

Các hoá chất được sử dụng trong công trình gồm: nhựa trao đổi anion DOWEX A550 của hãng Dowex, dung dịch urani gốc nồng độ 9150mg/l được pha trong dung dịch axit sunfuric có nồng độ 0,05M, dung dịch urani làm việc có nồng độ ban đầu là 3660mg/l.

Mẫu giả gồm: dung dịch muối sunphat, nồng độ urani trong dung dịch nghiên cứu là 50mg/l.

Mẫu thực là mẫu nước thải của quá trình thủy luyện quặng đất hiếm bastneazite Đông Pao tại trung tâm Nghiên cứu và chuyển giao công nghệ đất hiếm - Viện Công nghệ xạ hiếm.

Các thiết bị được sử dụng trong nghiên cứu này đều là các thiết bị của Nhật Bản gồm: máy đo pH F72 của Horiba, máy ICP OES ULTIMA 2 của Horiba, máy lắc SA300 của hãng Yamato, cân 4 số GR 120 của AND, cân FX 1200i của AND.

2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH, thời gian và nồng độ đầu lên khả năng hấp phụ urani

Các điều kiện pH được lựa chọn để nghiên cứu ảnh hưởng của pH lên khả năng hấp phụ urani là -1, 0, 1, 2, 3, 4; nồng độ đầu là 49,8mg/l và khối lượng nhựa anion là 0,5g. Sau khi lựa chọn được pH tối ưu, chúng tôi

khảo sát thời gian hấp phụ là: 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 và 300 phút, các điều kiện khác được giữ cố định. Với các điều kiện về pH hấp phụ tối ưu và thời gian đạt cân bằng hấp phụ, các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ đầu lên khả năng hấp phụ được tiến hành là 29,511; 49,8; 73,778; 100; 200; 300; 500mg/l. Về bản chất, trao đổi ion cũng được coi là một quá trình hấp phụ trên bề mặt hạt nhựa trao đổi ion mà trung tâm trao đổi của nó là các nhóm chức đặc trưng của nhựa nên chúng tôi sử dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir để đánh giá khả năng xử lý urani trong nước thải của nhựa trao đổi anion.

2.3. Nghiên cứu điều kiện rửa giải các urani sau khi hấp phụ trên nhựa trao đổi anion

Sau khi xác định được các điều kiện hấp phụ tối ưu của urani trên nhựa trao đổi anion, tiến hành hấp phụ urani trên nhựa trao đổi ion. Sau đó, lấy 0,5g nhựa đã hấp phụ urani tiến hành giải hấp bằng 100ml các dung dịch Na_2SO_4 , NaCl, H_2SO_4 , Na_2CO_3 , CH_3COONa ở các nồng độ khác nhau và nước cất. Xác định nồng độ urani trong dung dịch sau khi tiến hành rửa giải sau 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Với kết quả thu được, dung dịch rửa giải được lựa chọn dựa vào hiệu suất rửa giải và khả năng thân thiện với môi trường của nó.

3. Kết quả và thảo luận

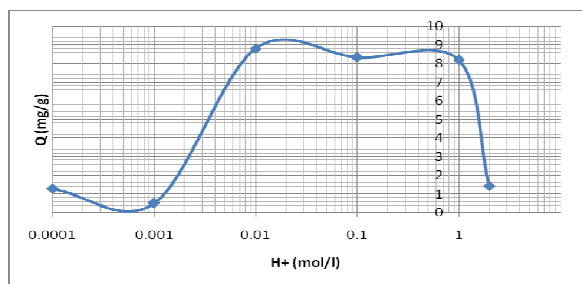
3.1. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH, thời gian và nồng độ đầu lên khả năng hấp phụ urani

Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH, thời gian và nồng độ đầu lên khả năng hấp phụ urani được cụ thể hoá trên đồ thị ở Hình 1. pH dung dịch được thay đổi bằng cách thêm các lượng khác nhau dung dịch H_2SO_4 0,05M

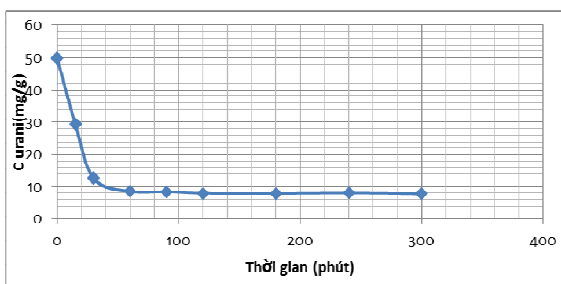
hoặc 5M. Kết quả thí nghiệm cho thấy giá trị tải trọng hấp phụ của nhựa đạt cực đại ở pH = 2 (Hình 1a). Như vậy, pH = 2 được sử dụng cho các khảo sát tiếp theo.

Các thí nghiệm còn lại được khảo sát với nồng độ urani ban đầu là 49,8mg/l, pH hấp phụ là 2, thể tích dung dịch urani là 100ml và khối lượng nhựa anion là 0,5g. Từ đồ thị cho thấy nồng độ urani trong dung dịch giảm mạnh trong khoảng thời gian 30 phút đầu tiên và gần như đạt cân bằng hấp phụ ở 1 giờ, tuy nhiên điểm cân bằng hấp phụ thực sự là 2 giờ sau hấp phụ (Hình 1b). Như vậy, thời gian 2 giờ được sử dụng để khảo sát hấp phụ trong điều kiện tĩnh tiếp theo.

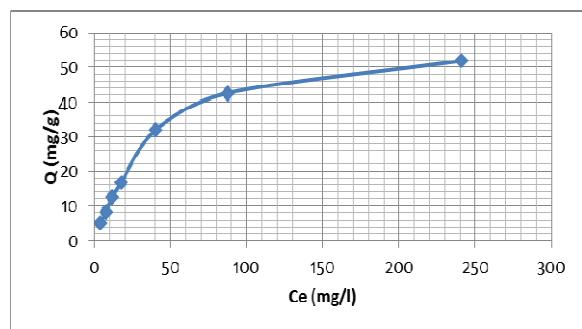
Ở điều kiện hấp phụ tối ưu pH = 2, các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ urani ban đầu đến tải trọng hấp phụ urani trên nhựa anion (Hình 1c, 1d). Với các kết quả thu được, chúng tôi tính được các hằng số hấp phụ đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir: $Q_{max} = 1/b = 1/0,016 = 62,5$ (mg/g) và $K_m = 1/(a \cdot Q_{max}) = 0,021$. Như vậy, hằng số $K_m = 0,021$ cho thấy cân bằng xảy ra trong quá trình hấp phụ phức âm urani và nhựa anion chủ yếu diễn ra theo chiều urani bị hấp phụ trên nhựa, quá trình giải hấp xảy ra rất ít. Điều này chứng minh được bản chất của hiện tượng hấp phụ urani trên nhựa anion là hấp phụ hóa học.



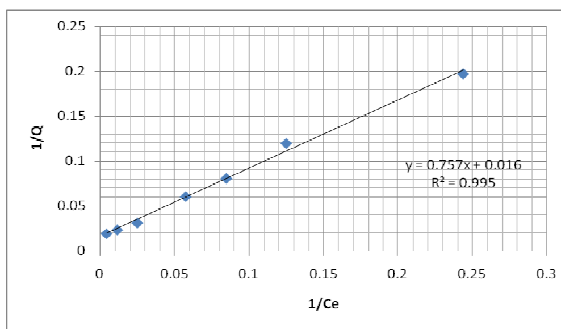
Đồ thị ảnh hưởng của nồng độ H⁺ đến khả năng hấp phụ urani trên nhựa anion (a)



Đồ thị ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ urani trên nhựa anion (b)



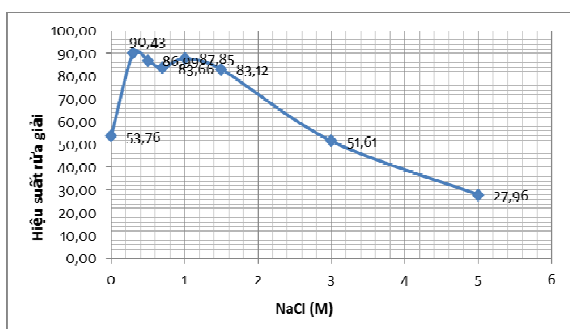
Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc Q vào Ce của urani trên nhựa anion (c)



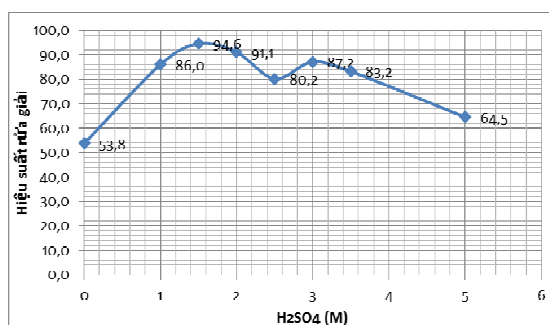
Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc 1/Q vào 1/Ce của hấp phụ urani trên nhựa anion (d)

Hình 1. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của một số yếu tố đến khả năng hấp phụ của urani trên nhựa anion.

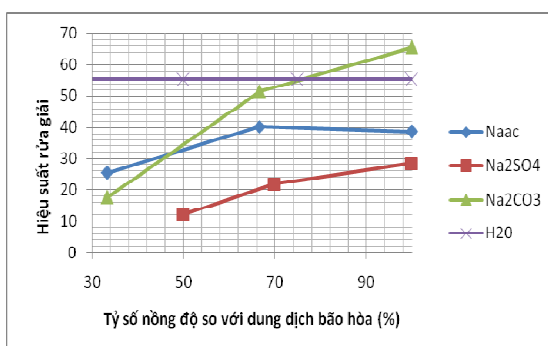
a: tải trọng hấp phụ, Q: dung lượng hấp phụ, Q_{max} : dung lượng hấp phụ cực đại, K_m : hằng số cân bằng hấp phụ, C_e : nồng độ cân bằng của urani



Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất rửa giải urani vào nồng độ NaCl (a)



Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất rửa giải urani vào nồng độ H₂SO₄ (b)



Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất rửa giải urani vào nồng độ CH₃COONa, Na₂SO₄, Na₂CO₃ (c)

Hình 2. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất rửa giải vào nồng độ.

3.2. Nghiên cứu quá trình rửa giải urani trên nhựa anion

Các thí nghiệm rửa giải urani trên nhựa anion được khảo sát đều sử dụng các dung dịch muối tan với nồng độ gần bão hòa đã được nghiên cứu và chúng tôi lựa chọn dung dịch rửa giải là NaCl và H₂SO₄ để khảo sát và tìm được nồng độ rửa giải tối ưu nhất. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất rửa giải urani vào nồng độ NaCl và H₂SO₄ được đưa ra ở Hình 2.

Như vậy, quá trình rửa giải urani trên nhựa anion có thể xảy ra theo 2 cơ chế: cơ chế giải hấp cạnh tranh và cơ chế phá vỡ phức anion của urani. Khi sử dụng các muối Na₂SO₄, Na₂CO₃ và CH₃COONa, quá trình cạnh tranh và bền hóa phức anion xảy ra đồng thời làm

cho hiệu suất rửa giải urani thấp. Quá trình phá vỡ phức anion của urani bị ảnh hưởng mạnh bởi pH của dung dịch rửa giải cũng như nồng độ của Cl⁻, môi trường H₂SO₄ 1 - 3M hoặc Cl⁻ 0,3 - 1M để dàng chuyển dạng phức UO₂(SO₄)₂²⁻ thành dạng phức trung tính UO₂SO₄ hay UO₂Cl₂, thuận lợi cho quá trình rửa giải.

3.3. Nghiên cứu quá trình tách, thu hồi urani trên cột nhựa anion

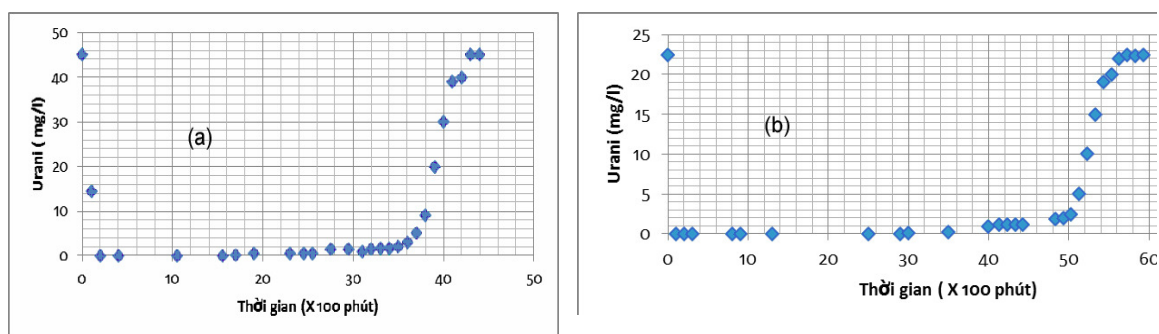
Để xác định hiệu quả của quá trình tách urani trên cột nhựa anion. Cột hình trụ đường kính 1,1 cm, chiều cao 12cm, thể tích cột là 13ml. Thể tích làm việc trong cột được đo bằng thể tích nước trong cột sau khi thí nghiệm. Thể tích làm việc của cột anion là 3,7ml. Mẫu dung dịch urani được cho chạy

qua cột với thời gian chảy là 1ml/phút. Từ các kết quả nồng độ urani trong từng thể tích 100ml sau chảy qua cột có thể xác định được đường cong ló của urani. Kết quả cho thấy tải trọng urani trên cột đạt 34,3mg/g.

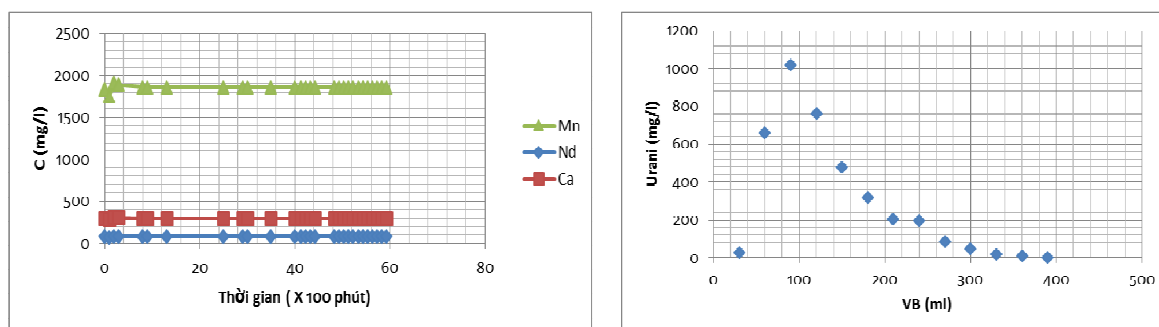
Như vậy, cột anion có thể tách hoàn toàn urani ra khỏi dung dịch hỗn hợp. Với thời gian

lưu là 3,7 phút, nồng độ urani ban đầu là 45,1mg/l thì 5g nhựa có thể tách loại hoàn toàn urani trong 1,7l dung dịch.

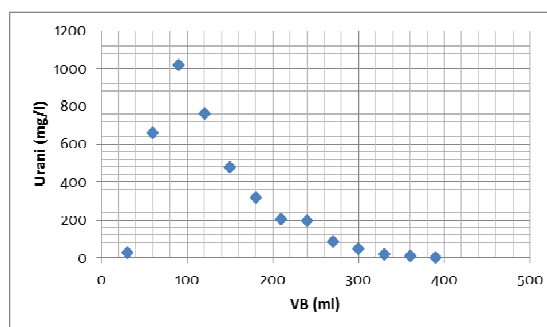
Căn cứ vào điều kiện chạy mẫu giả, chúng tôi áp dụng với điều kiện mẫu thật và kết quả được cụ thể hóa trên Hình 3.



Hình 3. Đồ thị đường cong ló của urani trên cột anion với mẫu giả (a) và mẫu thật (b).



Hình 4. Đồ thị thay đổi nồng độ Nd, Ca, Mn trong nước thải sau hấp phụ cột theo thời gian.



Hình 5. Đồ thị nồng độ urani trong từng 30ml thể tích dung dịch rửa giải (V_B).

Mẫu thật chứa hàm lượng lớn các nguyên tố đất hiếm và các tạp chất kim loại Mn, Ca. Kết quả cho thấy (Hình 4) các nguyên tố đất hiếm mà đại diện là Nd và các tạp chất kim loại Ca, Mn không bị hấp phụ trên cột.

Với kết quả của các thí nghiệm nghiên cứu rửa giải, NaCl 0,3M được sử dụng để rửa giải cột anion sau khi hấp phụ urani trong nước thải (Hình 5). Với 390ml NaCl 0,3M ta có thể rửa giải gần như hoàn toàn urani đã hấp phụ trên cột.

4. Kết luận

Qua các nghiên cứu cho thấy, cột 5g nhựa có thể hấp phụ tới 117mg urani. Các nguyên tố đất hiếm, Ca, Mn không bị hấp phụ trên cột, trở thành dòng thải thông thường không chứa tác nhân phóng xạ. Việc loại bỏ urani đã giảm tải được cho quá trình xử lý bùn thải sau khi xử lý nước thải của quá trình thủy luyện. Urani thu được từ quá trình rửa giải cũng có độ sạch cao, hoàn toàn có thể làm nguyên liệu để sản xuất nhiên liệu hạt nhân.

Tài liệu tham khảo

- [1] Amaral J. C. B. S, Morais C. A. (2010), "Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction", Minerals Engineering, 23, pp. 498 - 503.
- [2] Hennig.C, Schmeide.K, Brendler.V, Moll.H, Tsushima.S, Scheinost.C.A, The Structure of Uranyl Sulfate in Aqueous Solution - Monodentate Versus Bidentate Coordination, Institute of Radiochemistry, Germany, 2007.
- [3] Khalili F., G. Al-Banna, "Adsorption of uranium(VI) and thorium(IV) by insolubilized humic acid from Ajloun soil - Jordan", Journal of Environmental Radioactivity, 146 (2015) 16.
- [4] Noubactep C., G. Meinrath, P. Dietrich and B. Merkel, "Mitigating Uranium in Groundwater: Prospects and Limitations", Environmental Science & Technology, 37(18) (2003) 4304.
- [5] Sani R. K., B. M. Peyton, J. E. Amonette and G. G. Geesey (2004), "Reduction of uranium(VI) under sulfate-reducing conditions in the presence of Fe(III)-(hydr)oxides¹", Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(12), pp.2639 - 2648.
- [6] Wang F., L. Tan, Q. Liu, R. Li, Z. Li (2015), "Biosorption characteristics of Uranium (VI) from aqueous solution by pollen pini", Journal of Environmental Radioactivity, 150, pp.93 - 98.
- [7] Thân Văn Liên, Thủy luyện urani, NXB ĐHQGHN, Hà Nội, 2004.
- [8] Hoàng Nhâm, Hóa học vô cơ tập 3, NXB Giáo dục, Hà Nội, 2005.

Study on Conditions of Separating and Recovering Uranium in Vietnamese Rare Earths ore by Anionic Exchange Method

Nguyen Van Phu¹, Nguyen Thi Bich Huong², Do Quang Trung³

¹*Institute for technology of radioactive and rare elements*

²*Department of Chemistry, Faculty of Science, Military academy of logistics*

³*Faculty of chemistry, VNU University of Science*

Abstract: Hydrometallurgy by using acid method has often accompanied by uranium in various forms depending on the pH and the anionic concentration of solution. Wastewater of hydrometallurgy of rare earths always contains trace amount of uranium which is about 2 - 20mg/l. The conventionally physicochemical methods can treat wastewater solution cleanly, but can not handle with radioactive sludge from the wastewater treatment process. In order to separate uranium, in this study, we have been strong anion resin DOWEX A550, conditions of pH, time and concentration of sulfate ion were investigated. Elution was studied by using various agents such as NaCl, H₂SO₄, CH₃COONa, Na₂SO₄, Na₂CO₃ with different concentrations. The results showed that uranium completely has been recovered from wastewater.

Keywords: Hydrometallurgy, rare earth, uranium, anion resin, wastewater.