

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ THẢI LỎNG CỦA QUÁ TRÌNH THỦY LUYỆN URANI

KS. NGUYỄN TRUNG SƠN
TS. CAO HÙNG THÁI
TS. THÂN VĂN LIÊN
Viện Công nghệ Xạ hiếm

Liquid wastes of milling process usually consist of barren solution, decant solution and tailing seepage. After acid leaching process, the solution that is normally used to transport the tailing may contain great concentration of contaminants including sulphuric acid, heavy metals, nitrates, sulphates, organic solvents and amines, chlorides and the radionuclides of which the most critical is Ra²²⁶, as well as other contaminants. This article introduces a procedure and the results for the treatment of effluent from uranium mining and milling.

I. MỞ ĐẦU

Hiện nay nhu cầu năng lượng nói chung và điện nguyên tử nói riêng ngày càng tăng. Điện hạt nhân được xem là nguồn cung cấp năng lượng sạch, ít gây ô nhiễm môi trường hơn so với các nguồn cung cấp năng lượng từ nhiên liệu hoá thạch. Để duy trì được ưu thế là nguồn năng lượng sạch, việc xử lý và quản lý bã thải phóng xạ ngày càng được coi trọng. Bã thải phóng xạ rất đa dạng, bao gồm nhiều loại và có nguồn gốc xuất xứ khác nhau. Mỗi loại bã thải có cách xử lý và quản lý thích hợp. Trong bài này chúng tôi xin giới thiệu kết quả xử lý bã thải lỏng của quá trình thủy luyện urani.

Thải lỏng là một trong các loại thải ra từ quá trình thủy luyện urani. Thải lỏng chủ yếu là dung dịch sau khi đã tách urani. Thải lỏng từ nhà máy thủy luyện là chất độc hại phóng xạ đối với môi trường xung quanh vì có chứa Ra²²⁶, Th²³⁰, Po²¹⁰, Ac²²⁷... Tuy nhiên hầu hết chúng có chu kỳ bán rã ngắn. Ngoài các thành phần phóng xạ, trong thải lỏng còn chứa một số chất với nồng độ lớn. Đó là axit sunfuric, các muối sunfat, florua, clorua, cacbonat, nitrat của các

kim loại, muối amôni, canxi, natri... Có thể còn chứa các cation: sắt, đồng, vanadi, molipđen, asen, chì, một số hợp chất của urani... Độ độc hại càng lớn khi thải lỏng có chứa dung dịch thải sau quá trình chiết, trong đó có thể chứa alkylamin, TBP, amin, kerosen, rượu... Vì vậy, thải lỏng phải được xử lý để loại bỏ những chất phóng xạ và độc hại nói trên.

II. THỰC NGHIỆM

Dung dịch thải đem nghiên cứu xử lý là dung dịch hoà tách sau khi đã tách urani bằng phương pháp trao đổi ion và dung dịch thải sau quá trình kết tủa urani kỹ thuật. Hoạt độ phóng xạ của dung dịch thải được xác định trên máy đo phổ kế gamma, còn hàm lượng các kim loại trong nước thải được xác định bằng phương pháp đo quang. Kết quả đo phổ kế nêu ở bảng 1.

Thải lỏng được xử lý bằng phương pháp kết tủa qua 2 giai đoạn:

Giai đoạn 1 - giai đoạn trung hoà

Dùng sữa vôi 20% trung hoà nước thải đến pH = 10 trong bể trung hoà có khuấy trộn.

Bảng 1. Hoạt độ phóng xạ của một số nguyên tố trong thải lỏng

Loại dung dịch	Độ phóng xạ (Bq/L)		
	U	Th	Ra
Dung dịch sau hoà tách	77 700	15 000	41,6
Dung dịch sau trao đổi ion	250	13 300	40,0
Dung dịch sau kết tủa urani	270	230	45,0
Mức độ cho phép	-	< 1	< 2

Sau đó chuyển dung dịch vào bể lắng, dùng chất trợ lắng với lượng 100 g/m³. Gạn nước trong đưa sang giai đoạn cộng kết. Phần huyền phù rắn còn dư Ca(OH)₂ được đưa trở lại quá trình trung hoà, bổ sung thêm sữa vôi để dung dịch đạt tới pH 10 và thực hiện lắng gạn như đã trình bày ở trên

Bảng 2. Hoạt độ phóng xạ của radi ở phần thải lỏng sau xử lý giai đoạn 1 bằng vôi ở các giá trị pH khác nhau

Độ pH	7,5	8,5	10
Hoạt độ phóng xạ của radi (Bq/l)	44,2	43,1	41,5

Giai đoạn hai - giai đoạn cộng kết

Bổ sung từ từ BaCl₂ (dung dịch 20%) theo lượng 0,1 g/l vào dung dịch thu được trong giai đoạn kể trên (có khuấy trộn) cho đến khi đạt pH nhất định. Sau đó dung dịch được chuyển vào bể lắng. Bổ sung chất trợ lắng với lượng 100-200 g/m³. Nước trong sau xử lý được đưa vào bể chứa để chuyển vào tái sử dụng.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giai đoạn 1: Trung hoà dung dịch thải bằng vôi đến pH =10 nhằm hai mục đích: trung hoà hết lượng axit dư còn lại trong dung dịch để dung dịch trở thành trung tính; kết tủa hầu hết các kim loại nặng như Th, U, Pb... ra khỏi dung dịch. Sau khi trung hoà thải lỏng đến pH = 10 lượng CaO tính ra tiêu tốn hết 25-30 kg/1 tấn quặng. Trừ Ra²²⁶, còn các nguyên tố như U, Th, Pb, Fe... được tách hoàn toàn ra khỏi dung dịch. Hoạt độ phóng xạ của Ra hầu như không thay đổi và không bị ảnh hưởng của quá trình kết tủa này, điều này có nghĩa là phần lớn radi vẫn còn nằm lại trong dung dịch. Sau khi trung hoà giai đoạn 1, để lắng, lọc. Phần bã thu được, tiếp tục được xử lý theo phương pháp xử

lý thải rắn, còn phần lỏng được chuyển tiếp sang giai đoạn 2 để xử lý radi. Hoạt độ phóng xạ của phần rắn và phần bã sau xử lý giai đoạn 1 tại các giá trị pH khác nhau nêu ở bảng 2.

Giai đoạn hai - Làm sạch Ra ra khỏi dung dịch bằng phản ứng cộng kết với BaCl₂.

Cho dung dịch BaCl₂ với tỉ lệ trong khoảng 10-200 mg/l dung dịch thải, và để lắng kết tủa trong những khoảng thời gian khác nhau. Sau đấy, lọc tách phần rắn và phần lỏng. Độ phóng xạ của Ra theo lượng BaCl₂ (mg/l) và thời gian để lắng (ngày) nêu ở bảng 3.

Kết quả thực nghiệm cho thấy: Sau thời gian để lắng 30 ngày, có thể tách được 99,6% radi có trong thải lỏng và độ phóng xạ của Ra trong dung dịch giảm gần tới giới hạn cho phép.

Lượng BaCl₂ 20 mg/l và thời gian lắng 10 ngày đảm bảo quá trình loại bỏ Ra đến dưới mức tiêu chuẩn cho phép.

Để tăng cường sự lắng nhằm giảm bớt thời gian lắng đã cho thêm chất trợ lắng vào trong quá trình kết tủa.

Bảng 4 chỉ ra thành phần của một số nguyên tố chính trong dung dịch ban đầu, trong dung dịch thu được sau khi trung hoà bằng vôi và trong dung dịch thu được sau khi cộng kết radi bằng BaCl₂.

Kết luận

Từ những kết quả thực nghiệm thu được trong quá trình nghiên cứu xử lý thải trong quá trình thủy luyện có thể rút ra một số kết luận sau:

- Để xử lý thải lỏng của quá trình thủy luyện urani, cần tiến hành qua 2 giai đoạn:
- + Giai đoạn đầu trung hoà bằng sữa vôi đến pH = 10. Lượng vôi tiêu thụ phụ thuộc vào thành phần và độ axit của thải lỏng.

Bảng 3. Độ phóng xạ của Ra theo lượng BaCl₂ (mg/l) và thời gian để lắng (ngày)

Ngày	Lượng BaCl ₂ (mg/l)					
	0	20	50	80	110	150
0	51,6	-	-	-	-	-
10	-	0,39	0,42	0,39	0,36	0,37
30	2,64	0,09	0,03	-	-	-

Bảng 4. Thành phần các nguyên tố chính trước và sau khi xử lý

Dung dịch	Ban đầu ; pH=3,6			Sau trung hoà bằng Ca(OH) ₂ đến pH=9			Sau kết tủa bằng BaCl ₂ 14g/l		Sau kết tủa bằng BaCl ₂ 100g/l	
	SO ₄	U	Ra	SO ₄	U	Ra	U	Ra	U	Ra
Nguyên tố	SO ₄	U	Ra	SO ₄	U	Ra	U	Ra	U	Ra
Nồng độ	10,42 g/l	0,002 g/l	45 Bq/l	5,87	0,0001	41,5 Bq/l	Nhỏ		Nhỏ	

Ảnh hưởng của nồng độ SO₄ đến việc tách radi bằng BaCl₂

Dung dịch	Ban đầu; pH=3,6			Sau trung hoà bằng Ca(OH) ₂ đến pH=9			Sau khi bổ sung SO ₄ ²⁻ và kết tủa bằng BaCl ₂ 14g/l		Sau khi bổ sung SO ₄ ²⁻ và kết tủa bằng BaCl ₂ 100g/l	
	SO ₄ ²⁻	U	Ra	SO ₄	U	Ra	U	Ra	U	Ra
Nguyên tố	SO ₄ ²⁻	U	Ra	SO ₄	U	Ra	U	Ra	U	Ra
Nồng độ	10,42 g/l	0,002 g/l	45 Bq/l	5,87	0,0001	41,5 Bq/l	Nhỏ	Nhỏ	Nhỏ	Rất nhỏ

+ Giai đoạn hai để tách radi ra khỏi thải lỏng dùng tác nhân muối bari (chủ yếu là BaCl₂ với tỉ lệ 0,05 - 0,3 g/l). Nhờ biện pháp này có thể loại ra được 90-97% radi chứa trong thải lỏng. Sau khi xử lý bằng BaCl₂ bã rắn được xử lý theo phương pháp xi măng hoá còn phần lỏng có hoạt tính phóng xạ thấp có thể quay lại chu trình xử lý quặng. Quá trình làm sạch thải lỏng bằng BaCl₂ được tiến hành trong bể chứa. Nồng độ của ion SO₄²⁻ trong một khoảng nhất định có ảnh hưởng tới sự đồng kết tủa của radi với bari. Do BaSO₄ cấu tạo từ những hạt rất mịn và lắng chậm, vì vậy cần cho thêm chất keo tụ thích hợp để tăng tốc độ lắng. Với cách xử lý như vậy, giảm được độ phóng xạ của thải lỏng tới mức cho phép.

- Trong điều kiện sản xuất phải tính toán hệ thống tuần hoàn nước thải lỏng đã qua xử lý lại khâu thủy luyện nhằm giảm tiêu tốn nước sạch và hạn chế tối đa lượng nước bẩn thải ra môi trường, kèm theo sự tán phát chất phóng xạ và các hoá chất độc hại khác./.

Tài liệu tham khảo

1. Management of wastes from the mining and milling of uranium and thorium ores, International atomic Energy agency, Vienna, 1976.
2. Manual on Laboratory Testing for Uranium Ore Processing, Technical reports series No313, IAEA Vienna, 1990.
3. Uranium Extraction Technology, Technical reports series No359, IAEA Vienna, 1993.
4. Cao Hùng Thái, Báo cáo tổng kết đề tài KH-CN cấp Bộ, Nghiên cứu xử lý quặng cát kết khu vực Pà Lừa với qui mô 2 tấn quặng/mẻ để thu sản phẩm urani kỹ thuật, Hà Nội 4/2003.