

## LÀM GIÀU VÀ LÀM SẠCH DUNG DỊCH URANI BẰNG HỆ TRAO ĐỔI ION LIÊN TỤC

Lê Quang Thái\*, Vũ Khắc Tuấn, Trịnh Nguyên Quỳnh, Đoàn Thị Mơ, Nguyễn Hồng Hà, Bùi Thị Bẩy

*Viện Công nghệ xạ hiếm, 48 Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội*

Đến Tòa soạn 23-3-2010

### Abstract

In uranium ore processing technology, treatment of leach liquors with a low uranium content by ion exchange is preferred. Uranium plants in the world applied many kinds of ion exchange systems, such as fixed bed column ion exchange (FBIX), resin in pulp (RIP), continuous ion exchange (CHEM-SEPS, NIMCIX, HIMSLEY, POSTER,...). Continuous ion exchange equipments that can overcome the difficulties encountered in traditional FBIX and the use of resin ion exchange for the concentration and purification of pregnant liquors have widely been used. A continuous ion exchange system similar to HIMSLEY was designed, made and a operational flowsheet was developed to treat pregnant liquor obtained from leaching of sandstone ore. The system comprises an absorption column, an elution column and two resin transfer columns. Retent time of solution in elution column was calculated so that system can operate continuously on basis of mass balance. Operational flowsheet developed consists of distinct periods: loading, elution, resin transfer and washing. Results of test showed that the system can operate well and simply. Using this system can reached uranium recovery efficiency of 98%, eluate containing 11.5 g U/l.

### 1. MỞ ĐẦU

Trong công nghệ xử lý quặng urani nghèo để thu urani kỹ thuật, khi sử dụng tác nhân hoà tách là axit sunfuric sẽ thu được dung dịch có nồng độ urani thấp (thường < 1 g/l) và rất nhiều các tạp chất. Mặc dù chiết dung môi có tính chọn lọc cao nhưng với dung dịch này phương pháp trao đổi ion là lựa chọn thích hợp hơn.

Trao đổi ion bao gồm nhiều giai đoạn kế tiếp nhau. Trước hết, dung dịch được tiếp xúc với nhựa, lúc đó urani được hấp thu vào nhựa (giai đoạn hấp thu), sau đó nhựa được rửa bằng dung dịch axit loãng để tách hết dung dịch hoà tách bám theo (rửa xuôi), tiếp theo urani được tách khỏi nhựa bằng tác nhân thích hợp và chuyển vào pha nước (giai đoạn rửa giải) và cuối cùng nhựa lại được rửa sạch tác nhân (rửa ngược) và tái sinh sẵn sàng cho những lần hấp thu tiếp theo.

Các nhà máy sản xuất urani trên thế giới đã sử dụng nhiều dạng thiết bị trao đổi ion như trao đổi ion trong bồn, hệ cột nhựa tĩnh và các loại hệ trao đổi ion liên tục.

Trong những năm qua hệ cột nhựa tĩnh dạng nhỏ thường được sử dụng để nghiên cứu khả năng làm giàu và làm sạch dung dịch hoà tách quặng cát kết. Tuy nhiên, nếu áp dụng ở quy mô lớn sẽ có nhiều vấn đề xảy ra như kích thước các cột, tính phức tạp của hệ thống đường ống và van, năng suất, hiệu quả sử dụng nhựa. Vì vậy, chúng tôi đã mạnh dạn thiết kế, chế tạo và vận hành thử nghiệm một hệ trao đổi

ion liên tục dạng HIMSLEY cải tiến có năng suất xử lý khoảng 15-20 lít dung dịch hoà tách/giờ. Trong báo cáo này chúng tôi sẽ trình bày cấu tạo, nguyên lý vận hành, cách tính toán thời gian lưu của giai đoạn rửa giải và một số kết quả thu được khi áp dụng xử lý một loại dung dịch thu được khi hoà tách quặng cát kết bằng kỹ thuật trộn ủ với axit mạnh.

### 2. CẤU TẠO THIẾT BỊ

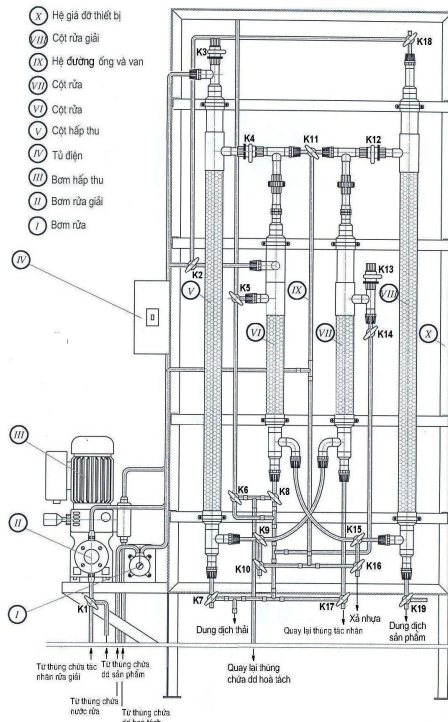
Sơ đồ cấu tạo hệ trao đổi ion đã được thiết kế, chế tạo và thử nghiệm được mô tả trên hình 1. Cấu tạo của hệ bao gồm các bộ phận chính sau đây:

- Cột hấp thu (V) chỉ thực hiện một công việc là hấp thu urani từ dung dịch vào nhựa và đảm bảo dung dịch thải ra khỏi cột có nồng độ urani. Cột có đường kính trong 46 mm và chiều cao 1.070 mm. Cột chứa được 1,8 lít nhựa, chiều cao lớp nhựa trong cột 1.050 mm. Nhựa được nạp vào cột là nhựa anion bazo mạnh Amberlite IRA-420.

- Cột rửa gồm 2 cột (VI) và (VII), trong đó cột (VI) là cột định lượng nhựa đã bão hoà urani, cột (VII) là cột định lượng nhựa đã rửa giải sạch urani. Ngoài chức năng định lượng nhựa, chúng còn dùng để rửa sạch dung dịch hoà tách kéo theo nhựa bão hoà (cột VI) hay rửa sạch dung dịch tác nhân rửa giải (cột VII). Cột có đường kính trong 46 mm, chiều cao 353 mm. Thể tích nhựa ướt trong cột: max 0,5 lít.

- Cột rửa giải (VIII) chỉ thực hiện một công việc là chuyển toàn bộ urani từ nhựa vào dung dịch và

đảm bảo dung dịch sản phẩm có nồng độ urani cao. Về cấu tạo, kích thước cột và lượng nhựa trong cột giống hoàn toàn cột hấp thu.



Hình 1

- Hệ thống đường ống và van: hệ thống đường ống có đường dùng để vận chuyển các loại dung dịch vào, ra hệ thống, vận chuyển nhựa từ các cột hấp thu và rửa giải sang các cột đong và ngược lại. Sự đóng mở của các van là để định hướng dòng dung dịch và nhựa đi theo chiều nhất định tùy theo từng giai đoạn.
- Bơm dung dịch dùng để vận chuyển các loại

dung dịch vào hệ thống trao đổi ion (dung dịch hoà tách, dung dịch rửa và tác nhân rửa giải). Theo thiết kế có 3 bơm, trong đó bơm hấp thu có năng suất max là 50 lít/giờ, bơm hấp thu có năng suất max là 20 lít/giờ và bơm rửa vận chuyển nhựa có năng suất max là 60 lít/giờ.

- Ngoài ra còn có các thùng chứa để chứa dung dịch hoà tách, dung dịch tác nhân rửa giải, dung dịch rửa, dung dịch sản phẩm, dung dịch thải.

### 3. ĐỐI TƯỢNG THỬ NGHIỆM

Dung dịch sử dụng trong nghiên cứu là dung dịch thu được từ quá trình hoà tách quặng cát kết khu vực Pà Lừa (chứa 0,043% U) bằng kỹ thuật trộn ủ. Nồng độ urani và các tạp chất trong dung dịch được đưa ra trong bảng dưới đây. Theo số liệu từ bảng này, nồng độ urani trong dung dịch khá thấp, trong khi đó nồng độ các tạp chất là rất lớn. Trước khi đưa vào giai đoạn hấp thu của hệ trao đổi ion, dung dịch được bổ sung bằng dung dịch NaOH để điều chỉnh pH đến giá trị 1,6 (phù hợp nhất cho giai đoạn hấp thu đối với dung dịch hoà tách quặng).

Nhựa trao đổi ion sử dụng để thử nghiệm là nhựa anion bazo mạnh có tên thương mại là Amberlite IRA-420 (Mỹ). Đây là loại đã được áp dụng ở quy mô sản xuất công nghiệp tại một số nhà máy trên thế giới.

Để tính toán một số thông số công nghệ chính cho trao đổi ion (chủ yếu là giai đoạn hấp thu) thì với loại nhựa và dung dịch trên đây phải tiến hành thí nghiệm nhằm xác định được hấp dung urani của nhựa, thời gian lưu thích hợp của dung dịch khi hấp thu, phần nhựa bão hoà urani khi đạt điểm ló. Kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng hấp dung urani của nhựa đạt 42 gU/l nhựa ướt, thời gian lưu thích hợp cho giai đoạn hấp thu là 2,5 phút và khi urani ló khỏi cột thì có 1/5 số nhựa bão hoà urani.

Nồng độ các ion trong dung dịch hoà tách

Nguyên tố	Nồng độ, g/l	Nguyên tố	Nồng độ, g/l	Nguyên tố	Nồng độ, g/l
U	0,4964	Sr	0,0248	Rb	0,0010
Fe	4,1910	Ti	0,0168	Pb	0,0007
Mg	0,9261	Ni	0,0113	Zr	0,0006
Zn	0,6502	As	0,0098	Ge	0,0006
Ca	0,3108	Th	0,0097	Ga	0,0005
K	0,2691	Co	0,0062	Pd	0,0004
Si	0,2041	Cu	0,0050	Mo	0,0002
P	0,1534	Cr	0,0047	Sc	0,0002
V	0,0287	Se	0,0021	Ba	0,0002

### 4. XÂY DỰNG QUY TRÌNH

Để đảm bảo mục tiêu của trao đổi ion là tách tối đa tạp chất, thu được dung dịch giàu urani, đảm bảo

hiệu suất thu hồi urani cao và giảm tiêu hao các tác nhân, theo thiết kế của hệ thì một chu kỳ xử lý dung dịch bao gồm các giai đoạn lần lượt thực hiện lần lượt là hấp thu; chuyển nhựa bão hoà urani ra và

đồng thời nạp nhựa sạch vào cột hấp thu; rửa nhựa bão hoà urani; nạp nhựa bão hoà urani vào đồng thời đẩy nhựa đã rửa giải xong ra khỏi cột rửa giải và giai đoạn rửa sạch nhựa sau khi rửa giải xong. Sau đây là quy trình thực hiện từng giai đoạn cụ thể:

a. Giai đoạn hấp thu: được thực hiện độc lập trong cột hấp thu, dung dịch được bơm hấp thu đưa vào đỉnh cột, sau khi qua lớp nhựa, dung dịch thải được đẩy ra ở đáy cột và được dẫn tới thùng chứa dung dịch thải. Chính vì vậy, các thao tác lần lượt là đóng các đường ống thông với các cột khác bằng các khoá tương ứng sau đó bật bơm (đã điều chỉnh tốc độ phù hợp) rồi mở khoá ở đáy cột cho dung dịch chảy vào thùng chứa dung dịch thải.

Trên cơ sở các số liệu thí nghiệm đã tính toán được các thông số công nghệ trong giai đoạn hấp thu là: tốc độ dòng dung dịch hoà tách 272 ml/phút, thể tích dung dịch hoà tách qua cột ở chu kỳ hấp thu đầu tiên là 54,4 lít (do toàn bộ nhựa trong cột còn mới), còn thể tích dung dịch qua cột ở các chu kỳ tiếp theo là 25,3 lít (được tính toán trên cơ sở lượng nhựa chuyển khỏi cột sau mỗi chu kỳ) và sau mỗi chu kỳ thì có 0,34 lít nhựa (phía đỉnh cột) bão hoà urani.

Sau khi thay thế nhựa ở cột hấp thu xong thì tiến hành ngay giai đoạn hấp thu của chu kỳ tiếp theo do năng suất thiết bị phụ thuộc vào giai đoạn này.

b. Chuyển phân nhựa bão hoà urani ra, đồng thời nạp nhựa mới vào cột hấp thu được thực hiện ngay sau khi kết thúc giai đoạn hấp thu và đồng thời với 3 cột: hấp thu và 2 cột rửa. Dung dịch rửa (nước được axit hoá đến pH = 2) được bơm vào đỉnh cột rửa VII, khi đó dung dịch sẽ đẩy nhựa qua đáy cột rửa này vào đáy cột hấp thu làm cho toàn bộ nhựa trong cột hấp thu dâng lên và phần nhựa bão hoà urani tràn sang cột rửa VI. Để đảm bảo áp lực cho chuyển nhựa, trừ khoá thông khí ở cột rửa VI, các đường ống của 3 cột thông với môi trường và cột rửa giải phải được đóng hết trước khi bật bơm rửa. Theo số liệu thực nghiệm, tốc độ dòng dung dịch rửa thích hợp là 300 ml/phút vì khi đó đủ để vận chuyển hỗn hợp nhựa và dung dịch và hạn chế được sự xáo trộn nhựa trong cột hấp thu. Do đó, cần điều chỉnh lưu lượng của bơm rửa về giá trị 300 ml/phút trước khi vận hành bơm.

Mặc dù sau mỗi chu kỳ hấp thu, lượng nhựa bão hoà urani là 0,34 lít, nhưng để an toàn (hạn chế phần nhựa chưa bão hoà urani tràn sang cột rửa do sự xáo trộn) thì mỗi lần thay thế nhựa chỉ thay 0,3 lít nhựa, tương ứng với thời gian thay thế là 3 phút.

c. Rửa nhựa bão hoà urani thực hiện độc lập trong cột rửa VI ngay sau khi nhựa bão hoà urani được đẩy sang cột này. Trước hết, điều chỉnh các van để tháo dung dịch trong cột cho đến khi mức dung dịch chạm mặt lớp nhựa, sau đó bơm 200 ml dung dịch rửa vào với tốc độ 300 ml/phút và toàn bộ dung dịch ra khỏi cột được thu về thùng chứa dung dịch hoà tách. Sau đó bơm tiếp 700 ml dung dịch rửa

nữa, phần dung dịch ra đưa vào thùng chứa dung dịch thải, đảm bảo rửa sạch dung dịch hoà tách kéo theo nhựa.

d. Nạp nhựa bão hoà (đã rửa sạch ở bước trên) vào, đồng thời chuyển phân nhựa đã rửa giải hết urani cột rửa giải ra: thực hiện đồng thời với 3 cột: rửa giải và 2 cột rửa. Thao tác này tương tự với bước b ở trên, chỉ khác là dung dịch rửa được bơm vào đỉnh cột rửa VI, đẩy nhựa ở cột này vào đáy cột rửa giải và phần nhựa đã sạch urani trên đỉnh cột rửa giải tràn sang cột rửa VII. Thực hiện đến khi toàn bộ nhựa trong cột VI chuyển hết sang cột rửa giải.

e. Rửa giải: Ngay sau đó, điều chỉnh các van vào và ra của cột rửa giải, bật bơm rửa giải cho dung dịch tác nhân NaCl 1 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M vào đỉnh cột rửa giải, dung dịch sản phẩm giàu urani ra khỏi cột đi vào thùng chứa dung dịch sản phẩm. Các thông số công nghệ như tốc độ dòng và thể tích dung dịch tác nhân mỗi chu kỳ cần được tính toán để đảm bảo lượng nhựa trên đỉnh sạch urani và rửa giải kết thúc trước khi giai đoạn hấp thu kết thúc. Do việc lập công thức tính toán này tương đối dài nên trong khuôn khổ bài báo chỉ đưa ra công thức tính áp dụng cho loại dung dịch đã thử nghiệm.

Thể tích tác nhân cần thiết (V) trong một chu kỳ:

$$V = \frac{20 \cdot X^2}{1,7} \text{ (lít)}, \text{ trong đó } X \text{ là lượng nhựa bão hoà}$$

urani chuyển khỏi cột hấp thu sau mỗi chu kỳ, 20 là số BV (BV là thể tích lớp nhựa chứa X lít) dung dịch tác nhân qua cột để rửa giải sạch urani; 1,7 là tổng thể tích nhựa trong cột rửa giải. Với các thông số ở trên, thể tích dung dịch tác nhân cho 1 chu kỳ rửa giải là 1,059 lít.

Tính toán tốc độ dòng tác nhân (L):  $L = 0,4 \cdot X/t$  (lít/phút), trong đó t là thời gian lưu (phút) thực tế của dung dịch trong cột rửa giải. Giá trị t phải được chọn nhỏ hơn thời gian lưu cho phép cực đại có thể được  $t_{\max}$ . Đại lượng  $t_{\max}$  được tính theo công thức sau:

$$t_{\max} = \frac{0,68 \cdot X \cdot (X \cdot Y / U \cdot L_{\text{haphu}} - 3 \cdot X / 0,3 - 0,3 \cdot X / 0,024 - 2)}{20 \cdot X^2} \text{ (phút)}.$$

trong đó:

Y là hấp dung urani của nhựa đối với dung dịch thử nghiệm (gU/lít);

U là nồng độ urani trong dung dịch hoà tách (g/l);

$L_{\text{haphu}}$  là tốc độ dòng dung dịch khi hấp thu (lít/phút).

Các giá trị bằng số trong công thức tính là các số liệu thực nghiệm.

Trong thực tế thực nghiệm, giá trị t thường được chọn bằng 85% của  $t_{\max}$  là phù hợp. Như vậy với

dung dịch thử nghiệm, tốc độ dòng khi rửa giải là 0,015 lít/phút.

f. Rửa nhựa sạch urani trước khi nạp vào cột hấp thu cho chu kỳ mới: thực hiện ở cột rửa (VII) và song song với giai đoạn rửa giải. Tương tự với giai đoạn rửa nhựa ở cột rửa VI, dung dịch rửa được bơm vào đỉnh cột VII để thu dung dịch tác nhân về thùng chứa dung dịch tác nhân và rửa sạch nhựa trước khi nạp nhựa vào cột hấp thu cho chu kỳ tiếp theo.

Với quy trình này, dung dịch sạch (sản phẩm thu được sau giai đoạn rửa giải) có nồng độ urani lên tới 11,5 g/l, trong khi đó sắt chỉ còn khoảng 1 g/l, nồng độ các tạp chất khác không đáng kể. Như vậy, mức độ làm giàu urani so với dung dịch ban đầu lên tới trên 20 lần. Dung dịch thải (sau giai đoạn hấp thu) chỉ chứa khoảng 0,011 gU/l bằng khoảng 2,2% so với nồng độ dung dịch đầu, vì vậy hiệu suất thu hồi urani đạt khoảng 98%.

## 5. ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ

Trên cơ sở cấu tạo và áp dụng quy trình vận hành hệ trao đổi ion liên tục có thể rút ra được một số ưu điểm nổi bật so với hệ cột tĩnh. Đó là:

- Hệ trao đổi ion đã chế tạo gồm 4 cột, trong đó chỉ có 2 cột lớn, trong khi đó hệ cột tĩnh cần ít nhất 4 cột lớn (có kích thước như nhau). Nhựa trong cột hấp thu và rửa giải có thể nạp đầy trong khi đó trong hệ cột tĩnh mỗi cột cần có khoảng không gian trống ít nhất bằng 1/3 thể tích cột để sử dụng khi rửa ngược. Vì thế, nếu năng suất xử lý của 2 hệ như nhau thì chắc chắn kích thước cột của hệ liên tục sẽ nhỏ đáng kể nên hệ sẽ chiếm ít diện tích và chi phí chế tạo thiết bị giảm.

- Trong hệ liên tục, các cột được chuyên môn hóa vì thế hệ thống van sẽ ít hơn so với hệ cột tĩnh (mỗi cột phải thực hiện toàn bộ các giai đoạn). Điều này cũng làm giảm chi phí chế tạo thiết bị và thao tác đơn giản hơn.

- Trong cột hấp thu, phần nhựa đã bão hòa urani sẽ được chuyển ra khỏi cột sau mỗi chu kỳ (trong trường hợp thử nghiệm là 0,3 lít), trong khi đó với hệ cột tĩnh giai đoạn hấp thu chỉ kết thúc khi toàn bộ nhựa trong cột bão hòa urani. Do đó, trong hệ liên tục, hầu như toàn bộ nhựa tham gia phản ứng trao đổi ion. Mặt khác, việc giải phóng nhanh lượng nhựa đó dẫn đến chúng được tái sử dụng nhanh hơn nên không cần chuẩn bị lượng nhựa ban đầu lớn.

- Trong hệ cột tĩnh, muốn tăng mức độ làm giàu urani trong dung dịch sản phẩm cao như hệ liên tục thì cần phải rửa giải phân đoạn có tuần hoàn dung dịch (ví dụ với dung dịch đã thử nghiệm thì ít nhất

cần 5 phân đoạn) do đó cần nhiều thùng chứa dung dịch trung gian (đề tuần hoàn) và hệ thống đường ống và van sẽ càng phức tạp.

Đây là những ưu điểm nổi bật, chúng chủ yếu làm giảm chi phí ban đầu và tạo điều kiện thao tác đơn giản.

## 6. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công thiết bị trao đổi ion liên tục năng suất 15-20 lít dung dịch hòa tách/giờ. Thiết bị có cấu tạo đơn giản và hoạt động tốt.

Đã xây dựng được quy trình vận hành hệ trao đổi ion liên tục. Theo quy trình này, người sử dụng có thể thao tác dễ dàng.

Việc thử nghiệm xử lý dung dịch hòa tách trên hệ cho thấy, với dung dịch hòa tách thử nghiệm có thể thu được dung dịch chứa 11,5 gU/l (mức độ làm giàu trên 20 lần), khoảng 1 gFe/l và một số ít tạp chất khác. Hiệu suất thu hồi urani đạt 98%.

Rõ ràng, hệ trao đổi ion liên tục có những ưu điểm nổi bật so với hệ cột tĩnh nên khi tiến hành xử lý dung dịch ở quy mô lớn nên sử dụng loại thiết bị này.

Ngoài việc tính toán thời gian lưu thích hợp cho giai đoạn rửa giải, trong bài đã sử dụng nhiều tính toán khác nhưng được đưa vào đây và sẽ được trình bày trong bài tiếp theo.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Deon van Tonder, Marthie Kotze. *Uranium Recovery from Acid Leach Liquors: IX or SX?*, At the Alta 2007 Uranium Conference (2007).
2. Amberlite IRA-420, [http://www.suaritma.com/resins\\_des\\_down.html](http://www.suaritma.com/resins_des_down.html).
3. Alberto Castillo, *Case of Small-scale Mining and Milling in Argentina Deposits*, National Atomic Energy Commission, Vienna, June 2007.
4. IAEA, *Significance of Mineralogy in the Development of Flowsheets for Processing Uranium Ores*, Technical reports series No. **196**, 74-82, 90-100, Vienna (1980).
5. IAEA, *Manual on Laboratory Testing for Uranium Ore Processing*, Austria, pages 61-85; 117-118 (1990).
6. R. C. Merritt. *The Extractive Metallurgy of Uranium*, First printing, Library of Congress Catalog Card No. 71-157076, USA (1971).
7. Luiz Alberto Gomiero, *Uranium Production in Caetité, Brazil, Indústrias Nucleares do Brasil S/A - INB* - [www.inb.gov.br](http://www.inb.gov.br), Unidade de Caetité - BA, Caetité, Bahia State - BRAZIL (2009).

Liên hệ: **Lê Quang Thái**

Viện Công nghệ xạ hiếm, 48 Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội

ĐT: 38353 181; Email: [leqthai62@yahoo.com](mailto:leqthai62@yahoo.com).

