

NGHIÊN CỨU QUI TRÌNH TÁCH VÀ XÁC ĐỊNH URANI TRONG BÃ THẢI GYPS BẰNG PHƯƠNG PHÁP UV-VIS

Đến tòa soạn 20-11-2019

**Đặng Ngọc Định, Nguyễn Minh Quý, Bùi Minh Tuấn, Vũ Thị Nha Trang,
Nguyễn Thị Phương Thùy**

Khoa Kỹ thuật phân tích - Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

Trần Thị Hằng

Khoa Công nghệ Hóa học - Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

SUMMARY

STUDY ON THE EXTRACTION AND COMBINATION WITH UV-VIS METHOD TO DETERMINE URANI IN THE GYPSUM WASTE

In this paper, present the results of the research on the determination and separation urani in gypts, has investigated the optimal conditions for decomposition of 100 g gypts samples requiring 400 ml of H_2SO_4 30%. incubate sample for 150 min at temperature of 70 - 90°C, the neutralizing solution to precipitate is NH_3 15%, the calcined precipitation temperature at 400°C reaches about 50% urani content, after treatment through urani ion exchange column, precipitate reached over 80% urani, same time build on the extraction, handling and analysis urani content in gypts sample, urani content was 0.74 mg/g, with slight variability, below 5%.

Keywords: urani, extraction, analysis, gypts.

1. MỞ ĐẦU

Urani là chất phóng xạ, chúng tập trung chủ yếu trong vỏ trái đất, đa số trong các quặng như quặng urani, sa khoáng titan, đất hiếm ... ngoài ra còn có trong các loại quặng khác như đồng, than, graphit, phosphate, bazit, fluorit, molipden, zirconi, rutil, apatit v.v... Trong những năm qua, khai thác và chế biến quặng đang phát triển mạnh, song song với việc khai thác và chế biến quặng là sự ô nhiễm môi trường và các vấn đề an toàn phóng xạ [1, 2]. Đã có một số công trình nghiên cứu tách urani bằng các phương pháp như keo tụ, hấp phụ hoặc hấp phụ kết hợp với công nghệ màng siêu lọc...[3, 4].

Quặng apatit được sử dụng nhiều trong sản xuất phân bón nói chung và trong sản xuất phân DAP nói riêng, quá trình sản xuất DAP thường thải một lượng lớn chất thải rắn (bã thải

gypts), gấp khoảng 1,5 lần sản phẩm chính. Trong khi đó bã thải gypts có thể tận dụng làm nguyên liệu san lấp mặt bằng, nguyên liệu trong sản xuất vật liệu xây dựng, nguyên liệu trong sản xuất xi măng, thạch cao... Muốn sử dụng nguồn nguyên liệu từ bã thải gypts cần phải kiểm tra hàm lượng các ion kim loại nặng và chất phóng xạ, đồng thời tách các chất đó ra khỏi nguồn bã thải để xử lý ô nhiễm môi trường và có nguồn nguyên liệu không chứa chất độc hại. Từ đó, chúng tôi tập trung nghiên cứu xây dựng qui trình tách và xác định urani trong bã thải gypts [5, 6].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Dụng cụ, thiết bị

- Máy quang phổ hấp thụ phân tử (UV-VIS) Prim của Pháp, tại phòng thí nghiệm Phân tích công cụ - Trường Đại học công nghiệp Việt Trì.

- Cân phân tích 10^{-4} g, SA-210, Max 210 g, $d = 0,001 \text{ g/cm}^3$.
- Tủ sấy, máy khuấy từ, máy hút chân không, lò nung.

2.2. Hóa chất

- Dung dịch urani loại 25g/l của Merck
- Dung dịch asenazo III loại 0,1% của Merck
- H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , NH_3 đặc (Trung Quốc).
- Kẽm hạt, MnO_2 , NaOH (Trung Quốc).
- Axit ascorbic 0,2 mg/ml được chuẩn bị từ hóa chất tinh khiết.

2.3. Lấy mẫu bã thải gyps

Mẫu bã thải gyps được lấy khu vực chứa của nhà máy DAP Lào Cai – Tỉnh Lào Cai, đem phơi khô hoặc sấy ở nhiệt độ $70 - 80^\circ\text{C}$ trong 3 giờ. Sau đó đem đi nghiền mịn sàng lấy cỡ hạt 1mm.

2.4. Phân tích hàm lượng urani trong bã gyps

Cân chính xác 10,0 g mẫu bã gyps được gia công tới cỡ hạt $\leq 1-2 \text{ mm}$, cho vào cốc thủy tinh dung tích 250,0 ml trộn đều với 100,0 ml axit H_2SO_4 30% và 0,01 g chất oxy hóa (MnO_2), ủ mẫu trong thời gian hai ngày, sau đó đem lọc qua giấy lọc trên máy hút chân không, thu dung dịch, đem cô cạn còn khoảng 10,0 ml, chuyển vào bình định mức 50,00 ml, thêm nước cất tới vạch, lắc trộn đều thu được dung dịch 1 (D1). Hút 10,00 ml mẫu (D1) cho vào bình định mức 25 ml, thêm 7,00 ml HCl (1:1), 1,00 ml axit ascorbic 0,2 mg/ml, 1,00 ml dung dịch asenazo III 0,05%. Đem định mức bằng axit HCl (1:1) tới vạch, lắc đều, để yên 15 phút. Tiến hành đo mật độ quang ở bước sóng 665 nm.

2.5. Tách urani trong mẫu gyps

Cân 100 gam bã thải gyps, thêm vào mỗi mẫu 400 ml axit H_2SO_4 30% (khảo sát thay đổi nồng độ từ 5 đến 98%), sau đó gia nhiệt $70 - 90^\circ\text{C}$ trong thời gian 150 phút có khuấy, sau đó lọc lấy phần dung dịch (D2) (bỏ phần bã), dùng dung dịch NH_3 15% trung hòa dung dịch (D2) đến kết tủa hoàn toàn, lọc lấy kết tủa trong dung dịch, phơi khô, sấy ở 105°C thu được kết tủa M1, sau đó đem M1 nung ở 400°C thu sản phẩm M2. Hòa tan M1 bằng 100 ml H_2SO_4 10%, cho chảy qua cột nhựa anionit với

tốc độ 1 ml/phút, rửa giải uranium trong cột bằng 50 ml hỗn hợp HCl/NaCl 1/0,5 với tốc độ 0,5 ml/phút, trung hòa bằng NH_3 15%, lọc lấy kết tủa đem sấy khô ở 105°C trong 120 phút thu được sản phẩm M3.

2.6. Công thức tính

- Độ lặp

Độ lặp lại của phương pháp xác định theo các đại lượng S^2 và CV.

$$S^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}; \quad CV = \frac{S \times 100}{\bar{X}}$$

Trong đó: n: Số lần đo; S: Độ lệch chuẩn của X; CV: Hệ số biến thiên (%); \bar{X} : Giá trị trung bình hàm lượng chất xác định

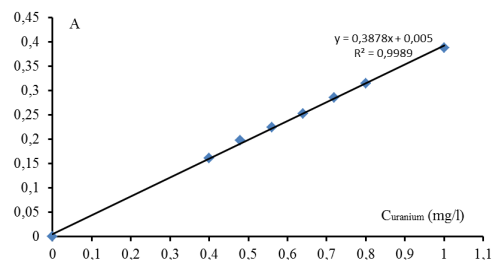
- Phần trăm

$$\text{Tính theo công thức } H = \frac{m}{M} \cdot 100$$

Trong đó: H: Hiệu suất thu hồi; m: Khối lượng urani xác định (gam); M: Khối lượng mẫu (gam).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xây dựng đường chuẩn và đánh giá phương pháp phân tích



Hình 1. Đường chuẩn xác định urani

Bảng 1. Kết quả đánh giá phương pháp UV-VIS xác định urani

Lần đo	Abs	S^2	S	CV (%)
1	0,275	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,18
2	0,276			
3	0,277			
4	0,275			
5	0,278			
TB	0,276			

Dung dịch urani có nồng độ 10 mg/l được xác định 5 lần trên máy UV- VIS. Kết quả trên

Bảng 1, cho thấy phương sai và hệ số biến thiên của mẫu khá nhỏ, CV% < 1% chứng tỏ độ lặp của phép đo tốt. Phương pháp tin cậy để phân tích urani trong mẫu.

3.2. Nghiên cứu các điều kiện tách urani bằng H₂SO₄

3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ H₂SO₄

Nồng độ H₂SO₄ có ảnh hưởng đến lượng urani phân hủy từ bã thải, sử dụng 300 ml H₂SO₄ có các nồng độ thay đổi từ 5 - 98%, ủ mẫu trong 60 phút ở nhiệt độ 70 °C để phá mẫu. Lượng kết tủa M1 (m (g)), hàm lượng urani trong M1 (m (mg/g)) và phần trăm urani trong M1 (H (%)) thể hiện ở Bảng 2.

Từ Bảng 2, nồng độ H₂SO₄ tăng thì hàm lượng urani trong trong kết tủa M1 tăng mạnh, đến nồng độ H₂SO₄ từ 30% trở lên tăng không nhiều. Điều này có thể khẳng định trong quá trình sản xuất phân bón DAP đã sử dụng H₂SO₄ ủ quặng apatit thì urani đã phân hủy một lượng lớn trong mẫu bã thải gyps. Các nghiên cứu về sau chúng tôi sử dụng dung dịch H₂SO₄ 30% để khảo sát.

Bảng 2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ H₂SO₄

H ₂ SO ₄ (%)	Gyps		
	m (g)	U (mg/g)	H (%)
5	2,86	0,61	21,3
10	2,76	0,62	22,5
20	2,62	0,61	23,3
30	2,53	0,62	24,5
50	2,50	0,63	25,2
70	2,52	0,64	25,4
80	2,51	0,63	25,1
98	2,62	0,65	24,8

3.2.2. Ảnh hưởng của thể tích H₂SO₄

Thể tích H₂SO₄ liên quan đến dung dịch lọc sau thời gian ngâm mẫu gyps. Chúng tôi thay đổi lượng dung dịch H₂SO₄ 30% từ 200 - 500 ml với cùng khối lượng 100 g mẫu gyps được ủ trong 60 phút ở nhiệt độ 70 °C. Kết quả thể hiện trên Hình 2 a.

Khi tăng thể tích dung dịch H₂SO₄ hàm lượng urani thu được tăng dần, từ thể tích 350 ml trở lên gần như ổn định, từ thể tích 350 ml cho phần trăm urani trong kết tủa tách ra cao hơn, tuy nhiên sử dụng 350 ml H₂SO₄ khó khăn trong quá trình lọc sau gia nhiệt và ủ, nhưng nếu sử dụng thể tích H₂SO₄ lớn sẽ tốn kém trong việc sử dụng dung dịch kiềm để trung hòa tạo kết tủa M1. Các nghiên cứu về sau chúng tôi sử dụng thể tích H₂SO₄ là 400 ml.

3.2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ mẫu

Nhiệt độ ủ mẫu cũng là yếu tố làm tăng khả năng phân hủy urani trong mẫu gyps. Thực hiện gia nhiệt phân hủy mẫu từ 30 đến 150 °C trong thời gian 60 phút. Kết quả phân tích hàm lượng urani trong kết tủa M1 được chỉ ra trong Hình 2 b.

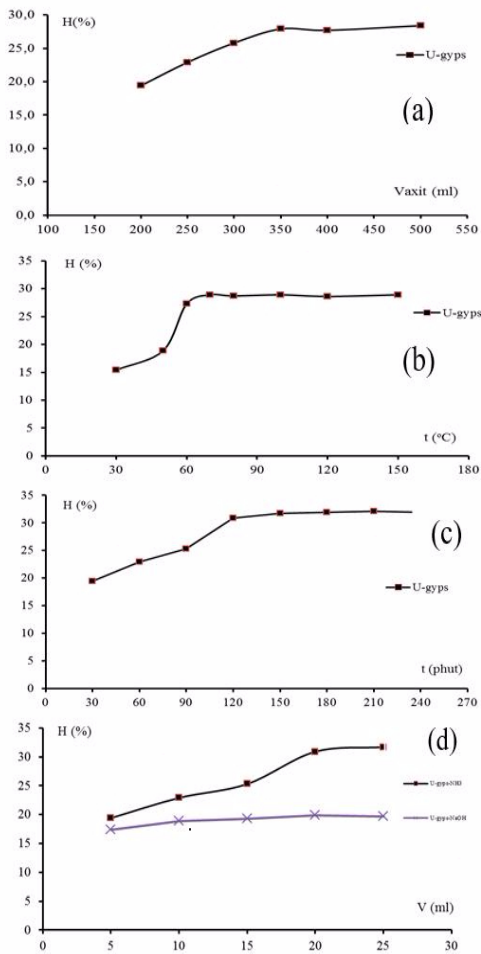
Hàm lượng urani trong M1 tăng dần khi tăng nhiệt độ ủ để phân hủy mẫu, từ 70 °C trở lên thì không thay đổi nhiều. Các nghiên cứu về sau chúng tôi gia nhiệt phân hủy mẫu trong khoảng từ 70 – 90 °C.

3.2.4. Ảnh hưởng của thời gian ủ mẫu

Thời gian gia nhiệt ủ để phân hủy mẫu cũng rất quan trọng, nếu thời gian ngắn có thể mẫu chưa phân hủy hoàn toàn, hàm lượng urani trong mẫu chưa tan hết vào dung dịch. Các nghiên cứu được tiến hành ứng với các mẫu từ 30 đến 240 phút. Kết quả chỉ ra trên Hình 2 c. Với các thời gian đã khảo sát trên 150 phút thì hàm lượng và phần trăm urani trong M1 đạt cao. Các nghiên cứu về sau chúng tôi giữ thời gian gia nhiệt ủ ủ mẫu là 150 phút.

3.2.5. Ảnh hưởng của dung dịch trung hòa tạo kết tủa

Chúng tôi sử dụng các dung dịch NaOH và NH₃ thay đổi nồng độ từ 5 đến 25 % để trung hòa dung dịch mẫu đến khonong xuất hiện kết tủa mới, lọc thu kết tủa M1. Kết quả thể hiện trong Hình 2 d.



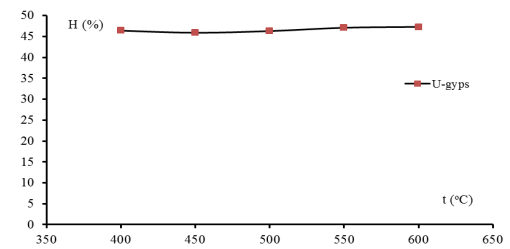
Hình 2. Phần trăm urani trong kết tủa M1

Trong đó: (a) là ảnh hưởng thể tích H_2SO_4 ; (b) là ảnh hưởng nhiệt độ ủ mẫu; (c) là thời gian ủ mẫu; (d) là ảnh hưởng dung dịch trung hòa tạo kết tủa. Nồng độ dung dịch trung hòa hầu như ít thay đổi đến hàm lượng urani trong các mẫu nhưng phần trăm urani trong kết tủa thu được tăng khi nồng độ NH_3 và $NaOH$ tăng, đến 15 % gần như ổn định, tuy nhiên sử dụng $NaOH$ thu hàm lượng urani và khối lượng kết tủa thấp hơn. Các nghiên cứu sau sẽ sử dụng NH_3 15 %.

3.2.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung kết tủa

Các nghiên cứu ở trên đều phân tích và tính phần trăm urani trong kết tủa (M1). Sau khi sấy khô ở $105^\circ C$ cho hàm lượng urani hầu như không thay đổi nhiều, nhưng phần trăm urani trong kết tủa đạt thấp khoảng 30 % trong M1. Vì vậy chúng tôi đem M1 đi nung ở các nhiệt độ từ 400 đến $600^\circ C$ trong thời gian 180 phút, sau đó phân tích và tính phần trăm urani trong

kết tủa sau nung (M2). Kết quả thu được thể hiện trên Hình 3.



Hình 3. Phần trăm urani trong kết tủa sau khi nung

Trong kết tủa M2, thấy ở các nhiệt độ nung khối lượng tăng, hàm lượng urani trong kết tủa tăng gần gấp đôi so với hàm lượng urani trong kết tủa M1. Tuy nhiên cũng chỉ đạt khoảng 50 %, để tiết kiệm năng lượng điện lò nung thì sử dụng nhiệt độ $400^\circ C$.

3.2.7. Xử lý mẫu qua cột trao đổi anionit

Chúng tôi thử nghiệm sử dụng cột trao đổi anion, nhồi 2,0 g nhựa vào cột có đường kính 0,5 cm, chiều dài cột 25 cm. Hòa tan 10 g mẫu (M1) bằng 100 ml dung dịch H_2SO_4 10 %, sau đó cho chảy qua cột chiết với tốc độ 1 ml/phút, rửa giải urani ra khỏi cột bằng 50 ml hỗn hợp $NaCl/HCl$ tỉ lệ 1/0,5 với tốc độ 0,5 ml/phút. Sau đó dung dịch rửa giải được trung hòa bằng NH_3 15 % đến hết xuất hiện kết tủa, lọc lấy kết tủa đem sấy ở $105^\circ C$ trong 2 giờ (M3). Kết quả được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3. Kết quả phân tích và phần trăm urani trong kết tủa sau trao đổi anionit

Mẫu	Kết tủa (mg)	Urani (mg/g)	Phần trăm (%)	CV (%)
Gyps	0,78	0,68	87,4	3,11
	0,80	0,69	86,6	
	0,83	0,72	86,9	
	0,83	0,71	85,8	
	0,85	0,74	87,1	
TB	0,82	0,71	86,8	

Sau khi xử lý qua cột trao đổi anionit, kết tủa thu được có urani khá cao, đạt 86,8 %. Tuy nhiên thực hiện thêm bước này khá phức tạp, mất thời gian, tốn kém hóa phẩm.

3.3. Xây dựng qui trình và ứng dụng tách urani trong bã thải gyps

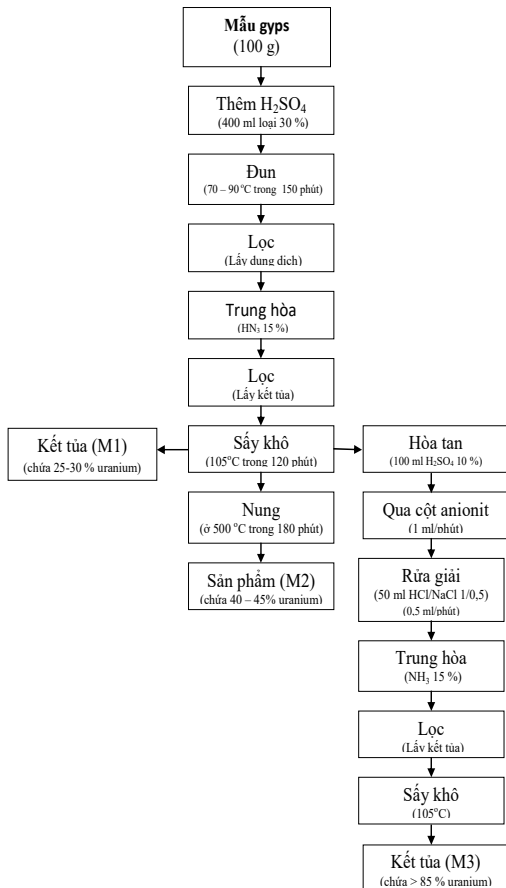
Từ các dữ liệu khảo sát được, chúng tôi xây dựng qui trình tách urani trong bã thải gyps (Hình 4) và ứng dụng tách trong mẫu thực. Tiến hành tách urani trong mẫu thực theo qui trình xây dựng được Hình 4, sau đó tính và

thu kết tủa, phân tích urani trong kết tủa thu được. Chúng tôi thu dạng kết tủa M3 từ 2000 g mẫu gyps với 20 lần thực nghiệm. Kết quả tách thể hiện trong Bảng 4.

Bảng 4. Kết quả tách urani trong mẫu thực (n = 20)

Mẫu	Khối lượng mẫu (g)	Kết tủa thu (mg)	Urani (mg/g)	Phần trăm (%)	Số gam kết tủa thu được (mg)	CV(%)
Gyps	100	0,89	0,74	83,4		
Tổng mẫu	2000				17,75	2,36

Với 2000 g mẫu gyps tách được 17,75 mg kết tủa chứa 83,4 % urani, các lần thí nghiệm có độ biến thiên khá lặp 2,36%.



Hình 4. Qui trình tách urani trong mẫu bã thải gyps

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu tách và xác định urani trong bã thải gyps là đáng tin cậy, hiệu suất tách bằng phương pháp hóa học đạt trên 50%, tách sau khi xử lý qua cột trao đổi ion đạt cao trên 85%, đã

ứng dụng xử lý tách trong bã thải gyps đạt 83,4% có hệ số biến thiên các lần thực nghiệm nhỏ là 2,36%. Từ các kết quả trên chúng tôi đề xuất có thể ứng dụng qui trình tách urani trong bã thải gyps xây dựng được vào thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Phạm Đức Roãn, Nguyễn Thế Ngôn, *Hóa học các nguyên tố hiếm và hóa phóng xạ*, NXB Đại học Sư phạm, Hà Nội, (2008).
- [2]. El-Sofany E.A., Zaki A.A., Mekhamer H.S., “Kinetics and thermodynamics studies for the removal of Co^{2+} and Cs^+ from aqueous solution by sand and Clay soils”, *Radiochimica Acta*, 97, pp. 23-32, (2009).
- [3]. Ren J.S., Mu T., Yang S.Y., Zhao Y.J., Luo S.Q. , “Treatment of high salinity low level radioactive wastewater containing urani and plutonium by flocculation”, *Journal of Nuclear Radiochem*, 30, pp. 201-205, (2008).
- [4]. Xiguang Su, Suxi Zheng, Jun Yao, Zhongmao Gu, “Application of inorganic sorbents in combination with ultrafiltration membrane technology for the treatment of low-level radioactive liquid waste streams”, *IAEA-Tecdoc-1336*, ISBN 92-0-100903-8, ISSN 1011-4289, (2010).
- [5]. V.M. Fridlan, “*Đất và vô phong hóa nhiệt đới ẩm*” (Lê Bá Thành dịch), NXB KHKT Hà Nội, (1973).
- [6]. Liu. C.M , Gao.X.Q, Du. Y.G, Gu.O. Y., “ Preconcentration of rare earth elements with 8-Hydroxyquinoline-5-sulfonic Acid chelated cellulose filter prior to determination by inductively coupled plasma at omic emission spectrometry” , *Chemical Research in Chinese Universities*, 16(3), pp. 208-212, (2000).