

## NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HÒA TÁCH QUẶNG URAN BẰNG PHƯƠNG PHÁP CACBONAT

Đến Tòa soạn 9-4-2003

THÂN VĂN LIÊN

Viện Công nghệ Xạ hiếm

### SUMMARY

*Two techniques are used for leaching uranium ores - acid leaching using mainly sulfuric acid and alkaline (using a mixture of sodium carbonate and bicarbonate). Alkaline leaching is particularly advantageous in the treatment of the ores with high content of carbonate minerals, since these minerals are not attacked by carbonate solutions. The effect of oxidants, grind size, carbonate concentration and leaching time on the efficiency of uranium recovery from the ores containing 3.5% of carbonate was investigated.*

### I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong công nghệ uran có hai phương pháp chính để hòa tách quặng uran: hòa tách bằng axit (chủ yếu bằng axit sunfuric) và hòa tách bằng hỗn hợp dung dịch cacbonat natri và bicacbonat natri. Việc lựa chọn phương pháp nào để hòa tách quặng phụ thuộc vào dạng quặng, đặc điểm thành phần khoáng vật và hóa học của quặng. Nếu như hàm lượng canxit, đolômit và manhetit trong quặng cao thì khi hòa tách bằng phương pháp axit đòi hỏi chi phí nhiều axit; trong những trường hợp như vậy thường sử dụng phương pháp hòa tách cacbonat là thích hợp hơn cả. Bài báo này trình bày kết quả hòa tách quặng có hàm lượng uran 0,12% và hàm lượng cacbonat 3,5% bằng phương pháp cacbonat.

### II - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

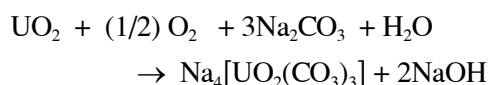
Quặng uran được đập, nghiền trong máy nghiền bi thanh và sàng phân cấp. 1000 g quặng có kích thước < 106  $\mu\text{m}$  được hòa tách bởi 1 lít hỗn hợp dung dịch cacbonat và bicacbonat trong bình phản ứng bằng thép không gỉ có dung tích

2 lít. Thiết bị, dụng cụ dùng để nghiên cứu thí nghiệm hòa tách gồm có: thiết bị đun cách thủy dùng để duy trì nhiệt độ, máy khuấy cần mềm, máy đo độ pH và thế oxi hóa của dung dịch. Thí nghiệm hòa tách được tiến hành trong 48 giờ. Sau các khoảng thời gian 2, 6, 12, 24, 36 và 48 giờ lấy mẫu để phân tích. Để lấy mẫu phân tích đã sử dụng pipet và mỗi lần lấy mẫu là 25  $\text{cm}^3$  bùn, lọc và rửa mẫu lần đầu bằng 25 ml dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5%, rửa lần 2 bằng 25 ml nước. Phần bã lọc và nước rửa được phân tích để xác định uran bằng phương pháp đo quang.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Ảnh hưởng của chất oxi hóa đến hiệu suất hòa tách

Trong quặng, uran tồn tại ở dạng hóa trị 6 và hóa trị 4, đặc biệt trong quặng chưa phong hóa phần lớn uran tồn tại ở dạng hóa trị 4 ( $\text{UO}_2$ ). Để hòa tách quặng uran chưa phong hóa bằng dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  đòi hỏi phải sử dụng chất oxi hóa để chuyển uran từ trạng thái hóa trị 4 sang trạng thái hóa trị 6 theo phương trình phản ứng sau:



Như vậy, cũng như trong trường hợp hòa tách bằng axit, một trong những nhiệm vụ quan trọng của phương pháp hòa tách cacbonat là phải oxi hóa uran hóa trị 4 trong môi trường cacbonat.

Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của những chất oxi hóa khác nhau như  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOCl}$ , oxi của không khí lên hiệu suất hòa tách quặng. Kết quả được chỉ ra ở bảng 1. Từ kết quả thực nghiệm cho thấy khi sử dụng  $\text{MnO}_4^-$  làm chất oxi hóa cho hiệu suất hòa tách uran lớn nhất, còn khi dùng oxi không khí cho hiệu suất hòa tách uran nhỏ nhất.

Bảng 1: Ảnh hưởng của các chất oxi hóa lên hiệu suất hòa tách quặng uran

Chất oxi hóa	Hiệu suất hòa tách sau các khoảng thời gian, %					
	2 giờ	6 giờ	12 giờ	24 giờ	36 giờ	48 giờ
$\text{MnO}_4^-$	68,1	70,2	72,8	75,0	78,1	81,3
$\text{OCl}^-$	57,3	62,1	66,4	65,2	64,3	73,8
Oxi không khí	26,1	29,5	31,2	33,6	37,3	41,5

## 2. Ảnh hưởng của kích thước hạt đến hiệu suất hòa tách

Ảnh hưởng của kích thước hạt đến hiệu suất hòa tách được chỉ ra ở bảng 2 (hòa tách được tiến hành ở nhiệt độ  $90^\circ\text{C}$ , thời gian 48 giờ).

Kết quả cho thấy rằng kích thước hạt có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất hòa tách, trong cùng một điều kiện hòa tách như nhau nhưng nếu cỡ hạt từ 300 đến 212  $\mu\text{m}$  thì hiệu suất hòa tách chỉ đạt 73,4%. Trong khi đó, nếu cỡ hạt < 75  $\mu\text{m}$  thì hiệu suất hòa tách đạt tới 82,5%. Như vậy, điều cần chú ý khi sử dụng phương pháp

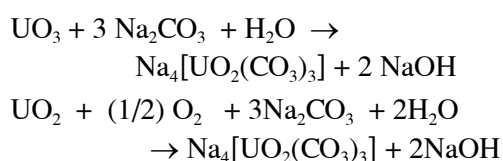
hòa tách cacbonat là quặng phải được nghiền mịn để tách khoáng uran ra khỏi những thành phần khác có trong quặng tạo điều kiện cho tác nhân hòa tách tiếp xúc với khoáng uran được dễ dàng. Nếu quặng không được nghiền mịn sẽ hạn chế tốc độ hòa tan uran, và trong trường hợp này muốn tăng hiệu suất hòa tách phải kéo dài thời gian hòa tách quặng. Tuy nhiên, trong thực tế cần tính toán so sánh các số liệu về chi phí nghiền và các chi phí khác kèm theo nếu kéo dài thời gian hòa tách quặng, từ đó lựa chọn kích thước thích hợp cho từng loại quặng uran cụ thể.

Bảng 2: Ảnh hưởng của kích thước hạt đến hiệu suất hòa tách

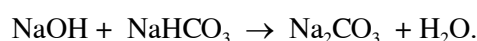
Kích thước hạt, $\mu\text{m}$	300 ÷ 212	212 ÷ 150	150 ÷ 106	106 ÷ 75	< 75
Hiệu suất hòa tách, %	73,4	75,2	78,9	81,3	82,5

## 3. Ảnh hưởng của nồng độ cacbonat lên hiệu suất hòa tách quặng

Phương trình phản ứng cơ bản của quá trình hòa tách quặng uran bằng dung dịch cacbonat có thể biểu diễn như sau:



Như vậy là trong quá trình hòa tách quặng giải phóng ra  $\text{NaOH}$  tự do cho nên sẽ làm tăng độ pH của dung dịch, điều này tạo điều kiện cho việc kết tủa diuranat natri  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Vì vậy, trong phương pháp cacbonat không chỉ thuần túy sử dụng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mà sử dụng dung dịch hỗn hợp cacbonat và bicacbonat (khoảng 15 - 30%). Lúc đó lượng  $\text{NaOH}$  giải phóng ra sẽ tác dụng với bicacbonat theo phản ứng sau:

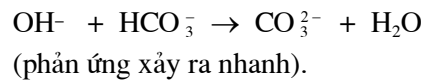
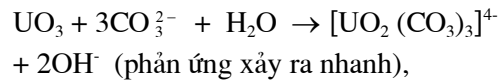


Vì vậy, nồng độ ion OH<sup>-</sup> trong dung dịch sẽ không tăng lên và ngăn chặn được hiện tượng kết tủa uran dưới dạng muối diuranat natri.

Ảnh hưởng của nồng độ cacbonat lên hiệu suất hòa tách quặng (khi nồng độ bicacbonat không đổi) được chỉ ra ở bảng 3 và được minh họa ở hình 1.

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy khi nồng độ cacbonat lớn hơn 0,33 M (tương đương khoảng 35 g/l) tốc độ phản ứng hầu như không phụ thuộc vào nồng độ cacbonat. Điều này có thể giải thích như sau: khi nồng độ cacbonat đủ lớn tốc độ phản ứng được xác định bởi sự cung cấp chất oxi hóa đến bề mặt phản ứng và tỷ lệ với lượng chất oxi hóa có trên bề mặt. Trong điều kiện khuấy trộn mạnh, quá trình hòa tan

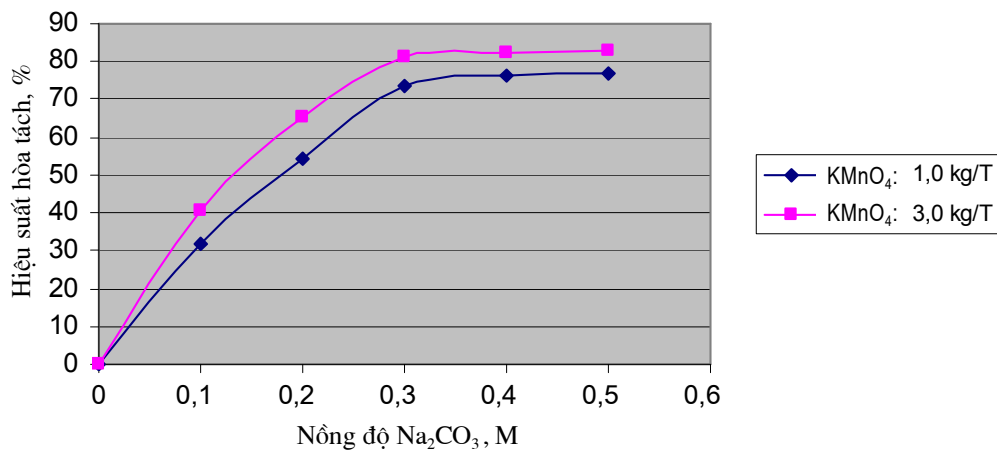
uran có thể chuyển vào miền động học mà ở đó tốc độ hòa tan quặng được xác định bởi tốc độ oxi hóa để chuyển uran từ trạng thái hóa trị 4 sang trạng thái hóa trị 6. Các phản ứng lúc này có thể biểu diễn như sau:



Điều này cũng giải thích vì sao khi sử dụng lượng chất oxi hóa 3,0 kg KMnO<sub>4</sub> / 1 T quặng lại cho hiệu suất hòa tách cao hơn so với trường hợp sử dụng 1,0 kg KMnO<sub>4</sub> / 1 T quặng.

Bảng 3: Ảnh hưởng của nồng độ cacbonat lên hiệu suất hòa tách quặng

Nồng độ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , M	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Hiệu suất hòa tách, η% (1,0 kg KMnO <sub>4</sub> / T quặng)	31,8	54,3	73,6	76,4	76,8
Hiệu suất hòa tách, η% (3,0 kg KMnO <sub>4</sub> / T quặng)	40,5	65,3	81,3	82,4	82,7



Hình 1: Sự phụ thuộc hiệu suất hòa tách uran vào nồng độ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

#### 4. Sự phụ thuộc của hiệu suất hòa tách vào thời gian hòa tách

Sự phụ thuộc của hiệu suất hòa tách vào thời gian hòa tách được chỉ ra ở bảng 4.

Bảng 4: Sự phụ thuộc của hiệu suất hòa tách vào thời gian hòa tách

Thời gian hòa tách, giờ	2	6	12	24	36	48
Hiệu suất hòa tách, η%	65,8	67,2	73,5	76,4	80,7	81,3

### 5. So sánh một số thành phần chủ yếu của dung dịch hòa tách thu được theo phương pháp cacbonat và phương pháp axit

Sản phẩm dung dịch uran thu nhận được từ phương pháp hòa tách cacbonat và phương pháp

hòa tách axit trên cùng một đối tượng quặng được chỉ ra ở bảng 5. So với sản phẩm dung dịch uran thu được bằng phương pháp hòa tách axit thì rõ ràng phương pháp hòa tách cacbonat này có độ chọn lọc tốt hơn.

Bảng 5. Thành phần dung dịch hòa tách bằng các phương pháp khác nhau

Thành phần dung dịch, g/l	Hòa tách cacbonat	Hòa tách axit
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1,35	1,17
Fe	0,07	2,83
SiO <sub>2</sub>	0,09	2,34
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,004	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12	0,237

### IV - KẾT LUẬN

- Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số như kích thước hạt, nồng độ cacbonat, chất oxi hóa, thời gian hòa tách trong điều kiện áp suất không khí lên hiệu suất hòa tách quặng uran. Kết quả cho thấy với các thông số: nhiệt độ 90°C, nồng độ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 35,0 g/l và NaHCO<sub>3</sub> 15,0 g/l, chất oxi hóa KMnO<sub>4</sub> 3,0 kg / 1 T quặng, thời gian hòa tách 48 giờ cho hiệu suất hòa tách uran đạt gần 81,3%.

- So với phương pháp hòa tách bằng axit, phương pháp hòa tách cacbonat có ưu điểm: Tránh được sự ăn mòn, do đó thiết bị hòa tách quặng chỉ cần làm bằng nguyên liệu thép thông thường là đủ. Hòa tách bằng phương pháp cacbonat có tính chọn lọc cao hơn, các nguyên tố như Fe, Al, Ti, Si có trong quặng hầu như không hòa tan hoặc hòa tan rất ít, do đó sẽ thu nhận được dung dịch sạch hơn, vì vậy, có thể kết tủa trực tiếp để thu hồi sản phẩm uran kỹ thuật từ dung dịch hòa tách. Làm việc với dung dịch cacbonat sẽ an toàn hơn cho người lao động so với làm việc với dung dịch axit.

- Bên cạnh những ưu điểm đã nêu, phương pháp hòa tách cacbonat có những nhược điểm như: hiệu suất hòa tách uran thấp hơn, quặng phải nghiền mịn hơn nên khó khăn cho khâu lọc rửa tiếp theo, không thể sử dụng phương pháp chiết để thu hồi uran từ dung dịch hòa tách cacbonat.

- Để nâng cao hiệu suất hòa tách bằng phương pháp cacbonat cần sử dụng các biện pháp như: tăng nhiệt độ của quá trình và tiến hành hòa tách dưới áp lực (sử dụng ô tô-cla) hoặc kéo dài thời gian hòa tách quặng.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Uranium Extraction Technology. Technical Report Series, No. 3590. International Atomic Energy Agency (1993).
2. Cao Hùng Thái, Thân Văn Liên. Tạp chí Hóa học, T. 38, số 2 (2000).
3. R. C. Meritt. Extrative Metallurgy of Uranium. Colorado School of Mines Res. Inst. Golden (1971).