

## ỨNG DỤNG KHẢ NĂNG TRAO ĐỔI ION CỦA AMP VÀ AWP TRONG XỬ LÝ THẢI PHÓNG XẠ CHỨA Li, Na, K, Ca, Mg, Ba

NGUYỄN AN SƠN\*, ĐẶNG LÀNH\*

### TÓM TẮT

Trong quá trình vận hành nhà máy điện hạt nhân (NPP), trao đổi nhiệt giữa vòng sơ cấp và vòng thứ cấp không tránh khỏi nhiễm và rò rỉ phóng xạ, do vậy, xử lý nước bị nhiễm phóng xạ trước khi ra môi trường là cần thiết. Bài báo ứng dụng phương pháp trao đổi ion của Ammonium phosphomolybdate n-hydrate (AMP), và Ammonium phosphotungstate n-hydrate (AWP) lên các ion kiềm Li(I), (Na(I), K(I), và kiềm thổ Ca(II), Mg(II), Ba(II). Kết quả cho thấy hiệu suất trao đổi của các kim loại kiềm khá cao, và ứng dụng tốt trong quá trình xử lý môi trường chứa các chất phóng xạ này.

**Từ khóa:** AMP, AWP, trao đổi ion, thải phóng xạ.

### ABSTRACT

**Applying the ability of ion exchange of AMP and AWP in the disposal of radioactive waste containing Li, Na, K, Ca, Mg, Ba in water**

During the operation of Nuclear Power Plant (NPP), the thermal exchange between primary cycle to secondary cycle creates a leak of radioactivity. Therefore, the disposal of radioactive waste in water is necessary before they come out to the environment. The article presents the application of the ability of ion exchange of Ammonium phosphomolybdate n-hydrate (AMP), and Ammonium phosphotungstate n-hydrate (AWP) on alkaline ion: Li(I), (Na(I), K(I), and alkaline earth ion Ca(II), Mg(II), Ba(II). The results show that the inorganic exchange efficiencies of alkalines are rather high, and can be effectively applied in radioactive waste disposal.

**Keywords:** AMP, AWP, Ion exchange, Radioisotope waste.

### 1. Tổng quan

Trong vận hành NPP, với Lò nước áp lực (PWR - Pressurized Water Reactor) và Lò nước sôi (BWR - Boiling Water Reactor), chất trao đổi nhiệt là nước. Trong quá trình trao đổi nhiệt, một lượng chất phóng xạ sinh ra khi vận hành NPP sẽ bị rò rỉ ra môi trường bên ngoài. Nếu không có biện pháp giảm thiểu hay thu góp thì chúng sẽ thải ra môi trường biển và khuếch tán trong nước làm ô nhiễm môi trường tự nhiên. Vì vậy, các biện pháp ngăn chặn, xử lý chất thải phóng xạ là một trong những tiêu chí cần thiết, và là điều kiện cần thiết để xem xét cấp phép vận hành NPP.

Bằng công nghệ thiết kế hiện đại của NPP thế hệ III, III Smart, và đang triển khai thế hệ IV đã khắc phục đáng kể việc rò rỉ phóng xạ trong quá trình trao đổi nhiệt giữa

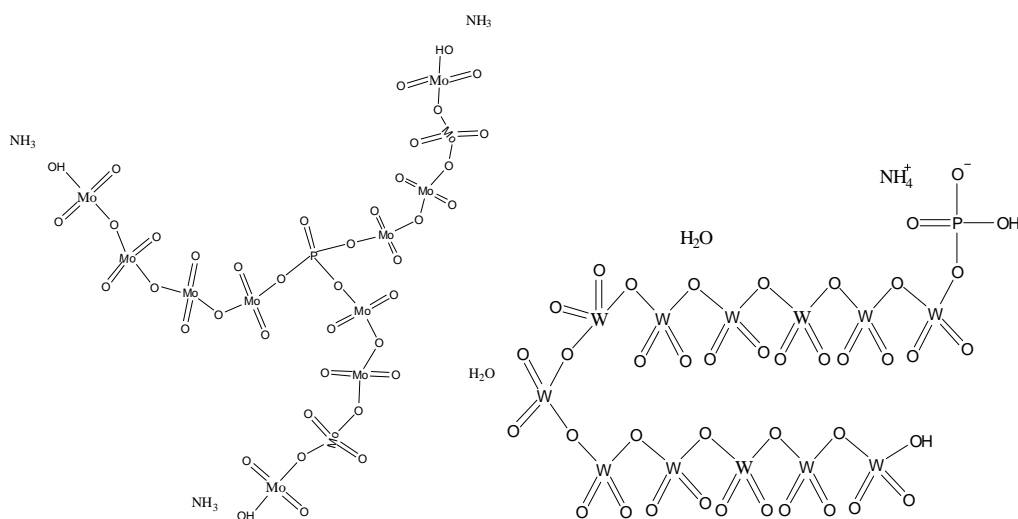
\* TS, Trường Đại học Đà Lạt; Email: sonnguyendlu@yahoo.com

vòng I và vòng II của NPP. Việc tái sử dụng lại lượng nước trong các vòng tuần hoàn luôn được đặt ra [1, 2]. Tuy nhiên, cho dù hạn chế đến mức độ nào đi nữa thì khả năng rò rỉ phóng xạ khi vận hành NPP cũng không tránh khỏi. Có nhiều phương pháp hóa học để thu thập các nguyên tố phóng xạ dạng kim loại và các hợp chất của nó, việc chọn lựa tối ưu những phương pháp phụ thuộc vào loại chất thải phóng xạ.[3, 5, 6]

Gần đây, các nghiên cứu ngoài nước đã sử dụng phương pháp hấp phụ chất phóng xạ bởi các axit dạng nhựa[3, 4, 7]. Sử dụng phương pháp này mang lại hiệu suất cao trong việc thu giữ các chất phóng xạ. Nhược điểm của phương pháp là sản phẩm hấp phụ ở dạng hữu cơ thường không bền, dễ bị phân hủy trong môi trường phóng xạ cao.

Phương pháp dùng phức vô cơ đã được khuyến cáo sử dụng để thu thập các chất thải phóng xạ dạng kim loại và hợp chất của chúng [5]. Ưu điểm của phương pháp là tạo ra những phức chất khá bền bởi tác động của môi trường phóng xạ cao, tuy nhiên hiệu suất trao đổi phụ thuộc mạnh vào từng nguyên tố và hợp chất trao đổi.

Trong nghiên cứu này, hai phức chất vô cơ Ammonium phosphomolybdate n-hydrate (AMP), và ammonium phosphotungstate n-hydrate (AWP) được sử dụng, chúng đóng vai trò là chất trao đổi, và kết quả tạo ra các muối rắn, hình thành hai lớp bên trong môi trường. Nhờ việc lọc nước trong các vòng trao đổi nhiệt của NPP, các chất phóng xạ này đã được thu góp. AMP và AWP là những phức chất chứa Molybdate (Mo) và Tungstate (W), đóng vai trò trao đổi với một số kim loại kiềm, kiềm thổ và các hợp chất của chúng. Cấu tạo của AMP và AWP được mô tả ở Hình 1.



**Hình 1. a)** Cấu tạo của AMP

**Hình 1. b)** Cấu tạo của AWP

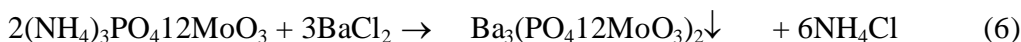
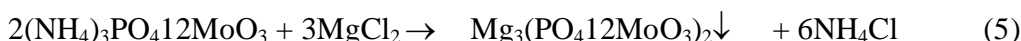
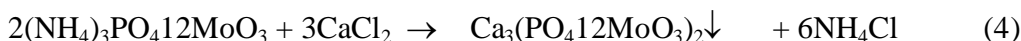
**Hình 1.** Cấu tạo của AMP và AWP

Các sản phẩm phóng xạ sau phân hạch được tạo ra trong quá trình vận hành NPP, và một số sản phẩm được kích hoạt từ các thành phần bên trong NPP. Như vậy, quá trình vận hành NPP sẽ sinh ra rất nhiều đồng vị phóng xạ, và việc sản sinh các đồng vị như  ${}^8_3\text{Li}$ ,  ${}^9_3\text{Li}$ ,  ${}^{22}_{11}\text{Na}$ ,  ${}^{24}_{11}\text{Na}$ ,  ${}^{40}_{19}\text{K}$ ,  ${}^{41}_{19}\text{K}$ ,  ${}^{25}_{12}\text{Mg}$ ,  ${}^{26}_{12}\text{Mg}$ ,  ${}^{41}_{20}\text{Ca}$ ,  ${}^{45}_{20}\text{Ca}$ ,  ${}^{134}_{56}\text{Ba}$ ,  ${}^{135}_{56}\text{Ba}$ , ... là không tránh khỏi.

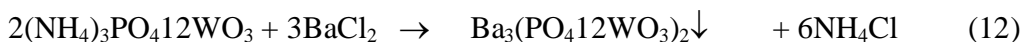
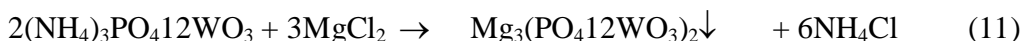
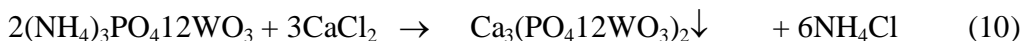
## 2. Phương pháp phân tích

Để thực hiện quá trình phản ứng trao đổi, việc axit hóa môi trường ô nhiễm là cần thiết. Trong nghiên cứu này, HCl được sử dụng cho quá trình axit hóa, các muối LiCl, NaCl, KCl (gọi là ACl – các muối kim loại kiềm); và CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> (gọi là AECl<sub>2</sub> – các muối kim loại kiềm thổ) được tạo ra trong quá trình axit hóa, và phản ứng trao đổi với AMP và AWP được mô tả trong các phương trình 1÷12 như sau:

Trường hợp với trao đổi bởi AMP:



Trường hợp với trao đổi bởi AWP:



Khi nồng độ HCl trong môi trường khác nhau thì hiệu suất trao đổi sẽ khác nhau. Quá trình trao đổi vô cơ tạo nên 2 lớp của dung dịch, phần không hòa tan nằm ở lớp dưới. Hệ số trao đổi ( $K_d$ ) được xác định bởi công thức sau:

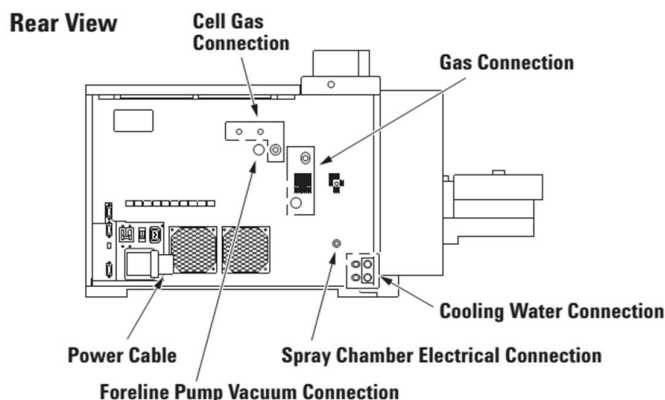
$$K_d = \frac{[\text{solute}]_i}{[\text{solute}]_{aq}} = \frac{C_i}{C_{aq}} = \frac{W_i / V_i}{W_{aq} / V_{aq}} \quad (13)$$

trong đó,  $i$  và  $aq$  lần lượt chỉ các thông số liên quan đến trước và sau trao đổi vô cơ,  $W_i$  và  $W_{aq}$  là khối lượng tương ứng của các kim loại ở hai lớp.

### 3. Thực nghiệm và thảo luận

#### 3.1. Hệ thực nghiệm và quy trình chuẩn bị mẫu

Thực nghiệm được tiến hành đo đặc trên hệ phổ kế khối lượng (Plasma mass spectrometer), loại Agilent 7700 Series ICP-MS, đây là hệ phổ kế xác định định lượng đa nguyên tố với thời gian đo ngắn, độ chính xác cao. Hình 2 mô tả cấu trúc của hệ phổ kế Agilent 7700.



**Hình 2.** Cấu trúc hệ phổ kế khối lượng Agilent 7700 Series ICP-MS

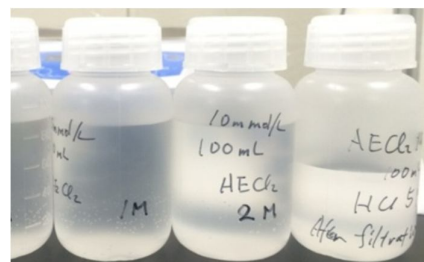
Nghiên cứu được tiến hành tại Khoa Kỹ thuật An toàn hệ thống hạt nhân, Trường Đại học Kỹ thuật Nagaoka (Nhật Bản). Thực nghiệm sử dụng phương pháp trao đổi vô cơ trong môi trường acid hóa. Dùng các muối LiCl, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, và BaCl<sub>2</sub> (có độ tinh khiết đạt  $\geq 99.0\%$ ) trong môi trường HCl có nồng độ khác nhau, cụ thể: 10 mmol/L các dung dịch LiCl, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> trong môi trường HCl với nồng độ HCl là 0,1, 0,5, 1, 2, và 5 mol/L.

Việc tạo mẫu trước khi tiến hành thí nghiệm là cần thiết. Trước hết, tạo 3 mẫu chuẩn gồm các nguyên tố Li, Na, K, Mg, Ca, Ba với hàm lượng lần lượt là 1ppb, 10ppb và 100ppb. Các mẫu chuẩn này dùng xây dựng đường chuẩn hiệu suất của hệ, và là điều kiện cần thiết để xác định định lượng của các nguyên tố liên quan trong mẫu trước và sau khi xử lí.

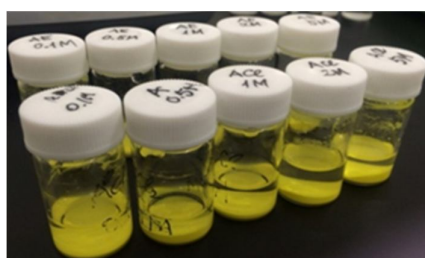
Cụ thể, với các dung dịch khác nhau về nồng độ acid ở trên, thêm vào khoảng ~1g AMP, và AWP lần lượt vào các muối ACl và AECl<sub>2</sub> có nồng độ HCl khác nhau, gọi tên tương ứng là AMP ACl, AMP AECl<sub>2</sub>, và AWP ACl, AWP AECl<sub>2</sub>. Tất cả các mẫu được giữ ở nhiệt độ phòng, và khuấy liên tục trong 24 giờ bằng máy nhằm đảm bảo xảy ra hoàn toàn các quá trình trao đổi vô cơ. Sau đó, các mẫu này bằng bộ lọc nano loại Minisart® SRP (đường kính lọc qua là 0,45 $\mu$ m) nhằm thu lại các chất trao đổi vô cơ có trong mẫu. Hình 3 trình bày hình dạng bộ lọc, Hình 4, Hình 5 trình bày các mẫu chế tạo.



**Hình 3.** Hình dạng bộ lọc và cách lọc



**Hình 4.** Mẫu  $ACl$  và  $AECl_2$  trước khi thêm AMP và AWP



**Hình 5. a)** Mẫu được thêm AMP và AWP nhưng chưa được lọc kết tủa



**Hình 5. b)** Mẫu được thêm AMP và AWP sau khi được lọc kết tủa

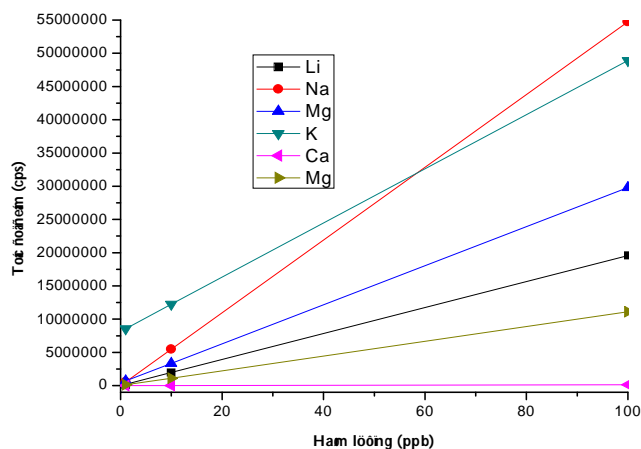
**Hình 5.** Hình dạng mẫu

### 3.2. Kết quả và thảo luận

Sử dụng 3 mẫu chuẩn để xây dựng đường chuẩn hiệu suất của hệ phổ kế, các đường chuẩn với các nguyên tố Li-7, Na-23, K-39, Mg-24, Ca-43, Sr-88, Ba-137 được trình bày ở Bảng 1 và Hình 6. Các hàm chuẩn hiệu suất tương ứng mô tả ở Phương trình 14÷22.

**Bảng 1.** Tốc độ đếm (cps - counts per second) phụ thuộc vào hàm lượng nguyên tố trong mẫu

Đồng vị cps	Concentration of standard samples (M)		
	1	10	100
Li-7	203183	1964033	19572527
Na-23	542846	5463276	54739889
Mg-24	707390	3351632	29791205
K-39	8570505	12236967	48901591
Ca-43	3889	16321	146407
Ba-137	119846	1119294	11113774



**Hình 6.** Đường cong hiệu suất đối với các kim loại

Kết quả khớp thực nghiệm sự phụ thuộc tốc độ đếm theo hàm lượng các đồng vị trong mẫu như sau:

$$\text{Trường hợp Li-7: } y = 7533,35x + 195649,94 \quad (14)$$

$$\text{Trường hợp Na- 23: } y = 541643,43x + 15988,89 \quad (15)$$

$$\text{Trường hợp Mg-24: } y = 293775,92x + 413513,22 \quad (16)$$

$$\text{Trường hợp K-39: } y = 407384,71x + 8163120 \quad (17)$$

$$\text{Trường hợp Ca-43: } y = 1464,07x + 2369,54 \quad (18)$$

$$\text{Trường hợp Ba-137: } y = 111049,78x + 8795,95 \quad (19)$$

trong đó,  $y$  là tốc độ đếm (cps),  $x$  là hàm lượng các đồng vị kim loại trong mẫu (ppb).

Quá trình trao đổi vô cơ xảy ra khi đưa AMP và AWP vào các mẫu được thể hiện qua Bảng 2.

**Bảng 2.** Hàm lượng của các nguyên tố kim loại phụ thuộc vào sự trao đổi vô cơ của AMP và AWP

**Bảng 2.1.** Trường hợp với kim loại kiềm

Hàm lượng các kim loại (ppb)		Nồng độ dung dịch (M)				
		0,1	0,5	1	2	5
Li	Ban đầu	53,97	59,03	54,07	54,5	54,86
	Sau trao đổi AMP	53,3	58,92	54,07	54,26	52,13
	$K_d$ (mL/g)	0,126	0,019	0,000	0,044	0,524
	Sau trao đổi AWP	9,73	56,92	53,89	53,32	52,36
	$K_d$ (mL/g)	45,468	0,371	0,033	0,221	0,477
Na	Ban đầu	81,36	43,28	104,29	75,48	85,82

	Sau trao đổi AMP	81,25	43,27	104,29	75,47	85,82
	K <sub>d</sub> (mL/g)	0,014	0,002	0,000	0,001	0,000
	Sau trao đổi AWP	81,23	43,27	104,29	75,47	85,81
	K <sub>d</sub> (mL/g)	0,016	0,002	0,000	0,001	0,001
K	Ban đầu	126,56	128,67	118,09	124,97	131,9
	Sau trao đổi AMP	106,12	116,58	112,11	116,2	116,23
	K <sub>d</sub>	1,926	1,037	0,533	0,755	1,348
	Sau trao đổi AWP	22,33	111,03	110,72	112,06	115,09
	K <sub>d</sub>	46,677	1,589	0,666	1,152	1,461

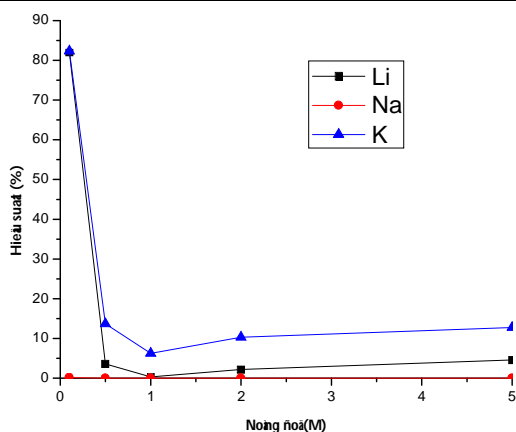
Bảng 2.2. Trường hợp với kim loại kiềm thổ

Hàm lượng các kim loại (ppb)		Nồng độ dung dịch (M)				
		0,1	0,5	1	2	5
Mg	Ban đầu	97,92	93,64	96,77	101,81	99,3
	Sau trao đổi AMP	86,79	85,31	84,45	98,54	99,13
	K <sub>d</sub> (mL/g)	1,282	0,976	1,459	0,332	0,017
	Sau trao đổi AWP	87,57	85,65	84,54	98,6	99,13
	K <sub>d</sub> (mL/g)	1,182	0,933	1,447	0,326	0,017
Ca	Ban đầu	148,94	154,97	149,94	149,38	146,24
	Sau trao đổi AMP	131,18	137,26	129,64	144,77	145,13
	K <sub>d</sub> (mL/g)	1,354	1,290	1,566	0,318	0,076
	Sau trao đổi AWP	131,27	137,8	130,08	145,65	145,94
	K <sub>d</sub> (mL/g)	1,346	1,246	1,527	0,256	0,021
Ba	Ban đầu	232,03	225,2	227,36	229,6	225,41
	Sau trao đổi AMP	192,78	190,86	195,3	219	225,13
	K <sub>d</sub> (mL/g)	2,036	1,799	1,642	0,484	0,012
	Sau trao đổi AWP	194,53	199,05	205,77	226,21	225,2
	K <sub>d</sub> (mL/g)	1,928	1,314	1,049	0,150	0,009

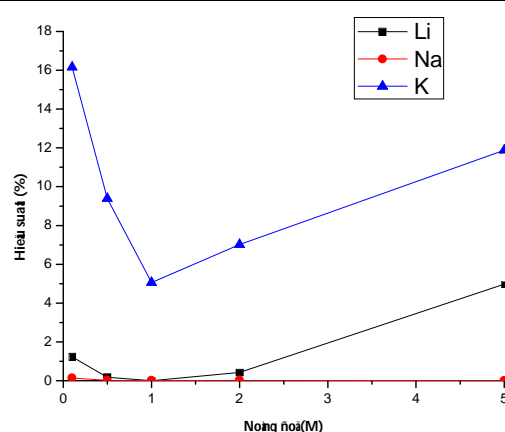
Thực nghiệm cho thấy, hiệu suất trao đổi vô cơ (%) xét cho hai trường hợp AMP và AWP đối với các nguyên tố kim loại trong mẫu được trình bày ở Bảng 3, Bảng 4, Hình 7, Hình 8, Hình 9, Hình 10.

**Bảng 3.** Hiệu suất trao đổi vô cơ với các hợp chất của kim loại kiềm

Nồng độ (M)	Trường hợp với chất trao đổi AMP (%)			Trường hợp với chất trao đổi AWP (%)		
	Li	Na	K	Li	Na	K
0,1	1,23	0,14	16,16	81,96	0,16	82,36
0,5	0,18	0,02	9,39	3,57	0,02	13,71
1	0,01	0,01	5,06	0,33	0,01	6,24
2	0,43	0,02	7,02	2,17	0,02	10,33
5	4,98	0,01	11,88	4,56	0,01	12,75



**Hình 7.** Hiệu suất trao đổi của các kim loại kiềm đối với AMP phụ thuộc vào nồng độ HCl

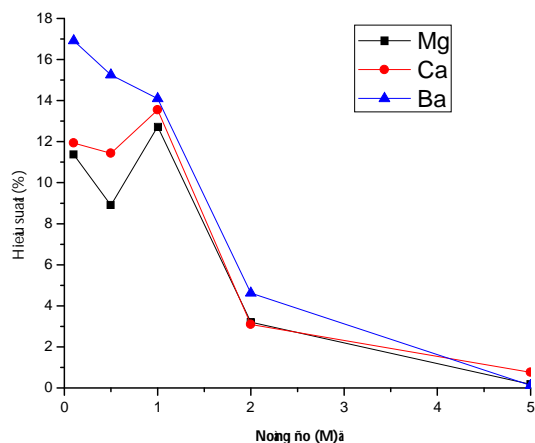


**Hình 8.** Hiệu suất trao đổi của các kim loại kiềm đối với AWP phụ thuộc vào nồng độ HCl

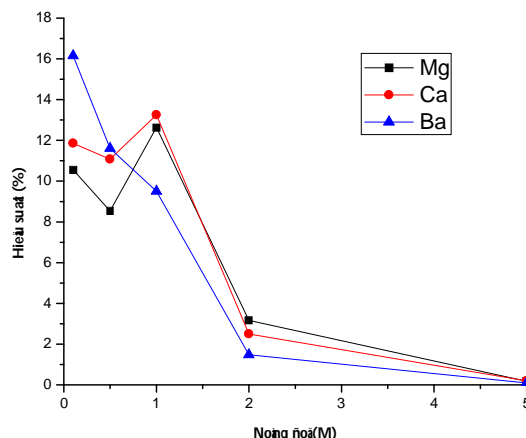
**Bảng 4.** Hiệu suất trao đổi vô cơ với các hợp chất của kim loại kiềm thổ

Nồng độ (M)	Trường hợp với chất trao đổi AMP (%)			Trường hợp với chất trao đổi AWP (%)		
	Mg	Ca	Ba	Mg	Ca	Ba
0,1	11,37	11,93	16,92	10,56	11,86	16,16
0,5	8,90	11,43	15,25	8,54	11,08	11,61
1	12,73	13,54	14,10	12,64	13,25	9,50
2	3,21	3,09	4,62	3,16	2,50	1,48
5	0,18	0,76	0,12	0,18	0,20	0,09





**Hình 9.** Hiệu suất trao đổi của các kim loại kiềm thổ đối với AMP phụ thuộc vào nồng độ HCl



**Hình 10.** Hiệu suất trao đổi của các kim loại kiềm thổ đối với AWP phụ thuộc vào nồng độ HCl

Kết quả cho thấy, khả năng trao đổi vô cơ phụ thuộc vào nồng độ acid và loại vật liệu trao đổi, cũng như các chất thải phóng xạ. Với kim loại kiềm, hiệu suất trao đổi đạt đến hơn 82% (đối với K) ở nồng độ môi trường acid thấp, và giảm hiệu suất trao đổi khi tăng nồng độ acid. Trường hợp với Na và Li thì hiệu suất trao đổi vô cơ rất thấp với các chất AMP và AWP; do vậy, không khả thi trong việc thu thập chất thải phóng xạ của chúng bằng phương pháp này.

Với kim loại kiềm thổ Mg, Ca, Ba, cũng có hành vi trao đổi vô cơ tương tự với các kim loại kiềm. Tuy nhiên, hiệu suất trao đổi không cao. Giá trị lớn nhất chỉ đạt đến 16% cho trường hợp Ba, điều này cần xem xét tính đến hiệu quả kinh tế khi sử dụng phương pháp này.

#### 4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, phương pháp trao đổi vô cơ đã được ứng dụng trong việc thu thập một số chất thải phóng xạ dạng kiềm và kiềm thổ. Kết quả thực nghiệm có thể ứng dụng phương pháp cho việc thu thập chất thải phóng xạ thuộc nguyên tố K vì hiệu suất trao đổi rất cao. Một số chất thải phóng xạ dạng kiềm thổ cũng có thể sử dụng phương pháp này, tuy nhiên, hiệu suất không cao, và cần thiết phải quan tâm đến nồng độ acid trong môi trường xử lý.

**Ghi chú:** Đề tài được hoàn thành do Ban điều hành đề án Phát triển nguồn nhân lực trong lĩnh vực Năng lượng nguyên tử tài trợ đợt nghiên cứu tại Nhật Bản; cảm ơn GS. Tatsuya Suzuki, Khoa An toàn thiết bị hạt nhân - Trường Đại học Nagaoka (Nhật Bản) đã giúp đỡ, hỗ trợ thiết bị, hóa chất phục vụ cho nghiên cứu này.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. James, D. Navratil & Yuezhou Wei (2001), *Actinide ion exchange technology in the back end of the nuclear fuel cycle*, Nukleonika, Vol 46 (2), 75–80
2. Menze, (M. H. Frere and R. G. 1963), *The behavior of radioactive fallout in soils and plants*, a review prepared for the committee on effects of atomic radiation on agriculture and food supplies, National academy of sciences - National research council Washington, D. C
3. Nogami, M., Fujii Y., & Sugo, T. (1996), *Radiation resistance of pyridine type anion exchange resins for spent fuel treatment*, Journal of Radioanalytical and Nuclear chemistry, Vol. 203, No. 1, 109-117
4. Omer, S. Taskin, Baris Kiskan, Abdullah Aksu, Nuray Balkis, Jens Weber, & Yusuf Yagci (2014), *Polybenzoxazine: A Powerful Tool for Removal of Mercury Salts from Water*, Chemistry a European Journal, Vol 20, 10953 – 10958
5. Tatsuya Suzuki, Yasuhiko Fujii, Wu Yan, Hitoshi Mimura, Shin-ichi Koyama & Masaki Ozawa, (2009), *Adsorption behavior of VII group elements on tertiary pyridine resin in hydrochloric acid solution*, J Radioanal Nucl Chem, Vol 282, 641–644
6. Yu TACHIBANA, Toshitaka KANESHIKI, Masao NOMURA, & Tatsuya SUZUKI (2014), *Adsorption Behavior of Radionuclides Using Novel Tannic Acid-type Resin Embedded in High-porous Silica Beads in Sea water*, J. ION exchange, Vol.25, No.4, 199-206
7. Yusuke Tomobuchi, Yu Tachibana, Masao Nomura & Tatsuya Suzuki (2014), *Effect of alcohols on separation behavior of rare earth elements using benzimidazole-type anion-exchange resin in nitric acid solutions*, J Radioanal Nucl Chem

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 28-6-2016; ngày phản biện đánh giá: 22-8-2016;  
ngày chấp nhận đăng: 13-9-2016)