

TỔNG HỢP VÀ ỨNG DỤNG VẬT LIỆU SBA-15 VÀ COMPOSITE SBA-15/TiO₂ NANOTUBE TỪ THỦY TINH LÔNG VIỆT NAM ĐỂ LOẠI BỎ URANI(VI) VÀ THORI(IV) KHỎI DUNG DỊCH

Vật liệu mao quản trung bình silica SBA-15 và vật liệu biến tính composite SBA-15/TiO₂ nanotubes được tổng hợp thành công từ thủy tinh lông Việt Nam và axit sunfuric. Các đặc tính của mẫu vật liệu đã tổng hợp được xác định bằng các kỹ thuật XRD, BET, TEM. Nghiên cứu quá trình hấp phụ urani(VI) và thori(IV) trên vật liệu được thực hiện theo phương pháp mẻ, một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ như pH, thời gian tiếp xúc, nồng độ đầu của các ion U(VI) và Th(IV) đã được khảo sát.

Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu SBA-15/TiO₂ nanotubes đối với cả hai kim loại đã tăng đáng kể (666 mg/g đối với urani và 222 mg/g đối với thori) so với SBA-15 (476 mg/g đối với urani và 116 mg/g đối với thori). Các kết quả nghiên cứu phù hợp với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và mô hình động học biểu kiến bậc hai.

1. MỞ ĐẦU

Các chất thải ô nhiễm các đồng vị phóng xạ, các kim loại nặng có nguồn gốc từ các cơ sở nghiên cứu và ứng dụng kỹ thuật hạt nhân, công nghiệp khai khoáng và nhà máy điện hạt nhân đã và đang là vấn đề nóng về môi trường. Các hạt nhân phóng xạ như urani (238), thori (232), radi (226), cesi (137, 134), iod (131), chì (210), ... có trong chất thải phóng xạ ở các pha lỏng, rắn, khí... rất độc hại và gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Có nhiều phương pháp xử lý chất thải phóng xạ nhưng hiện nay xu thế tìm ra những giải pháp công nghệ, sử dụng vật liệu mới có dung lượng hấp phụ cao và chọn lọc đối với các ion phóng xạ, tốc độ xử lý cao, giá thành cạnh tranh và giảm thể tích lưu trữ chất thải phóng xạ thứ cấp sau xử lý là vấn đề đang được quan tâm nghiên cứu và phát triển [9,10].

Vật liệu hấp phụ hiệu năng cao silic dioxid mao quản trung bình SBA-15 có khả năng hấp phụ

đối với các nguyên tố phóng xạ U, Th, Cs trong nước thải nhiễm phóng xạ [1]. Vật liệu SBA-15 có bề mặt riêng lớn (500-1000 m²/g) đường kính mao quản trung bình lớn (3- 10 nm), có độ bền cơ học và hóa học cao, có thể biến tính hóa làm tăng cường ái lực hấp phụ với các ion phóng xạ trong môi trường nước nên có dung lượng hấp phụ lớn, tốc độ hấp phụ cao, đáp ứng tốt yêu cầu giảm thiểu về thể tích lưu trữ, chôn cất chất thải phóng xạ thứ cấp thu được sau khi xử lý chất thải phóng xạ dạng lỏng [2,3,4]. Khi biến tính vật liệu SBA-15 bằng cách đưa các ion kim loại như Fe, Cu, Ti, Al vào vật liệu SBA-15 để tạo ra các tâm hoạt tính mới nhằm tăng ái lực hấp phụ, tăng tốc độ và độ chọn lọc các ion phóng xạ một cách rõ rệt [8]. Vật liệu biến tính SBA-15/TiO₂ với sự tồn tại của thành phần TiO₂ nanotube (TNT) có khả năng trao đổi ion với các cation Na⁺ trong mạng lưới dioxid titan nanotube, vì vậy làm tăng cường dung lượng và tốc độ hấp phụ các ion phóng xạ,

đặc biệt là ion urani (VI) và thori (IV) trong môi trường nước [5,6,7,12]. Trong nghiên cứu này vật liệu SBA-15 và vật liệu biến tính SBA-15/TNT đã được tổng hợp từ thủy tinh lỏng Việt Nam làm chất hấp phụ để xử lý ion urani (VI) và thori (IV) trong dung dịch nước để ứng dụng cho mục đích xử lý nước thải ô nhiễm phóng xạ từ các ngành công nghiệp khai khoáng, chế biến quặng có tính phóng xạ, các cơ sở nghiên cứu phóng xạ, các nhà máy điện hạt nhân, đồng thời giảm thiểu thể tích lưu trữ, chôn cất chất thải phóng xạ sau xử lý.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Titan dioxit (TiO_2 , Hàn Quốc, 98%), Natri hidroxit (NaOH , Trung Quốc, 98%), Axit sunfuric (H_2SO_4 (99%), Trung Quốc), PLURONIC P123 (Sigma Aldrich, 98%), Thủy tinh lỏng (Na_2SiO_3 (28% SiO_2), Việt Nam), Muối uranyl axetat ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) và thori clorua (ThCl_4), (Viện Công nghệ xạ hiếm), Arsenazo III ($(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_2(\text{SO}_3\text{H})_2(\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2)_2$, Trung Quốc).

2.2. Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp TiO_2 nanotubes (TNT)

TiO_2 nanotubes được tổng hợp theo phương pháp hồi lưu thủy nhiệt: cho 30 g TiO_2 bột vào 630 ml dung dịch NaOH 10M, khuấy đều 30 phút, siêu âm trong 1h. Sau đó, hỗn hợp được đưa vào bình autoclave có lót Teflon, đun nóng trong 24h ở 110°C . Hỗn hợp sau phản ứng được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất để có pH = 7, sau đó tiếp tục xử lý axit để trao đổi ion Na^+ bằng cách ngâm trong 500ml HCl (0,1 M) trong 24h (dung dịch có pH = 5). Sản phẩm được lọc, rửa đến pH = 7 trước khi đem sấy ở nhiệt độ 80°C trong 24h, sau đó nung ở 300°C trong 2h. Sản phẩm dạng bột trắng thu được là TiO_2 nanotubes, ký hiệu là TNT.

Tổng hợp SBA-15

Cho 8g P123 vào trong 380 ml nước cất và khuấy

trong 2 giờ ở $35-40^\circ\text{C}$ để tạo thành dung dịch đồng nhất. 37g thủy tinh lỏng được thêm vào dung dịch đó ở nhiệt độ phòng khuấy trộn trong 1h. Tiếp theo, thêm nhanh 48g H_2SO_4 98% vào dung dịch và khuấy tiếp trong 30 phút. Sau đó, giảm tốc độ khuấy để giữ hỗn hợp dạng gel trong 18 giờ và làm già hóa trong 24h tại 80°C . Chất rắn tách từ hỗn hợp được lọc, rửa bằng nước cất cho đến khi pH = 7, sấy khô ở nhiệt độ phòng. Bột rắn nhận được đem nung ở 550°C trong 5h để thu được sản phẩm cuối cùng là SBA-15.

Tổng hợp SBA-15/ TiO_2 nanotubes (SBA-15/TNT)

Cho 8g P123 vào trong 380 ml nước cất và khuấy trong 2 giờ ở $35-40^\circ\text{C}$ để tạo thành dung dịch đồng nhất. Cho 37g thủy tinh lỏng vào dung dịch đó ở nhiệt độ phòng khuấy trộn trong 1h, sau đó thêm 7g TiO_2 nanotubes vào hỗn hợp (tương ứng với tỷ lệ mol Si/Ti = 1) và tiếp tục khuấy trong 1h với tốc độ 500 vòng/phút. Tiếp theo, thêm nhanh 48g H_2SO_4 98% vào dung dịch và khuấy tiếp trong 30 phút. Sau đó, giảm tốc độ khuấy để giữ hỗn hợp dạng gel trong 18 giờ và làm già hóa trong 24h tại 80°C . Chất rắn tách từ hỗn hợp được lọc, rửa bằng nước cất cho đến khi pH = 7, sấy khô ở nhiệt độ phòng. Bột rắn nhận được đem nung ở 550°C trong 5h để thu được sản phẩm cuối cùng vật liệu biến tính SBA-15/TNT.

2.3. Các phương pháp xác định các đặc trưng vật liệu và phân tích các nguyên tố phóng xạ

Các đặc trưng của các mẫu vật liệu được xác định bằng các kỹ thuật phổ hồng ngoại (FTIR) trên máy Impact-410 (Đức), Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 (BET) đo tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được đo trên máy Jeol-JMS 6490. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được đo tại Viện Vệ sinh dịch tễ trung ương. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ được đo trên máy Shimadzu

XRD-6100 với tia phát xạ CuK α có bước sóng $\lambda = 1.5417\text{\AA}$ tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên ĐHQG Hà Nội, Phân tích xác định nồng độ urani (VI) và thori (IV) trong dung dịch bằng phương pháp Arsenazo III trên máy so màu 6300 ở bước sóng 655 nm và thiết bị quang phổ phát xạ cao tần ICP-MS Spectrometer tại Viện Công nghệ xạ hiếm – Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam.

2.4. Thực nghiệm hấp phụ ion urani (VI) và thori (IV) trong dung dịch nước

Để đánh giá dung lượng hấp phụ urani, thori của vật liệu SBA-15 và SBA-15/TNT và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý urani (VI) và thori (IV), thực nghiệm được tiến hành trong điều kiện hấp phụ theo quy trình như sau: cho 5 mg vật liệu SBA-15 hoặc SBA-15/TNT vào 50 ml dung dịch urani và thori có nồng độ ban đầu là (20 - 300mg/L và 10 - 150 mg/L tương ứng) trong bình nón 100 mL, nhiệt độ của các mẫu được giữ ổn định ở $28\pm 1^\circ\text{C}$ ở pH tối ưu. Các mẫu được lắc trên máy lắc, tốc độ lắc là 120 vòng/phút đến khi quá trình hấp phụ đạt tới trạng thái cân bằng. Lấy mẫu pha lỏng tại các thời gian khác nhau bằng cách hút ra 1 ml dung dịch, lọc tách pha rắn ra khỏi mẫu lỏng bằng bộ màng lọc 0.45 μm , phân tích xác định nồng độ urani và thori trong các mẫu theo phương pháp trắc quang so màu ở bước sóng 665 nm trên máy UV-vis và thiết bị phân tích ICP-MS. Dung lượng hấp phụ urani và thori được tính theo công thức:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V, \text{ (mg/g)}$$

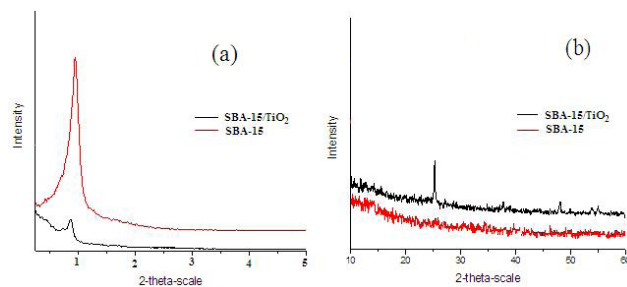
$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V, \text{ (mg/g)}$$

trong đó: C_0 (mg/L) là nồng độ ban đầu; C_t (mg/L) là nồng độ tại thời điểm t; V (L) là thể tích dung dịch; m (g) là khối lượng của vật liệu. C_e (mg/L) là nồng độ tại thời điểm cân bằng, Q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ cân bằng.

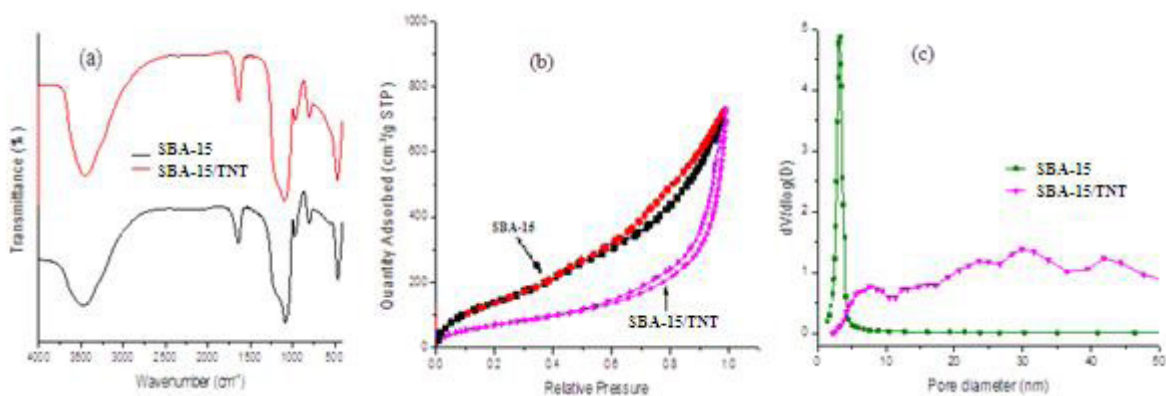
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả xác định các đặc trưng của vật liệu

Phổ XRD của mẫu vật liệu biến tính SBA-15/TNT rất giống với mẫu SBA-15 (Hình 1a), SBA-15 thu được có độ trật tự cao. Đỉnh tương ứng với góc phản xạ hẹp tại $2\theta < 2^\circ$ có cường độ cao nên cấu trúc hình lục giác 2D của mẫu SBA-15/TNT vẫn duy trì. Điều này khẳng định rằng sự kết hợp của titan không ảnh hưởng đến cấu trúc hình lục giác của SBA-15. Kết quả XRD góc rộng (hình 1b) cho thấy rõ ràng rằng một số lượng titan đã được kết hợp vào khung silic dioxit của SBA-15 trong điều kiện thí nghiệm. Các đỉnh cụ thể tại $2\theta = 25,3^\circ$ trong SBA-15/TNT được gán cho pha anatase, cường độ các đỉnh tương ứng với lượng Ti được cho vào. Vì vậy, vật liệu biến tính SBA-15/TNT đã được tổng hợp thành công. Phổ FT-IR của SBA-15 (hình 2a) hiển thị dải hấp thụ ở khoảng tần số hơn 3400 cm^{-1} là đặc trưng cho các phân tử nước trong tinh thể và các phân tử nước bị hấp phụ vật lý bên trong các lỗ xốp. Các đỉnh xuất hiện xung quanh $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ có thể là do Si-O-Si và Si-O-H dao động bất đối xứng kéo dài và cho biết sự có mặt của silic dioxit trong vật liệu sau tổng hợp. Có hai dải mới tại 2931 và 1630 cm^{-1} , tương ứng là các dao động kéo dài của C-H trong nhóm propyl và liên kết C=N. Đối với mẫu SBA-15/TNT, độ hấp thụ IR ở khoảng 960 cm^{-1} thường là đặc trưng của dao động Ti-O-Si. Hầu hết các đỉnh của hai vật liệu đều giống nhau nên việc biến tính không làm thay đổi cấu trúc của SBA-15.



Hình 1. Phổ XRD của mẫu SBA-15 và SBA-15/TNT vùng góc nhỏ (a); SBA-15 và SBA-15/TNT vùng góc rộng (b)



Hình 2. Phổ FTIR của SBA-15 và SBA-15/TNT (a); Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ của các mẫu (b) và đường phân bố kích thước mao quản của các vật liệu (c)

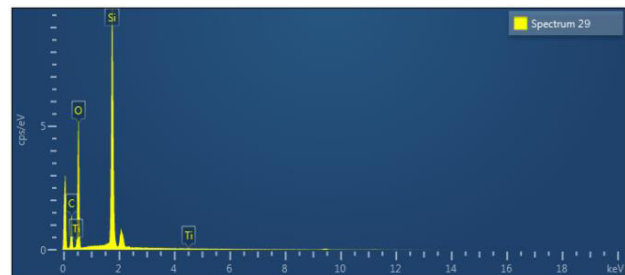
Bảng 1. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu

Vật liệu	d_{pore} (nm)	W. (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_{pore} (cm ³ /g)
SBA-15	3,1	4,1	938	0,78
SBA-15/TNT (Si/Ti = 1)	14,4	4,9	414	1,37

Hình 2 (b) cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ của các vật liệu SBA-15 và SBA-15/TNT có dạng đường đẳng nhiệt dạng IV với sự xuất hiện của vòng trễ ở áp suất tương đối cao ($P/P_0 \sim 0,6 - 0,8$) theo IUPAC. Nó có nghĩa là cấu trúc lục giác của vật liệu mao quản trung bình vẫn còn tồn tại. Tuy nhiên, chúng ta có thể thấy rằng mẫu chứa các ống nano oxit titan vẫn có độ trễ tại $P/P_0 \sim 1$, đặc trưng của mao quản lớn. Do đó, vật liệu SBA-15/TNT là vật liệu đa cấp mao quản micro/meso/macro [11,12].

Đường cong phân bố kích thước mao quản của mỗi mẫu cũng được thể hiện trong Hình 2 (c), và kết quả phân tích các đẳng nhiệt này được tóm tắt trong Bảng 1. Các đường cong phân bố kích thước mao quản cho thấy kích thước mao quản trung bình khoảng ~ 14 nm đối với mẫu SBA-15/TNT lớn hơn của mẫu SBA-15 tinh khiết (3,1 nm). Sự gia tăng rõ rệt về kích thước mao quản trung bình khi các mẫu thay thế Ti có thể là do sự sụt giảm độ dày thành mao quản của các mẫu chứa titan. Có thể thấy rõ rằng mẫu SBA-15/TNT có diện tích bề mặt giảm từ 939 xuống 414 m²/g tương ứng SBA-15 đến SBA-15/TNT. Lý do là oxit titan hình thành trong quá trình tổng hợp, một

phần nó bao phủ lên trên bề mặt vì vậy làm cho diện tích bề mặt riêng giảm và vật liệu bắt đầu xuất hiện các vùng mao quản lớn.

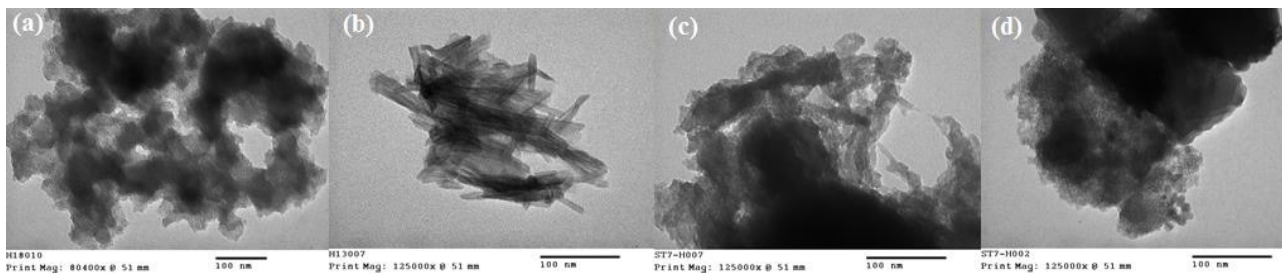


Hình 3. Phổ EDS của SBA-15/TNT

Bảng 2. Các thành phần trong SBA-15/TNT

Các thành phần	C	O	Si	Ti
% Khối lượng	26,18	48,14	22,43	3,25
% Nguyên tử	35,05	48,38	12,84	3,73

Từ kết quả EDX (hình 3 và bảng 2) cho thấy, vật liệu SBA-15/TNT đã được tổng hợp thành công chứa ba phần tử Ti, Si và O. Ảnh TEM (hình 4) cho thấy đối với SBA-15 cấu trúc meso được tạo ra một cách rõ rệt với các kênh mao quản trung bình rất đều đặn có độ trật tự cao. Mặt khác, các ống TiO₂ với kích thước nano được hình thành sau quá trình tổng hợp bằng phương pháp đun hồi lưu. Bên cạnh đó, đối với mẫu vật liệu tổng hợp SBA-15/TNT ảnh TEM cho thấy sự có mặt của các ống TiO₂ tồn tại đồng thời cùng với cấu trúc mao quản trung bình của vật liệu. Điều đó



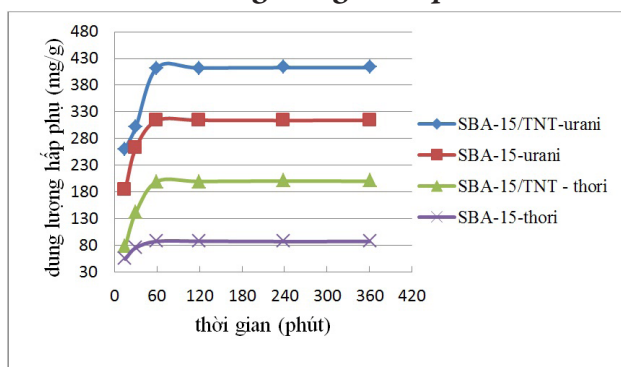
Hình 4. Ảnh TEM các mẫu vật liệu (a) SBA-15; (b) TiO_2 nanotubes; (c, d) SBA-15/TNT

chúng tỏ đã tổng hợp thành công vật liệu tổng hợp SBA-15/TNT.

Từ kết quả EDX (hình 3 và bảng 2) cho thấy, vật liệu SBA-15/TNT đã được tổng hợp thành công chứa ba phần tử Ti, Si và O. Ảnh TEM (hình 4) cho thấy đối với SBA-15 cấu trúc meso được tạo ra một cách rõ rệt với các kênh mao quản trung bình rất đều đặn có độ trật tự cao. Mặt khác, các ống TiO_2 với kích thước nano được hình thành sau quá trình tổng hợp bằng phương pháp đun hồi lưu. Bên cạnh đó, đối với mẫu vật liệu tổng hợp SBA-15/TNT ảnh TEM cho thấy sự có mặt của các ống TiO_2 tồn tại đồng thời cùng với cấu trúc mao quản trung bình của vật liệu. Điều đó chứng tỏ đã tổng hợp thành công vật liệu tổng hợp SBA-15/TNT.

3.2. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ urani (VI) và thori (IV) trong nước

Khảo sát ảnh hưởng thời gian tiếp xúc



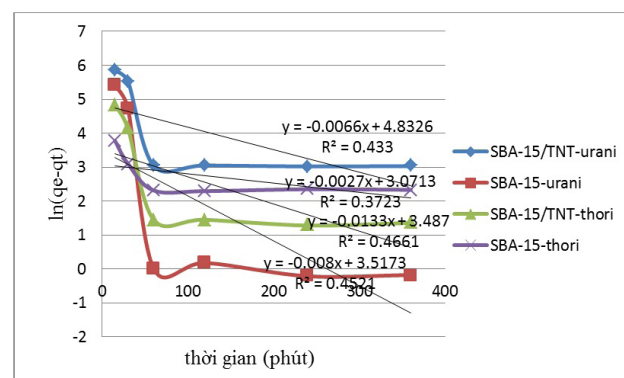
Hình 5. Ảnh hưởng thời gian tiếp xúc đến sự hấp phụ urani và thori trên SBA-15 và SBA-15/TNT

Để đánh giá sự hấp phụ như một hàm của thời gian tiếp xúc, khoảng thời gian tiếp xúc từ 15 phút đến 360 phút được áp dụng cho tất cả các

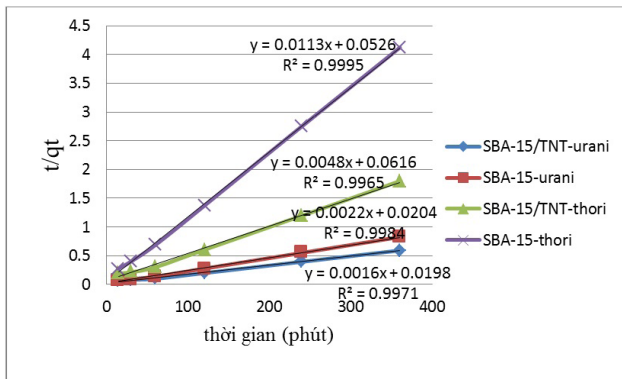
mẫu. Lấy mẫu phân tích vào cuối mỗi khoảng thời gian tiếp xúc, phân huyền phù được tách ra, nồng độ ion trong dung dịch được phân tích bằng phương pháp so màu với arsenazo III và phân tích đối chiếu bằng ICP-MS. Kết quả nghiên cứu động học với sự hấp phụ urani và thori trên SBA-15 và SBA-15/TNT được thể hiện trong hình 5.

Như quan sát trong hình 5, dung lượng hấp phụ tăng nhanh trong 30 phút đầu tiên, sau đó dung lượng hấp phụ tăng chậm dần và đến 60 phút, quá trình hấp phụ đã đạt trạng thái bão hòa. Sơ đồ động học của quá trình hấp phụ bao gồm hai giai đoạn: giai đoạn đầu tiên là hấp phụ tức thời hay hấp phụ bề mặt ngoài, quá trình xảy ra rất nhanh, giai đoạn hai là giai đoạn hấp phụ từ từ trong đó khuếch tán nội bào kiểm soát tốc độ hấp phụ cho đến khi sự hấp phụ đạt đến trạng thái cân bằng. Đối với quá trình hấp phụ urani và thori, chúng ta thấy rằng thời gian để đạt cân bằng trong 60 phút là đủ, vì sự hấp phụ tối đa đạt được trong giai đoạn này.

Động học quá trình hấp phụ urani và thori trên các vật liệu SBA-15 và SBA-15/TNT



Hình 6. Mô hình động học biểu kiến bậc nhất của hấp phụ urani và thori trên SBA-15 và SBA-15/TNT



Hình 7. Mô hình động học biểu kiến bậc hai của hấp phụ urani và thori trên SBA-15 và SBA-15/TNT

Từ các kết quả thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng thời gian tiếp xúc đến sự hấp phụ urani và thori (hình 5), mô hình động học bậc một và bậc hai biểu kiến được xây dựng như sau (hình 6 và hình 7).

Từ hình 6 và hình 7, dựa vào hệ số hồi quy R² có thể thấy rằng, quá trình hấp phụ urani và thori trên SBA-15 và SBA-15/TNT tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc hai mà không tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc nhất [13,14].

Từ mô hình động học, các tham số động học bậc 2 biểu kiến được xác định và trình bày trong bảng 3.

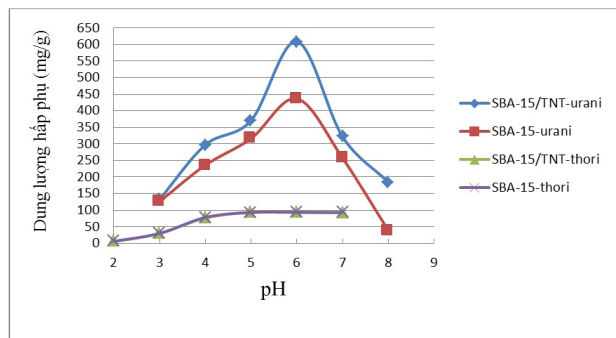
Bảng 3. Các tham số động học bậc hai biểu kiến hấp phụ urani và thori trên SBA-15 và SBA-15/TNT

	Vật liệu	Dạng phương trình động học	R ²	k ₂ (g/mg.phut)	q _m (mg/g)	q _e (mg/g)
Urani	SBA-15/TNT	y = 0,0016x + 0,0198	0,9971	1,29.10 ⁻⁴	629,00	625,00
	SBA-15	y = 0,0022x + 0,0204	0,9984	2,26.10 ⁻⁴	437,16	454,54
Thori	SBA-15/TNT	y = 0,0048x + 0,0616	0,9965	3,74.10 ⁻⁴	204,08	208,33
	SBA-15	y = 0,0113x + 0,0526	0,9995	2,43.10 ⁻³	97,67	88,50

Khảo sát ảnh hưởng của pH

pH của dung dịch là một thông số quan trọng trong khảo sát quá trình hấp phụ, nó ảnh hưởng đến điện tích bề mặt chất hấp phụ, trạng thái tồn tại các ion kim loại và vị trí gắn các ion lên trên bề mặt vật liệu hấp phụ. Để xác định pH tối ưu cho quá trình hấp phụ, các thí nghiệm được tiến hành trong phạm vi pH từ 3 đến 8 với urani và từ 2 đến 7 với thori, nhiệt độ giữ ổn định 28±1°C,

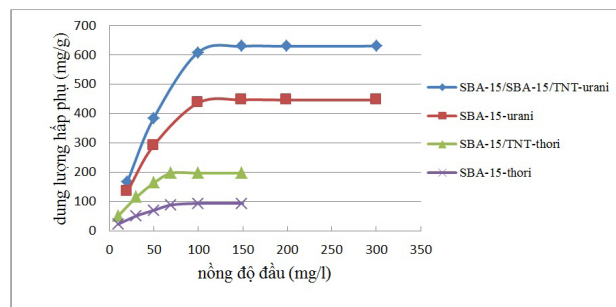
thời gian cân bằng 60 phút, lượng chất hấp phụ 5mg, nồng độ đầu dung dịch urani là 100mg/L, dung dịch thori là 10mg/L.



Hình 8. Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ urani và thori trên SBA-15 và SBA-15/TNT

Hình 8 cho thấy ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ urani và thori trong dung dịch. Lý giải cho dung lượng hấp phụ thấp trong môi trường axit có thể là do sự dư thừa ion H⁺ trong dung dịch. Ngoài ra pH thấp ngăn chặn sự thủy phân của các ion kim loại và bề mặt chất hấp phụ liên kết chặt chẽ với các ion H₃O⁺ cản trở sự tiếp cận của các ion kim loại với các nhóm chức bề mặt. Khi pH tăng sự hấp phụ tăng, sự hấp phụ tối đa urani ở pH =6, thori ở pH =5. Tiếp tục tăng pH, dung lượng hấp phụ urani giảm có thể là do sự thủy phân của các ion uranyl làm giảm hiệu quả hấp phụ, trong khi dung lượng hấp phụ thori gần như không thay đổi khi tăng pH>5. Kết quả cho phép chọn pH tối ưu cho quá trình hấp phụ urani và thori là 6 và 5, tương ứng.

Xây dựng đẳng nhiệt hấp phụ

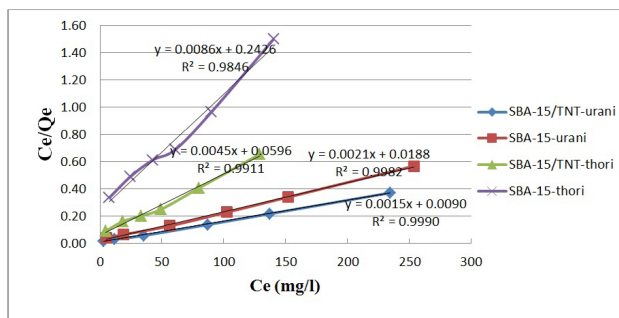


Hình 9. Ảnh hưởng nồng độ đầu đến sự hấp phụ urani và thori trên SBA-15 và SBA-15/TNT

Dung lượng hấp phụ như một hàm của nồng độ

ban đầu của ion trong dung dịch được chỉ ra trong hình 9. Tổng lượng ion kim loại bị hấp phụ tăng khi tăng nồng độ đầu của các ion trong dung dịch và đạt đến dung lượng hấp phụ cực đại ở nồng độ 100 và 70mg/L với urani và thori, tương ứng.

Từ các số liệu thực nghiệm thu được, thế vào phương trình đẳng nhiệt Langmuir dạng tuyến tính để xác định q_{\max} và K_L (hình 10).



Hình 10. Đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir cho sự hấp phụ urani và thori trên SBA-15 và SBA-15/TNT

Từ hình 10, xác định được các giá trị q_{\max} và K_L đối với quá trình hấp phụ urani và thori như sau:

- Đối với quá trình hấp phụ urani:

+ Trên vật liệu SBA-15:

$$q_{\max} = 476,19 \text{ (mg/g)}; K_L = 0,112 \text{ (l/g)}$$

$$q_e = 476,19 \frac{0,112 C_e}{1 + 0,112 C_e}$$

+ Trên vật liệu SBA-15/TiO₂:

$$q_{\max} = 666,67 \text{ (mg/g)}; K_L = 0,167 \text{ (l/g)}$$

$$q_e = 666,67 \frac{0,167 C_e}{1 + 0,167 C_e}$$

- Đối với quá trình hấp phụ thori

+ Trên vật liệu SBA-15:

$$q_{\max} = 116,28 \text{ (mg/g)}; K_L = 0,035 \text{ (l/g)}$$

$$q_e = 116,28 \frac{0,035 C_e}{1 + 0,035 C_e}$$

+ Trên vật liệu SBA-15/TiO₂:

$$q_{\max} = 222,22 \text{ (mg/g)}; K_L = 0,075 \text{ (l/g)}$$

$$q_e = 222,22 \frac{0,075 C_e}{1 + 0,075 C_e}$$

4. KẾT LUẬN

1. Đã đưa ra phương pháp tổng hợp vật liệu SBA-15 và vật liệu biến tính SBA-15/TNT bằng cách biến tính với TiO₂ nanotube bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp từ thủy tinh lỏng và axit sunfuric và bột TiO₂ thương mại.

2. Đã xác định điều kiện tối ưu của quá trình hấp phụ urani (VI) và Th (IV) trên các vật liệu SBA-15 và SBA-15/TNT (Si/Ti = 1) có dung lượng hấp phụ urani và thori là 666mg/g và 222 mg/g, cao hơn rõ rệt so với SBA-15 479 mg/g và 116 mg/g.

3. Qui luật hấp phụ urani và thori trên SBA-15 và SBA-15/TNT tuân theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir tại vùng nồng độ từ 20-300mg/L, pH = 6 và 10-150 mg/L, pH= 5 với urani và thori tương ứng, nhiệt độ 28±1°C.

4. Vật liệu SBA-15 và vật liệu biến tính SBA-15/TNT với giá thành rẻ và đạt hiệu quả cao trong xử lý urani và thori trong môi trường nước là vật liệu có tiềm năng ứng dụng và thương mại hóa để xử lý nước thải ô nhiễm phóng xạ.

**Nguyễn Văn Chính, Nguyễn Bá Tiến,
Lưu Cao Nguyên, Nguyễn Đình Tuyền**

Viện Công nghệ xạ hiếm

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Hui Dan, Yi Ding, Xirui Lu, Fangting Chi, Shibin Yuan, Adsorption of uranium from aqueous solution by mesoporous SBA-15 with various morphologies, J Radioanal Nucl Chem, 2016, 310(3), 1107–1114, 3. Xinghui Wang, Guiru Zhu, Feng Guo, Removal of uranium (VI) ion from aqueous solution by SBA-15, Annals of Nuclear Energy, 2013, 56, 151–157.

[2] Zhao, D., et al. Non-ionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant

- Synthesis of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 12, 6024 – 6036.
- [3] A.Y. Khodakov, V.L. Zholobenko, R. Bechara, D. Durand, *Microporous and Mesoporous Mater.* 79 (2005) 29-39
- [4] Milan Z, Momc'ilovic', Marjan S, Randelovic, Aleksandra R, Zarubica, Antonije E, Onjia, Maja Kokunešoski, Branko Z, Matovic', SBA-15 templated mesoporous carbons for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal, *Chemical Engineering Journal*, 2013,220, 276–283.
- [5] Lili Yang, Zeyu Jiang, Sufeng Lai, Chongwen Jiang and Hong Zhong, Synthesis of Titanium Containing SBA-15 and Its Application for Photocatalytic Degradation of Phenol, *International Journal of Chemical Engineering*, 2014, Article ID 691562, 7 pages.
- [6] Guanghui Wang, Jie Zhen, Limin Zhou, Feng Wu, Nansheng Deng, Adsorption and photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous TiO₂ suspensions enhanced with sodium formate, *J Radioanal Nucl Chem*,2015,304, Issue 2, pp 579–585,
- [7] Zijie Li, Zhiwei Huang, Wenlu Guo, Lin Wang, Lirong Zheng, Zhifang Chai, and Weiqun Shi, Enhanced Photocatalytic Removal of Uranium (VI) from Aqueous Solution by Magnetic TiO₂/Fe₃O₄ and Its Graphene Composite, *Environ, Sci, Technol*, 2017,51 (10), pp 5666–5674,
- [8] Yadan Guo, Yiqin Guo, Xuegang Wang, Peng Li, Liuwei Kong, Guanghui Wang, Xiaomeng Li and Yunhai Liu, Enhanced photocatalytic reduction activity of Uranium (VI) from aqueous solution using Fe₂O₃-Graphene oxide nanocomposite, *Dalton Trans*, 2017, 46, 14762-14770.
- [9] Leila Dolatyari, Mohammad Reza Yaftian, Sadegh Rostamnia; Adsorption characteristics of Eu (III) and Th (IV) ions onto modified mesoporous silica SBA-15 materials; *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*; 2016, 174-184.
- [10] Milan Z. Momc'ilovic', Marjan S. Randelovic, Aleksandra R. Zarubica, Antonije E. Onjia, Maja Kokunešoski, Branko Z. Matovic'. SBA-15 templated mesoporous carbons for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal. *Chemical Engineering Journal*, 2013,220, 276–283.
- [11] Xinghui Wang, Guiru Zhu, Feng Guo. Removal of uranium (VI) ion from aqueous solution by SBA-15. *Annals of Nuclear Energy*. 2013,56 ,151–157.
- [12] S. Sreekantan, L. C. Wei. Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method, *J. Alloys Compd.*, 2010, 490(1–2), 436-442
- [13] Pankaj Sharma, Radha Tomar; Synthesis and application of an analogue of mesolite for the removal of uranium (VI), thorium (IV), and europium (III) from aqueous waste; *Microporous and Mesoporous Materials*; 2008, 641-652.
- [14] Saeed Abbasizadeh, Ali Reza Keshtkar, Mohammad Ali Mousavian, Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol/titanium oxide nano fiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium (VI) and thorium (IV) removal from aqueous solution; *Chemical Engineering Journal*; 2013, 161-171.