

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH SBA-15 VÀ COMPOSITE SBA-15/TiO<sub>2</sub> NANOTUBE TỪ THỦY TINH LÔNG VIỆT NAM ỨNG DỤNG XỬ LÝ ION THORI (IV) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

STUDY ON SYNTHESIS OF MESOSTRUCTURED SILICA SBA-15 AND COMPOSITE SBA-15/TiO<sub>2</sub> NANOTUBE USING VIETNAM SODIUM SILICATE FOR EFFICIENT REMOVAL OF THORIUM (IV) IN AQUEOUS SOLUTION

Nguyễn Văn Chính<sup>1,\*</sup>, Dương Đình Thơ<sup>1</sup>, Vương Hữu Anh<sup>1</sup>, Đặng Đức Nhận<sup>1</sup>, Nguyễn Lanh<sup>1</sup>, Nguyễn Hoàng Lâm<sup>1</sup>, Nguyễn Đức Hải<sup>4</sup>, Nguyễn Đình Chung<sup>3</sup>, Phạm Thái Hưng<sup>3</sup>, Nguyễn Đình Tuyền<sup>2,3</sup>

## TÓM TẮT

Vật liệu mao quản trung bình silic dioxit SBA-15 và vật liệu tổng hợp biến tính SBA-15/TNT được tổng hợp thành công theo phương pháp mới bằng cách biến tính với TiO<sub>2</sub> nanotube, thủy tinh lỏng và axit sunfuric thương mại. Các mẫu vật liệu nhận được có độ trật tự cao, bề mặt riêng lớn (939m<sup>2</sup>/g) và đường kính mao quản trung bình cỡ 5 - 10nm. Ngoài ra vật liệu SBA-15/TNT còn có sự tồn tại của thành phần TiO<sub>2</sub> nanotube (TNT) có khả năng trao đổi ion với các cation Na<sup>+</sup> trong mạng lưới dioxit titan nanotube, vì vậy làm tăng cường dung lượng và tốc độ hấp phụ các ion phóng xạ, đặc biệt là ion thori (IV) trong môi trường nước. Dung lượng cực đại xử lý ion thori (IV) của vật liệu SBA-15/TNT với tỷ lệ mol Si/Ti = 1 đạt 222mg/g, cao hơn hẳn so với các vật liệu thông dụng khác. Điều này chứng tỏ tính hiệu quả và tiềm năng ứng dụng của các vật liệu này xử lý ô nhiễm ion phóng xạ thori (IV) trong môi trường nước.

**Từ khóa:** mao quản trung bình silic dioxit SBA-15, vật liệu tổng hợp SBA-15/TNT, ion phóng xạ thori (IV).

## ABSTRACT

Mesostructured silica SBA-15 and modified composites SBA-15/TiO<sub>2</sub> nanotube were synthesized by a new method using industrial commercial sodium silicate and sulfuric acid. Material samples have possessed highly order porosity with high surface area (939m<sup>2</sup>/g) and average pore diameter of 5 - 10nm. In addition, SBA-15/TNT has the existence of TiO<sub>2</sub> nanotube (TNT) component with ion exchange ability with Na<sup>+</sup> cation in nanotube titanium dioxide network, so increasing the capacity and rate of adsorption of radioactive ions, especially thorium (IV) ion in the aqueous solution. Maximum absorption capacity of Th (IV) ion in aqueous solution over the best sample SBA-15/TNT (mol ratio Si/Ti = 1) were 222mg/g, which is 91% more than SBA-15 (116 mg/g) in the same conditions. It is showed that these materials are potential application in treatment of thori (IV) ion in aqueous solution.

**Keywords:** Adsorption, mesostructured silica SBA-15, composite SBA-15/TNT, thorium (IV) ion.

<sup>1</sup>Viện Công nghệ Xạ hiếm

<sup>2</sup>Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>3</sup>Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>4</sup>Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

\*Email: chinhitre@gmail.com

Ngày nhận bài: 09/01/2019

Ngày nhận bài sau phản biện: 25/4/2019

Ngày chấp nhận đăng: 10/6/2019

## 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 năng lượng hạt nhân, công nghiệp khai khoáng và nhà máy điện hạt nhân đã và đang là vấn đề nóng môi trường. Các ion đồng vị phóng xạ như urani (238), thori (232), radi (226), cesi (137, 134), iod (131), chì (210),... rất độc hại có trong chất thải phóng xạ trong pha lỏng, rắn, khí... gây ô nhiễm nghiêm trọng môi trường. Có nhiều phương pháp xử lý ion phóng xạ nhưng hiện nay xu thế tìm ra những giải pháp công nghệ mới, sử dụng vật liệu mới có độ hấp phụ chọn lọc các ion phóng xạ, dung lượng và tốc độ xử lý cao, giá thành cạnh tranh và giảm thể tích tầng trữ phóng xạ sau xử lý là vấn đề đang được quan tâm nghiên cứu và phát triển [1,2]

Vật liệu hấp phụ hiệu năng cao silic dioxit 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 là rất tốt. Vật liệu SBA-15 có bề mặt riêng lớn (500 - 1000m<sup>2</sup>/g) đường kính mao quản trung bình lớn (3 - 10nm), có độ bền cơ học và hóa học cao, có thể biến tính hóa làm tăng cường ái lực hấp phụ với các ion đồng vị phóng xạ trong môi trường nước nên có dung lượng hấp phụ lớn, tốc độ hấp phụ cao, vì vậy đáp ứng tốt yêu cầu giảm thiểu về thể tích

lưu trữ, chôn cất chất thải phóng xạ sau khi đã xử lý [3]. Tuy nhiên khi biến tính vật liệu SBA-15 bằng cách đưa các 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. Các vật liệu SBA-15 và vật liệu biến tính SBA-15/TiO<sub>2</sub> nanotube (SBA-15/TNT), bên cạnh hệ thống mao quản trung bình và bề mặt riêng lớn của SBA-15, với sự tồn tại của thành phần TiO<sub>2</sub> nanotube (TNT) có khả năng trao đổi ion với các cation Na<sup>+</sup> trong mạng lưới dioxit titan nanotube, vì vậy làm tăng cường dung lượng và tốc độ hấp phụ các ion phóng xạ, đặc biệt là ion thori (IV) trong môi trường nước [4]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày phương pháp công nghệ mới tổng hợp vật liệu SBA-15 và vật liệu biến tính SBA-15/TNT từ thủy tinh lỏng Việt Nam làm chất hấp phụ để xử lý ion phóng xạ 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, các nhà máy điện hạt nhân, các bệnh viện đồng thời giảm thiểu thể tích lưu trữ, chôn cất chất thải phóng xạ sau xử lý [5,6].

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất

Titan dioxit (TiO<sub>2</sub>, Hàn Quốc, 98%), Natri hidroxit (NaOH, Trung Quốc, 98%), Axit sunfuric (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (99%), Trung Quốc), PLURONIC P123 (Sigma Aldrich, 98%), Thủy tinh lỏng (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (28% SiO<sub>2</sub>), Việt Nam), Muối thori clorua (ThCl<sub>4</sub>), Viện Công nghệ xạ hiếm), Arsenazo III ((HO)<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>(N=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Trung Quốc).

### 2.2. Tổng hợp vật liệu

#### Tổng hợp TiO<sub>2</sub> nanotubes (TNT)

TiO<sub>2</sub> nanotubes được tổng hợp theo phương pháp hồi lưu thủy nhiệt như sau: cân 30g TiO<sub>2</sub> bột cho vào 630ml dung dịch NaOH 10M, khuấy đều 30 phút, siêu âm trong 1h. Sau đó, hỗn hợp được đưa vào bình autoclave bằng Teflon có vỏ thép đun nóng trong 24h ở 110°C. Hỗn hợp sau phản ứng đem lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất để có pH = 7, sau đó tiếp tục xử lý axit để trao đổi ion Na<sup>+</sup> bằng cách ngâm trong 500ml HCl (0,1M) trong 24h (dung dịch có pH = 5). Sản phẩm được lọc, rửa đến khi đạt môi trường trung tính 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<sub>2</sub> nanotubes, ký hiệu là SBA-15/TNT.

#### Tổng hợp SBA-15 và SBA-15/TiO<sub>2</sub> nanotubes (SBA-15/TNT)

Cho 8g P123 vào trong 380ml nước cất và khuấy trong 2 giờ ở 35 - 40°C để tạo thành dung dịch đồng nhất. 37g thủy tinh lỏng được thêm vào dung dịch đó ở nhiệt độ phòng khuấy trộn bằng máy khuấy từ trong 1h, sau đó thêm TiO<sub>2</sub> nanotubes bột với các khối lượng 2g, 4g và 7g vào hỗn hợp (tương ứng với tỷ lệ mol Si/Ti = 4, 2, 1) và tiếp tục khuấy trong 1h với tốc độ 500 vòng/phút. Tiếp theo, 48g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% được thêm nhanh vào dung dịch và khuấy mạnh trong 30 phút. Sau 30 phút, 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 500°C trong 6h để thu được sản phẩm cuối cùng là SBA-15 và các vật liệu biến tính SBA-15/TiO<sub>2</sub> nanotubes (SBA-15/TNT-2, SBA-15/TNT-4 và SBA-15/TNT-7).

### 2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng các kỹ thuật phổ hồng ngoại (FTIR) trên máy Impact-410 (Đức), Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N<sub>2</sub> (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 phân giải cao (HRTEM) được đo bằng máy H-7500 (HITACHI, Nhật Bản tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam). Phổ hấp thụ electron UV-Vis của mẫu được đo trên máy GBC Instrument-2885 trong vùng bước sóng từ 200 - 800nm (Phòng Hóa lý bề mặt, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam). Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ được đo trên máy Shimadzu XRD-6100 với tia phát xạ CuKα có bước sóng λ = 1,5417Å tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Phân tích xác định nồng độ 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 xử lý ion thori (IV) trong dung dịch nước

Để đánh giá dung lượng hấp phụ thori và các yếu tố ảnh hưởng trên vật liệu SBA-15 và SBA-15/TNT đến quá trình xử lý ion thori (IV), chúng tôi tiến hành thực nghiệm trong điều kiện hấp phụ theo qui trình như sau: cho 5 mg các vật liệu vào 50ml dung dịch ion thori (IV) có nồng độ ban đầu 10 - 150mg/L trong bình nón 100ml, nhiệt độ của các mẫu được giữ ổn định ở 28°C tại pH = 5. Các mẫu được lắc trên máy lắc, tốc độ lắc là 120 vòng/phút trong thời gian 2 giờ để 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 0,45μm, phân tích xác định nồng độ ion Th (IV) 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 thori được tính theo công thức:

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

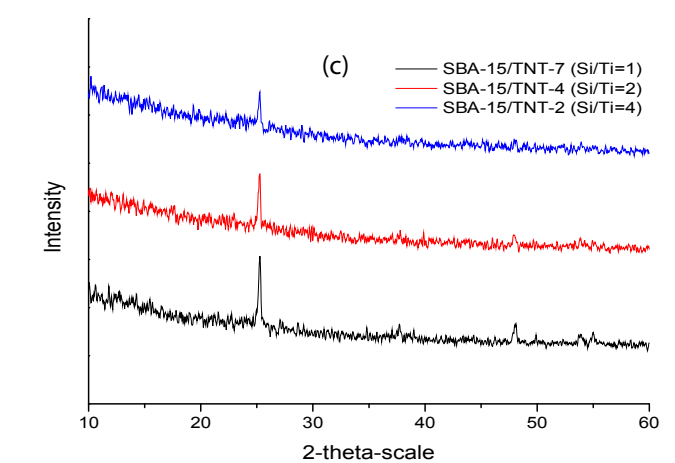
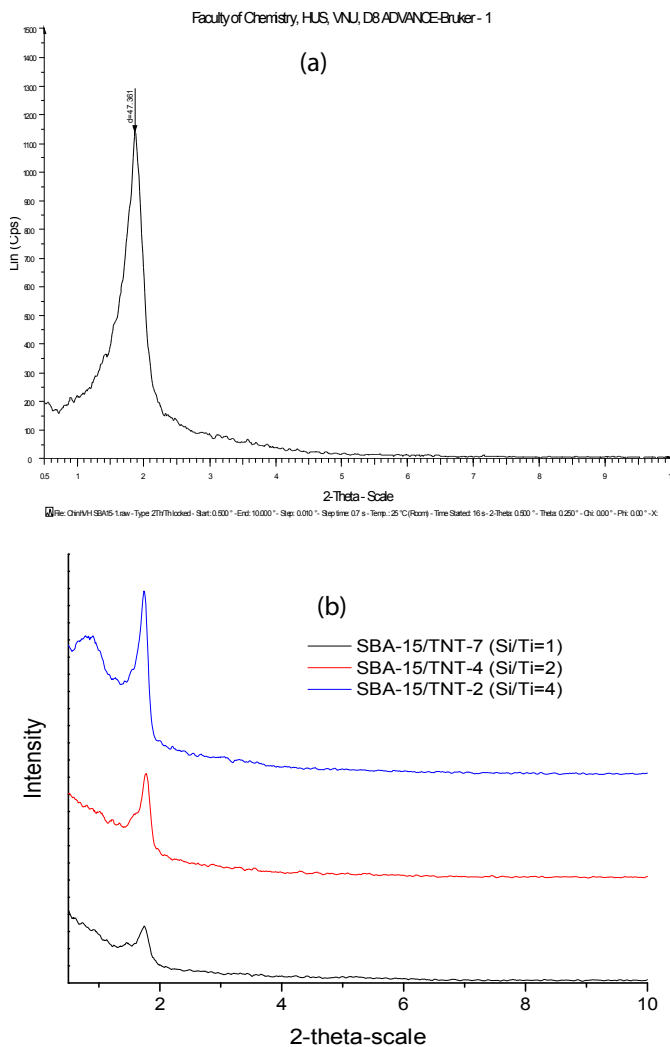
$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \text{ (mg / g)}$$

trong đó: C<sub>0</sub> (mg/L) là nồng độ ban đầu của ion Th (IV); C<sub>t</sub> (mg/L) là nồng độ tại thời điểm t; V (L) là thể tích dung dịch Th; m (g) là khối lượng của vật liệu. C<sub>e</sub> (mg/L) là nồng độ tại thời điểm cân bằng, Q<sub>e</sub> (mg/g) là dung lượng hấp phụ cân bằng.

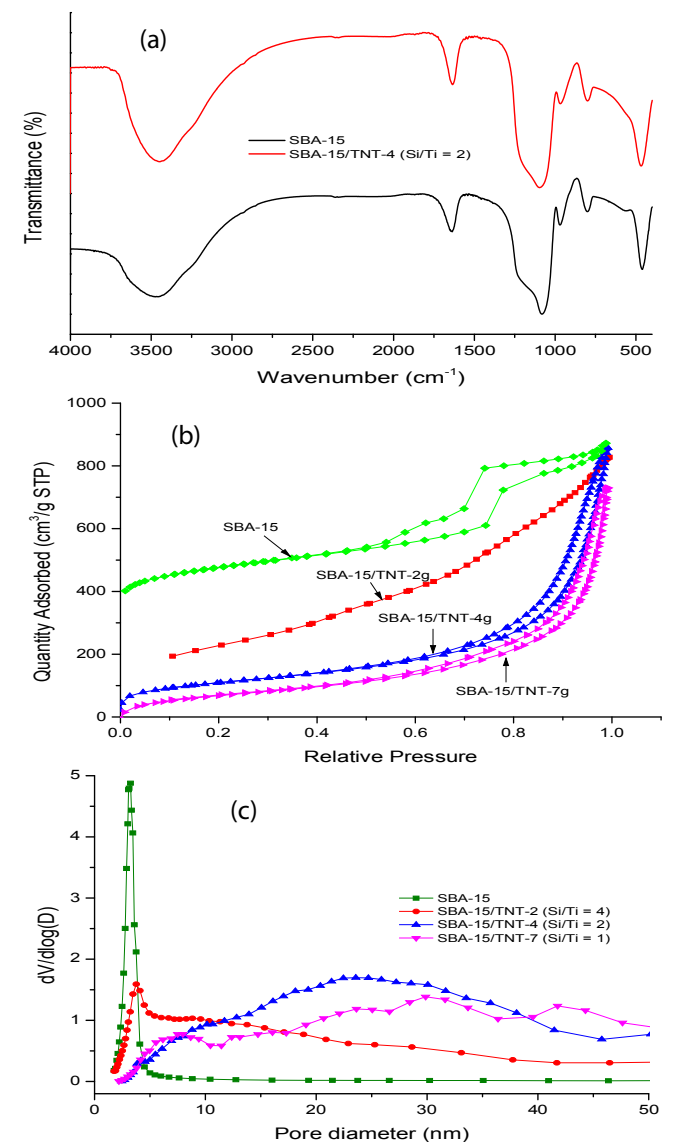
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ XRD của các mẫu vật liệu biến tính (hình 1b) rất giống với mẫu SBA-15 (hình 1a), SBA-15 thu được có độ trật

tự cao (hình 1b, c). 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. Các mẫu XRD góc rộng cũng được thể hiện trong hình 1c. Các kết quả XRD góc rộng 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 hiển thị dải hấp thụ ở khoảng tần số hơn  $3400\text{cm}^{-1}$  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  $1000 - 1100\text{cm}^{-1}$  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  $1630\text{cm}^{-1}$ , 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-4, độ hấp thụ IR ở khoảng  $960\text{cm}^{-1}$  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 (a) và SBA-15/TNT-2, SBA-15/TNT-4, SBA-15/TNT-7 vùng góc nhỏ (b); SBA-15/TNT-2, SBA-15/TNT-4, SBA-15/TNT-7 vùng góc lớn (c)

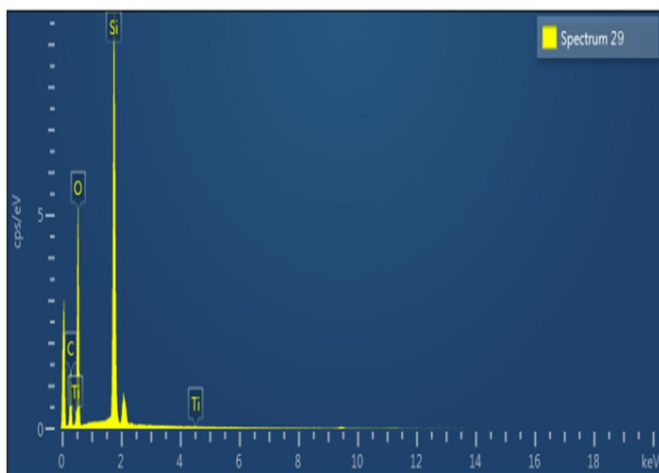


Hình 2. Phổ FTIR của SBA-15 và SBA-15/TNT-4 (a); Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ Nitơ của các mẫu (b) và đường phân bố mao quản của các vật liệu (c)

Bảng 1. Đặc điểm cấu trúc của vật liệu

Vật liệu	D <sub>pore</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>pore</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
SBA-15	6,5	939	0,78
SBA-15/TNT-2(Si/Ti = 4)	6,6	819	1,30
SBA-15/TNT-4(Si/Ti = 2)	14,8	491	1,34
SBA-15/TNT-7(Si/Ti = 1)	14,4	414	1,37

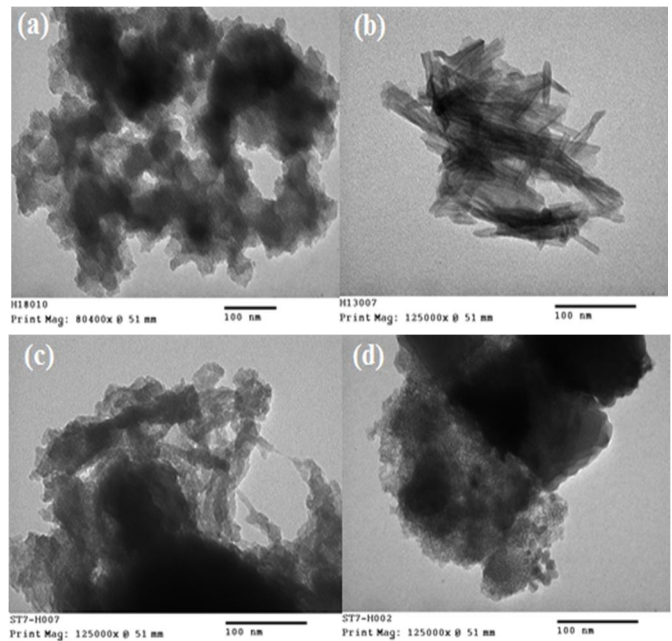
Hình 2 (a) cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N<sub>2</sub> của các vật liệu SBA-15 và SBA-15/TNT có dạng đường đẳng nhiệt dạng IV với sự xuất hiện của vòng trễ trễ ở áp suất tương đối cao (P/P<sub>0</sub> ~ 0,6 - 0,8) theo IUPAC. Nó có nghĩa là cấu trúc lục giác của vật liệu mao quản trung 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<sub>0</sub> ~ 1, đặc trưng của mao quản lớn. Do đó, vật liệu SBA-15/TNT là vật liệu đa cấp mao quản micro/meso/macro [3,4]. 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 6 - 14nm đối với các mẫu SBA-15/TNT đều lớn hơn của mẫu SBA-15 tinh khiết (6,5nm). 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. Chúng ta cũng có thể thấy kích thước mao quản là độc lập với lượng titan được đưa vào các mẫu, chỉ ra rằng titan được hình thành trên bề mặt và bề mặt bên trong mao quản của các mẫu vật liệu biến tính. Có thể thấy rõ rằng các mẫu SBA-15/TNT có diện tích bề mặt giảm nhẹ với xu hướng tăng của lượng titan. Diện tích bề mặt giảm từ 939 xuống 819m<sup>2</sup>/g; 491 và 414m<sup>2</sup>/g tương ứng từ SBA-15 đến SBA-15/TNT-2, 4, 7. 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.



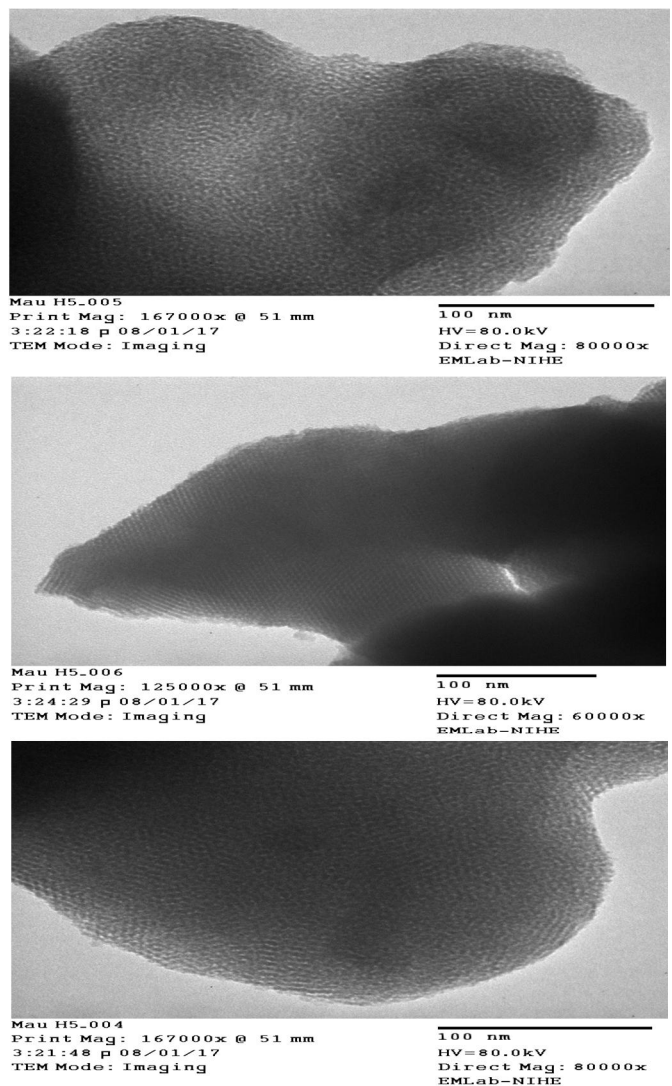
Hình 3. Phổ EDX của SBA-15/TNT-2 (Si/Ti = 4)

Bảng 2. Các thành phần trong SBA-15/TNT-2 (Si/Ti = 4)

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



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



Hình 5. Ảnh TEM của mẫu SBA-15 tổng hợp từ thủy tinh lỏng

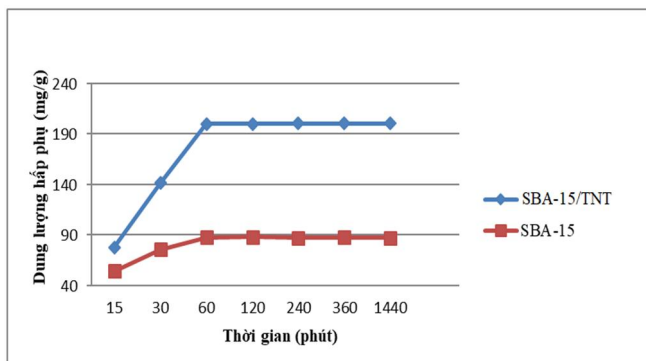
Từ kết quả EDX (hình 3 và bảng 2) cho thấy, vật liệu SBA-15/TNT-2 (Si/Ti = 4) đã được tổng hợp thành công chứa ba phần tử Ti, Si và O. Hình 4 là hình ảnh TEM cho thấy đối với SBA-15 cấu trúc meso được tạo ra một cách rõ rệt với các kênh mao quản trung bình rất đều đặn có độ trật tự cao. Mặt khác, các ống TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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.

### Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ ion thori trong dung dịch nước.

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Bảng 3. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ thori (IV)

STT	Thời gian	C <sub>0</sub> (mg/l)	Ce (mg/l) (SBA-15)	Ce (mg/l) (SBA-15/TNT)	Qe (mg/g) (SBA-15)	Qe (mg/g) (SBA-15/TNT)
1	15 phút	95,50	89,75	87,25	54,25	77,83
2	30 phút	95,50	87,50	80,50	75,47	141,51
3	60 phút	95,50	86,22	74,32	87,55	199,81
4	120 phút	95,50	86,20	74,30	87,74	199,75
5	240 phút	95,50	86,26	74,25	87,17	200,47
6	360 phút	95,50	86,24	74,28	87,37	200,19
7	1440 phút	95,50	86,25	74,25	87,26	200,35



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ thori (IV) trên SBA-15 và SBA-15/TNT (Si/Ti = 1) tại pH = 4, nhiệt độ 28°C

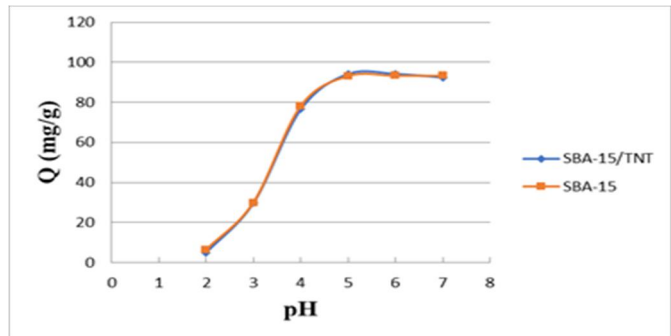
Như chúng tôi đã công bố [7], vật liệu SBA-15/TNT-7g (tỉ lệ Si/Ti = 1) có khả năng hấp phụ ion urani (VI) cao nhất trong số 3 vật liệu biến tính SBA-15/TNT-2, 4, 7g mà về bản chất quá trình hấp phụ ion urani và thori là giống nhau. Vì vậy chúng tôi tập trung nghiên cứu hấp phụ ion Th (IV) trên vật liệu SBA-15/TNT-7g.

Từ hình 6 và bảng 3 cho thấy, trong 1h hấp phụ đầu tiên, khi tăng thời gian hấp phụ lượng thori được hấp phụ trên 2 vật liệu SBA-15 và SBA-15/TNT-7g cũng tăng lên. Sau 1h hấp phụ, nếu cứ tiếp tục tăng thời gian hấp phụ thì lượng thori được hấp phụ trên hai vật liệu vẫn không tăng nghĩa là đã đạt được cân bằng hấp phụ. Vì vậy thí nghiệm để xác định hấp phụ tiếp theo với thời gian hấp phụ là 1h để tiến hành nghiên cứu tiếp ảnh hưởng của pH dung dịch.

### Ảnh hưởng của pH

Bảng 4. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ thori (IV)

pH	C <sub>0</sub> (mg/l)	Ce (mg/l) SBA-15	Ce (mg/l) SBA-15/TNT	Qe (mg/g) SBA-15	Qe (mg/g) SBA-15/TNT
2	9,80	9,12	9,27	6,18	5,00
3	9,80	6,63	6,58	29,91	29,81
4	9,80	2,13	1,68	78,27	76,60
5	9,80	0,30	0,00	93,14	94,23
6	9,80	0,10	0,00	93,27	94,23
7	9,80	0,10	0,00	93,27	92,45



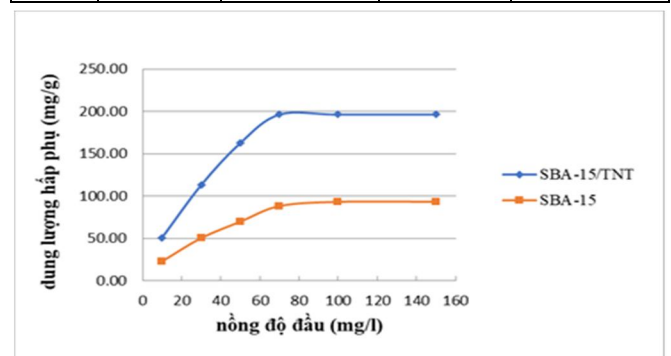
Hình 7. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ ion thori (IV)

Từ hình 7 và bảng 4 cho thấy, dung lượng hấp phụ thori tăng khi tăng pH của dung dịch, dung lượng đạt cân bằng khi pH = 5, tiếp tục tăng pH của dung dịch thì dung lượng hấp phụ của cả vật liệu SBA-15 và SBA-15/TNT cũng không tăng thêm nữa. chứng tỏ lúc nào pH không còn ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu.

### Ảnh hưởng của nồng độ đầu

Bảng 5. Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến quá trình hấp phụ ion thori (IV)

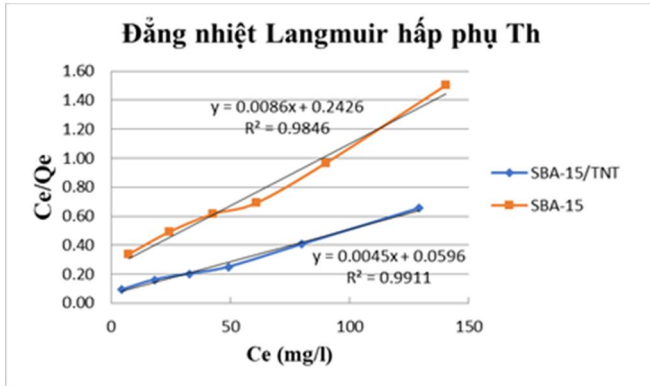
C <sub>0</sub> (mg/l)	Ce (mg/l) SBA-15	Ce (mg/l) SBA-15/TNT	Qe (mg/g) SBA-15	Qe (mg/g) SBA-15/TNT
10	7,53	4,62	22,45	50,75
30	24,68	18,23	50,19	113,17
50	42,75	33,05	69,71	162,98
70	60,82	49,15	88,27	196,70
100	90,11	79,93	93,30	196,76
150	140,28	129,15	93,46	196,70



Hình 8. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ dung lượng hấp phụ và nồng độ đầu của quá trình hấp phụ ion Th (IV) của vật liệu SBA-15 và SBA-15/TNT



Từ đồ thị hình 8 và bảng 5 có thể thấy, khi nồng độ thori trong dung dịch nhỏ ( $C_0 = 10 - 70\text{mg/l}$ ) sự hấp phụ diễn ra khá tốt. Khi  $C_0 > 70\text{mg/l}$  sự hấp phụ đã đạt tới mức gần như bão hòa. Nghĩa là trong giai đoạn  $C_0 < 70\text{mg/l}$ , sự hấp phụ xảy ra rất thuận lợi trên các tâm hấp phụ mạnh. Các số liệu ở bảng 5 được thế vào phương trình đẳng nhiệt Langmuir dạng tuyến tính để xác định  $q_{\text{max}}$  và  $K_L$ . Kết quả nhận được như hình 9.



Hình 9. Đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng của  $\text{Th}^{4+}$  trên SBA-15 và SBA-15/TNT

Từ hình 9 có thể xác định được các giá trị  $q_{\text{max}}$  và  $K_L$  của quá trình hấp phụ  $\text{Th}^{4+}$  trên SBA-15/TNT:  $q_{\text{max}} = 222,22$  (mg/g);  $K_L = 0,075$  (l/g); và SBA-15:  $q_{\text{max}} = 116,28$  (mg/g);  $K_L = 0,035$  (l/g). Như vậy từ hình 9 có thể kết luận rằng: sự hấp phụ ion  $\text{Th}^{4+}$  trong dung dịch SBA-15 biến tính và SBA-15 tuân theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir khá tốt với hệ số hồi quy  $R^2 = 0,991$  và  $R^2 = 0,984$  tương ứng.

Đối với SBA-15/TNT:

$$q_e = 222,22 \cdot \frac{0,075C_e}{1 + 0,075C_e} \text{ (mg/g)}$$

Đối với SBA-15:

$$q_e = 116,28 \cdot \frac{0,035C_e}{1 + 0,035C_e} \text{ (mg/g)}$$

#### 4. KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu đưa ra phương pháp mới tổng hợp thành công vật liệu SBA-15 và các vật liệu biến tính SBA-15/TNT-2, SBA-15/TNT-4, SBA-15/TNT-7 bằng cách biến tính với  $\text{TiO}_2$  nanotube bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp từ thủy tinh lỏng và axit sunfuric và bột  $\text{TiO}_2$  thương mại.

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

3. Qui luật hấp phụ ion Th (IV) trên SBA-15 và SBA-15/TNT tuân theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir tại vùng nồng độ từ 10-150 mg/L, pH = 5, nhiệt độ 28°C.

4. Vật liệu SBA-15 và biến tính SBA-15/TNT với giá thành rẻ và đạt hiệu quả cao trong xử lý ion Th (IV) 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.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Leila Dolatyari, Mohammad Reza Yaftian, Sadegh Rostamnia, 2016. Adsorption characteristics of Eu (III) and Th (IV) ions onto modified mesoporous silica SBA-15 materials. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 174-184.

[2]. Milan Z. Momcilo'ovic', Marjan S. Randelovic, Aleksandra R. Zarubica, Antonije E. Onjia, Maja Kokunešoski, Branko Z. Matovic', 2013. SBA-15 templated mesoporous carbons for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal. Chemical Engineering Journal, 220, 276-283.

[3]. Xinghui Wang, Guiru Zhu, Feng Guo, 2013. Removal of uranium (VI) ion from aqueous solution by SBA-15. Annals of Nuclear Energy, 56, 151-157.

[4]. S. Sreekantan, L. C. Wei, 2010. Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. J. Alloys Compd., 490(1-2), 436-442

[5]. Pankaj Sharma, Radha Tomar, 2008. 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, 641-652.

[6]. Saeed Abbasizadeh, Ali Reza Keshtkar, Mohammad Ali Mousavian, 2013. 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, 161-171.

[7]. Nguyễn Văn Chính, Nguyễn Đình Tuyển, và các cộng sự, 2019. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu mao quản trung bình SBA-15 và composite biến tính SBA-15/ $\text{TiO}_2$  nanotube từ thủy tinh lỏng Việt Nam ứng dụng xử lý chất thải phóng xạ trong môi trường nước. Tạp chí hóa học, 57(2e1,2) 361-367.

#### AUTHORS INFORMATION

Nguyen Van Chinh<sup>1</sup>, Duong Dinh Tho<sup>1</sup>, Vuong Huu Anh<sup>1</sup>, Dang Duc Nhan<sup>1</sup>, Nguyen Lanh<sup>1</sup>, Nguyen Hoàng Lan<sup>1</sup>, Nguyen Duc Hai<sup>4</sup>, Nguyen Dinh Chung<sup>3</sup>, Pham Thai Hung<sup>3</sup>, Nguyen Dinh Tuyen<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements

<sup>2</sup>Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology

<sup>3</sup>Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology

<sup>4</sup>Hanoi University of Industry