

**BỘ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
VIỆN NĂNG LƯỢNG NGUYÊN TỬ VIỆT NAM**

.....

BÁO CÁO KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

**ĐỀ TÀI KHOA HỌC CÔNG NGHỆ CẤP BỘ
NĂM 2007 – 2008**

**XÂY DỰNG QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU POLYME
XỐP (SPATIAL GLOBULAR STRUCTURE POLYMER)
SGS-NT8 DÙNG ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI, BƯỚC ĐẦU
TÁCH THỦY UO_2^{2+} KHỎI NƯỚC THẢI TRONG
QUÁ TRÌNH HÒA TÁCH URAN**

MÃ SỐ: CB10/07-09/NLNT

**Cơ quan chủ trì : Viện Công nghệ Xạ Hiếm
Chủ nhiệm đề tài : KS. Nguyễn Minh Thư**

7954

HÀ NỘI, THÁNG 02/2010

DANH SÁCH CÁN BỘ THỰC HIỆN ĐỀ TÀI

STT	Họ và tên	Đơn vị
1	Nguyễn Minh Thư, KS.	Trung tâm Công nghệ Vật liệu - Viện CNXH
2	Nguyễn Thị Phương Nam, KS.	Trung tâm Công nghệ Vật liệu - Viện CNXH
3	Nguyễn Thị Minh Phượng, KS.	Trung tâm Công nghệ Vật liệu - Viện CNXH
4	Phạm Thị Hồng Hà, KS.	Trung tâm Công nghệ Vật liệu - Viện CNXH
5	Lý Thành Vũ, KTV.	Trung tâm Công nghệ Vật liệu - Viện CNXH

MỤC LỤC

Chương mục	Nội dung	Trang
	TÓM TẮT	4
	BẢNG CÔNG THỨC – CHỮ VIẾT TẮT	6
	PHẦN 1 - MỞ ĐẦU	8
	PHẦN 2 - LÝ THUYẾT, TỔNG QUAN	10
2.1.....	Giới thiệu về các vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS	10
2.1.1...	<i>Các đặc tính vật lý chung</i>	10
2.1.2...	<i>Các ứng dụng của vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS</i>	12
2.2.....	Các dạng polyme phenolic	14
2.3.....	Các giai đoạn chính trong tổng hợp polyme phenol - formaldehyd	15
2.3.1...	<i>Phản ứng cộng hợp (methylol hóa)</i>	15
2.3.2...	<i>Phản ứng đông đặc (polycondensation)</i>	16
2.3.3...	<i>Gia nhiệt</i>	17
2.4.....	Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp và tính chất polyme phenol-formaldehyd.....	18
2.5.....	Xử lý hóa học biến đổi polyme phenol-formaldehyd thành nhựa trao đổi ion thích hợp	18
2.5.1...	<i>Đặc tính của nhựa trao đổi ion và các chất hấp phụ nguồn gốc hữu cơ</i>	18
2.5.2...	<i>Nhựa trao đổi ion hữu cơ nhóm polyme xốp SGS</i>	20
2.6.....	Các khái niệm cơ bản về quá trình trao đổi ion	21
2.6.1...	<i>Khái niệm chung</i>	21
2.6.2...	<i>Sự cân bằng trao đổi ion</i>	21
2.6.3...	<i>Dung lượng trao đổi ion</i>	22
2.6.4...	<i>Động học và động lực học</i>	23
2.7.....	Ứng dụng kỹ thuật trao đổi ion đối với xử lý nước thải phóng xạ	23
2.7.1...	<i>Yêu cầu đối với nước thải đem xử lý</i>	23
2.7.2...	<i>Thao tác tĩnh</i>	24
2.7.3...	<i>Thao tác động</i>	24
	PHẦN 3 - NGHIÊN CỨU, THỰC NGHIỆM	28
3.1.....	Hóa chất, dụng cụ, thiết bị thí nghiệm	28

3.2.....	Nghiên cứu lựa chọn phương pháp tổng hợp polyme SGS-NT8	28
3.2.1...	<i>Tổng hợp polyme SGS-NT8 trong môi trường kiềm</i>	29
3.2.2...	<i>Tổng hợp polyme SGS-NT8 trong môi trường axit</i>	30
3.2.3...	<i>So sánh hai mẫu sản phẩm Rs và Nv với SGS-81(Nga)</i> ...	30
3.3.....	Nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng đến một số tính chất lý học của SGS-NT8 tổng hợp trong môi trường axit	30
3.3.1...	<i>Tổng hợp polyme SGS-NT8</i>	30
3.3.2...	<i>Phương pháp nghiên cứu</i>	31
3.4.....	Phương pháp xác định một số đặc tính lý học cơ bản của SGS-NT8	31
3.4.1...	<i>Xác định hiệu suất phản ứng</i>	31
3.4.2...	<i>Xác định độ bền tương đối</i>	31
3.4.3...	<i>Cấu trúc mạng</i>	32
3.4.4...	<i>Kích thước hạt và kích thước lỗ hổng</i>	32
3.4.5...	<i>Độ xốp</i>	32
3.4.6...	<i>Xác định dung lượng trao đổi cation toàn phần tĩnh Q_o</i>	32
3.5.....	Xử lý hóa học SGS-NT8 thành nhựa trao đổi cation SGS-NT8(H^+)	33
3.6.....	Khảo sát khả năng hấp phụ UO_2^{2+} trong dung dịch nghiên cứu của SGS-NT8(H^+)	33
3.6.1...	<i>Phương pháp xác định UO_2^{2+}</i>	33
3.6.2...	<i>Khảo sát khả năng hấp phụ trong điều kiện tĩnh</i>	34
3.6.3...	<i>Khảo sát khả năng hấp phụ trong điều kiện động</i>	35
3.6.3.1	<i>Khảo sát dung lượng trao đổi ion động</i>	35
3.6.3.2	<i>Khảo sát điều kiện rửa giải</i>	35
3.6.3.3	<i>Khảo sát khả năng tái sinh của SGS-NT8(PH^+)</i>	36
3.7.....	Khảo sát khả năng tách UO_2^{2+} khỏi nước thải thực trên cột nhựa SGS-NT8(PH^+)	36
3.8.....	Khảo sát độ ổn định của quy trình điều chế SGS-NT8(H^+)	37
	PHẦN 4 - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	38
4.1.....	Lựa chọn phương pháp tổng hợp polyme SGS-NT8	38
4.2.....	Ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng đến một số tính chất lý học của SGS-NT8 tổng hợp trong môi trường axit	38
4.2.1..	<i>Ảnh hưởng của tỉ lệ mol F/R</i>	39
4.2.2..	<i>Ảnh hưởng của pH trong phản ứng cộng hợp</i>	40

4.2.3..	<i>Ảnh hưởng của thời gian trong phản ứng cộng hợp</i>	41
4.2.4..	<i>Ảnh hưởng của thời gian trong phản ứng đông đặc</i>	41
4.2.5..	<i>Ảnh hưởng của nhiệt độ trong giai đoạn gia nhiệt</i>	42
4.2.6..	<i>Tổng hợp một số mẫu polyme SGS-NT8 theo các điều kiện đã chọn</i>	43
4.3.....	Điều kiện xử lý hóa học SGS-NT8 thành nhựa SGS-NT8(H ⁺)	45
4.3.1..	<i>Ảnh hưởng của nồng độ axit đến dung lượng trao đổi cation toàn phần tĩnh</i>	45
4.3.2..	<i>Ảnh hưởng của nhiệt độ đến dung lượng trao đổi cation toàn phần tĩnh</i>	46
4.3.3...	<i>Ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng trao đổi cation toàn phần tĩnh</i>	47
4.4.....	Khả năng hấp phụ UO ₂ ²⁺ trong dung dịch nghiên cứu của SGS-NT8(H ⁺)	50
4.4.1..	<i>Khả năng hấp phụ trong điều kiện tĩnh</i>	50
4.4.1.1	<i>Ảnh hưởng của pH dung dịch</i>	50
4.4.1.2	<i>Ảnh hưởng của nồng độ UO₂²⁺ ban đầu</i>	51
4.4.1.3	<i>Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc</i>	52
4.4.1.4	<i>Hệ số phân bố K_d của UO₂²⁺</i>	53
4.4.2...	<i>Khả năng hấp phụ trong điều kiện động</i>	54
4.4.2.1	<i>Dung lượng trao đổi ion động</i>	54
4.4.2.2	<i>Rửa giải UO₂²⁺ khỏi SGS-NT8(PH⁺)</i>	55
4.4.2.3	<i>Khả năng tái sinh của SGS-NT8(PH⁺)</i>	56
4.5.....	Tách UO ₂ ²⁺ khỏi nước thải thực trên cột nhựa SGS-NT8(PH ⁺)	56
4.6.....	Điều chế SGS-NT8(H ⁺) trong phòng thí nghiệm	58
	PHẦN 5 - KẾT LUẬN	60
	TÀI LIỆU THAM KHẢO	63
	BÁO CÁO TỔNG KẾT KINH PHÍ	
	Phụ lục 1: QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU HẤP PHỤ POLYME XỐP SGS-NT8(H⁺)	
	Phụ lục 2: CÁC HÌNH ẢNH LIÊN QUAN	
	Phụ lục 3: TRÍCH TÀI LIỆU THAM KHẢO SỐ 24	
	Phụ lục 4: CÁC CHỨNG TỪ LIÊN QUAN	

TÓM TẮT

Quy trình điều chế vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS-NT8 trong phòng thí nghiệm được xác định bao gồm (1) tổng hợp polyme SGS-NT8 bằng phản ứng trùng ngưng của monome resorcin (R) và formaldehyd (F) với tỉ lệ mol $F/R = 2,75$ trong môi trường axit (với thời gian, nhiệt độ được xác định trong từng giai đoạn phản ứng), và (2) xử lý hóa học polyme SGS-NT8 thành vật liệu hấp phụ SGS-NT8 (tương tự như nhựa trao đổi ion) bằng cách cho tiếp xúc với dung dịch 5M H_2SO_4 ở $110^\circ C$ hay dung dịch 5M H_3PO_4 ở nhiệt độ $100^\circ C$ trong 2 giờ. Vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS-NT8, ký hiệu $SGS-NT8(H^+)$, ở dạng bột (hạt kết) hay dạng kết khối, có cấu trúc hạt cầu không gian như của SGS-NT8, nhưng kích thước các hạt cầu và đường kính lỗ hổng trung bình đồng đều hơn (lần lượt, 5 - 7 μm và 5 - 10 μm so với 2 - 12 μm và 2 - 15 μm); trên bề mặt các hạt cầu nhỏ có đính những nhóm chức axit với hàm lượng dao động trong khoảng 2,290 - 2,578 meq H^+/g .

Nhựa $SGS-NT8(PH^+)$, là SGS-NT8 được xử lý với axit phosphoric, không những có dung lượng trao đổi ion cao hơn so với $SGS-NT8(SH^+)$, là SGS-NT8 được xử lý với axit sulphuric, mà còn có khả năng hấp phụ chọn lọc đối với ion UO_2^{2+} từ dung dịch nghiên cứu cũng như từ nước thải trong quá trình hòa tách quặng uran, đặc biệt trong môi trường sulphat ở pH 6, hiệu suất thu hồi uran đạt 98%.

Từ khóa: Polyme xốp SGS, hấp phụ, uran.

ABSTRACT

A preparation process of the porous polymeric adsorbent SGS-NT8 in the laboratory was set up including (1) synthesizing polymer SGS-NT8 by polycondensation of resorcinol (R) and formaldehyde (F) with the molar ratio $F/R = 2.75$ in an acid medium (with the determinate time period and temperature in each reaction stages), and (2) chemically treating the polymer SGS-NT8 into the porous polymeric adsorbent SGS-NT8 (similar to an ion exchanger) by contacting with 5M H_3PO_4 solution at $110^\circ C$ or 5M H_2SO_4 solution at $100^\circ C$ for 2 hrs. The porous polymeric adsorbent SGS-NT8, signed as SGS-NT8(H^+), in the agglomerated powder or block forms have a spatial globular structure like SGS-NT8, but its particle size and average porous diameter are more uniform (5 - 7 μm and 5 - 10 μm compared to 2 - 12 μm and 2 - 15 μm , respectively); the microglobule surface is coated with acid functional groups with the content in the range of 2.290 - 2.578 meq H^+ /g.

The SGS-NT8(PH^+) resin, i.e. SGS-NT8 treated with H_3PO_4 , has not only the higher total exchange capacity than that of SGS-NT8(SH^+), i.e. SGS-NT8 treated with H_2SO_4 , but also a selective adsorption capability to UO_2^{2+} from the study solution as well as from the wastewater in the Uranium ore leaching processes, particularly in a sulphate solution at pH 6, the Uranium recovery efficiency reached 98%.

Key words: SGS - polymer, adsorption, Uranium.

BẢNG CÔNG THỨC

STT	Nội dung công thức	Ký hiệu	Trang
1	$K_d = C_s/C_l$	2-1	22
2	$K_d = [(C_o/C_i) - 1] \cdot V/m$	2-2	22
3	$q = (C_o - C_i) \cdot V/m$	2-3	23
4	$N = (M_{sp}/M_r) \cdot 100$	3-1	31
5	$P = [(m_{ur} - m_k)/m_k] \cdot d \cdot 100$	3-2	32
6	$\eta_{rg} = (m_{rg}/m_{hp}) \cdot 100$	3-3	36
7	$\eta_r = (m_r/m_o) \cdot 100$	3-4	36
8	$\eta_t = [(C_o - C_i)/C_o] \cdot 100$	3-5	37

CHỮ VIẾT TẮT

STT	Ký hiệu	Đơn vị	Tên đại lượng, nghĩa chữ viết tắt
1	C_o	mg/mL	nồng độ ban đầu của ion kim loại trong dung dịch
2	C_i	mg/mL	nồng độ cuối của ion kim loại trong dung dịch
3	C_l	mg/mL	nồng độ ion kim loại trong pha lỏng (dung dịch) tại thời điểm cân bằng
4	C_s	mg/g	nồng độ ion kim loại trong pha rắn (nhựa trao đổi ion) tại thời điểm cân bằng
5	C_M	mol	nồng độ axit
6	CH	-	cộng hợp
7	ĐĐ	-	đông đặc
8	D_F	-	hệ số khử độc
9	d	g/cm ³	khối lượng riêng của viên nhựa khô
10	GN	-	gia nhiệt
11	HMP	-	hydroxy-methylphenol
12	K_d	[mg/g:mg/mL]	hệ số phân bố của ion kim loại
13	M_{sp}	g	khối lượng sản phẩm thu được

14	M_r	g	khối lượng các chất rắn tham gia phản ứng
15	m	g	khối lượng của nhựa
16	m_k	g	khối lượng nhựa khô
17	m_{ur}	g	khối lượng nhựa ướt
18	m_n	g	khối lượng nước ngấm vào viên nhựa
19	N	%	hiệu suất phản ứng
20	P	%	độ xốp
21	PF	-	polyme phenol - formaldehyd, nhựa phenolic
22	Q_o	meq H^+ /g;	dung lượng trao đổi cation toàn phần tĩnh (hàm lượng nhóm chức)
23	q	mg/g	dung lượng hấp phụ ion kim loại trên nhựa
24	RF-SH ⁺	-	ký hiệu viết tắt chỉ nhựa SGS-NT8 sau xử lý với H_2SO_4
25	RF-PH ⁺	-	ký hiệu viết tắt chỉ nhựa SGS-NT8 sau xử lý với H_3PO_4
26	SP	-	sản phẩm
27	SV	-	dung lượng cột
28	SGS-NT8(H^+)	-	ký hiệu chỉ nhựa SGS-NT8 sau xử lý với các axit
29	SGS-NT8(SH ⁺)	-	ký hiệu chỉ nhựa SGS-NT8 sau xử lý với H_2SO_4
30	SGS-NT8(PH ⁺)	-	ký hiệu chỉ nhựa SGS-NT8 sau xử lý với H_3PO_4
31	T^o	°C	nhiệt độ
32	t	h; min	thời gian (giờ , phút)
33	t.n.k.nổi	-	tác nhân kết nổi
34	V	mL	thể tích dung dịch
35	V_{nh}	mL	thể tích nhựa ướt
36	V_n	mL	thể tích lượng nước ngấm vào nhựa
37	$\eta_{rg}; \eta_r; \eta_t$	%	hiệu suất rửa giải; hiệu suất thu hồi; hiệu suất tách ion kim loại trên cột nhựa

PHẦN 1 - MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, nền sản xuất công nghiệp ở nước ta đang ngày càng phát triển và trong tương lai, các nhà máy điện nguyên tử sẽ được xây dựng và đi vào hoạt động, do vậy việc xử lý nước thải công nghiệp và phóng xạ đang trở thành một vấn đề cấp bách, thu hút mối quan tâm lớn của các ngành khoa học và công nghệ môi trường. Việc nghiên cứu điều chế ra các vật liệu mới để xử lý nước thải trước khi thải ra môi trường là điều rất cấp thiết.

Kết quả nghiên cứu của đề tài cơ sở năm 2005 có tên “ *Nghiên cứu, đánh giá hiệu quả ứng dụng polyme đã qua xử lý hóa học để tách một số nguyên tố kim loại từ dung dịch thải công nghiệp*”, do kỹ sư Nguyễn Thị Phương Nam và các đồng nghiệp thực hiện tại Trung tâm Công nghệ Tinh chế - Viện Công nghệ Xạ Hiếm cho thấy: mẫu vật liệu polyme SGS-NT8 tổng hợp từ resorcinol và xử lý với axit H_2SO_4 thể hiện nhiều đặc tính lý hóa tương tự như mẫu vật liệu hấp phụ SGS-81 (xuất xứ từ Nga), kể cả khả năng hấp phụ các kim loại nặng (Cd, Ni...). Từ đó, nhóm nghiên cứu chúng tôi xây dựng đề tài nghiên cứu này với 3 mục tiêu chính sau:

- a) Nghiên cứu xây dựng quy trình điều chế vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS-NT8 (hay nhựa SGS-NT8(H^+)), là loại vật liệu hấp phụ có các đặc tính cơ bản tương tự như của SGS-81 (Nga);
- b) khảo sát khả năng hấp phụ ion uranyl của nhựa trong dung dịch nghiên cứu và nước thải trong quá trình hòa tách quặng uran;
- c) điều chế thử một lượng SGS-NT8(H^+) theo quy trình trên trong phòng thí nghiệm.

Kết quả thu được sẽ cho phép đánh giá khả năng chủ động điều chế loại vật liệu hấp phụ mới trong nước dùng trong kỹ thuật xử lý nước thải phóng xạ nói riêng và các loại nước thải công nghiệp nói chung.

Đề tài này được thực hiện trong thời gian 24 tháng, từ tháng 4/2007 đến tháng 3/2009 tại Trung tâm Công nghệ Vật liệu (Trung tâm Công nghệ Tinh chế

trước đây) – Viện Công nghệ Xạ Hiếm, với kinh phí chính thức 371,5 triệu đồng VN do nguồn vốn Ngân sách Nhà nước cấp.

Nhóm nghiên cứu đề tài chân thành cảm ơn sự giúp đỡ nhiệt tình của các đồng nghiệp trong Trung tâm Công nghệ Vật liệu, cũng như sự giúp đỡ của các anh chị em ở các Phòng, Ban chuyên trách của Viện Công nghệ Xạ Hiếm và Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam; cảm ơn sự quan tâm giúp đỡ của Ban lãnh đạo Viện CNXH và Viện NLNTVN trong quá trình chúng tôi thực hiện nhiệm vụ của mình.

PHẦN 2 - LÝ THUYẾT, TỔNG QUAN

2.1. Giới thiệu về các vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS

Ngày nay, trong lĩnh vực nhựa trao đổi ion và kỹ thuật hấp phụ người ta đã đạt được những tiến bộ đáng kể nhờ bước phát triển cấu trúc lỗ xốp rỗng hay cấu trúc hạt cầu không gian (Spatial Globular Structure) của vật liệu polyme (SGS – polymer hay polyme xốp SGS) kể từ cuối những năm 70 của thế kỷ trước. Ưu thế của loại vật liệu này là có diện tích bề mặt trong và thể tích lỗ hổng lớn. Quá trình tổng hợp có thể làm thay đổi các thông số về lỗ hổng và diện tích bề mặt ở cả một khoảng rộng nhằm phù hợp các mục đích sử dụng khác nhau [1].

Hiện tại, người ta đang chú trọng đến hướng nghiên cứu ứng dụng các vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS một cách hiệu quả nhất, từ thu hồi được phẩm đến xử lý các nguồn nước thải [1, 2]; đã có khoảng 30 loại polyme SGS như vậy xuất hiện trên thị trường, chủ yếu được cung cấp bởi các nhà sản xuất từ Nga, Đức, Mỹ và Nhật [3].

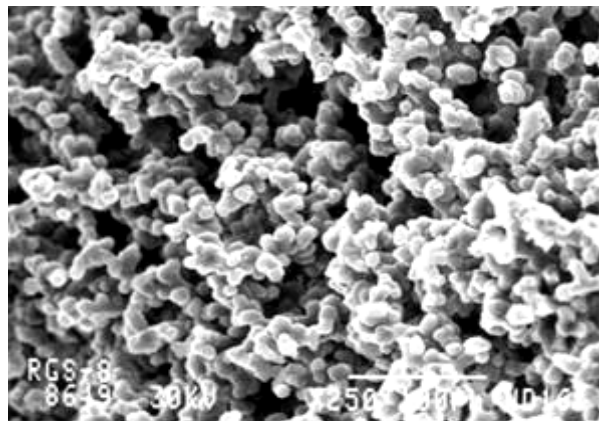
2.1.1. Các đặc tính vật lý chung

Một cách tổng quát, các polyme SGS là những chất rắn xốp, với cấu trúc và các tính chất vật lý đặc biệt sau:

a) Cấu trúc mạng khung: Polyme xốp SGS là các hợp chất hữu cơ có khối lượng phân tử lớn được tổng hợp từ vài loại monome ban đầu khác nhau (styren, phenol, melamine, carbamide...). Những hạt hình cầu rất nhỏ của chuỗi polyme dài bị xoắn lại trong quá trình tổng hợp đã cung cấp lỗ hổng cho polyme SGS và cùng lúc tạo thành sản phẩm có cấu trúc rắn cơ học (Hình 2-1) [1-4].

b) Diện tích bề mặt trong và độ xốp cao: Các hạt cầu có các kích thước rất nhỏ (từ 0,03 - 15 μm , phụ thuộc vào điều kiện tổng hợp) liên kết hoá học với nhau tại các điểm tiếp xúc tạo thành một khối cấu trúc mạng rắn chứa những lỗ hổng nhỏ liên thông với kích thước tương đương, lớn hơn hoặc nhỏ hơn kích thước các hạt cầu (0,01 - 20 μm), do vậy polyme SGS có diện tích bề mặt trong

rất lớn (từ 100 - 500 m²/g) và phần trăm thể tích lỗ hổng so với khối lượng của khối vật liệu (độ xốp) cao, có thể thay đổi từ 10 đến 90%. Trong khi các chất hấp phụ cổ điển như silic, nhôm và carbon không đem lại độ co giãn này [1, 4].



Hình 2-1. Cấu trúc của polyme xốp SGS trên kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Bảng 2-1. *Mối liên hệ giữa thể tích lỗ hổng (hay độ xốp) và đường kính lỗ hổng trung bình của vật liệu hấp phụ polyme xốp rỗng*

STT	Đường kính lỗ hổng trung bình		Thể tích lỗ hổng [cm ³ /g]	Độ xốp [%]
	[A° = nm]	[μm]		
1	3500	0,35	0,95	95
2	6000	0,60	0,9	90
3	10000	1,00	0,8	80
4	15000	1,50	0,7	70
5	20000	2,00	0,6	60
6	30000	3,00	0,5	50
7	40000	4,00	0,4	40
8	60000	6,00	0,3	30
9	90000	9,00	0,2	20
10	180000	18,00	0,1	10

Bằng các kỹ thuật như kính hiển vi điện tử quét (SEM) và thiết bị đo độ xốp thủy ngân, người ta đã xác định được mối liên quan giữa kích thước trung bình các hạt cầu, các lỗ hổng và diện tích riêng bề mặt trong, cũng như mối liên quan giữa thể tích lỗ hổng và đường kính lỗ hổng trung bình của các vật liệu hấp phụ polyme xốp rỗng (Bảng 2-1) [1]. Các thông tin về độ xốp, đường kính lỗ hổng trung bình, kích thước trung bình các hạt cầu, và có thể cả độ rắn của

vật liệu polyme xốp SGS, đều là mối quan tâm lớn về phương diện các đặc tính của nhựa trao đổi ion, bởi chúng liên quan đến độ nổi kết của các phân tử polyme và chịu ảnh hưởng lớn từ các điều kiện tổng hợp [1-3].

c) Bền về kích thước, bền về hóa học, không tan trong nước: Các polyme xốp SGS đều bền về kích thước và hầu như bền cả về hóa học (chịu được axit, bazơ), chịu nhiệt (không phân hủy hay nóng chảy ở nhiệt độ $\sim 300^{\circ}\text{C}$); hoàn toàn không tan trong nước và trong các dung môi hữu cơ thông thường [6, 7].

d) Một số tính chất và thông số kỹ thuật của vật liệu polyme xốp SGS [4-7]:

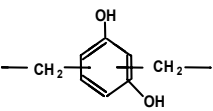
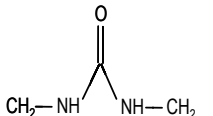
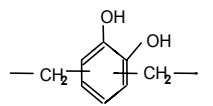
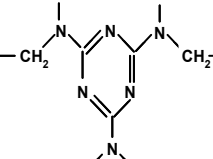
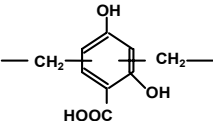
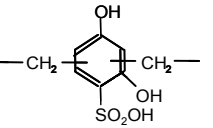
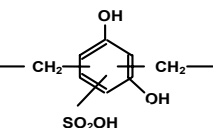
- Hình dạng ngoài: bột (hạt kết), tấm, ống, lõi hay khối hình học nhất định
- Màu sắc: từ trắng, vàng, đỏ đến nâu, nâu sẫm, đen
- Xốp mềm: dễ cắt, gọt, mài
- Cấu trúc mạng: các hạt hình cầu rất nhỏ nổi kết với nhau tại các điểm tiếp xúc, tạo các lỗ hổng liên thông
- Kích thước các hạt cầu nhỏ: $0,03 - 15\ \mu\text{m}$
- Kích thước các lỗ hổng: $0,01 - 20\ \mu\text{m}$
- Độ xốp dịch chuyển trong khoảng 35- 90%
- Diện tích bề mặt trong đạt từ $150 - 500\ \text{m}^2/\text{g}$
- Hàm lượng nhóm chức: $2 - 14\ \text{meq/g}$
- Độ chịu nén có thể đạt tới $300\ \text{N/cm}^2$; Độ chịu kéo có thể đạt $200\ \text{N/cm}^2$.

Một trong những ưu điểm nổi bật của vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS là có thể sử dụng lại chúng nhiều lần. Để tái sinh vật liệu lọc là polyme xốp SGS, người ta dùng cách thổi ngược khí nén hay hơi nước; còn trong xử lý nước thải, chúng được tái sinh lại bằng các tác nhân rửa giải thích hợp [5-7].

2.1.2. Các ứng dụng của vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS

Trong cấu trúc của polyme xốp SGS có những nhóm lipophilic nên chúng có thể được sử dụng như chất hấp phụ các tạp chất hữu cơ tan từ nước thải. Những tạp chất tiêu biểu có thể được hấp phụ hay được tách ra như: dầu nhờn, sản phẩm của dầu ăn và những chất tẩy rửa. Các muối tan và axit không làm ảnh hưởng tới quá trình làm sạch.

Bảng 2.2. Các đặc tính hóa học và ứng dụng của một số loại vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS

Loại	Cấu trúc	Monome	Hàm lượng nhóm chức [meq/g]	Các chất, nguyên tố được hấp phụ	Lĩnh vực ứng dụng được thử nghiệm
SGS-8		Resorcin	6,3 - 6,7	Tl, Pb, các hợp chất hữu cơ	Lọc axit và các hệ huyền phù trung tính, hấp phụ
SGS-10		Carbamid	13,2 - 14,2	Hg, các chất hữu cơ ưa nước	Lọc, hấp phụ các tác nhân làm nổi
SGS-11		1,2-dihydroxybenzene (pyrocatechol)	6,1 - 6,6	As, Sb, Bi, Mo, W	Lọc axit, các hệ huyền phù, làm sạch các axit rửa khi làm sạch dung dịch điện phân Cu
SGS-15		Melamine	5,8 - 6,5	Các anion của các axit mạnh, Mo, W	Lọc siêu mịn các hệ chiết tách huyền phù của axit và bazơ mạnh khỏi Mo
SGS-80		Axít resorcylic	1,9 - 2,3	Các cation làm nước cứng, Zn, Cd, Pb, Cu, Ag	Làm mềm nước, làm sạch nước thải khỏi các nguyên tố được nói đến
SGS-81		Axít resorcylic-sulphonic	1,5 - 1,7	Các hợp chất hữu cơ ái nước, các ion kim loại màu	Lọc loại bỏ các phenol, chiết tách Cu, Ni, Zn khỏi các dung dịch rửa
SGS-NT8*		Resorcinol / xử lý với axit sulphonic	~2,7	Zn, Cd, Cu, Ni	Xử lý nước thải từ công nghệ mạ niken

* Vật liệu polyme xốp được điều chế thử tại Trung tâm Vật liệu-VCNXH, 2005.

Nhờ các bước xử lý hóa học mà trên bề mặt các hạt cầu nhỏ có thể chứa các nhóm chức khác nhau với hàm lượng thay đổi trong khoảng 2 - 14 mval/g. Khi đó các polyme xốp SGS có tính chất hóa học giống các loại nhựa trao đổi ion đa năng: vừa là chất trao đổi ion vừa là chất hấp phụ điện tử, ôlêphin, chất

tạo phức [3, 4].

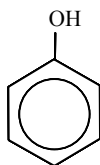
Do có cấu trúc xốp rắn đều đặn nên polyme xốp SGS là vật liệu có khả năng thẩm thấu các chất khí và các chất lỏng cao, có các tính chất phù hợp cho quá trình lọc. Khi được chế tạo thành khối chắc chắn chúng có thể làm cho quá trình hấp phụ và rửa giải xảy ra với vận tốc rất lớn, làm sạch sâu hơn, độ chọn lọc cao hơn và quá trình đạt hiệu quả cao hơn [4-7].

Nhờ có độ chọn lọc cao nên vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS đã được sử dụng để tách các đồng vị và những chất có tính chất gần giống nhau, tách khí, làm sạch và thu được phẩm, làm sạch máu v.v..[6], xử lý nước trong vùng bị ô nhiễm sau thảm họa hạt nhân như đã được dùng ở Checnobun [8].

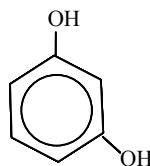
Một số trong gần 30 loại vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS đang có mặt trên thị trường thế giới [3, 7] được tập trung trong Bảng 2-2.

2.2. Các dạng polyme phenolic

Các polyme được tổng hợp trùng ngưng từ các monome dòng phenol (riêng rẽ hoặc kết hợp của hai hay nhiều loại monome) với một aldehyde có tên chung là polyme phenolic hoặc nhựa phenolic [9-11]. Từ những năm 50 của thế kỷ trước, nhựa phenol-formaldehyd (PF) đã được ứng dụng để chế tạo ra các loại nhựa trao đổi ion dùng trong quá trình tách chọn lọc các ion kim loại phục vụ lĩnh vực phân tích [10].



Phenol



Resorcinol

Hình 2-2. Cấu trúc phân tử của phenol và resorcinol

Resorcinol là một trong những dẫn xuất của phenol với hai nhóm hydroxyl ở vị trí 1 và 3 của mạch vòng benzen, do vậy về tính chất hóa học resorcinol có những điểm tương đồng với phenol (Hình 2-2). Để hiểu rõ hơn về tính chất hóa

học của resorcinol trong tổng hợp polyme xốp SGS-NT8 ta có thể tìm hiểu kỹ về các loại nhựa phenol-formaldehyd (PF) qua các tài liệu đã công bố [12-18].

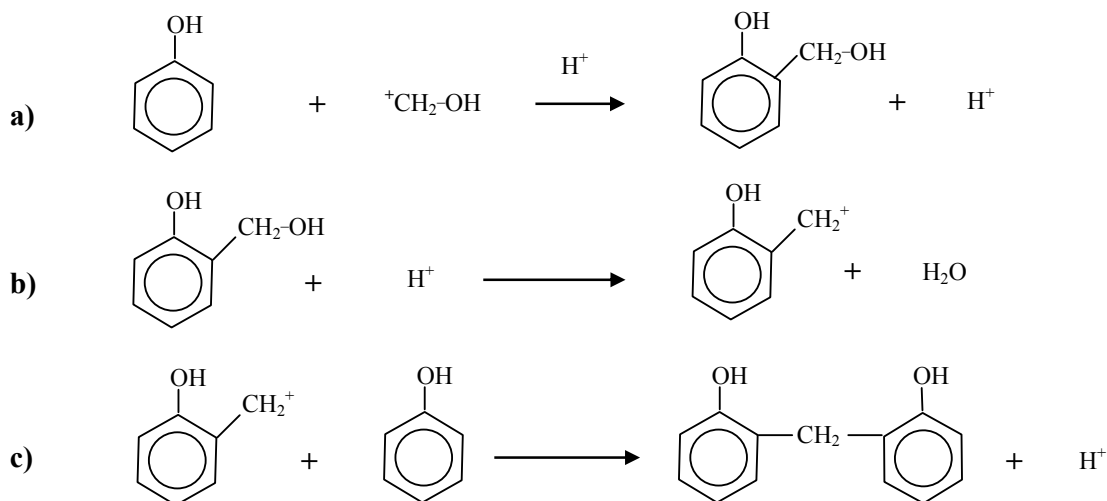
Về phương diện hóa học, nhựa phenolic PF được chia thành hai dạng chính: **novolac** và **resol**, phụ thuộc vào tỉ lệ chất tham gia phản ứng P/F và chất xúc tác. Cơ chế phản ứng để tạo thành các tiền polyme được điều khiển bằng pH và tỉ lệ mol F/R [13, 14].

2.3. Các giai đoạn chính trong tổng hợp polyme phenol - formaldehyd

2.3.1. Phản ứng cộng hợp (methylol hóa)

Trong dung dịch nước, formaldehyde có mặt ở dạng bị thủy phân là glycolmethylen: $\text{HO}^- - (^+\text{CH}_2 - \text{O} -)\text{H}$.

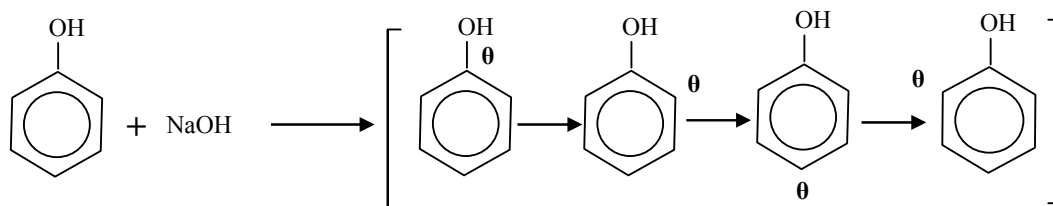
Trong môi trường axit, các oligome novolac đều bền và cần có một tác nhân nối kết thêm vào để tạo ra những mạng lưới (Hình 2-3) [14].



Hình 2-3. Sự hình thành tiền polyme novolac PF

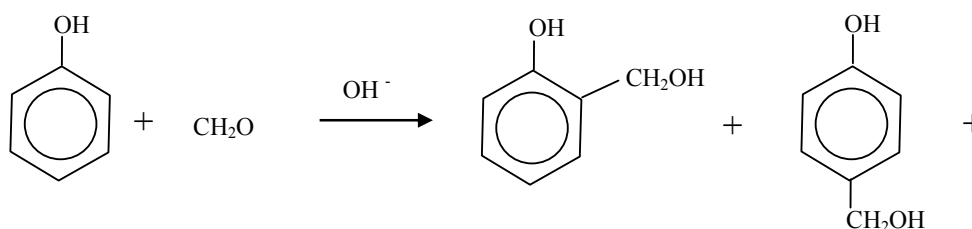
Trong môi trường kiềm, phenol bị proton hóa để tạo thành các ion phenoxid (Hình 2-4) [13-15]. Các vị trí *ortho* và *para* giàu electron trong các ion phenoxid tạo dễ dàng cho sự thay thế các electron mạch vòng (sự cộng hợp). Khi hydroxid natri được dùng làm xúc tác, sự hình thành cấu trúc chelat được ưu tiên tại vị trí *ortho*. Sau đó các phenoxid được hydroxymethyl hóa

thành các hydroxy-methylphenol (HMP) bậc một (mono-substituted), những HMP bậc một lại tác dụng với glycolmethylen để hình thành các HMP bậc hai và bậc ba trước khi phản ứng đông đặc xảy ra sau đó. Sự hình thành các HMP bậc một, bậc hai và bậc ba như trong Hình 2-5 [13, 15].

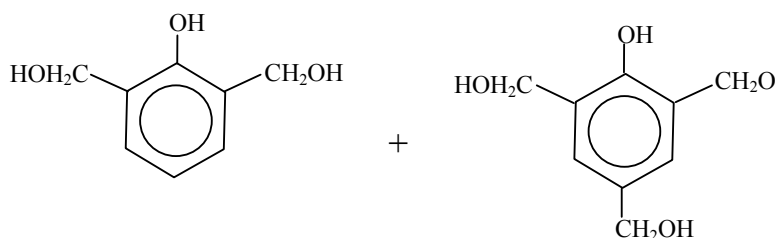


Phenol

Hình 2-4. Các ion phenoxid trong môi trường kiềm



Phenol



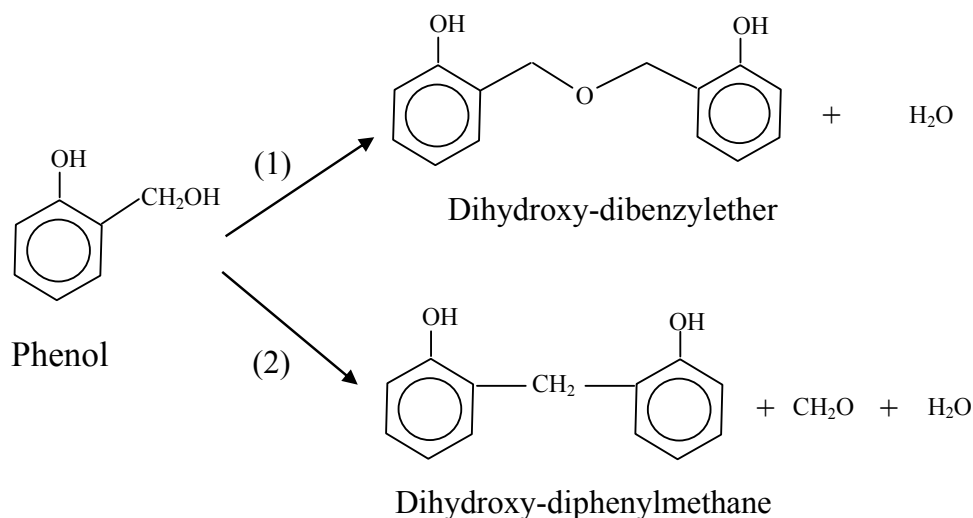
Hình 2-5. Sự hydromethyl hóa của phenol trong môi trường kiềm

2.3.2. Phản ứng đông đặc (polycondensation)

Nói chung, bước phát triển polyme hóa của các HMP là sự đông đặc, là phản ứng trong đó có giải phóng nước.

Có hai cách khác biệt tạo thành các tiền polyme, hai cách đó phụ thuộc vào pH và nhiệt độ (Hình 2-6) [13, 14]. Cách thứ nhất (1) dẫn đến dihydroxy-

dibenzeyl ether, là cách chiếm ưu thế nhiều hơn trong các điều kiện từ trung tính đến axit yếu và ở nhiệt độ thấp hơn 130°C. Ở những nhiệt độ cao hơn, dihydroxy-dibenzeyl ether sẽ loại formaldehyd ra để tạo nên dihydroxy-diphenylmethan. Cách thứ hai (2) đưa đến dihydroxy-diphenyl-methan, chiếm ưu thế ở điều kiện bazơ và nhiệt độ giữa 130°C và 150°C. Ở những nhiệt độ cao hơn 150°C sẽ có nhiều phản ứng phụ khác xảy ra [17, 18].



Hình 2-6. Sự hình thành tiền polyme PF

2.3.3. Gia nhiệt

Phản ứng đông đặc tiếp tục xảy ra trong quá trình kết nối các hydroxy-methylphenol và được đẩy nhanh bằng cách gia tăng nhiệt.

Để tạo ra những mạng lưới, đối với nhựa resol thường ở điều kiện pH 9 hoặc cao hơn và chỉ cần gia tăng nhiệt giữa 130°C và 180°C là đủ, trong khi nhựa novolac cần có một tác nhân nối kết khác thêm vào. Tác nhân nối kết thông dụng nhất cho các novolac là hexamethylenetetramine (HMTA). Nước và formaldehyd được sinh ra và bay hơi trong quá trình gia nhiệt. Sự thải loại các chất bay hơi dẫn đến sự tạo nên mạng khung lưới với một lượng đáng kể các lỗ trống thông nhau [16, 17].

2.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp và tính chất polyme phenolic

Nhựa phenolic novolac là nhựa dẻo nhiệt được điều chế với *xúc tác axit* (các axit vô cơ, các axit hữu cơ như *p*-toluensulphonic axit, các axit yếu dạng Lewis) [13]. *Tỉ lệ mol tiêu biểu của formaldehyde đối với phenol F/P từ 0,7 - 0,85* để giữ cho các oligomer có các khối lượng phân tử đủ thấp, nhựa có độ nhớt có thể chảy được. Số phân tử lượng trung bình của các novolac nói chung đều dưới 1000 g/mol và tan được trong nước [14]. Nhựa novolac được gia nhiệt với 5 - 15% (w/w) hexamethylene-tetramine như là tác nhân nối kết [14, 17].

Nhựa phenolic resole là nhựa bền nhiệt được tạo nên với *xúc tác bazơ* (như NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và $\text{Ba}(\text{OH})_2$), *tỉ lệ mol F/P từ 1,2:1 - 3,0:1*, có khối lượng phân tử ban đầu từ 150 đến 1500 g/mol [13, 17].

Mức độ trùng ngưng, lượng tác nhân nối kết thay đổi, thời gian phản ứng trùng ngưng thay đổi, lượng chất xúc tác, nhiệt độ gia nhiệt ảnh hưởng thế nào lên các tính chất của polyme PF đã và đang được nghiên cứu nhằm cải thiện vật liệu chiết tách. Độ bền điện, kích thước lỗ hổng và độ xốp của các mẫu vật liệu cũng được xác định [16-18].

Ảnh hưởng tương tác giữa các điều kiện gia nhiệt, cấu trúc, và các tính chất cơ học của các hệ nhựa phenolic không pha tạp đã được khảo sát. Những thay đổi của sự phân bố đường kính các lỗ trống đã được khẳng định bằng phương pháp phân tích trên hình ảnh của kính hiển vi điện tử quét (SEM) [17].

Sự liên tiến của phenol và các sản phẩm cộng hợp được hình thành đầu tiên đã được định lượng bằng sắc ký lỏng cao áp (HPLC), các tiền polyme cuối cùng được phân tích bằng quang phổ kế ^{13}C NMR. *Lượng chất xúc tác ảnh hưởng một cách cơ học và động lực học đến sự hình thành tiền polyme* [18].

2.5. Xử lý hóa học polyme phenolic thành nhựa trao đổi ion thích hợp

2.5.1. Đặc tính của nhựa trao đổi ion và các chất hấp phụ nguồn gốc hữu cơ

Phần lớn nhựa trao đổi ion có mặt trên thị trường hiện nay là các loại nhựa hữu cơ tổng hợp có cấu trúc vật lý ở dạng gel hay dạng lỗ xốp rỗng. Khung nhựa cao phân tử (polyme) là một mạng lưới lộn xộn gồm các chuỗi hydrocacbon được nối kết với nhau, trên đó các nhóm chức mang các ion tích điện được cố định ở các vị trí khác nhau [11, 29]. Các nhóm chức gồm các nhóm gốc của axit sulphonic, axit carboxylic, của ammoni bậc bốn, bậc ba và bậc hai, các chất tạo phức càng - chelat (thiol, imino-diacetic, amino-phosphonic...). Mỗi nhóm chức với một, hai hay ba ion có thể di động và trao đổi với các ion khác có mặt trong dung dịch [19, 20].

Các dạng khung khác nhau và mức độ nối kết khác nhau xác định độ rộng mắt lưới của khung, khả năng trương nở, sự chuyển động của các ion di động, độ rắn và độ bền cơ học của nhựa. Nhựa càng có độ nối kết cao thì càng rắn chắc, càng bền về cơ học nhưng cũng ít xốp hơn và ít trương nở hơn trong các dung môi [1-4, 19, 20]. Đối với loại hạt nhựa trao đổi ion thông thường dạng gel, khung hữu cơ không thấm nước và khi các nhóm chức được ion hóa thì chúng làm cho nước tràn lan suốt khối gel. Trong khi các hạt nhựa trao đổi ion xốp rỗng (có cấu trúc hạt cầu không gian – Spatial Globular Structure) lại được tạo ra với các lỗ hổng liên thông với nhau, tương tự như một miếng bọt biển, vì thế môi trường nước dễ dàng lấp đầy các lỗ hổng, giúp khoảng cách từ pha nước đến các nhóm chức (nhóm có các ion trao đổi) được ngắn lại đáng kể [2].

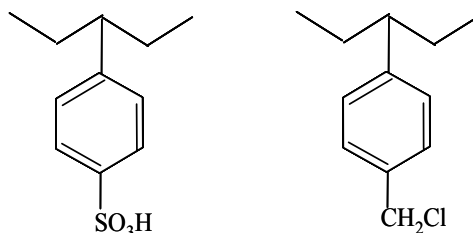
Ưu điểm chính của các loại nhựa trao đổi ion hữu cơ tổng hợp là chúng có dung lượng hấp phụ khá cao, khả năng ứng dụng rộng rãi, giá thành tương đối thấp so với một số loại nhựa vô cơ tổng hợp [20].

Các cấu trúc hóa học thông dụng nhất của nhựa trao đổi ion hữu cơ là:

- Polystyrene-divinylbenzen (DVB)
- Polymethacrylate-DVB
- Phenol-formaldehyde (PF)

Đối với các polyme có cấu trúc polystyrene - DVB và polymethacrylate - DVB, bằng phương pháp hóa học (sulphonat hóa hay chlorinat hóa) người ta đã

đính các nhóm chức sulphonat ($-\text{SO}_3\text{H}$) hay chlorinat ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) lên mạch vòng benzen, nhằm biến đổi các polyme thành nhựa trao đổi ion dạng cation mạnh hay anion mạnh tương ứng. Tương tự như vậy, các polyme PF cũng được nghiên cứu đính các nhóm chức axit lên mạch vòng benzen của chuỗi phân tử (Hình 2-7) [18].



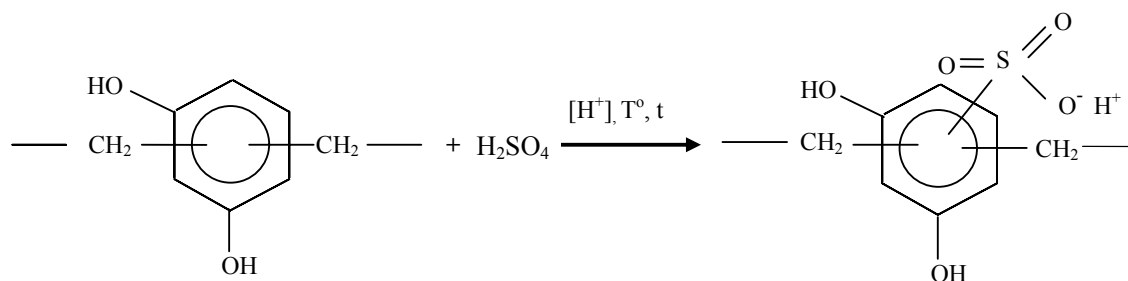
Hình 2-7. Mô phỏng sự biến đổi polyme PF thành nhựa trao đổi ion

2.5.2. Nhựa trao đổi ion hữu cơ nhóm polyme xoắn SGS

Bản thân polyme PF đã là nhựa trao đổi ion hữu cơ dạng axit yếu do có chứa các nhóm chức ($-\text{OH}$) trên mạch vòng benzen. Một loại polyme là sản phẩm trùng ngưng resorcinol - formaldehyde hiện đã được sản xuất, khẳng định đặc tính và thử nghiệm hiệu quả ở Ấn Độ, Mỹ trong việc thu hồi một cách hiệu quả Cesium phóng xạ khỏi bã thải của quá trình xử lý kiềm có chứa hàm lượng lớn ion Na^+ . Trong môi trường kiềm, các nhóm ($-\text{OH}$) bị ion hóa và có chức năng như vị trí trao đổi cation với độ chọn lọc cao đối với Cesium [11, 12, 20].

Sulfonat hóa phenol trước khi tổng hợp polyme có thể làm tăng độ axit, do vậy nhựa phenolsulphonic axit là nhựa hai chức năng với cả nhóm chức axit mạnh ($-\text{SO}_3\text{H}$) và axit yếu ($-\text{OH}$) [11], như loại SGS-81 trong Bảng 2-2 [5].

Quá trình đính các nhóm chức lên mạch vòng benzen còn có thể thực hiện đồng thời cùng lúc hoặc sau khi tổng hợp polyme. Sự kết hợp giữa thời gian, nồng độ axit và nhiệt độ tạo nên một loại polyme được đính nhóm chức của axit tương ứng lên trên bề mặt của các hạt cầu, hình thành nhựa cation dạng H^+ (Hình 2-8) [7, 19, 20]. Các loại nhựa được đính nhóm chức ($-\text{SO}_3\text{H}$) đã được khẳng định ứng dụng hiệu quả trong việc tách các kim loại nhóm chuyển tiếp (Cu, Zn và Cd) khỏi dung dịch nước [7, 19, 22-25].



Hình 2-8. Sơ đồ quy trình sulfonat hóa

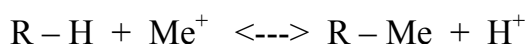
Đầu những năm 70 của thế kỷ trước, Egawa và các cộng sự (Nhật Bản) đã tổng hợp một số loại polyme xốp SGS có đính các nhóm chức dihydroxy-phosphino ($-\text{P}(\text{OH})_2$) và phosphono ($-\text{H}_2\text{PO}_3$), đồng thời chứng minh được rằng chúng có khả năng hấp phụ tốt uran từ nước biển cũng như hấp phụ chọn lọc uran khỏi các ion kim loại khác từ các dung dịch có độ axit cao [26-28].

Từ các kết quả thực nghiệm đã công bố [25-30] có thể kết luận rằng nhóm chức phosphonat ($-\text{H}_2\text{PO}_3$) có độ chọn lọc với ion uranyl cao hơn so với nhóm chức sulphonat ($-\text{SO}_3\text{H}$); ngoài ra, phosphonat hóa (quá trình đính nhóm chức ($-\text{H}_2\text{PO}_3$)) bằng axit phosphoric H_3PO_4 là phương pháp tốt hơn hẳn so với phương pháp dùng phosphorous oxychloride POCl_3 [29].

2.6. Các khái niệm cơ bản về quá trình trao đổi ion

2.6.1. Khái niệm chung

Trao đổi ion là một quá trình trong đó các ion di động từ dung dịch bên ngoài được hoán đổi với các ion đã được liên kết tĩnh điện với các nhóm chức chứa bên trong một khung rắn và được biểu diễn theo phương trình sau:



trong đó, R chỉ khung không tan của nhựa trao đổi ion [20, 21].

2.6.2. Sự cân bằng trao đổi ion

Trong một hệ kín, phản ứng trao đổi ion sẽ dừng khi sự cân bằng được xác lập. Sự cân bằng trao đổi ion được biểu diễn bằng hệ số phân bố K_d , là tỉ số nồng độ của ion quan tâm giữa pha rắn và lỏng:

$$K_d = C_s/C_l \quad (2-1)$$

Trong đó,

K_d : hệ số phân bố của ion quan tâm, [mg/g:mg/mL]

C_s : nồng độ ion trong pha rắn tại thời điểm cân bằng, [mg/g]

C_l : nồng độ ion trong pha lỏng tại thời điểm cân bằng, [mg/mL].

Cụ thể hơn, K_d được biểu diễn bằng công thức sau:

$$K_d = [(C_o/C_i) - 1] \cdot V/m \quad (2-2)$$

Trong đó,

V : thể tích dung dịch chứa ion, [mL]

m : khối lượng nhựa khô, [g]

C_o và C_i : nồng độ đầu và cuối của ion trong dung dịch, [mg/mL].

K_d thể hiện độ chọn lọc của nhựa trao đổi ion và chịu ảnh hưởng của pH, nồng độ ion ban đầu trong dung dịch [2, 11, 19, 20].

2.6.3. Dung lượng trao đổi ion

Để xác định đặc tính của nhựa trao đổi ion, có hai thông số thường được dùng: Dung lượng trao đổi ion toàn phần tĩnh và dung lượng trao đổi ion động.

2.6.3.1. Dung lượng trao đổi ion toàn phần tĩnh Q_o : Q_o là tổng số ion có khả năng trao đổi sẵn có trên một đơn vị khối lượng nhựa khô, là đại lượng đặc trưng cho mỗi loại nhựa trao đổi ion. Với nhựa trao đổi cation, Q_o được thể hiện bằng meq H^+ /g (hàm lượng nhóm chức) và xác định bằng phương pháp chuẩn độ axit-bazơ [19, 20].

Mức độ dùng đến Q_o phụ thuộc vào mức ion hóa các nhóm chức của nhựa, vào các điều kiện hóa học, lý học của quá trình ion hóa đó [16, 20]. Khi tiếp xúc với một dung dịch muối ion kim loại trong điều kiện tĩnh, sự hấp phụ của ion kim loại trên nhựa được biểu diễn bằng dung lượng hấp phụ q , [mg/g nhựa khô] và được tính toán theo công thức:

$$q = (C_o - C_i) \cdot V/m \quad (2-3)$$

Trong đó:

q : dung lượng hấp phụ ion kim loại trên nhựa, [mg/g]

V : thể tích dung dịch, [mL]

m : khối lượng nhựa khô, [g]

C₀ và C_i: nồng độ đầu và cuối của ion kim loại trong dung dịch, [mg/mL] [11, 19, 24-26].

2.6.3.2. Dung lượng trao đổi ion động: Dung lượng trao đổi ion động được biểu diễn bằng dung lượng cột, là số thể tích riêng của bình, SV (specific volume). Trong thao tác động thì dung lượng vận hành (operation capacity) hay dung lượng hiệu suất (breakthrough capacity) là thông số được quan tâm nhất, đó là giá trị dung lượng cột ứng với hệ số khử độc D_F cho trước, được xác định trên đường cong lọc [20].

2.6.4. Động học và động lực học

Động học có thể bị ảnh hưởng bởi tính chất của nhựa, tính chất của các ion đối lập, mức độ khuấy trộn, nồng độ của các ion đối lập,..v.v. Thực tế chứng minh rằng, khi phản ứng trao đổi ion xảy ra giữa hạt nhựa và dung dịch, nồng độ các ion trong dung dịch ảnh hưởng mạnh đến cơ chế khuếch tán giữa hai pha của ion, do đó ảnh hưởng đến tốc độ trao đổi ion (Bảng 2-3) [20].

Bảng 2-3. Ảnh hưởng của nồng độ ion lên động học trao đổi ion

Nồng độ ion (normal N)	Cơ chế kiểm soát tốc độ phản ứng trao đổi ion
< 0,001	Khuếch tán màng
0,001 - 0,3	Khuếch tán màng và hạt
> 0,3	Khuếch tán hạt

2.7. Ứng dụng kỹ thuật trao đổi ion đối với xử lý nước thải phóng xạ

2.7.1. Yêu cầu đối với nước thải đem xử lý

Nhựa trao đổi ion chủ yếu thích hợp để xử lý nước thải đảm bảo các tiêu chuẩn sau:

- Nồng độ tổng của các chất rắn lơ lửng trong nước thải phải nhỏ hơn 4mg/L, để tránh việc các chất rắn làm ngộ độc nhựa.
- Nồng độ các muối tan thấp, thường ít hơn 1 - 2 g/L, để tránh sự kiệt quệ nhanh chóng dung lượng trao đổi ion của nhựa.
- Các nuclid phóng xạ cần được bảo vệ ở dạng ion thích hợp để được khử bằng trao đổi ion qua việc chỉnh pH của dung dịch.
- Chỉ được chứa một lượng rất nhỏ chất bẩn hữu cơ vì chúng sẽ gây ra ngộ độc nhựa và sự mất mát dung lượng hấp phụ.
- Không chứa các hợp chất oxy hóa mạnh như các nitrat, vì chúng có thể gây nên sự phân hủy có xúc tác của môi trường hữu cơ một khi có mặt một số ion kim loại [8, 11, 20].

2.7.2. Thao tác tĩnh

Thao tác tĩnh là kỹ thuật đơn giản nhất trong thao tác một quy trình trao đổi ion, có thể dùng với môi trường hữu cơ hoặc vô cơ mà không đòi hỏi thiết bị phức tạp, thực hiện ở nhiệt độ phòng và áp suất không khí. Kỹ thuật này được ứng dụng đối với việc xử lý không thường xuyên, không chuyên nghiệp ở qui mô nhỏ hoặc vừa (dưới vài trăm lít) các chất lỏng có nồng độ ion không quá thấp (0,0005 - 0,15M/L) [20]. Khi đạt đến trạng thái cân bằng, nhựa được tách khỏi chất lỏng bằng các kỹ thuật tách thông thường: lắng gạn, lọc hay ly tâm. Việc xử lý có thể được lặp lại khi cho tiếp vào một lượng nhựa nữa [19, 20].

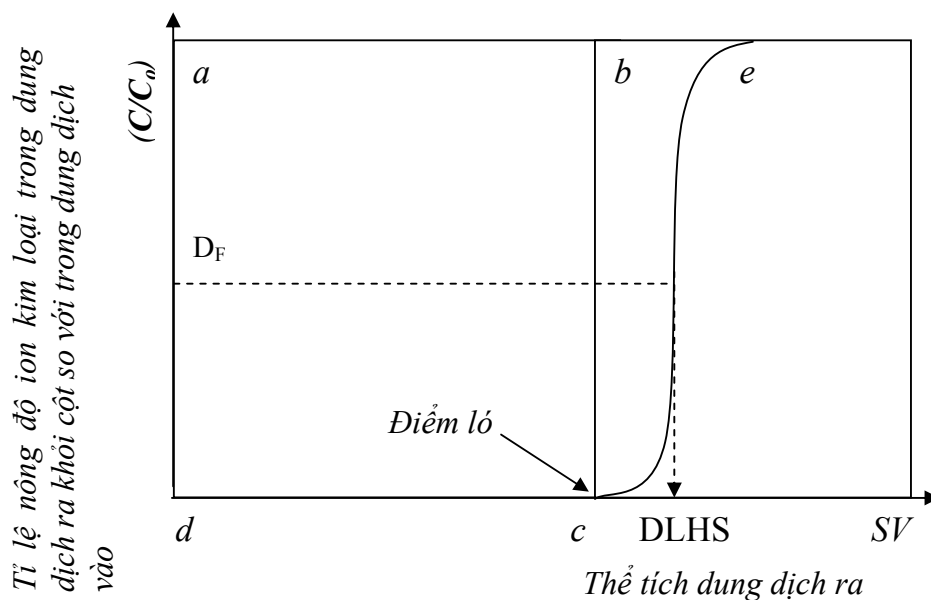
Nhựa trao đổi ion dạng bột hay hạt đều được dùng trong kỹ thuật thao tác tĩnh. So với nhựa dạng hạt, nhựa dạng bột lấy ra khó hơn nhưng lại có diện tích bề mặt lớn hơn khi tiếp xúc với chất lỏng, kết quả là tốc độ hấp phụ trên nhựa dạng bột lớn hơn và thời gian đạt đến cân bằng ngắn hơn [20].

2.7.3. Thao tác động

Cách sử dụng nhựa trao đổi ion thông dụng nhất là khi nhựa được chứa trong bình đứng hoặc cột. Nhựa ở dạng hạt hay viên có kích thước 0,5 - 2 mm, ở dạng bột kích thước 5 - 150 μ m. Thao tác động được dùng trong làm sạch

nước làm lạnh thứ cấp của nhà máy điện nguyên tử và xử lý nước thải phóng xạ có nồng độ ion thấp $< 0,0005\text{M/L}$ [8, 20].

Thao tác động là một quá trình ngắt quãng. Việc xác định khi nào nhựa trở nên bão hòa để thay vào một cột nhựa mới căn cứ vào điểm lọt ion. Tần xuất thay đổi đó được quyết định bởi dung lượng tương đối của nhựa đối với ion cần quan tâm và tốc độ dòng của chất lỏng qua cột (spatial velocity, $[\text{SV/h}]$). Trong thực tế, người vận hành hệ cột trao đổi ion quan tâm đến dung lượng hiệu suất, được xác định thông qua hệ số khử độc (D_F – decontamination factor) trên đường cong ló. Ví dụ, nếu yêu cầu hệ số khử độc là 100 thì bình nhựa cần phải được thay thế khi độ lọt C/C_0 (breakthrough) đạt đến 1%.



Hình 2-9. Đường cong ló

Đường cong ló tiêu biểu (hay tiến trình nồng độ dung dịch ra) được thể hiện trên Hình 2-9 [19, 20]. Điểm ló bắt đầu từ điểm c và phạm vi lọt tăng lên cho đến tận điểm e khi không còn xảy ra hiện tượng trao đổi ion nữa (lúc này nhựa trao đổi ion đã bão hòa). Dung lượng hiệu suất tỉ lệ thuận với diện tích $abcd$ và dung lượng toàn bộ là vùng $aecd$. Hình dáng của đường cong ló và dung lượng hiệu suất (DLHS) phụ thuộc vào các điều kiện vận hành của một hệ

cột như: kích thước hạt của vật liệu trao đổi ion, tốc độ dòng của chất lỏng, kích thước hệ cột và cả hệ số phân bố của các ion trao đổi trong hệ đó [16].

Tóm lại:

So sánh nhựa SGS-NT8 (điều chế thử năm 2005) với mẫu SGS-81 chúng tôi thấy rằng: chúng được tổng hợp ban đầu từ hai loại dẫn xuất resocinol khác nhau (Bảng 2.2) nhưng đều chứa nhóm chức ($-\text{SO}_3\text{H}$); các tính chất hóa lý của chúng có nhiều điểm tương đồng như: cấu trúc mạng gồm các hạt cầu nhỏ nối kết như mạng lưới đánh cá, trên bề mặt mỗi hạt cầu có nhiều chấm nhỏ li ti; không tan trong nước, cồn, axeton, axit và bazơ; đều có khả năng hấp phụ các ion Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} và Ni^{2+} [5, 24, 25].

Đã có nhiều công trình nghiên cứu công bố liên quan đến các loại nhựa polyme xốp rỗng được đính thêm nhóm chức ($-\text{H}_2\text{PO}_3$), nhưng chưa có loại nào thuộc loại nhựa phenolic – formaldehyd [20, 25-30]. Do vậy, việc nghiên cứu điều chế nhựa SGS-NT8 có đính nhóm chức ($-\text{H}_2\text{PO}_3$) nhằm xử lý nước thải chứa ion uranyl cũng là một vấn đề mới.

Mặt khác, mẫu SGS-NT8 của mẻ tổng hợp thử nghiệm không giống SGS-81 hoàn toàn về hình dạng ngoài và độ rắn xốp, hiệu suất phản ứng đạt được rất thấp. Đó là do các điều kiện thực nghiệm đã được chọn chỉ một cách tương đối như: môi trường axit, $\text{pH} < 3$; $\text{F/R} > 1,5$; T° phản ứng $\sim 50^\circ\text{C}$, T° gia nhiệt $\sim 130^\circ\text{C}$ [24]. Vì thế cần thiết phải nghiên cứu kỹ hơn nữa các điều kiện trong quá trình tổng hợp SGS-NT8.

Kết hợp các kiến thức thu được qua các tài liệu tham khảo với các mục đích nghiên cứu trong khuôn khổ của đề tài, chúng tôi rút ra một số kết luận về tiến trình nghiên cứu đề tài như sau:

1- Quy trình điều chế vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS-NT8 (hay SGS-NT8(H^+)) sẽ gồm hai bước: a) Tổng hợp polyme xốp SGS-NT8 từ resorcinol (R) và formaldehyd (F) theo tỉ lệ mol $\text{F/R} \sim 2,0:1 - 3,0:1$, trong môi trường axit hoặc bazơ; các yếu tố như: pH, nhiệt độ và thời gian của mỗi giai đoạn phản ứng ảnh hưởng mạnh đến các đặc tính lý học của polyme; b) Xử lý hóa học

polyme xốp SGS-NT8 thành SGS-NT8(H⁺) bằng cách cho SGS-NT8 tiếp xúc với axit H₂SO₄ hay H₃PO₄ ở nồng độ, nhiệt độ và thời gian nhất định.

2- Trong quá trình điều chế, một số tính chất và thông số kỹ thuật cơ bản của polyme xốp SGS-NT8 và vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS-NT8(H⁺) cần được quan sát, đánh giá và so sánh với mẫu SGS-81 (Nga) [5] mà chúng tôi có trong tay, đó là:

- Hình dạng ngoài: Khối (viên) màu đen
- Độ bền tương đối: Xốp mềm, dễ cắt bằng dao sắc, không vỡ vụn
- Cấu trúc mạng: các hạt cầu nối kết với nhau tại các điểm tiếp xúc, tạo các lỗ hổng liên thông; nhiều chấm nhỏ li ti bám trên bề mặt các hạt cầu
- Kích thước các hạt cầu: 5 - 10 μm
- Kích thước các lỗ hổng: 5 - 15 μm
- Độ xốp: 85%
- Hàm lượng nhóm chức: 1,5 - 1,7 meq H⁺/g.

3- Khảo sát khả năng hấp phụ ion uranyl UO₂²⁺ trong dung dịch nghiên cứu của hai loại nhựa đã điều chế được, một loại chứa nhóm chức (–SO₃H) và loại kia chứa nhóm chức (–H₂PO₃);

4- Khảo sát khả năng tách uran khỏi nước thải thực của loại nhựa chứa nhóm chức (–H₂PO₃);

5- Kiểm tra độ ổn định của quy trình điều chế đã xây dựng bằng cách điều chế một lượng tương đối hai loại nhựa trên trong điều kiện phòng thí nghiệm, các sản phẩm được kiểm tra, đánh giá theo các chỉ tiêu nêu ở điểm 2 trên.

PHẦN 3 - NGHIÊN CỨU, THỰC NGHIỆM

3.1. Hóa chất, dụng cụ, thiết bị thí nghiệm

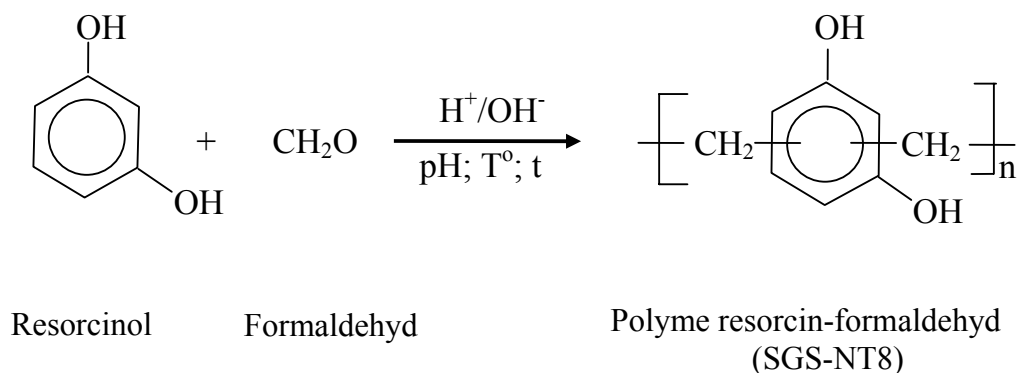
Hóa chất:

- Các axit vô cơ: HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ ở dạng đặc và dung dịch loãng.
 - Các chất kiềm, bazơ: NaOH, NH₄OH ở dạng dung dịch đặc và loãng
 - Resorcinol dạng rắn
 - Dung dịch 37% formaldehyd
 - Các hóa chất khác: H₂O₂, EDTA và các chất chỉ thị...
- Đều có xuất xứ từ Trung Quốc và độ sạch phân tích.

Dụng cụ, thiết bị:

- 1/ Dụng cụ thủy tinh: Cốc thủy tinh chịu nhiệt các loại, các ống đong, bình định mức, phễu lọc, cột trao đổi ion ...
- 2/ Khuôn: Các loại khuôn ống bằng nhựa, bằng i-nốc có kích thước 28 mm x 60 mm, ca i-nốc có nắp kích thước 80 mm x 80 mm và 100 mm x 100 mm.
- 3/ Thiết bị: Bể ổn nhiệt có máy bơm tuần hoàn, máy khuấy có cần, tủ sấy, kính hiển vi soi nổi LABOMED.

3.2. Nghiên cứu lựa chọn phương pháp tổng hợp polyme SGS-NT8



Hình 3-1. Sơ đồ tổng hợp polyme SGS-NT8

Trên cơ sở các tài liệu nghiên cứu đã công bố được tóm tắt trong PHẦN 2 và căn cứ Sơ đồ qui trình tổng hợp polyme biểu diễn trên Hình 3-1, chúng tôi chọn ra một số điều kiện phản ứng cần giữ không đổi, trong khi một số điều kiện khác cần thay đổi giá trị trong một khoảng nhất định khi thực hiện một loạt các thí nghiệm, nhằm nghiên cứu ảnh hưởng của chúng đến quá trình điều chế nhựa SGS-NT8, từ đó xác định được các điều kiện cho quy trình điều chế, cụ thể như sau:

Các điều kiện không thay đổi:

- 1- Các chất chính tham gia phản ứng: resorcin (R) và formaldehyd (F)
- 2- Nhiệt độ của phản ứng cộng hợp (T°_{CH}) và đông đặc (T°_{DD}): $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$
- 3- Phản ứng đông đặc thực hiện trong môi trường axit yếu: $\text{pH}_{DD} \sim 5$
- 4- Thời gian gia nhiệt (t_{GN}): 15 - 16 giờ

Các điều kiện thay đổi (cần khảo sát):

- 1- Tỷ lệ mol toàn phần F/R > 2,0:1 đến 3:1
- 2- Loại chất xúc tác, pH trong giai đoạn cộng hợp (pH_{CH}):
 - nếu là bazơ (NaOH, NH_4OH), $\text{pH}_{CH} = 8 - 9$
 - hoặc axit (H_2SO_4 , HCl), $\text{pH}_{CH} = 1 - 4$
- 3- Thời gian phản ứng cộng hợp (t_{CH}) thay đổi từ 1 - 2,5 giờ
- 4- Thời gian phản ứng đông đặc (t_{DD}) trong khoảng: 30 - 120 phút
- 5- Nhiệt độ gia nhiệt (T°_{GN}): $80 - 150^{\circ}\text{C}$.

Chúng tôi đã tiến hành hai thí nghiệm điều chế polyme từ R và F trong môi trường kiềm và môi trường axit với các điều kiện tương ứng giống nhau. Phương pháp điều chế nào cho ra sản phẩm gần giống với mẫu đối chứng nhất thì sẽ được lựa chọn.

3.2.1. Tổng hợp polyme SGS-NT8 trong môi trường kiềm

Resorcinol tác dụng với formaldehyd (37%) với tỷ lệ mol F/R = 2,5:1 trong 100 mL nước, dùng kiềm chỉnh pH của hỗn hợp đến $\sim 8 - 9$, nhiệt độ $\sim 35^{\circ}\text{C}$. Khuấy hỗn hợp phản ứng đồng thời tăng dần nhiệt độ lên 60°C và giữ

hỗn hợp ở nhiệt độ này trong vòng 1 giờ tiếp theo. Sau đó chỉnh pH $\sim 4 - 5$ và khuấy cho đến khi trong cốc xuất hiện khối gel trong (~ 50 phút), giữ ở 100°C qua đêm. Mẫu sản phẩm ký hiệu Rs.

3.2.2. Tổng hợp polyme SGS-NT8 trong môi trường axit

Resorcinol tác dụng với formaldehyd (37%) theo tỉ lệ mol F/R = 2,5:1 trong 100 mL nước, dùng axit chỉnh pH của hỗn hợp $\sim 1 - 2$, nhiệt độ $\sim 35^{\circ}\text{C}$. Khuấy hỗn hợp phản ứng đồng thời tăng dần nhiệt độ lên 60°C và giữ hỗn hợp ở nhiệt độ này trong vòng 1 giờ tiếp theo. Sau đó chỉnh pH = $4 - 5$, khuấy tiếp cho đến khi trong hỗn hợp xuất hiện nhiều hạt đen mịn, giữ ở nhiệt độ 100°C qua đêm. Mẫu sản phẩm ký hiệu Nv.

3.2.3. So sánh hai mẫu sản phẩm Rs và Nv với SGS-81 (Nga)

Hai mẫu sản phẩm Rs, Nv và mẫu nhựa đối chứng SGS-81 được soi trên kính hiển vi soi nổi LABOMED để nhận dạng và so sánh với nhau xem mẫu sản phẩm nào có nhiều đặc điểm gần giống với mẫu SGS-81 nhất, theo đó sẽ *chọn phương pháp tổng hợp polyme SGS-NT8 (môi trường axit hay bazơ)*.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng đến một số tính chất lý học của SGS-NT8 tổng hợp trong môi trường axit

3.3.1. Tổng hợp polyme SGS-NT8

Phản ứng tổng hợp SGS-NT8 được thực hiện trong cốc thủy tinh chịu nhiệt 500 mL đặt trong bể ổn nhiệt có lắp cần khuấy. Resorcin (R) hòa tan trong nước tác dụng với formaldehyde (F) với tỉ lệ mol ban đầu $F/R < 1$ trong môi trường axit có pH nhất định (1; 2; 3 và 4) từ nhiệt độ ban đầu 35°C . Tăng dần nhiệt độ hỗn hợp phản ứng và giữ ở 60°C trong các khoảng thời gian được chọn (1; 1,5; 2 và 2,5 giờ). Sau khi chỉnh pH về môi trường axit yếu cho thêm F, thay đổi tỉ lệ F/R toàn phần (2,0:1; 2,5:1; 2,70; 2,75:1 và 2,9:1), khuấy hỗn hợp phản ứng thêm một khoảng thời gian nhất định (0,5; 1; 1,5 và 2 giờ) trước khi gia nhiệt ($80, 100$ và 120°C) qua đêm (khoảng 15 - 16 giờ).

Sau mỗi thí nghiệm sản phẩm được cân kiểm tra hiệu suất phản ứng, so sánh với mẫu SGS-81 về hình dạng ngoài bằng trực quan; kiểm tra hình thù cấu trúc trên kính hiển vi soi nổi LABOMED, khi thấy cần thiết mẫu tiếp tục được đem đi chụp SEM và trở thành các đối tượng nghiên cứu xác định các đặc tính lý học và hóa học tiếp theo.

3.3.2. Phương pháp nghiên cứu

Bằng phương pháp loại dần cổ điển: thực hiện phản ứng tổng hợp SGS-NT8 khi chỉ thay đổi giá trị của một thông số ảnh hưởng trong khi giữ cố định các thông số ảnh hưởng khác để chọn ra giá trị tối ưu của thông số thay đổi. Lần lượt như vậy sẽ chọn được các giá trị hoặc khoảng giá trị tối ưu của từng thông số ảnh hưởng. Cuối cùng, kết hợp các giá trị tối ưu đó để tìm ra quy trình tổng hợp SGS-NT8 thích hợp.

3.4. Phương pháp xác định một số đặc tính lý học cơ bản của SGS-NT8

3.4.1. Xác định hiệu suất phản ứng

Hiệu suất của phản ứng tổng hợp polyme SGS-NT8 được hiểu là phần trăm sản phẩm thu được so với tổng khối lượng rắn các chất tham gia phản ứng tính theo cân bằng vật chất và tính theo công thức:

$$N = (M_{sp}/M_r) \cdot 100 \quad (3-1)$$

Trong đó,

N : hiệu suất phản ứng, hay còn gọi là hiệu suất sản phẩm, [%]

M_{sp} : khối lượng sản phẩm (polyme) thu được, [g]

M_r : khối lượng các chất (rắn) tham gia phản ứng, [g].

3.4.2. Xác định độ bền tương đối

Do tính chất đặc thù của vật liệu polyme xốp dùng trong xử lý các chất lỏng là đều có độ xốp nhất định, nhẹ, có thể cắt gọt gia công dễ dàng [1, 2], nên các sản phẩm dạng khối được kiểm tra độ rắn chắc bằng cách so sánh đơn giản với mẫu đối chứng khi cắt thử chúng bằng dao sắc.

3.4.3. Cấu trúc mạng

Các mẫu sản phẩm SGS trước tiên được kiểm tra dạng thù hình trên kính hiển vi soi nổi LABOMED với độ phóng đại 40X. Các mẫu sản phẩm thích hợp sau đó được đem đi chụp SEM (Trung tâm Đánh giá hư hỏng vật liệu, Viện khoa học vật liệu).

3.4.4. Kích thước hạt và kích thước lỗ hổng

Kích thước hạt kết của các mẫu SP dạng bột được xác định trên Máy đo phân bố cấp hạt laser hoặc bộ rây lưới của Mỹ (Có tại Viện CNXH).

Kích thước các hạt cầu nhỏ và kích thước lỗ hổng của các mẫu nhựa dạng bột hoặc dạng khối được xác định trên ảnh chụp SEM.

3.4.5. Độ xốp

Đối với các sản phẩm dạng đóng khối, độ xốp tương đối của nhựa được xác định theo phương pháp khối lượng theo trình tự sau: Cân viên nhựa hình trụ ($l = 2 - 3 \text{ cm}$; $D = 2,8 - 3 \text{ cm}$.) sau khi đã sấy khô ở 120°C trong 2 h, ngâm trong cốc nước cất cho đến khi viên nhựa chìm sát đáy cốc (2 - 3 ngày), vớt ra để vừa ráo trên lưới thép (3 phút), cân khối lượng nhựa ướt. Độ xốp được tính theo công thức:

$$P = [(m_u - m_k)/m_k] \cdot d \cdot 100 \quad (3-2)$$

Trong đó,

P : phần trăm thể tích các lỗ hổng tính theo một thể tích nhựa khô, [%]

m_k, m_u : khối lượng viên nhựa khi khô và ướt, [g]

$m_u - m_k = m_n \sim V_n$ (thể tích lượng nước ngâm = thể tích lỗ hổng, [cm^3])

d : khối lượng riêng của viên nhựa khô, [g/cm^3] [3].

3.4.6. Xác định dung lượng trao đổi cation toàn phần tĩnh

Phương pháp chuẩn độ axit – bazơ:

Cho vào bình tam giác Erlenmeyer 250 mL có nút đậy 0,5 g SGS-NT8 (H^+) và 100 mL dung dịch 1N NaOH, hỗn hợp được để yên ở nhiệt độ phòng ($25 - 30^{\circ}\text{C}$) trong 48 giờ, thỉnh thoảng lắc lên. Dung lượng trao đổi cation toàn

phần tĩnh (Q_0) của nhựa được tính toán từ nồng độ NaOH còn lại trong dung dịch bên trên hỗn hợp.

3.5. Xử lý hóa học SGS-NT8 thành nhựa trao đổi cation SGS-NT8(H^+)

Cân từ 3 - 5 g mẫu SGS-NT8 phù hợp vào cốc thủy tinh chịu nhiệt 150 - 200 mL, cho tiếp xúc với dung dịch axit H_2SO_4 hoặc axit H_3PO_4 có nồng độ từ 1,5M - 7,5M, ở nhiệt độ thay đổi trong khoảng 80 - 120°C, trong các khoảng thời gian 1 - 4 giờ. Sau đó hỗn hợp được để nguội, gạn rửa bằng nước (kể cả trung hòa bằng dung dịch 0,1N NaOH) cho đến hết lượng axit dư, sấy khô ở 80 - 90°C. Lúc này polyme SGS-NT8 đã được chuyển thành nhựa trao đổi cation dạng H^+ với các nhóm chức được đánh theo là $(-SO_3H)$ hay $(-H_2PO_3)$; ký hiệu lần lượt SGS-NT8(SH^+) và SGS-NT8(PH^+).

Những giá trị của nồng độ dung dịch axit (C_M), nhiệt độ (T°), thời gian (t) ứng với giá trị Q_0 cao nhất, được chọn là điều kiện tối ưu trong bước xử lý hóa học SGS-NT8.

3.6. Khảo sát khả năng hấp phụ UO_2^{2+} trong dung dịch nghiên cứu của SGS-NT8(H^+)

3.6.1. Phương pháp xác định uran

Hóa chất thí nghiệm:

Dung dịch NaOH 50%, dung dịch H_2O_2 20%, dung dịch uran chuẩn chứa: 0,5; 1; 1,5 và 2,0 mg U^{6+} /mL ở dạng ion UO_2^{2+} trong môi trường H_2SO_4 .

Nồng độ uranyl trong các mẫu nước của quá trình nghiên cứu được xác định theo phương pháp đo mật độ hấp thụ ánh sáng của phức màu được tạo giữa UO_2^{2+} và H_2O_2 trong môi trường kiềm, ở bước sóng $\lambda = 375$ nm trên máy UV-1601 hiệu Shimadzu (Nhật Bản), có tại Trung tâm công nghệ Vật liệu.

Xây dựng đường chuẩn:

Lấy vào mỗi cốc thủy tinh thể tích 100 mL một lượng dung dịch uran chuẩn ứng lần lượt với 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 và 2,5 mg U^{6+} , trung hòa đến pH trung

tính. Sau đó cho thêm vào mỗi cốc 5 mL NaOH 50% và 1 mL H₂O₂ 20%, khuấy mạnh ~ 1 phút, sau đó chuyển hỗn hợp sang bình định mức 50 mL rồi đem đo mật độ quang. Đường chuẩn thể hiện giá trị mật độ quang là hàm số tuyến tính của nồng độ U⁶⁺ trong dung dịch thu được luôn có độ chính xác cao, với hệ số $k = 0,998$.

Xác định U⁶⁺ trong các dung dịch của quá trình thí nghiệm:

Khoảng 3 - 5 mL dung dịch chứa 1,0 - 1,5 mg U⁶⁺ được cho vào cốc thủy tinh 100 mL và các bước tiến hành tiếp theo được thực hiện tương tự như đối với mẫu đo để xác định đường chuẩn ở trên. Với một số mẫu quá loãng hoặc cần thiết kiểm tra kết quả đối chứng, nồng độ U⁶⁺ được xác định bằng phương pháp ICP – MS (Trung tâm Phân tích, Viện CNXH).

3.6.2. Khảo sát khả năng hấp phụ trong điều kiện tĩnh

Dung lượng hấp phụ UO₂²⁺ của nhựa SGS-NT8(H⁺) được xác định bởi sự cân bằng giữa nhựa với dung dịch chứa UO₂²⁺ trong các điều kiện tĩnh nhất định. Ở nhiệt độ phòng, cho 0,5 g RF-SH⁺ hay RF-PH⁺ dạng bột khô (hạt kết có kích thước trung bình 0,125 - 0,147 mm, 100/120 mesh – ASTM) tiếp xúc với 50 mL dung dịch có nồng độ UO₂²⁺ nhất định (0,370; 1,041; 1,852; 2,741; 3,70; 4,444 và 6,667mM, tương ứng: 0,1; 0,28; 0,5; 0,74; 1,0; 1,2 và 1,8 mg UO₂²⁺/mL; riêng với thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH, dung dịch có nồng độ 0,01M tương ứng 2,7 mg UO₂²⁺/mL) trong môi trường H₂SO₄, có pH xác định (2; 3; 4; 5; 6; 7 và 8), hỗn hợp thỉnh thoảng được lắc lên. Sau một khoảng thời gian nhất định (10; 30; 60; 90; 120 và 150 phút) xác định nồng độ UO₂²⁺ còn lại trong dung dịch, từ đó tính toán dung lượng hấp phụ UO₂²⁺ của nhựa q [mg UO₂²⁺/g] theo công thức (2-3). Đại lượng q được khảo sát như một hàm số của pH, nồng độ UO₂²⁺ ban đầu (C₀) và thời gian tiếp xúc của dung dịch với nhựa (t). Hệ số phân bố K_d của UO₂²⁺ trên hai loại nhựa được khảo sát với dung dịch có C₀ khác nhau (0,1; 0,281; 0,3435 và 0,5 mg UO₂²⁺/mL); tại thời điểm cân bằng, K_d được tính toán theo công thức (2-2). Trong cùng một điều kiện thí

nghiệm, loại nhựa nào có giá trị hệ số phân bố K_d cao hơn sẽ có khả năng hấp phụ UO_2^{2+} tốt hơn [2]. Sau mỗi dãy thí nghiệm, lượng UO_2^{2+} hấp phụ trên nhựa được rửa giải bằng dung dịch chứa 10 g Na_2SO_4 trong 1 lít 2M H_2SO_4 và nước.

Từ các kết quả nghiên cứu trong điều kiện tĩnh ta chọn ra loại nhựa có khả năng hấp phụ ion uranyl tốt hơn, đồng thời chọn các điều kiện tối ưu áp dụng cho bước nghiên cứu trong điều kiện động như: pH; nồng độ ion uranyl ban đầu, thời gian lưu dung dịch trên loại nhựa đó.

3.6.3. Khảo sát khả năng hấp phụ trong điều kiện động

Chuẩn bị cột nhựa: Chọn viên nhựa SGS-NT8(PH^+) dạng hình trụ ($\phi = 1,8\text{ cm}$, $l = 2,85\text{ cm}$), có khối lượng 2,945 g, $d = 0,386\text{ g/cm}^3$. Sau khi ngâm trương trong nước, nhựa được nạp vào cột trao đổi ion làm bằng thủy tinh ($\phi = 1,8\text{ cm}$, $l = 20\text{ cm}$, tiết diện $S = 2,5434\text{ cm}^2$, đầu dưới có van), viên nhựa chiếm thể tích 7,6 mL của cột. Trước mỗi thí nghiệm, ở nhiệt độ phòng, 20 mL dung dịch H_2SO_4 có cùng nồng độ với dung dịch uranyl nghiên cứu sẽ được dội qua để đảm bảo độ ổn định của cột nhựa. Nhựa được tái sinh bằng cách dội qua cột 20mL dung dịch 1M H_2SO_4 sau đó rửa bằng nước cất đến trung tính.

3.6.3.1. Khảo sát dung lượng trao đổi ion động: Ở nhiệt độ phòng, cho dội qua cột nhựa 250 - 550 mL dung dịch chứa UO_2^{2+} với nồng độ nhất định (0,185; 0,370; 0,556 và 0,741mM) trong môi trường H_2SO_4 có pH ~ 5 với tốc độ dòng xác định (2,4; 3,1; 4,0 và 5,5 SV/h). Xác định nồng độ UO_2^{2+} trong từng phân đoạn 20 mL dung dịch chảy qua cột. Lập đồ thị các đường cong ló thể hiện mối liên hệ giữa tỉ lệ nồng độ UO_2^{2+} trong dung dịch ra và nồng độ UO_2^{2+} ban đầu (C/C_0) với dung lượng cột. Giá trị $C/C_0 = 0,5$ (ứng với $D_F = 50$) được chọn làm mục đích đạt được trong nghiên cứu thao tác cột của đề tài này. Căn cứ vào hình dạng các đường cong ló cũng như dung lượng hiệu suất để đánh giá ảnh hưởng của C_0 và tốc độ dòng (v). Sau mỗi thí nghiệm, lượng UO_2^{2+} hấp phụ trên nhựa được giải hấp bằng dung dịch 10 g Na_2SO_4 trong 1L 2M H_2SO_4 .

3.6.3.2. Khảo sát điều kiện rửa giải: Điều kiện giải hấp UO_2^{2+} khỏi cột nhựa SGS-NT8(PH^+) được khảo sát với ba dung dịch chứa 10 g Na_2SO_4 lần lượt

trong: 1L nước cất, 1L 1M H₂SO₄ và 1L 2M H₂SO₄ theo trình tự sau: Mỗi 50mL dung dịch có C₀ = 0,15 mg UO₂²⁺/mL cho chảy qua cột nhựa (3.6.3.) với $\nu = 3,1$ SV/h (0,4 mL/min), xác định lượng UO₂²⁺ còn lại trong dung dịch chảy qua cột. Lượng UO₂²⁺ hấp phụ trên nhựa được giải hấp bằng một trong 3 loại dung dịch trên, sau đó rửa bằng nước với những lượng ít nhất, với $\nu = 1,2$ SV/h (0,15 mL/min). Thu dung dịch giải hấp và nước rửa vào bình định mức để xác định lượng UO₂²⁺ được rửa giải, từ đó tính hiệu suất rửa giải η_{rg} theo công thức:

$$\eta_{rg} = (m_{rg} / m_{hp}) \cdot 100 \quad (3-3)$$

Trong đó,

η_{rg} : hiệu suất rửa giải, [%]

m_{hp} và m_{rg} : khối lượng UO₂²⁺ hấp phụ và được rửa giải, [mg].

3.6.3.3. Khảo sát khả năng tái sinh của SGS-NT8(PH⁺): Để khẳng định khả năng sử dụng nhiều lần của nhựa SGS-NT8(PH⁺), chu trình hấp phụ - rửa giải UO₂²⁺ được lặp lại một số lần trên cột nhựa (2.6.3.), sau 3 chu kỳ liên tiếp nhựa lại được tái sinh theo trình tự: Dội 25 mL dung dịch có C₀ = 0,15 mg UO₂²⁺/mL ($m_0 = 3,75$ mg UO₂²⁺), môi trường H₂SO₄, pH = 5 qua cột với $\nu = 3,1$ SV/h, đảm bảo toàn bộ lượng UO₂²⁺ trong dung dịch được hấp phụ trên cột. Sau đó giải hấp UO₂²⁺ bằng 45 mL dung dịch 10 g Na₂SO₄+1L 2M H₂SO₄ và rửa bằng 50 mL nước cất với $\nu = 1,2$ SV/h. Tính hiệu suất thu hồi UO₂²⁺ của nhựa cho mỗi chu trình theo công thức:

$$\eta_r = (m_r / m_0) \cdot 100 \quad (3-4)$$

Trong đó,

η_r : hiệu suất thu hồi UO₂²⁺ trên cột nhựa, [%]

m_0 và m_r : khối lượng UO₂²⁺ hấp phụ ban đầu và được rửa giải, [mg].

3.7. Khảo sát khả năng tách UO₂²⁺ khỏi nước thải thực trên cột nhựa SGS-NT8(PH⁺)

2 lít nước thải chứa UO₂SO₄ (do Trung tâm Công nghệ xử lý quặng - VCNXH cung cấp) có pH ~ 1. Sau khi nước thải được trung hòa và lọc loại bỏ

hydroxid của phần lớn uran, sắt và các kim loại khác, cho nước ốt đã chỉnh pH về 6 (chọn pH 6 do khía cạnh kinh tế) chảy qua cột chứa 1 g nhựa SGS-NT8(PH⁺) (V_{nh} = 2,58 mL) đã được chuyển sang dạng Na⁺, với v = 0,4 mL/min. Nồng độ một số nguyên tố trong nước thải trước và sau khi chảy qua cột nhựa được xác định bằng phương pháp ICP-MS, từ đó tính toán hiệu suất tách theo công thức:

$$\eta_t = [(C_o - C_i) / C_o] \cdot 100 \quad (3-5)$$

Trong đó,

η_t : hiệu suất tách UO₂²⁺ trên cột nhựa, [%]

C_o, C_i: nồng độ UO₂²⁺ trong nước thải trước và sau khi qua cột, [mg].

Hệ số phân bố K_d của mỗi nguyên tố được tính toán theo công thức (2-2). Dựa vào giá trị của hiệu suất tách η_t và hệ số phân bố K_d để nhận biết khả năng tách của nhựa đối với từng nguyên tố có mặt trong dung dịch.

3.8. Khảo sát độ ổn định của quy trình điều chế SGS-NT8(H⁺)

Sau khi đã khảo sát khả năng hấp phụ uranyl trong dung dịch nghiên cứu và nước thải thực của loại nhựa thích hợp, bước cuối cùng sẽ là điều chế thử một lượng đáng kể (01kg) loại nhựa đó theo đúng các điều kiện đã xác định trong quy trình điều chế nhưng ở mức độ thí nghiệm lớn hơn. Các mẻ sản phẩm polyme SGS-NT8 được so sánh với mẫu polyme được cho là giống mẫu SGS-81 nhất (3.3.1.), các mẫu sản phẩm SGS-NT8 sau xử lý hóa học được so sánh với các mẫu nhựa đã là đối tượng nghiên cứu khả năng hấp phụ ion uranyl (3.6.). Cuối cùng, chọn mẫu sản phẩm SGS-NT(SH⁺) và SGS-NT(PH⁺) bất kỳ gửi chụp ảnh SEM, kiểm tra kích thước các hạt cầu và kích thước các lỗ hổng.

PHẦN 4 - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

4.1. Lựa chọn phương pháp tổng hợp polyme SGS-NT8

Bằng mắt thường nhận thấy: mẫu Rs là một khối rắn chắc, màu đen bóng, không thể dùng tay để bóp vụn mà phải dùng chày cối kim loại mới có thể giã nghiền thành các mảnh và hạt nhỏ. Trong khi đó, mẫu Nv ở dạng bột lẫn kết khối, xốp nhẹ, màu nâu đen. Tiếp theo, các mẫu Rs, Nv và SGS-81 được soi chụp trên kính hiển vi soi nổi hiệu LBOMED với độ phóng đại 400 lần. Các đặc tính nhận biết của các mẫu được đưa vào Bảng 4-1.

Bảng 4-1. Các đặc tính của Rs, Nv và SGS-NT8

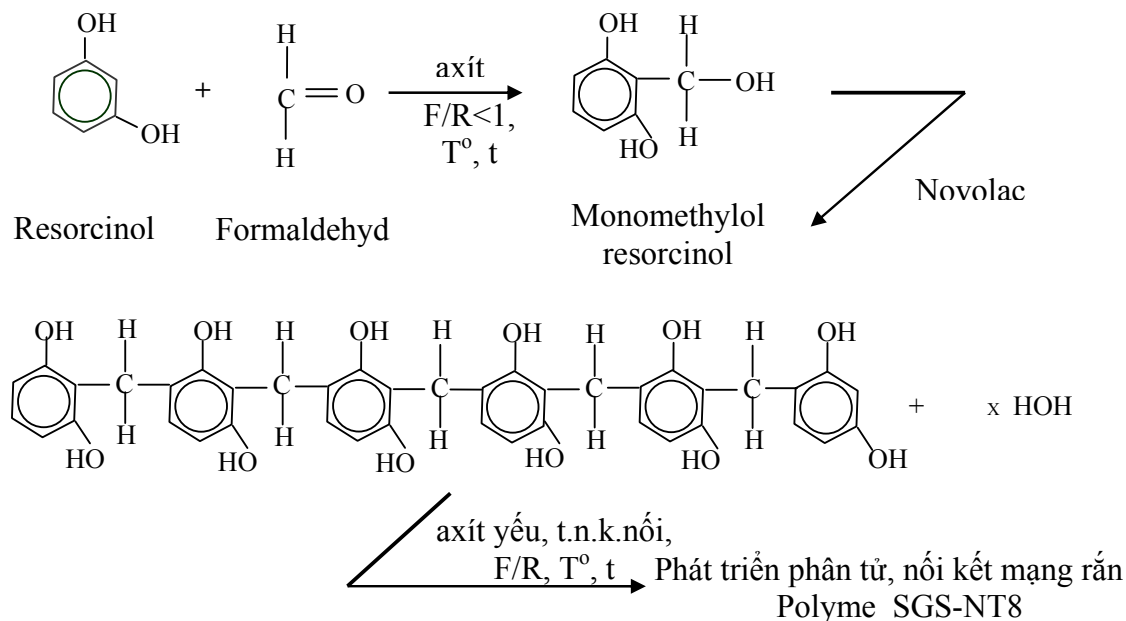
Tên mẫu	Xuất xứ - Điều kiện phản ứng	Hình dạng	Màu sắc	Độ bền tương đối	Cấu trúc soi trên LABOMED
SGS-81	Nga (SNG)	Khối xốp, hạt kết	Đen	Dễ cắt bằng dao sắc	Các hạt nhỏ nối kết chồng lên nhau, các lỗ hổng nhỏ liên thông
Rs	Kiểm	Khối rắn	Đen bóng	Khó nghiền thành hạt	Các hạt nhỏ nối kết với nhau, các lỗ hổng bị bít kín bằng chất gel bóng
Nv	Axít	Khối xốp, hạt kết	Nâu đen	Dễ bóp vụn	Các hạt nhỏ nối kết chồng lên nhau, các lỗ hổng nhỏ liên thông

Từ Bảng 4-1 có thể thấy: mẫu Nv có đặc điểm về hình dạng ngoài và hình thái cấu trúc gần giống với mẫu SGS-81 hơn so với mẫu Rs. Do vậy chúng tôi chọn phương pháp tổng hợp polyme SGS-NT8 trong môi trường axit như Sơ đồ điều chế vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS-NT8 trên Hình 4-1.

4.2. Ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng đến một số tính chất lý học của SGS-NT8 tổng hợp trong môi trường axit

Trong quá trình tiến hành thí nghiệm nghiên cứu lựa chọn phương pháp tổng hợp polyme SGS-NT8 ở trên, chúng tôi nhận xét rằng: vì lý do kinh tế và an toàn trong thao tác cũng như cho thiết bị, giữa hai loại axit H_2SO_4 và HCl ,

chúng tôi đã chọn HCl làm chất xúc tác cho phản ứng tổng hợp SGS-NT8, còn các dung dịch loãng NaOH và NH₄OH được dùng làm tác nhân trung hòa trong quá trình phản ứng.



Hình 4-1. Sơ đồ tổng hợp polyme xốp SGS-NT8 trong môi trường axit

4.2.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol F/R

Bảng 4-2. Ảnh hưởng của F/R đến các đặc tính và hiệu suất của SGS-NT8

Tên mẫu	Tỉ lệ mol F/R	Hình dạng, màu sắc	N [%]	Kích thước trung bình hạt kết [μm]
S1	2,00	Bột mịn, màu đỏ	83,2	-
S2	2,50	Bột mịn, màu đỏ	85,1	-
S3	2,70	Bột, khối xốp dễ vỡ vụn, nâu đỏ	59,2	80 - 100
S4	2,75	Bột, khối xốp dễ vỡ vụn, nâu đỏ,	68,5	50 - 100
S5	2,90	Bột, khối xốp dễ vỡ vụn, nâu	68,1	80 - 150

$pH_{CH} = 2$; $t_{CH} = 1,5 \text{ h}$; $T_{CH+DD} = 60 \pm 0^\circ\text{C}$; $pH_{DD} = 5$; $t_{DD} = 1 \text{ h}$; $t_{GN} = 15 - 16 \text{ h}$; $T_{GN} = 100^\circ\text{C}$; F/R (2,0:1; 2,5:1; 2,70:1; 2,75:1 và 2,9:1).

Các kết quả thực nghiệm được liệt kê trong Bảng 4-2, các điều kiện thí nghiệm được tóm tắt phía dưới Bảng 4-2. So sánh các kết quả trong Bảng 4-2

cho thấy: tỉ lệ mol F/R ảnh hưởng rõ rệt đến hình dạng, màu sắc và kích thước hạt của sản phẩm (SP). Với F/R từ 2,0:1 đến 2,5:1 các mẫu sản phẩm thu được S1 và S2 đều ở dạng bột mịn, màu đỏ, khác xa với hình dạng và màu sắc của SGS-81; trong khi S4 và S5 với F/R = 2,75 và 2,9 đều có hình dạng và màu sắc gần giống với SGS-81 hơn, khi sản phẩm vừa ở dạng bột vừa ở dạng khối, tuy khối dễ vỡ nhưng lại có màu nâu đỏ. Do mẫu S4 có kích thước trung bình các hạt kết nhỏ hơn và hiệu suất sản phẩm (N, [%]) nhỉnh hơn so với S5 nên tỉ lệ F/R = 2,75:1 của S4 được chọn để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo.

4.2.2. Ảnh hưởng của pH trong phản ứng cộng hợp

Các điều kiện và kết quả thực nghiệm được liệt kê trong Bảng 4-3.

Bảng 4-3. Ảnh hưởng của pH_{CH} đến các đặc tính và hiệu suất của SGS-NT8

Tên mẫu	pH_{CH}	Hình dạng, màu sắc	N [%]	Kích thước trung bình hạt kết [μm]
S4-1	1	Vón cục dẻo, đen	-	-
S4-2	2	Bột, viên xốp dễ vỡ vụn, nâu đỏ	68,5	50 - 100
S4-3	3	Bột, khối xốp, nâu sẫm	78,5	50 - 100
S4-4	4	Bột, khối xốp, nâu sẫm	60,3	50 - 80

$F/R = 2,75:1$; $t_{CH} = 1,5 h$; $T_{CH+DD} = 60 \pm 0^{\circ}C$; $pH_{DD} = 5$; $t_{DD} = 1 h$; $t_{GN} = 15 - 16 h$; $T_{GN} = 100^{\circ}C$; $pH_{CH}(1; 2; 3; 4)$.

Thực tế cho thấy thí nghiệm phản ứng tổng hợp SGS-NT8 trong điều kiện axit mạnh ($pH = 1$) không thành công. Ngay khi mới cho được $\frac{1}{2}$ lượng đã định dung dịch HCl (1:1) vào hỗn hợp phản ứng đã thấy xuất hiện gel bám vào cánh khuấy, sau đó vón thành cục dẻo, màu đen. Thí nghiệm phải ngừng sau khoảng 15 phút do cần khuấy bị đảo mạnh không thể tiếp tục.

Mẫu S4-3 và S4-4 với pH 3 và 4 có hình dạng và màu sắc gần với SGS-81 hơn so với mẫu S4-2. Mặc dù kích thước trung bình hạt kết của S4-4 nhỏ hơn so với của S4-3 (50 - 80 μm so với 50 - 100 μm) nhưng hiệu suất sản phẩm của S4-3 lại cao hơn hẳn so với S4-4 (tương ứng 78,5% và 60,3%). Do vậy môi trường axit pH = 3 được chọn để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo.

4.2.3. Ảnh hưởng của thời gian trong phản ứng cộng hợp

Bảng 4-4. Ảnh hưởng của t_{CH} đến các đặc tính và hiệu suất của SGS-NT8

Tên mẫu	t_{CH} [h]	Hình dạng, màu sắc	N [%]	Kích thước trung bình hạt kết [μm]
SM-1	1	Bột, khối mịn, đỏ	56,7	5 - 10
SM-2	1,5	Bột, khối xốp, nâu sẫm	68,5	50 - 100
SM-3	2	Bột, khối xốp, nâu sẫm	80,4	50 - 80
SM-4	2,5	Bột rời rạc, nâu sẫm	95,0	100 - 200

$F/R = 2,75:1$; $pH_{CH} = 3$; $T_{CH+DD}^0 = 60 \pm 0^\circ\text{C}$; $pH_{DD} = 5$; $t_{DD} = 1\text{ h}$; $t_{GN} = 15 - 16\text{ h}$; $T_{GN}^0 = 100^\circ\text{C}$; $t_{CH}(1; 1,5; 2; 2,5\text{ h})$.

Các điều kiện và kết quả thực nghiệm liệt kê trong Bảng 3-4 cho thấy: Thời gian phản ứng cộng hợp (t_{CH}) càng lâu thì sản phẩm thu được có khối lượng phân tử càng lớn, nhưng đến một giới hạn nhất định (2,5 h) chúng lại không kết được thành khối mà có xu hướng rời rạc. Cùng với sự gia tăng t_{CH} , kích thước hạt của sản phẩm cũng tăng; nhưng với mẫu SM-3 sự phân bố kích thước hạt chụm hơn so với SM-2 và SM-4, mặc dù hiệu suất SP của SM-3 không cao bằng của SM-4. Thời gian thích hợp cho giai đoạn cộng kết là 2 giờ.

4.2.4. Ảnh hưởng của thời gian trong phản ứng đông đặc

Các điều kiện và kết quả thực nghiệm liệt kê trong Bảng 4-5. t_{DD} là thời gian nối kết các tiền polyme có trọng lượng phân tử nhỏ hoặc vừa để hình thành các mạch polyme có cấu trúc không gian và giải phóng nước. Theo đó, với thời gian 0,5 h – 1,0 h, các tiền polyme chỉ đủ thời gian nối kết một số ít phân tử với nhau nên SĐ-1 và SĐ-2 có dạng bột rời, màu đỏ hoặc nâu. Hiệu suất SP đạt giá trị thấp nhất do các thành phần tham gia phản ứng còn ở dạng tự do nhiều và bị mất mát trong bước gia nhiệt tiếp theo. Ngược lại, với thời gian 2 giờ, mẫu SĐ-4 cũng ở dạng bột rời nhưng có màu nâu sẫm. Đó là do các tiền polyme nối kết được nhiều phân tử với nhau nhất, đến mức không còn đủ tác nhân nối kết để kết chúng thành khối trong bước gia nhiệt. Do vậy, mặc dù có hiệu suất SP cao, màu sắc gần giống với SGS-81 hơn nhưng hình dạng SĐ-4 lại khác xa.

Bảng 4-5. Ảnh hưởng của t_{DD} đến các đặc tính và hiệu suất của SGS-NT8

Tên mẫu	t_{DD} [h]	Hình dạng, màu sắc	P [%]	N [%]
SĐ-1	0,5	Bột rời rạc, đỏ	-	20,7
SĐ-2	1,0	Bột rời rạc, đỏ nâu	-	55,5
SĐ-3	1,5	Bột rời, khối xốp, nâu sẫm	66,0	80,4
SĐ-4	2,0	Bột rời rạc, nâu sẫm	88,0	88,0

$F/R = 2,75:1$; $pH_{CH} = 3$; $t_{CH} = 2$ h; $T_{CH+DD} = 60 \pm 0^\circ C$; $pH_{DD} = 5$; $t_{GN} = 15 - 16$ h;
 $T_{GN} = 100^\circ C$; $t_{DD}(0,5; 1; 1,5; 2$ h).

Theo Bảng 4-5, mặc dù độ xốp của SĐ-3 còn thấp nhưng lại có hiệu suất sản phẩm khá cao và hình dạng, màu sắc gần giống với SGS-81 hơn cả. Do vậy quá trình đông đặc nên giữ trong khoảng thời gian 1,5 giờ.

4.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ trong giai đoạn gia nhiệt

Các điều kiện và kết quả thực nghiệm được liệt kê trong Bảng 4- 6.

Bảng 4-6. Ảnh hưởng của T_{GN} đến các đặc tính và hiệu suất của SGS-NT8

Tên mẫu	T_{GN} [$^\circ C$]	Hình dạng, màu sắc	P [%]	N [%]
SN1	80	Bột rời, đỏ	-	40
SN2	100	Bột rời, kết khối, nâu đỏ	68	75
SN3	110	Bột rời, kết khối, nâu đen	85	78
SN4	120	Kết khối, co ngót ít, đen	80	68
SN5	130	Kết khối, co ngót vừa, đen bóng	81	62
SN6	150	Kết khối, co ngót nhiều, đen bóng, rắn	-	55

$F/R = 2,75:1$; $pH_{CH} = 3$; $t_{CH} = 2$ h; $T_{CH+DD} = 60 \pm 0^\circ C$; $pH_{DD} = 5$; $t_{GN} = 15 - 16$ h; $t_{DD} = 1,5$ h;
 $T_{GN}(80; 100; 110; 120; 130; 150^\circ C)$.

Gia nhiệt ở nhiệt độ $80^\circ C$ chưa đủ điều kiện để phản ứng trùng ngưng xảy ra hoàn toàn. Các phân tử tiền polyme HMP được nối kết với nhau với số lượng ít nên phân tử polyme ngắn, trọng lượng phân tử thấp, trong khi các chất tham gia phản ứng bị mất mát do bay hơi nên lượng sản phẩm thu được ít (hiệu suất chỉ đạt 40%), không kết được thành khối và có màu nâu đỏ. Trong khi đó nhiệt

độ gia nhiệt là 150°C lại là quá cao, lúc đó một phần polyme bị nhiệt phân hủy nên SP bị co ngót nhiều và đóng cứng, không thích hợp để đo độ xốp. Chỉ các mẫu SP được gia nhiệt ở nhiệt độ 100°C; 110°C và 120°C là có các đặc tính lý học phù hợp hơn cả nên nhiệt độ gia nhiệt được chọn trong khoảng 100 - 120°C.

Tóm lại:

Các điều kiện như: tỉ lệ mol F/R, pH, T° và t trong các giai đoạn phản ứng tổng hợp ảnh hưởng mạnh đến hình dạng, màu sắc, kích thước hạt kết và chắc chắn cũng ảnh hưởng đến kích thước các hạt cầu nhỏ, kích thước các lỗ hổng của sản phẩm SGS-NT8. Để thu được sản phẩm có các đặc tính gần giống nhất so với mẫu so sánh SGS-81, quá trình tổng hợp SGS-NT8 cần được tiến hành khi kết hợp các điều kiện trong từng giai đoạn phản ứng sau:

- Tỉ lệ mol toàn phần F/R = 2,70 - 2,75
- Giai đoạn cộng hợp: pH 3; T° = 60°C; t = 1,5 - 2 h
- Giai đoạn đông đặc: pH 5; T° = 60°C; t = 1,5 - 2 h
- Giai đoạn gia nhiệt: T° = 100 - 120°C; t = 15 - 16 h.

4.2.6. Tổng hợp một số mẫu polyme SGS-NT8 theo các điều kiện đã chọn

Thực hiện một số các phản ứng tổng hợp SGS-NT8 khi kết hợp các điều kiện trong các khoảng đã chọn trên. Các điều kiện phản ứng và các đặc tính lý học của các SP polyme được tập trung trong Bảng 4-7. Phân tích trên hình ảnh chụp LABOMED và SEM (Phụ lục 3, Hình P1 và Hình P2), các sản phẩm SGS-NT8 (ký hiệu tắt từ RF-1 đến RF-4) ở dạng kết khối hay hạt kết đều có cấu trúc mạng giống như của SGS-81, các hạt tròn nhỏ có kích thước 2 - 12 µm xếp chồng lên nhau, các lỗ hổng liên thông kích thước từ 2 - 10 µm, độ xốp trong khoảng 70 - 87% (Hình 4-2). Các mẫu đều không tan trong nước và trong các dung môi thông thường (cồn, axêton), hiệu suất SP đạt từ 80 - 92%.

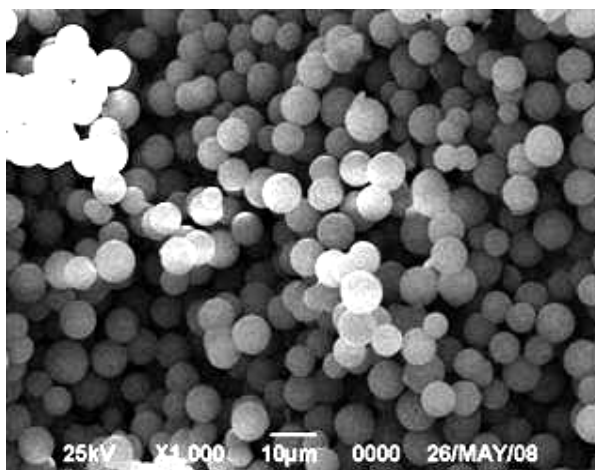
Theo các tài liệu đã công bố [1, 16, 19, 20] liên quan đến mối tương quan giữa kích thước lỗ hổng trung bình, diện tích bề mặt trong và độ xốp của vật liệu hấp phụ cũng như điều kiện hấp phụ các ion kim loại nặng thì với các đặc

tính lý học như trên, các mẫu sản phẩm polyme SGS-NT8 đều tương ứng với các vật liệu đã và đang được nghiên cứu xử lý dùng trong lĩnh vực tách, làm sạch các ion kim loại nặng từ môi trường nước.

Bảng 4-7. Mẫu SGS- NT8 tổng hợp khi kết hợp các điều kiện đã chọn

Tên mẫu	Tỉ lệ mol F/R	Hình dạng ngoài	Kích thước hạt cầu nhỏ [μm]	Kích thước lỗ hổng [μm]	P [%]	N [%]
RF-1	2,70	Bột, khối xốp, khá chắc, mịn mặt, nâu	7 - 12	3 - 10	87	82
RF-2	2,75	Khối xốp, khá chắc, nâu	5 - 10	5 - 10	70	80
RF-3	2,75	Khối xốp, chắc, nâu sẫm	2 - 7	2 - 5	75	92
RF-4	2,75	Khối xốp, chắc, đen *	5 - 7	2 - 3	82	88

Xúc tác HCl; F/R = 2,70 - 2,75; $pH_{CH} = 3$; $t_{CH} = 2\text{ h}$; $T_{CH+DD}^o = 60 \pm 0^oC$; $pH_{DD} = 5$; $t_{DD} = 1,5\text{ h}$; $t_{GN} = 15 - 16\text{ h}$; $T_{GN}^o = 100^oC$; * $T_{GN}^o = 110^oC$.



Hình 4-2. Ảnh chụp SEM của mẫu SGS-NT8 tiêu biểu

Các kết quả so sánh trong Bảng 4-7 cho thấy: hai mẫu RF-2 và RF-3 được tổng hợp với F/R = 2,75:1 trong các điều kiện đã chọn không những có kích thước hạt và kích thước lỗ hổng nằm trong khoảng mong muốn mà còn phù hợp cả về hình dạng, các đặc tính lý học (độ bền tương đối, độ xốp) và hiệu suất SP. Mẫu polyme xốp RF-3 được chọn làm đối tượng để nghiên cứu các nội dung tiếp theo và từ đây ký hiệu tắt là RF, ký hiệu đầy đủ là SGS-NT8.

4.3. Điều kiện xử lý hóa học SGS-NT8 thành nhựa SGS-NT8(H⁺)

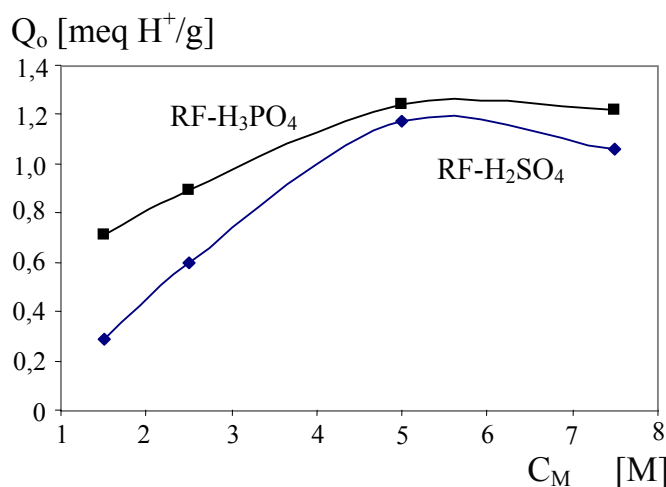
4.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ axit đến dung lượng trao đổi cation toàn phần tĩnh

Các điều kiện và kết quả thí nghiệm trong Bảng 4-8 và Hình 4-3.

Bảng 4-8. Ảnh hưởng của nồng độ axit đến dung lượng trao đổi cation

Tác nhân xử lý	H ₂ O	H ₂ SO ₄				H ₃ PO ₄			
C _M [M]	0	1,5	2,5	5,0	7,5	1,5	2,5	5,0	7,5
Q ₀ [meqH ⁺ /g]	0,20	0,287	0,598	1,172	1,060	0,172	0,780	1,238	1,221
Hình dạng ngoài	nâu sẫm	nâu đen	nâu đen	chắc, nâu đen	chắc, nâu đen	nâu đen	nâu đen	chắc, nâu đen	chắc, nâu đen

$T^o = 100^oC$; $t = 1,5 h$.



Hình 4-3. Ảnh hưởng của nồng độ axit đến dung lượng trao đổi cation

So với mẫu RF không qua xử lý hóa học (chỉ rửa bằng nước) các mẫu RF được xử lý với các axit H₂SO₄ và H₃PO₄ đều có sự thay đổi về màu sắc và độ bền tương đối, đồng thời cũng có sự thay đổi đáng kể về dung lượng trao đổi cation, giá trị này tăng dần theo nồng độ axit và đạt giá trị cao nhất ở nồng độ

5M của cả hai loại axit, sau đó đều giảm ở 7,5M (Hình 4-3). Vì vậy nồng độ thích hợp của các tác nhân dùng cho quá trình xử lý đều là 5M.

4.3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến dung lượng trao đổi cation toàn phần tĩnh

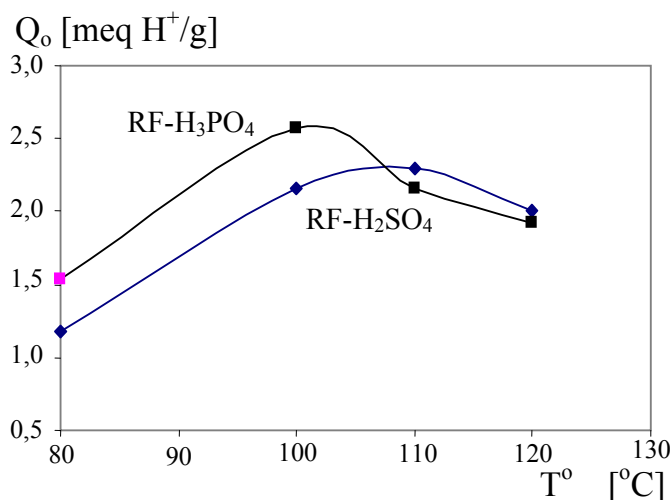
Các điều kiện và kết quả thí nghiệm trong Bảng 4-9 và Hình 4-4.

Bảng 4-9. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý đến dung lượng trao đổi cation

Tác nhân xử lý	H ₂ O	5M H ₂ SO ₄				5M H ₃ PO ₄			
T° [°C]	---	80	100	110	120	80	100	110	120
Q ₀ [meqH ⁺ /g]	0,200	1,172	2,160	2,290	2,004	1,538	2,578	2,156	1,926
Hình dạng ngoài	nâu sẫm	nâu sẫm	nâu đen	chắc, nâu đen	bở, đen	nâu sẫm	chắc, nâu đen	chắc, nâu đen	bở, đen

$t = 2 \text{ h}$.

Ngoài sự thay đổi rõ rệt hình dạng ngoài của các mẫu được xử lý với cả hai loại axit ở nhiệt độ từ 100 - 120°C so với mẫu không xử lý thì giá trị Q₀ của chúng còn có xu hướng tăng dần khi nhiệt độ xử lý tăng, nhưng đến một mức nhất định lại giảm. Q₀ của nhựa RF đạt giá trị cao nhất 2,290 meq H⁺/g ở 110°C với 5M H₂SO₄ và 2,578 meq H⁺/g ở 100°C với 5M H₃PO₄.



Hình 4-4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến dung lượng trao đổi cation

Trên Hình 4-4 có thể thấy nhiệt độ thích hợp cho quá trình xử lý hóa học polyme SGS-NT8 bằng dung dịch 5M H_2SO_4 là 110°C , bằng dung dịch 5M H_3PO_4 là 100°C .

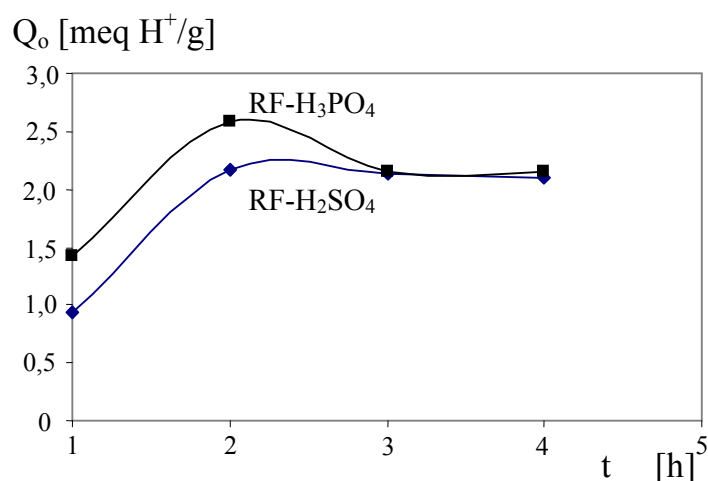
4.3.3. Ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng trao đổi cation toàn phần tĩnh

Bảng 4-10. Ảnh hưởng của thời gian xử lý đến dung lượng trao đổi cation

Tác nhân xử lý	H_2O	5 M H_2SO_4 ^{a)}				5 M H_3PO_4 ^{b)}			
t [h]	---	1	2	3	4	1	2	3	4
$Q_0[\text{meqH}^+/\text{g}]$	0,200	0,934	2,160	2,131	2,104	1,428	2,578	2,146	2,146
Hình dạng ngoài	nâu sẫm	nâu sẫm	nâu đen	nâu đen	bỏ, đen	nâu sẫm	nâu đen	nâu đen	bỏ, đen

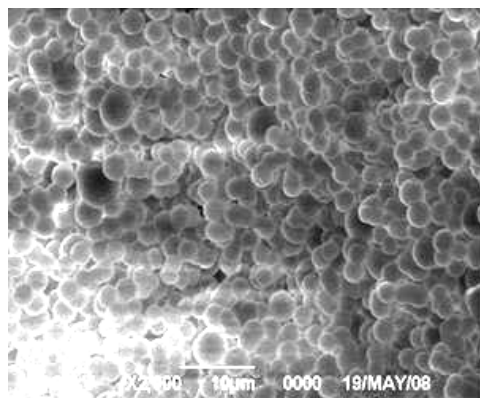
^{a)} $T^\circ = 110^\circ\text{C}$; ^{b)} $T^\circ = 100^\circ\text{C}$.

Các điều kiện và kết quả thí nghiệm trong Bảng 4-10 và trên Hình 4-5. cho thấy thời gian xử lý tốt nhất là 2 giờ đối với cả hai loại tác nhân 5M H_2SO_4 và 5M H_3PO_4 , khi đó, giá trị Q_0 của nhựa RF- H_3PO_4 cao hơn so với của RF- H_2SO_4 (2,578 meq H^+/g so với 2,290 meq H^+/g) (Hình 4-5). Như vậy điều kiện tối ưu để nhựa RF đạt được Q_0 cao nhất là khi nhựa được tiếp xúc với 5M H_2SO_4 ở 110°C , hay với 5M H_3PO_4 ở 100°C trong thời gian 2 giờ.

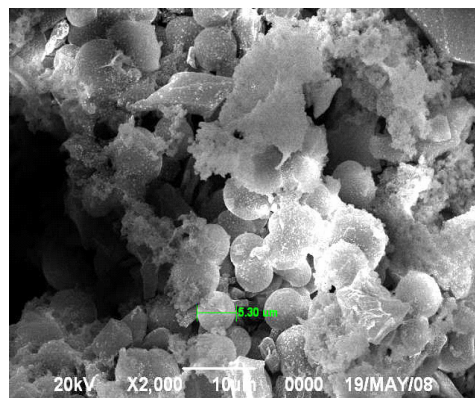


Hình 4-5. Ảnh hưởng của thời gian xử lý đến dung lượng trao đổi cation

Trên các ảnh chụp LABOMED và SEM (Phụ lục 2, Hình P4 và Hình P5) ta thấy: so với mẫu không xử lý, bề mặt của mẫu được xử lý (với 5M H_3PO_4) trong thời gian từ 2 giờ trở lên có nhiều lỗ hổng lớn hơn, các hạt có kích thước lớn hơn và đồng đều hơn, do vậy có độ xốp cao hơn (Hình 4-6a và 4-6b).



Hình 4-6a.. Ảnh chụp SEM: RF không qua xử lý axit



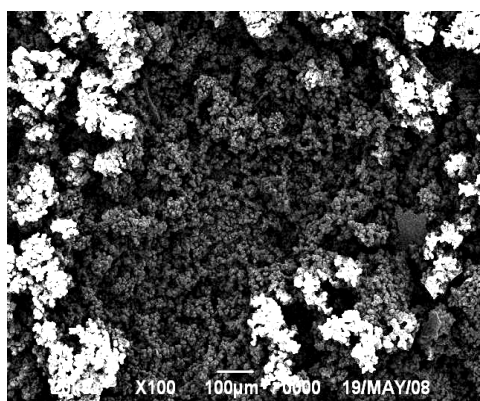
Hình 4-6b. Ảnh chụp SEM: RF đã qua xử lý axit

Bảng 4-11. Các đặc tính cơ bản của SGS-81, SGS-NT8 và SGS-NT8(H^+)

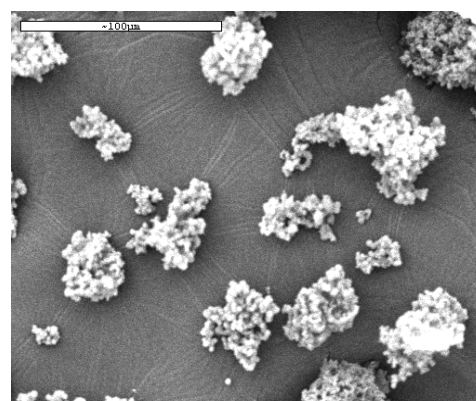
STT	Các đặc tính	SGS-81[5]	SGS-NT8	SGS-NT8(H^+)
1	Hình dạng, màu sắc	Kết khối, đen	Hạt kết, kết khối, nâu sẫm	Hạt kết, kết khối, nâu đen
2	Độ bền tương đối	Xốp mềm, dễ cắt không vỡ vụn	Xốp mềm, khi cắt có thể dễ vỡ vụn	Xốp mềm, dễ cắt không vỡ vụn
3	Cấu trúc mạng	Các hạt cầu rất nhỏ chồng lên nhau thành mạng nhiều lỗ hổng liên thông; nhiều chấm nhỏ li ti trên bề mặt các hạt	Các hạt rất nhỏ chồng lên nhau thành mạng nhiều lỗ hổng liên thông	Các hạt cầu rất nhỏ chồng lên nhau thành mạng nhiều lỗ hổng liên thông; nhiều chấm nhỏ li ti trên bề mặt các hạt
4	Kích thước hạt cầu nhỏ (μm)	5 - 10	2 - 7	5 - 7
5	Kích thước lỗ hổng (μm)	5 - 15	2 - 5	5 - 10
6	Độ xốp (%)	85	70 - 75	75 - 82
7	Hàm lượng nhóm chức (meq H^+ /g)	1,5 - 1,7 (H_2SO_4)	0,2	*2,290 (H_2SO_4) *2,578 (H_3PO_4)

Các đặc tính lý học cơ bản của RF/SGS-NT8 và RF(H⁺)/SGS-NT8(H⁺) khi so sánh với mẫu SGS-81 tập trung trong Bảng 4-11. Các số liệu cho thấy polyme SGS-NT8/(RF) và nhựa SGS-NT8(H⁺)/(RF(H⁺)) có hình dạng ngoài và cấu trúc mạng giống nhau. Trong khi sự phân bố kích thước hạt cầu nhỏ của SGS-NT8(H⁺) so với của polyme SGS-NT8 hẹp hơn và nhỏ hơn (5 - 7 μm so với 2 - 7 μm) thì kích thước lỗ hổng của nó lại lớn hơn (5 - 10 μm so với 2 - 5 μm). Điều này phù hợp với thực tế: trong quá trình gạn rửa nhựa đến trung tính, có nhiều hạt rất mịn màu đỏ lơ lửng bị trôi theo nước rửa. Căn cứ vào kích thước các hạt cầu nhỏ và lỗ hổng, chúng đều được xếp vào loại vật liệu polyme xốp rỗng và đều có độ xốp thích hợp [1-3].

Ảnh chụp SEM bề mặt các mẫu polyme RF dạng khối và hạt kết (Hình 4-7), hạt kết trước khi được xử lý hoá học ở các mức phóng đại khác nhau (Hình 4-8), hạt kết trước và sau khi được xử lý hoá học (H₃PO₄) ở cùng mức phóng đại (Hình 4-9).



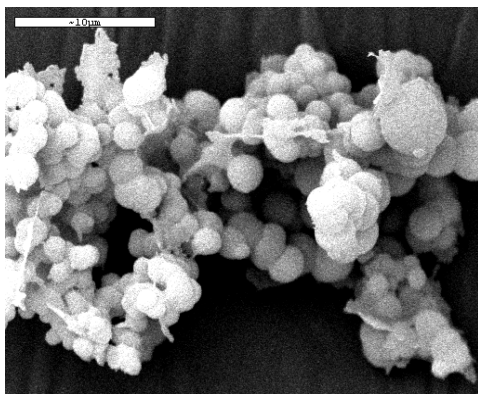
Bề mặt khối RF chưa xử lý



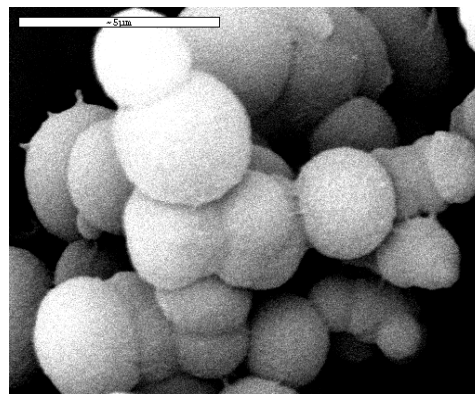
Hạt kết RF chưa xử lý

Hình 4-7. Ảnh chụp SEM: Polyme RF ở dạng khối và hạt kết

Các hình ảnh SEM thể hiện rõ: ngoài sự thay đổi trong cấu trúc xốp của vật liệu sau bước xử lý hóa học, trên bề mặt các hạt cầu còn xuất hiện nhiều các chấm nhỏ li ti do sự có mặt của các nhóm chức đã được dính lên mạng polyme. Ngoài ra, các khoảng trống tăng lên cũng như kích thước các lỗ hổng tăng tạo điều kiện cho chất lỏng thẩm thấu qua vật liệu nhanh hơn, đồng thời các ion di động cũng dễ dàng tiếp xúc với các nhóm chức trên bề mặt các hạt cầu hơn.

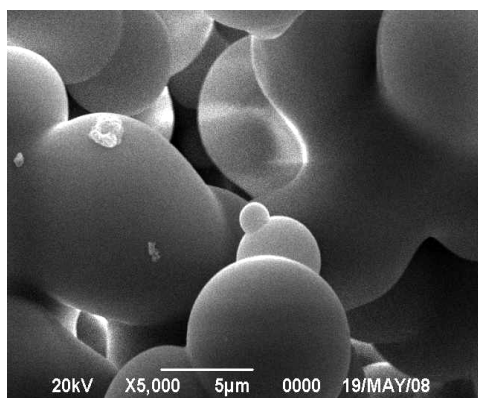


Độ phóng đại 1.000X

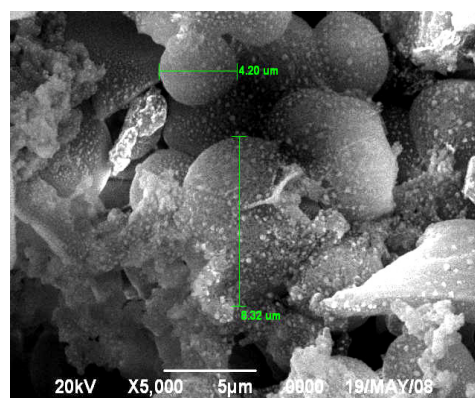


Độ phóng đại 2.500X

Hình 4-8. Ảnh chụp SEM: Hạt kết polyme RF với các độ phóng đại khác nhau



Hạt kết RF chưa xử lý hóa học



Hạt kết RF sau xử lý với H_3PO_4

Hình 4-9. Ảnh chụp SEM: Polyme RF và nhựa RF(PH⁺)

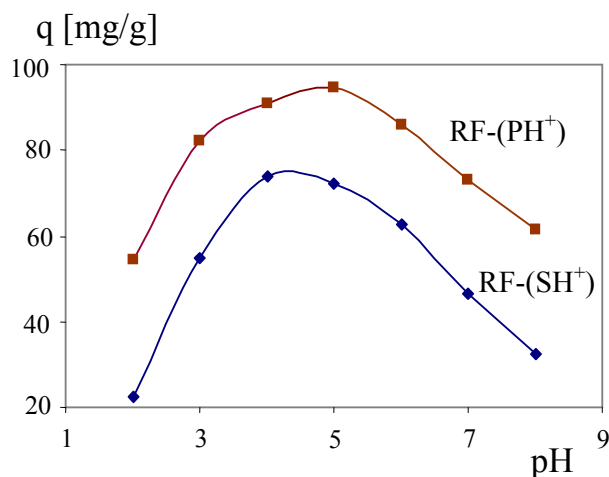
Cả hai loại mẫu nhựa trao đổi ion RF-(H⁺) sau khi được xử lý với tác nhân axit H₂SO₄ /RF-(SH⁺) và H₃PO₄ /RF-(PH⁺) như trên, sẽ là đối tượng nghiên cứu tiếp theo trong khảo sát khả năng hấp phụ của chúng đối với ion uranyl trong dung dịch nghiên cứu và nước thải.

4.4. Khả năng hấp phụ UO₂²⁺ trong dung dịch nghiên cứu của SGS-NT8(H⁺)

4.4.1. Khả năng hấp phụ trong điều kiện tĩnh

4.4.1.1. Ảnh hưởng của pH: Sự hấp phụ UO₂²⁺ trên cả hai loại nhựa RF-(SH⁺) và RF-(PH⁺) trong dung dịch chứa 2,7 mg UO₂²⁺/mL (0,01M) ở các pH khác nhau được thể hiện trên Hình 4-10.

Dung lượng hấp phụ UO_2^{2+} của hai loại nhựa phụ thuộc nhiều vào pH, do pH ban đầu của dung dịch ảnh hưởng mạnh đến tính chất hóa học của bề mặt nhựa cũng như của dung dịch có ion kim loại tan trong đó [1, 2, 18]. Dung lượng hấp phụ của RF-(SH⁺) đạt giá trị cao nhất ở pH 4 với $q = 73,710 \text{ mg UO}_2^{2+}/\text{g}$, còn của RF-(PH⁺) ở pH 5 với $q = 94,600 \text{ mg UO}_2^{2+}/\text{g}$; với mọi giá trị pH dung lượng hấp phụ của RF-(PH⁺) luôn cao hơn của RF-(SH⁺).



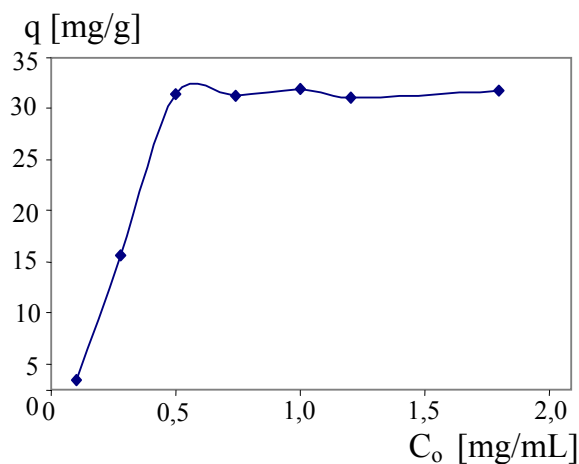
Nhựa RF-(SH⁺) và RF-(PH⁺): 0,5 g; k.t. hạt: 0,125 - 0,147 mm
 $V = 50 \text{ mL}$; $C_o = 0,01M$ (2,7 mg $\text{UO}_2^{2+}/\text{mL}$); $t = 24 \text{ h}$; $T^\circ = 25^\circ C$.

Hình 4-10. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ UO_2^{2+} của SGS-NT8(SH⁺) và SGS-NT8(PH⁺)

Vì mục đích của nghiên cứu này là tách UO_2^{2+} khỏi các dung dịch thải sau khi đã trung hòa và lọc tách lượng lớn UO_2^{2+} và các kim loại khác, nên RF-(PH⁺) là đối tượng phù hợp để khảo sát tiếp khả năng tách uranyl từ dung dịch nghiên cứu và nước thải (khi pH dao động trong khoảng 5 - 7).

4.4.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ UO_2^{2+} ban đầu: Sự hấp phụ UO_2^{2+} trên nhựa RF-(PH⁺) phụ thuộc vào nồng độ UO_2^{2+} ban đầu (C_o) thể hiện trên Hình 4-11.

Dung lượng hấp phụ q tăng cùng với sự gia tăng C_o trong khoảng từ 0,10 - 0,50 mg $\text{UO}_2^{2+}/\text{mL}$ và đạt giá trị gần như không đổi từ $C_o \geq 0,50 - 1,8 \text{ mg UO}_2^{2+}/\text{mL}$, thể hiện sự bão hòa các vị trí hoạt hóa trao đổi ion của nhựa, khi các vị trí trao đổi ion của các nhóm chức đã được thay thế hoàn toàn bằng ion UO_2^{2+} .

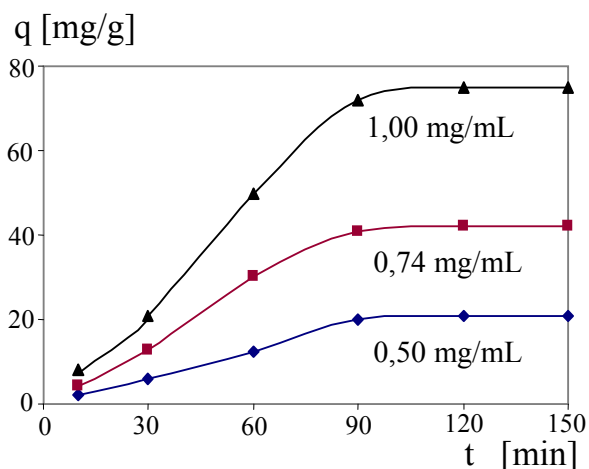


Nhựa RF-(PH⁺): 0,5 g; k.t. hạt: 0,125 - 0,147 mm
V = 50 mL; C_o = 0,37 - 6,67mM; pH = 5; t = 24 h; T° = 25°C.

Hình 4-11. Ảnh hưởng của C_o(UO₂²⁺) đến dung lượng hấp phụ UO₂²⁺

Các nồng độ C_o từ 0,5-1,0 mg UO₂²⁺/mL được chọn là nồng độ thấp quan tâm nhằm phù hợp với điều kiện nghiên cứu hiện có của phòng thí nghiệm (nồng độ UO₂²⁺ trong dung dịch chủ yếu được xác định bằng phương pháp so màu).

4.4.1.3. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc t đến khả năng hấp phụ UO₂²⁺ của nhựa RF-(PH⁺) đối với 3 loại dung dịch có C_o khác nhau thể hiện trên Hình 4-12.



Nhựa RF-(PH⁺): 0,5 g; k.t. hạt: 0,125 - 0,147 mm
V = 50 mL; C_o = 1,85; 2,74; 3,8mM; pH = 5; T° = 25°C.

Hình 4-12. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ UO₂²⁺

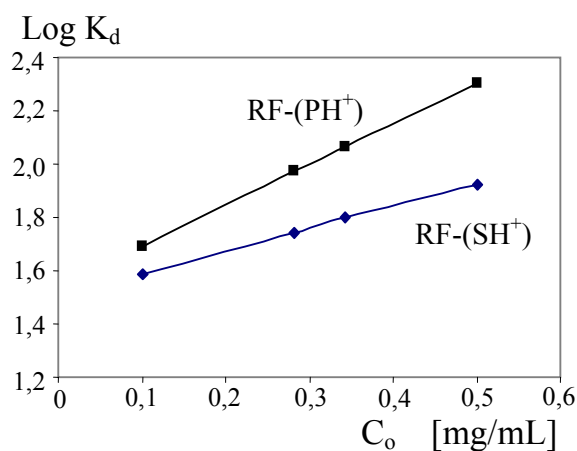
Trong điều kiện tĩnh, mặc dù sự hấp phụ UO_2^{2+} của nhựa tăng lên theo chiều tăng của C_0 và t (trong khoảng từ 10 đến 90 phút), nhưng tốc độ hấp phụ gần như bằng nhau, vì từ 120 phút trở đi sự hấp phụ trong cả ba dung dịch hầu như đã đạt bão hòa. Do vậy, thời gian tối ưu để đạt bão hòa được chọn là 2 giờ. Trong khoảng nồng độ nghiên cứu C_0 từ 0,5 - 1,0 mg UO_2^{2+} /mL, dung lượng hấp phụ của RF-(PH^+) đạt giá trị cao nhất (75mg UO_2^{2+} /g hay 0,28 meq UO_2^{2+} /g) khi dung dịch có $C_0 = 1,0$ mg UO_2^{2+} /mL, pH = 5 và $t \geq 2$ giờ.

4.4.1.4. Hệ số phân bố K_d của UO_2^{2+} : Các điều kiện và kết quả thí nghiệm tập trung trong Bảng 4-12 và thể hiện trên Hình 4-13.

Bảng 4-12. Hệ số phân bố K_d của UO_2^{2+} trên RF-(SH^+) và RF-(PH^+)

Nhựa	C_0 [mg/mL]	C_i [mg/mL]	K_d [mg/g:mg/mL]	Log K_d
RF-(SH^+)	0,1000	0,0722	38,548	1,586
	0,2810	0,1810	55,271	1,743
	0,3435	0,2110	62,806	1,798
	0,5000	0,2687	86,099	1,935
RF-(PH^+)	0,1000	0,0670	49,204	1,692
	0,2810	0,1444	94,624	1,976
	0,3435	0,1589	116,145	2,065
	0,5000	0,1667	199,986	2,301

RF-(SH^+) và RF-(PH^+): 0,5g; k.t. hạt: 0,125 - 0,147 mm;
 $V = 50$ mL; pH = 5; $t = 2$ h; T° phòng.



Nhựa RF-(SH^+) và RF-(PH^+): 0,5 g; k.t. hạt: 0,125 - 0,147 mm
 $V = 50$ mL; $C_0(\text{UO}_2^{2+}) = 1,85; 2,74; 3,70$ mM; pH5; $t = 2$ h; T° phòng.

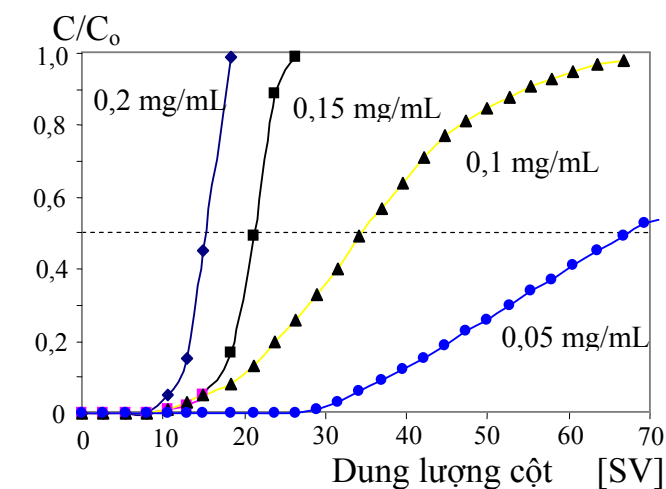
Hình 4-13. Hệ số phân bố phụ thuộc nồng độ ion uranyl ban đầu

Trong khoảng nồng độ nghiên cứu C_0 từ 1,85mM đến 3,7mM (0,1 - 0,5 mg UO_2^{2+} /mL), với thời gian tiếp xúc 2 giờ (đạt đến bão hòa), pH = 5, K_d của UO_2^{2+} trên hai loại nhựa phụ thuộc nhiều vào $C_0(\text{UO}_2^{2+})$; giá trị K_d của đường thẳng RF-(PH^+) luôn cao hơn của đường thẳng RF-(SH^+), chứng tỏ RF-(PH^+) có khả năng hấp phụ UO_2^{2+} tốt hơn so với RF-(SH^+).

4.4.2. Khả năng hấp phụ trong điều kiện động

4.4.2.1. Dung lượng trao đổi ion động

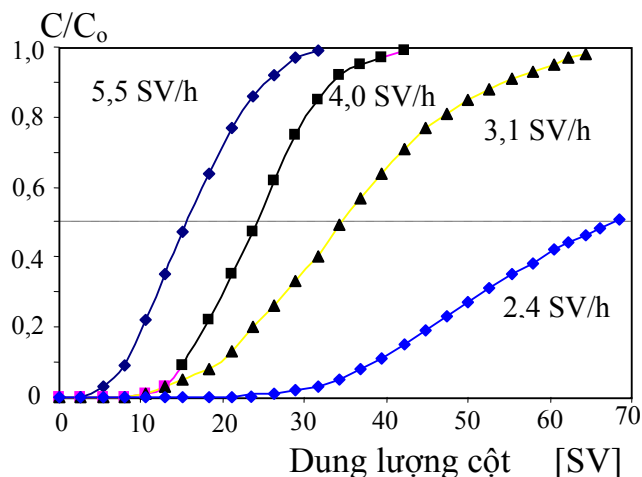
Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến dung lượng hiệu suất: Các điều kiện và kết quả thí nghiệm trên Hình 4-14. So sánh bốn đường cong ló tương ứng với các C_0 của uranyl: đường cong ló ứng với C_0 thấp nhất (0,05 mg/mL) có độ choãi lớn nhất, tại điểm $C/C_0 = 0,5$, đạt dung lượng hiệu suất lớn nhất: 66 SV, trong khi các đường cong 0,1; 0,15 và 0,2 mg/mL có các giá trị tương ứng: 34; 22 và 16 SV. Điều này cho thấy quá trình hấp phụ uranyl phụ thuộc vào nồng độ uranyl ban đầu, dung dịch càng loãng thì nhựa càng lâu đạt đến độ cân bằng bão hòa, nghĩa là thể tích dung dịch được xử lý chảy qua cột càng lớn.



 $V = 250 - 550 \text{ mL}; \text{pH} \sim 5; v = 3,1 \text{ SV/h (0,4 mL/min)}.$

Hình 4-14. Ảnh hưởng của $C_0(\text{UO}_2^{2+})$ đến dung lượng hiệu suất

Ảnh hưởng của tốc độ dòng đến dung lượng hiệu suất: Các điều kiện và kết quả thí nghiệm trên Hình 4-15, những tốc độ dòng v : 2,4; 3,1; 4,0 và 5,5 SV/h tương ứng dòng chảy 0,30; 0,40; 0,50 và 0,70 mL/min.



$V = 250 - 550 \text{ mL}; C_o(\text{UO}_2^{2+}) = 0,370 \text{ mM}; pH \sim 5.$

Hình 4-15. Ảnh hưởng của tốc độ dòng v đến dung lượng hiệu suất

Hình 4-15 cho thấy hình dạng của các đường cong ló phụ thuộc nhiều vào v . Tại điểm $C/C_o = 0,5$: cột có $v = 3,1 \text{ SV/h}$ đạt dung lượng hiệu suất 34 SV, trong khi cột có $v = 2,4 \text{ SV/h}$ giá trị đó đạt gấp đôi: 68 SV. Nói cách khác, cột nào có dung dịch chảy qua chậm hơn sẽ đạt được dung lượng hiệu suất lớn hơn, hay tốc độ dòng càng thấp thì nhựa càng lâu đạt đến độ cân bằng bão hòa. Như vậy trong khoảng nồng độ nghiên cứu, cơ chế hấp phụ chủ yếu vẫn là khuyếch tán hạt, quá trình hấp phụ ion uranyl phụ thuộc vào C_o và t . Điều này chứng tỏ nhựa SGS-NT8(PH^+) thể hiện rõ đặc tính của nhựa trao đổi cation [7].

4.4.2.2. Rửa giải UO_2^{2+} khỏi SGS-NT8(PH^+): Do UO_2^{2+} được hấp phụ từ môi trường H_2SO_4 nên dung dịch muối Na_2SO_4 loãng (10g/L) trong các môi trường H_2SO_4 khác nhau được chọn để nghiên cứu khả năng giải hấp UO_2^{2+} khỏi cột nhựa.

Bảng 4-13. Khảo sát các điều kiện rửa giải

STN	10g Na_2SO_4 +1L H_2O		10g Na_2SO_4 +1L 1M H_2SO_4		10g Na_2SO_4 +1L 2M H_2SO_4	
	D.d.g.h./ H_2O [mL/mL]	η_{rg} [%]	D.d.g.h./ H_2O [mL/mL]	η_{rg} [%]	D.d.g.h./ H_2O [mL/mL]	η_{rg} [%]
1	20/40	5	20/40	65	20/50	88
2	30/40	20	30/40	78	30/50	98
3	45/40	35	45/40	93	45/50	100

Cột nhựa RF-(PH^+), $V_{\text{nh}} = 7,6 \text{ mL}$. Hấp phụ: 50 mL dung dịch; $C_o(\text{UO}_2^{2+}) = 0,15 \text{ mg/mL}$; $pH = 5$; $v = 3,1 \text{ SV/h}$ (0,4 mL/min). Rửa giải: $v = 1,2 \text{ SV/h}$ (0,15 mL/min).

Các điều kiện và kết quả thí nghiệm trong Bảng 4-13 cho thấy: hiệu suất rửa giải UO_2^{2+} với dung dịch giải hấp thứ 3 bao giờ cũng cao hơn so với hai dung dịch còn lại, vì thế dung dịch 10g Na_2SO_4 trong 1L 2M H_2SO_4 được chọn là dung dịch giải hấp UO_2^{2+} khỏi nhựa SGS-NT8(PH^+).

4.4.2.3. Khả năng tái sinh của SGS-NT8(PH^+): Các điều kiện và kết quả thí nghiệm trong Bảng 4-14 cho thấy: hiệu suất thu hồi UO_2^{2+} trên SGS-NT8(PH^+) trong cả 8 chu trình hấp phụ - rửa giải gần như thay đổi không đáng kể, điều đó chứng tỏ nhựa có thể tái sinh và sử dụng được nhiều lần mà không ảnh hưởng đến tính năng của nhựa.

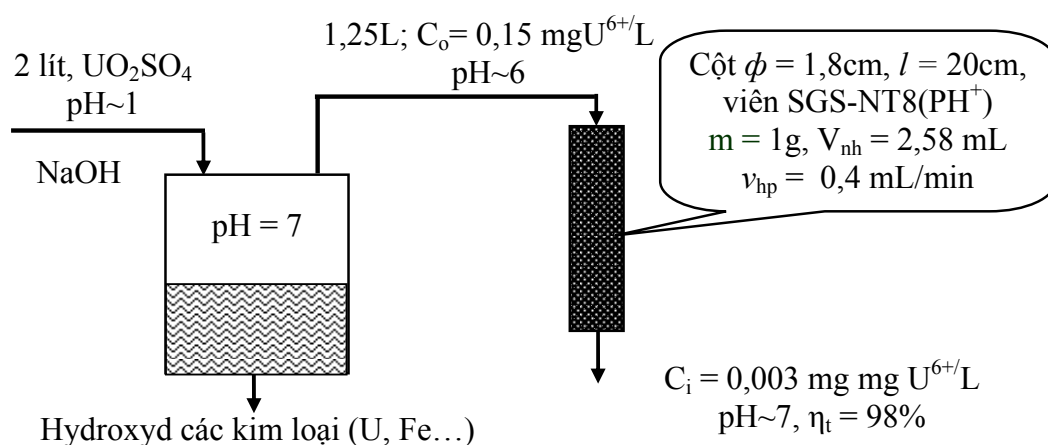
Bảng 4-14. Chu trình hấp phụ - rửa giải UO_2^{2+}

Chu kỳ	$m_r(\text{UO}_2^{2+})[\text{mg}]$	$\eta_r[\%]$	Chu kỳ	$m_r(\text{UO}_2^{2+})[\text{mg}]$	$\eta_r[\%]$
1	3,750	100,00	5	3,748	99,95
2	3,745	99,87	6	3,749	99,97
3	3,745	99,87	7	3,750	100,00
4	3,750	100,00	8	3,748	99,95

Cột nhựa RT- PH^+ , $V_{nh} = 7,6 \text{ mL}$. Hấp phụ: 25 mL dung dịch $C_o(\text{UO}_2^{2+}) = 0,15 \text{ mg/mL}$; pH 5; $v = 0,4 \text{ mL/min}$. Rửa giải: 45 mL 10% Na_2SO_4 + 2M H_2SO_4 / 50 mL H_2O ; $v = 0,15 \text{ mL/min}$. Tái sinh: 20 mL 1M H_2SO_4 / H_2O đến pH 6-7.

4.5. Tách UO_2^{2+} khỏi nước thải thực trên cột nhựa SGS-NT8(PH^+)

Trình tự thực nghiệm tách uran khỏi nước thải thực được mô tả theo sơ đồ trên Hình 4-16.



Hình 4-16. Sơ đồ tách uran khỏi nước thải thực

Kết quả phân tích nồng độ một số nguyên tố kim loại trong nước thải trước và sau khi chảy qua cột nhựa SGS-NT8(PH⁺) cũng như các giá trị hiệu suất tách η_t , hệ số phân bố K_d của chúng trên nhựa được liệt kê trong Bảng 4-15. Các số liệu cho thấy: SGS-NT8(PH⁺) có khả năng tách phần lớn các kim loại có trong mẫu nước thải phóng xạ. Đặc biệt, hiệu suất tách η_t và hệ số phân bố K_d của uran đạt giá trị cao nhất (98% và 61,25) so với các kim loại còn lại khác, chứng tỏ nhựa SGS-NT8(PH⁺) có khả năng hấp phụ chọn lọc đối với uran.

Bảng 4-15. Nồng độ một số kim loại trong nước thải trước và sau khi qua cột SGS-NT8(PH⁺), so sánh với tiêu chuẩn TCVN-2005

STT	Ng.tố	C_o [mg/L]	C_i [mg/L]	$C^* \cdot 10^{-3}$ [mg/L]	η_t [%]	K_d [mg/mL: mg/g]
1	Al	0,091	0,008	-	91,2	12,97
2	As	0,014	0,005	0,5	64,3	2,25
3	Co	0,638	0,551	-	14,0	0,20
4	Cu	0,100	0,07	5,0	30,0	0,54
5	Cd	0,106	0,097	0,5	8,5	0,12
6	Ce	0,831	0,248	-	70,2	2,94
7	Fe	1,666	1,252	1,0	25,0	0,41
8	Hg	0,050	0,011	0,01	78,0	4,43
9	K	432,533	404,126	-	6,6	0,09
10	La	1,221	0,528	-	56,8	1,64
11	Ni	0,929	0,844	2,0	9,1	0,13
12	Mn	72,763	68,043	5,0	6,5	0,09
13	Sr	11,303	10,786	-	4,6	0,06
14	Sn	0,013	0,008	5,0	38,5	0,78
15	Zn	25,749	21,143	5,0	18,0	0,27
16	Zr	0,004	0,002	-	50,0	1,25
17	Th	0,039	0,019	-	51,3	1,32
18	U	0,150	0,003	-	98,0	61,25

C_o và C_i : Nồng độ nguyên tố trong nước thải trước và sau khi qua cột nhựa;

C^* : Nồng độ nguyên tố trong nước thải công nghiệp theo TCVN-2005;

η_t : Hiệu suất tách của nguyên tố trên nhựa; nước ra sau cột có pH ~ 7.

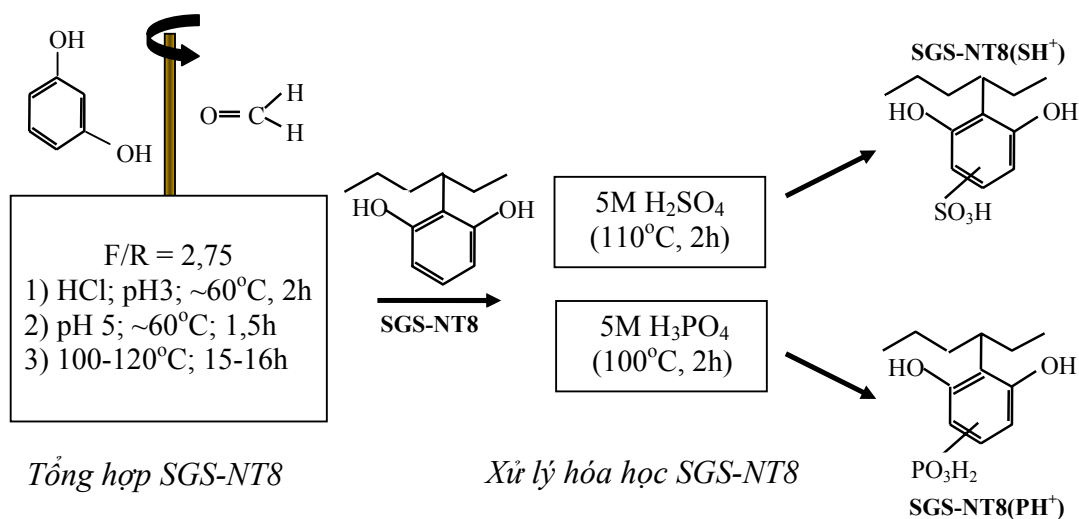
Căn cứ vào giá trị K_d của nhựa đối với từng nguyên tố, mức độ chọn lọc của nhựa đối với các kim loại có trong nước thải được sắp xếp theo thứ tự giảm dần như sau:

U >>> Al >> Hg > Ce > As > La > Th > Zr > Sn > Cu > Fe > Zn > Co > Ni > Cd > K = Mn > Sr.

Khi so sánh với tiêu chuẩn đối của nước thải công nghiệp theo TCVN-2005 thì nồng độ phần lớn các kim loại nặng có trong nước thải sau khi qua cột nhựa (trừ Mn và Zn) đều đạt dưới ngưỡng cho phép (Bảng 4-15). Đối với Mn và Zn, có thể tiếp tục giảm nồng độ của chúng trong nước thải thấp xuống hơn nữa, bằng cách cho nước thải chảy tiếp qua một cột chứa SGS-NT8(SH^+), là loại nhựa đã được chứng minh có đặc tính chọn lọc cao đối với Zn và các kim loại nặng khác [7, 19, 22- 25].

4.6. Điều chế SGS-NT8(H^+) trong phòng thí nghiệm

Các bước điều chế vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS-NT8(H^+) trong điều kiện phòng thí nghiệm được tiến hành nghiêm ngặt theo các điều kiện đã được xác định bằng thực nghiệm (4.2.6. và 4.3.1. – 4.3.3.) như sơ đồ trên Hình 4-17.

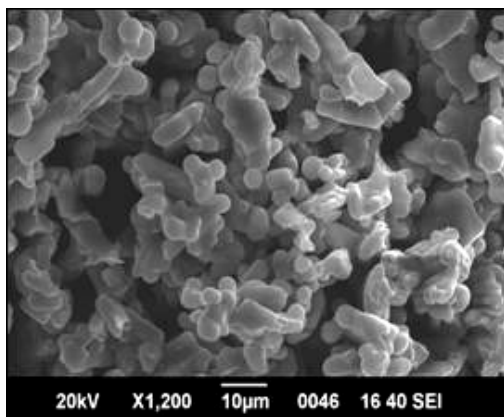


Hình 4-17. Sơ đồ quy trình điều chế VLHP polyme xốp SGS-NT8(H^+)

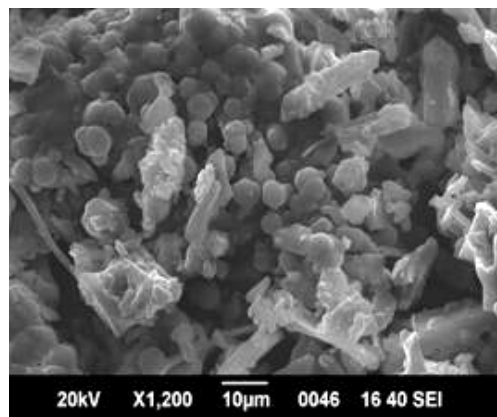
Tổng hợp polyme xốp SGS-NT8: Thực hiện 6 mẻ phản ứng tổng hợp polyme SGS-NT8 trong cốc thủy tinh 2 lít, thu ~300 g SP/mẻ). Sản phẩm của mỗi mẻ được so sánh với mẫu polyme RF-3 (Bảng 4-2) hay SGS-NT8 (Bảng 4-11). Thu được ~ 1,8 kg polymeSGS-NT8 đạt yêu cầu.

Xử lý hóa học SGS-NT8 thành SGS-NT8(H⁺): Thực hiện xử lý hóa học SGS-NT8: 3 mẻ xử lý với axit H₂SO₄ và 5 mẻ với axit H₃PO₄ trong cốc thủy tinh chịu nhiệt 1 lít (xử lý ~ 150 g SGS-NT8/mẻ). So sánh các mẻ sản phẩm nhựa SGS-NT8(SH⁺) và SGS-NT8(PH⁺) với các mẫu nhựa tương ứng (Bảng 4-11). Thu được ~ 400 g nhựa SGS-NT8(SH⁺) và ~700 g nhựa SGS-NT8(PH⁺).

Ảnh chụp SEM của hai mẫu bất kỳ SGS-NT8(SH⁺) và SGS-NT8(PH⁺) trên Hình 4-18a và 4-18b cho thấy các sản phẩm nhựa đều đạt yêu cầu: kích thước hạt cầu nhỏ: 5-7 μm ; đường kính lỗ hổng trung bình: 5-10 μm .



Hình 4-18a. Ảnh chụp SEM: Sản phẩm SGS-NT8(SH⁺)



Hình 4-18b. Ảnh chụp SEM: Sản phẩm SGS-NT8(PH⁺)

Các kết quả kiểm tra cho thấy: nhựa SGS-NT8(SH⁺) và SGS-NT8(PH⁺) của các mẻ tổng hợp và xử lý hóa học khác nhau đều có các đặc tính tương đối đồng đều và phù hợp với các chỉ tiêu đã đặt ra: dạng bột (hạt kết) và dạng khối (viên); màu nâu đen; cấu trúc mạng hình cầu không gian, kích thước các hạt cầu: 5-7 μm ; đường kính lỗ hổng: 5-10 μm ; độ xốp: 75-82 %, hiệu suất sản phẩm đạt 85-90%. Như vậy có thể kết luận rằng quy trình điều chế vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS-NT8(H⁺) trong điều kiện phòng thí nghiệm như trên là khá ổn định.

PHẦN 5 - KẾT LUẬN

Nhóm nghiên cứu chúng tôi đã đạt được các mục tiêu đề ra đối với đề tài:

1- Xây dựng thành công quy trình điều chế vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS-NT8(H⁺) trong điều kiện phòng thí nghiệm (Phụ lục 1). Vật liệu chế tạo ra có các đặc tính cơ bản tương tự như của SGS-81 (Nga) và đạt các chỉ tiêu đã đăng ký trong Bản thuyết minh đề tài (Bảng 5-1).

Bảng 5-1. Các chỉ tiêu chất lượng của SGS-NT8(H⁺) so với SGS-81(Nga) và các chỉ tiêu cần đạt (thuyết minh đề tài)

STT	Các đặc tính	SGS-81[5]	SGS-NT8 (Cần đạt)	SGS-NT8(H ⁺)
1	Hình dạng, màu sắc	Kết khối, đen	Hạt kết, kết khối, nâu sẫm	Hạt kết, kết khối, nâu đen
2	Độ bền tương đối	Xốp mềm, dễ cắt không vỡ vụn	Xốp mềm, dễ cắt	Xốp mềm, dễ cắt không vỡ vụn
3	Cấu trúc mạng	Các hạt cầu rất nhỏ chồng lên nhau thành mạng nhiều lỗ hổng liên thông; nhiều chấm nhỏ li ti trên bề mặt các hạt	Các hạt nhỏ hình cầu nối kết với nhau, các lỗ hổng liên thông	Các hạt cầu rất nhỏ chồng lên nhau thành mạng nhiều lỗ hổng liên thông; nhiều chấm nhỏ li ti trên bề mặt các hạt
4	Kích thước hạt cầu nhỏ (μm)	5 - 10	7 - 15	5 - 7
5	Kích thước lỗ hổng (μm)	5 - 15	10 - 15	5 - 10
6	Độ xốp (%)	85	-	75 - 82
7	Dung lượng cột (SV)	-	20 - 100	66/SGSNT8(PH ⁺)
8	Hàm lượng nhóm chức (meq H ⁺ /g)	1,5 - 1,7 (H ₂ SO ₄)	> 2	*2,290 (H ₂ SO ₄) *2,578 (H ₃ PO ₄)

2- Đã khảo sát khả năng hấp phụ ion uranyl (UO₂²⁺) của nhựa SGS-NT8(H⁺) trong dung dịch nghiên cứu và nước thải thực:

- a) Các kết quả khảo sát trong điều kiện thao tác tĩnh với dung dịch nghiên cứu cho thấy: Cả hai loại nhựa SGS-NT8(SH^+) và SGS-NT8(PH^+) dạng bột (hạt kết) đều có khả năng hấp phụ UO_2^{2+} , dung lượng hấp phụ chịu ảnh hưởng của pH, nồng độ UO_2^{2+} ban đầu và thời gian tiếp xúc; SGS-NT8(PH^+) hấp phụ UO_2^{2+} tốt hơn so với SGS-NT8(SH^+). Các kết quả khảo sát trong điều kiện động của dung dịch nghiên cứu với cột nhựa SGS-NT8(PH^+) chỉ ra rằng: trên cùng một cột nhựa, dung lượng hiệu suất cột chịu ảnh hưởng của nồng độ UO_2^{2+} ban đầu và vận tốc dòng qua cột; UO_2^{2+} dễ dàng được giải hấp bằng dung dịch chứa 10 g Na_2SO_4 trong 1 lít 2M H_2SO_4 ; nhựa SGS-NT8(PH^+) nói riêng và SGS-NT8(H^+) nói chung có khả năng tái sinh và dùng được nhiều lần.
- b) Các kết quả khảo sát khả năng tách uran khỏi nước thải thực chứng tỏ nhựa SGS-NT8(PH^+) có khả năng tách chọn lọc rất cao đối với uran (trong môi trường sunphat có pH~6, nồng độ uran giảm từ 0,15 g U^{6+}/L xuống còn 0,003 g U^{6+}/L , tương ứng hiệu suất thu hồi 98%), trong khi các ion kim loại khác còn lại trong nước thải phần lớn đều đạt trong ngưỡng tiêu chuẩn nước thải công nghiệp theo TCVN- 2005.

Do những hạn chế trong khuôn khổ một đề tài cấp bộ (như thời gian và kinh phí thực hiện), cũng như phải cân nhắc đến yêu cầu đặc trưng của loại vật liệu hấp phụ dùng trong xử lý nước thải [4,5] mà bước đầu chúng tôi mới khảo sát và nghiên cứu một số đặc tính cơ bản của vật liệu hấp phụ SGS-NT8(H^+) như đã đề cập trong đề tài; còn các thông số kỹ thuật khác (như diện tích bề mặt trong, độ chọn lọc hấp phụ, ảnh hưởng của kích thước hạt đến dung lượng hấp phụ của nhựa, số lần lặp lại chu trình hấp phụ - rửa giải khi khảo sát khả năng tái sử dụng của nhựa...) thì chưa thể khảo sát nghiên cứu đầy đủ, đúng mức.

Tuy vậy, các kết quả nghiên cứu của đề tài cũng đã cho thấy khả năng ứng dụng của SGS-NT8(H^+) trong xử lý nước thải công nghiệp cũng như nước thải phóng xạ. Để quy trình điều chế SGS-NT8 trong phòng thí nghiệm phát triển thành một quy trình công nghệ hoàn chỉnh đưa vào sản xuất và mở rộng khả

năng ứng dụng của vật liệu mới này, chúng tôi thấy rằng: ngoài việc nên tiếp tục nghiên cứu sâu hơn một số đặc tính liên quan đến vật liệu hấp phụ đã nêu trên còn cần phải nghiên cứu thêm một số khía cạnh khác như:

a. Nghiên cứu chế tạo vật liệu polyme thành viên, thời, hình khối với độ xốp và độ chắc thích hợp cho từng đối tượng nước thải cần xử lý.

b. Nghiên cứu xử lý hóa học với các tác nhân khác nhau nhằm thay đổi tính chất hấp phụ chọn lọc của nhựa theo yêu cầu.

c. Nghiên cứu hệ thống thu giữ các chất khí có hại thoát ra trong các quá trình: tổng hợp, xử lý hóa học và chế tạo vật liệu để đảm bảo an toàn môi trường lao động.

Tóm lại:

Nhóm nghiên cứu chúng tôi đã xây dựng thành công quy trình điều chế vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS-NT8 trong điều kiện phòng thí nghiệm. Hai loại vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS-NT8(SH^+) và SGS-NT8(PH^+) có khả năng ứng dụng trong xử lý nước thải chứa kim loại nặng nói chung và nước thải chứa uran nói riêng. Việc xây dựng được quy trình tổng hợp polyme xốp SGSD-NT8 có ý nghĩa thực tiễn quan trọng, bởi từ sản phẩm polyme này và các tác nhân hóa học khác nhau có thể tạo ra các vật liệu hấp phụ thích hợp cho các ứng dụng khác nhau trong xử lý các dung dịch thải.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1) R. Kunin, **The use of macroreticular polymeric adsorbents for the treatment of waste effluents**, *Pure & Appl. Chem.*, **46**, 205-211, Perg. Press., 1976.
- 2) K. H. Lieser, **New Ion Exchangers, Preparation, Properties and Application**, *Pure & Appl Chem.*, **51**, 1503-1517, Perg. Press., 1979.
- 3) N. J. Ljubman, G. K. Imangazieva, **Sintez vysokopronicaemych polimernych filtrujuscich izdelij prostranstvennoj globuljarnoj struktury.**; *Trudy n.-i.i proektn. in-ta po obogasc. Rud. cvetn. met. "KAZMECHANOB"*, No. 23, Alma-Ata, 1980.
- 4) N. J. Ljubman, G. K. Imangazieva., A. I. Uskov, **New polymer and ion-exchange filtering materials for the purification of technical solutions and waste waters**, *Cvet. metallurgija*, 9, 36-39, (russ.), 1981.
- 5) N. J. Ljubman, G. K. Imangazieva, T. C. Sydykova, **Polymer and ionexchanging filtration elements for purification from waste and circulating water**, *Scientific reports "KAZMECHANOB"*, 5-12, Alma-Ata 1986.
- 6) Licence documentation, **Polymer filtering and ion-exchanging materials, synthesis, properties, applications**; *"KAZMECHANOB"*, Alma-Ata, 1989.
- 7) SGS - Polymer (Information), *Www.stud.uni_leipzig.de/~che94beq/pwaterbr.htm*
- 8) IAEA- TECDOC- 1336: **Combined methods for liquid radioactive waste treatment** *Final Report of a co-ordinated research project, 1997-2001*; IAEA, Feb. 2003.
- 9) **"Phenol formaldehyde resin"**, *www.en.wikipedia.org/wiki/Phenol_formaldehyde_resin*
- 10) Lloyd D. Pennington, **Chelating Ion Exchange Resin**, **51(6)**, Jun 1959.
- 11) NEA Nuclear Science Committee, **Actinide Separation Chemistry in Nuclear Waste Streams and Materials**, *NEA/NSC/DOC* (97), Dec. 19, 1997.
- 12) N. M. Hassan, K. Adu- Wusu, J. C. Marri, **Resorcinol-Formaldehyde Adsorption of Cesium (Cs⁺) from Hanford Waste Solution – Part 1: Batch Equilibrium Study**, *WSRC – MS – 2004-00250*, 2004.
- 13) C. S. Tyberg, **Void - Free Flame Retardant Phenolic Network: Properties and Processability**, Blacksburg, Virginia, March 22, 2000.
- 14) S. L. Gibson, **Cresol novolac/ epoxy network: Synthesis, properties, and processability**, Blacksburg, Virginia, April 12, 2001.
- 15) J. Zheng, **Studies of PF resol/isocyanate hybrid adhesives**, Blacksburg, Virginia, Dec. 17, 2002.
- 16) I. Poljansek and M. Krajnc, **Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins**, *Acta Chim. Slov.*, 238-244, 2005.
- 17) J. Wolfrum, G. W. Ehrenstein, **Interdependence between the curing, structure, and the mechanical properties of phenolic resins**, *J. App. Polym. Sci.*, **74**, 3179-3186, June 3, 1999.

- 18) G. Astarloa - Aierbe, J. M. Echeverria, A. Vazquez, I. Mondragon, **Influence of the amount of catalyst and initial pH on the phenolic resol resin formation**, *Polymer*, **41**(9), 3311-3315, 2000.
- 19) **Ion Exchange – Novasep Process/ Applexion’ expertise**, 2005.
- 20) IAEA, **Appliction of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Wastes and Management of Spent Ion Exchangers**, *Tech. Report Series no 408*, Vienna, 2002.
- 21) L. Yankov, S. Philipova, I. Zlatanov and L. Ivanova, **Studies of phenolic resin-based microporous separator materials**, Sofia, Bulgaria, Oct. 25, 1982.
- 22) B. Gorski, N. Za Hung, N. Y. Ljubman, **Use of spatial-globular polymer sorbents to separate radioactive contaminants from water**, *Isotopenpraxis, Envir. Health Stud.*, **29**, 275-282, 1993.
- 23) Y. Zimmermann, A. Eilfield, A. Weiske, U. L. Kretzschmar and J. A. C Broekaert, **Evaluation of SGS- polymer; for the purification of explosive contaminated surface and groundwater with square-wave-voltametry**, Univ. Hamburg, Germany, 2005.
- 24) N. T. P. Nam và ccs, **Nghiên cứu, đánh giá hiệu quả ứng dụng polyme đã qua xử lý hóa học để tách một số nguyên tố kim loại từ dung dịch thải công nghiệp**, *Báo cáo tổng kết đề tài cơ sở 2005*, VCNXH- VNLNTVN, 2006.
- 25) N. T. P. Nam, N. M. Thư, N. T. M. Phụng, P. T. H. Hà, **Nghiên cứu khả năng hấp phụ Ni^{2+} , Cu^{2+} và Zn^{2+} trên polyme xốp SGS-NT8**, *Tuyển tập báo cáo khoa học Hội nghị KHCN Hạt nhân toàn quốc lần thứ VII*”, NXBKHK, Đà Nẵng, 8-2007.
- 26) H. Maeda, H.Egawa, **Studies on Selective Adsorption Resins. XXIII. Preparation and Properties of Macroreticular Chelating Ion Exchange Resins Containing Phosphoric Acid Groups**, *J. App. Polym. Sci.*, **29**, 2281-2287, 1984.
- 27) H. Egawa, T. Nonaka, **Studies on Selective Adsorption Resins. XXI. The Influence of Porosity of Macroreticular Chelating Resin on Adsorption of Heavy Metal Ions in an Aqueous Solution**, *J. App. Polym. Sci.*, **30**, 3239-3247, 1985.
- 28) J. R. Kaczvinsky Jr., J. S. Fritz, D. D. Walker and M. A. Ebra, **Synthesis and development of porous chelating polymers for the decontamination of nuclear waste**, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **91**(2), 349-360, Sep. 1985.
- 29) S. Kobayashi, T. Tanabe, T. Saegusa, R. Mashio, **Resins: Phosphono - methylated Polyethylenimine Resin for Recovery of Uranium from Seawater**, *Polym. Bull.*, **15**, 7-12, 1986.
- 30) V. Strelko Jr., M. Streat and O. Kozynchenko, **Preparation, characterisation and sorptive properties of polymer based phosphorous- containing carbon**, *React. Func. Polym.*, **41**(1-3), 245-253, July 15, 1999.

Phụ lục 1:

QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU HẤP PHỤ POLYME XỐP SGS-NT8(H⁺) TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

1. Hóa chất, dụng cụ thiết bị thí nghiệm

Hóa chất:

- Các axit vô cơ: HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ ở dạng đặc và dung dịch loãng.
- Các chất kiềm, bazơ: NaOH, NH₄OH ở dạng dung dịch đặc và loãng
- Resorcinol (R)
- Dung dịch 37% formaldehyd (F)

Các hóa chất có xuất xứ từ trong nước hoặc nhập ngoại, độ sạch kỹ thuật.

Dụng cụ, thiết bị:

- 1/ Dụng cụ thủy tinh: Cốc thủy tinh chịu nhiệt 1 – 2 lít, ống đong các loại, đĩa thủy tinh
- 2/ Khuôn: Các ống i-nốt kích thước 28mm x 60mm, ca i-nốt có nắp kích thước 80mm x 80mm và 100mm x 100mm.
- 3/ Thiết bị - máy: Bể ổn nhiệt có máy bơm tuần hoàn, máy khuấy có cần, tủ sấy, kính hiển vi soi nổi LABOMED.

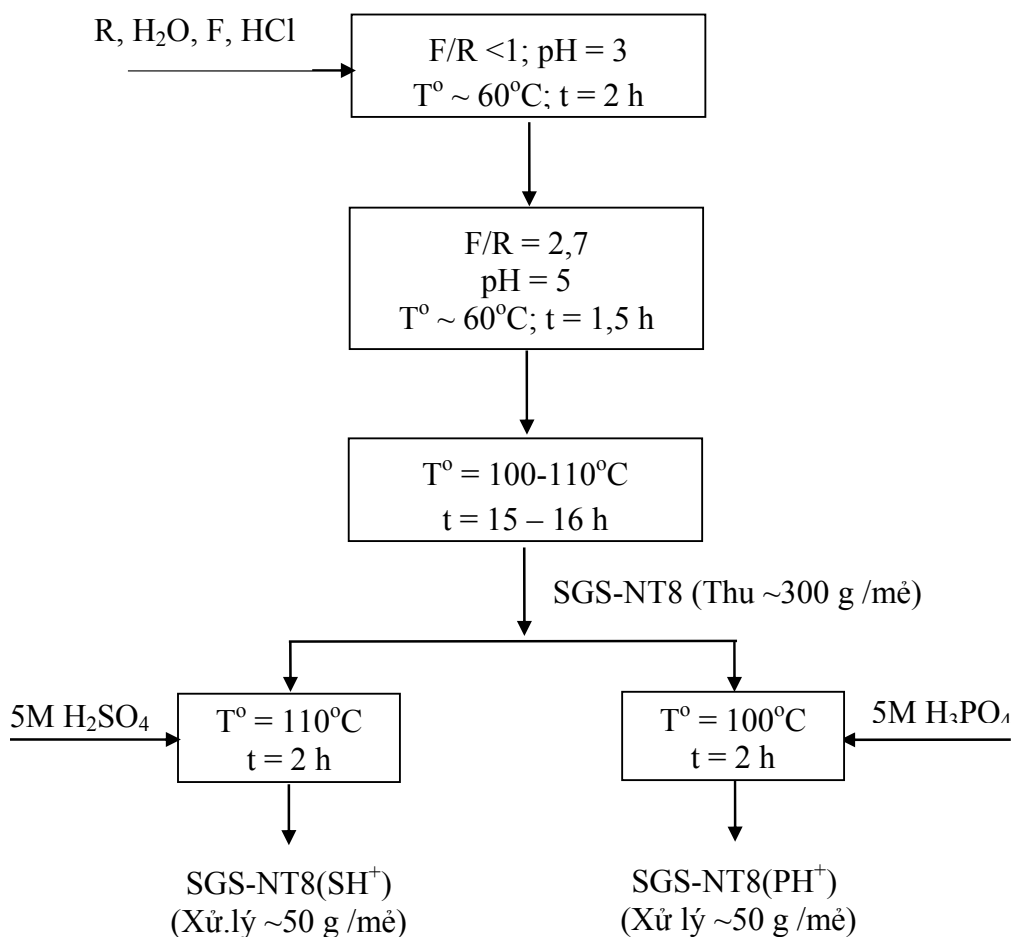
2. Sơ đồ quy trình điều chế vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS-NT8(H⁺)

Vật liệu hấp phụ polyme xốp SGS-NT8(H⁺) được điều chế trong điều kiện phòng thí nghiệm theo sơ đồ trong Hình PL-1. Theo đó:

Bước 1: Hòa tan 110 g resorcinol trong nước từ nhiệt độ phòng (R/L ~ 30%), cho vào 65 ml dung dịch formaldehyd 37%; dùng dung dịch HCl loãng chỉnh pH = 3 đồng thời nâng dần nhiệt độ lên 60°C, khuấy trong 2 h.

Bước 2: Giữ ở 60°C, dùng dung dịch NH₄OH loãng chỉnh pH = 5, cho thêm vào hỗn hợp 140 ml formaldehyd 37%; khuấy trong 1,5 h.

Bước 3: Chuyển hỗn hợp vào khuôn và ủ trong tủ sấy ở nhiệt độ 100 - 110°C trong thời gian 15 - 16 h, sau đó để nguội dần, thu được sản phẩm polyme xốp SGS-NT8 (300 g /m³).



Hình PL-1. Sơ đồ quy trình điều chế vật liệu polyme xốp SGS-NT8(H⁺)

Bước 4: Một lượng nhất định (100 - 150 g) polyme xốp SGS-NT8 được ngâm ngập trong dung dịch 5M H₂SO₄ hay 5M H₃PO₄ giữ ở nhiệt độ khoảng 110 - 100°C trong 2 h. Sau khi để nguội, chất rửa axit cho đến khi nước rửa trung tính (có thể dùng dung dịch kiềm loãng để trung hòa bớt axit dư). Sau khi sấy khô ở nhiệt độ 80 - 90°C thu được sản phẩm là vật liệu hấp phụ SGS-NT8(SH⁺) hay SGS-NT8(PH⁺) có dạng bột hay kết khối, màu nâu sẫm.

3. Kiểm tra đánh giá chất lượng sản phẩm

Các đặc tính cơ bản của sản phẩm polyme xốp SGS-NT8 và vật liệu hấp phụ SGS-NT8(H⁺) được kiểm tra và đánh giá theo các chỉ tiêu trong Bảng PL-1. Theo đó:

1- Hình dạng ngoài: Cả hai loại polyme xốp SGS-NT8 và nhựa SGS-NT8(H⁺) đều có thể ở dạng bột hay đóng thành khối theo khuôn, xốp nhẹ; nếu là SGS-NT8 sẽ có màu nâu sẫm; nếu là SGS-NT8(H⁺) sẽ có màu nâu đen.

2- Kiểm tra độ bền tương đối: Dùng dao sắc thử cắt một khối sản phẩm thành miếng dày 1 - 2 cm mà khối sản phẩm không bị vỡ hay vỡ vụn.

3- Kiểm tra hình thái cấu trúc mạng: Khi soi các hạt bột mịn hay bề mặt đã mài nhẵn của khối sản phẩm dưới kính hiển vi soi nổi với độ phóng đại 40X sẽ thấy những hạt tròn nhỏ màu nâu đen lẫn đỏ dính kết với nhau như mảng trứng cá, có các lỗ hổng lỗ chỗ trên bề mặt; đối với SGS-NT8(H⁺), các hạt kết có kích thước đồng đều hơn, các lỗ hổng trên bề mặt sản phẩm lớn hơn so với polyme SGS-NT8.

4- Kiểm tra kích thước các hạt cầu nhỏ và kích thước các lỗ hổng: Chụp các mẫu kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) với độ phóng đại X 2.000 – 5.000, trên hình ảnh có ghi các kích thước nhỏ nhất và lớn nhất của các hạt hình cầu; kích thước nhỏ nhất và lớn nhất của các lỗ hổng. Với các mẫu đã qua xử lý hóa học sẽ có các chấm nhỏ li ti bám trên bề mặt các hạt cầu.

5- Kiểm tra độ xốp tương đối bằng phương pháp khối lượng: Với cả hai loại SGS-NT8 và SGS-NT8(H⁺) cho đóng khuôn để thành viên hình trụ kích thước: $l = 2 - 3$ cm; $D = 2,8 - 3$ cm. Cân viên nhựa khô sau khi đã sấy ở 120°C trong 2h. Ngâm viên nhựa trong cốc nước cất cho đến khi viên nhựa chìm nằm sát đáy cốc (2-3 ngày), vớt ra để trên lưới thép 3 phút cho vừa ráo, cân khối lượng ướt. Độ xốp được tính theo công thức:

$$P = [(m_u - m_k)/m_k] \cdot d \cdot 100$$

Trong đó,

P : phần trăm thể tích các lỗ hổng tính theo một thể tích nhựa khô, [%]

m_k : khối lượng viên nhựa khô, [g]

m_u : khối lượng viên nhựa ướt, [g]

$m_u - m_k = m_n \sim V_n$ (thể tích lượng nước ngấm = thể tích lỗ hổng, [cm³])

d : khối lượng riêng của viên nhựa khô, [g/cm³].

6- Xác định dung lượng trao đổi cation toàn phần (hàm lượng nhóm chức của SGS-NT8(H⁺) bằng phương pháp chuẩn độ axit-bazơ: Cho vào bình tam giác Erlenmeyer 250mL có nút đậy 0,5 g bột SGS-NT8 (H⁺) và 100 mL dung dịch 1N NaOH, hỗn hợp được để yên ở nhiệt độ phòng trong 48 giờ, thỉnh thoảng lắc lên. Dung lượng trao đổi cation toàn phần của nhựa được tính toán từ nồng độ NaOH còn lại trong dung dịch bên trên hỗn hợp.

Bảng PL-1. Các chỉ tiêu chất lượng của SGS-NT8 và SGS-NT8(H⁺)

STT	Các đặc tính	SGS-NT8	SGS-NT8(H ⁺)
1	Hình dạng ngoài	Bột, đóng khối xốp nhẹ, màu nâu sẫm	Bột, đóng khối xốp nhẹ, màu nâu đen
2	Độ bền tương đối	Xốp mềm, khi cắt có thể dễ vỡ vụn	Xốp mềm, dễ cắt không vỡ vụn
3	Cấu trúc mạng	Các hạt rất nhỏ chồng lên nhau thành mạng nhiều lỗ hổng liên thông	Các hạt cầu rất nhỏ chồng lên nhau thành mạng nhiều lỗ hổng liên thông; nhiều chấm nhỏ li ti trên bề mặt các hạt
4	Kích thước hạt cầu nhỏ (μm)	2 - 7	5 - 7
5	Kích thước lỗ hổng (μm)	2 - 5	5 - 10
6	Độ xốp (%)	~ 70 - 75	~ 75 - 82
7	Hàm lượng nhóm chức (meq H ⁺ /g)	-	~ 2,290 (H ₂ SO ₄) ~ 2,578 (H ₃ PO ₄)

7- Hiệu suất sản phẩm: Hiệu suất của phản ứng tổng hợp polyme SGS-NT8 được hiểu là phần trăm sản phẩm thu được so với tổng khối lượng rắn các chất tham gia phản ứng tính theo cân bằng vật chất và tính theo công thức:

$$N = (M_{sp}/M_r) \cdot 100$$

Trong đó,

N : hiệu suất phản ứng, [%]

M_{sp} : khối lượng sản phẩm (polyme) thu được, [g]

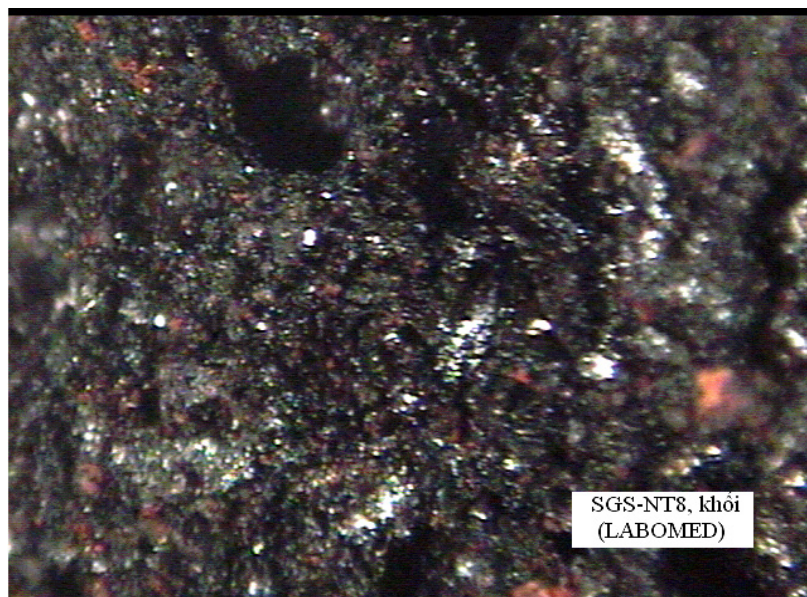
M_r : khối lượng các chất rắn tham gia phản ứng, [g].

Hiệu suất sản phẩm cần đạt $\geq 80\%$.

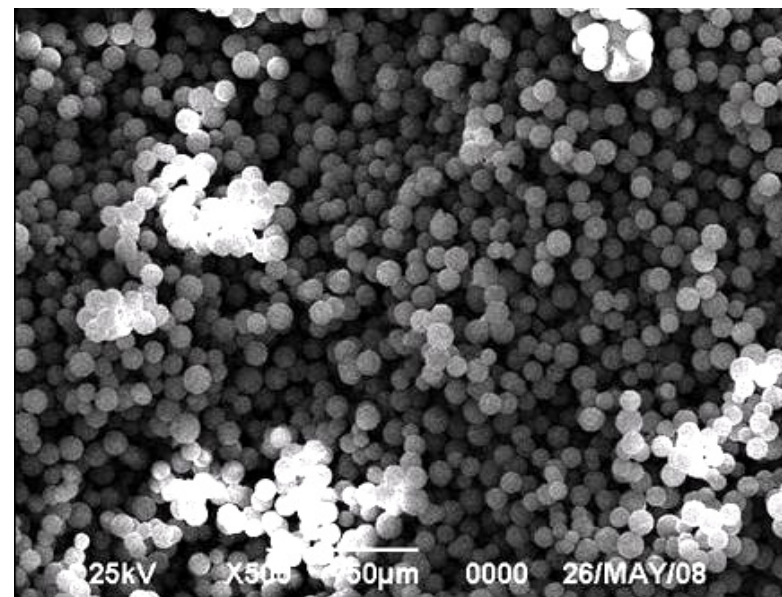
Phụ lục 2:

CÁC HÌNH ẢNH LIÊN QUAN

Hình P1:

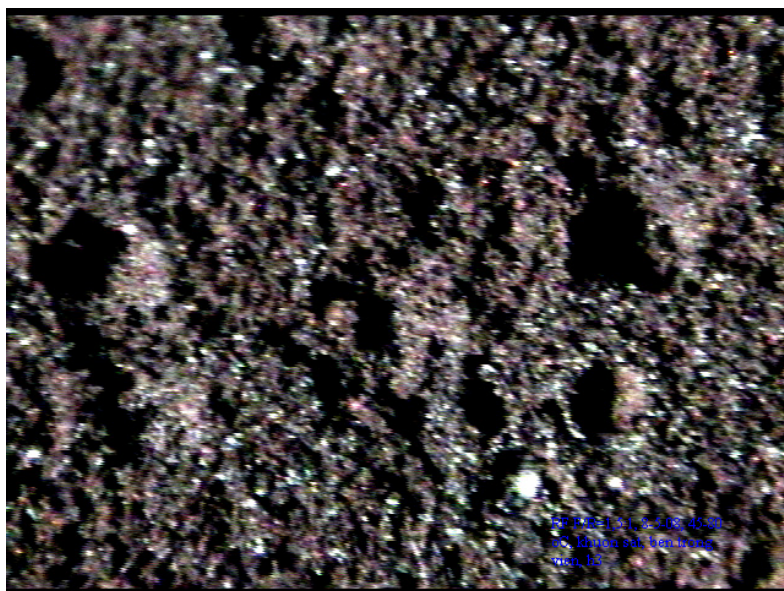


Ảnh chụp LABOMED – 40X: SGS-NT8 dạng khối

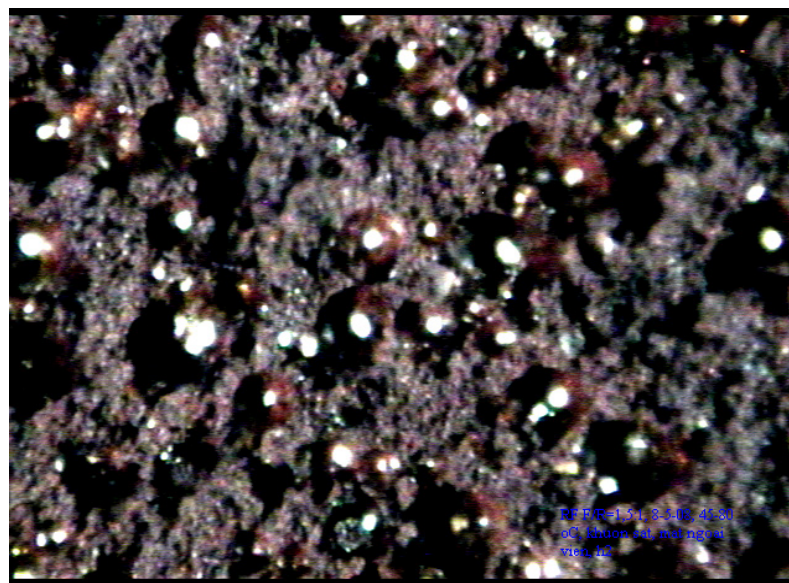


Ảnh chụp SEM: SGS-NT8 dạng khối

Hình P2:



Ảnh chụp LABOMED – 40X: SGS-NT8 được xử lý với
5M H₃PO₄ ở 100°C, 2h

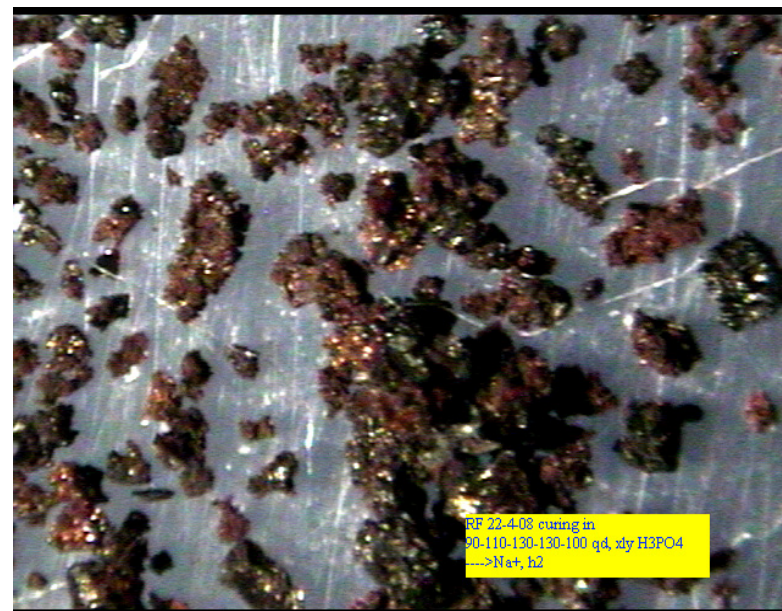


Ảnh chụp LABOMED – 40X: SGS-NT8 dạng khối được
xử lý với 5M H₃PO₄ ở 120°C, 2h

Hình P3:

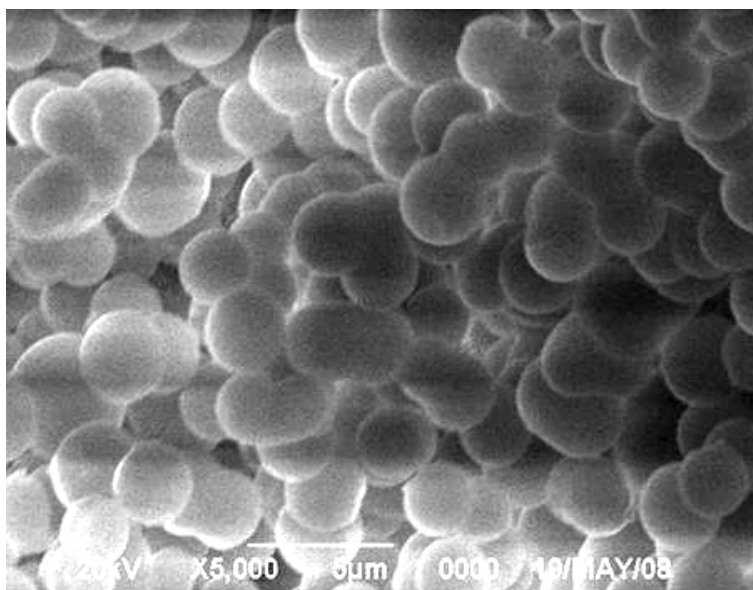


Ảnh chụp LABOMED – 40X: SGS-NT8 dạng hạt kết, chưa được xử lý với axit

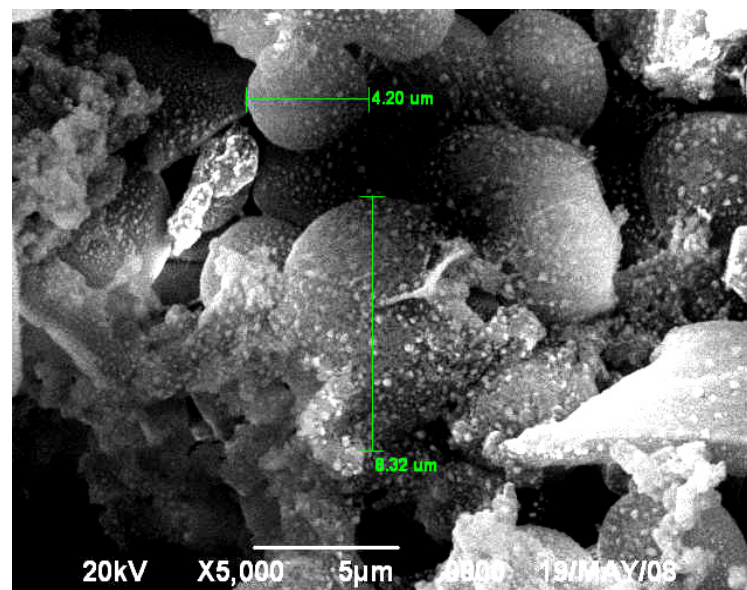


Ảnh chụp LABOMED – 40X: SGS-NT8 dạng hạt kết, đã được xử lý với 5M H₃PO₄ ở 100°C, 2h

Hình P4:



Ảnh chụp SEM: SGS-NT8 chưa xử lý hóa học

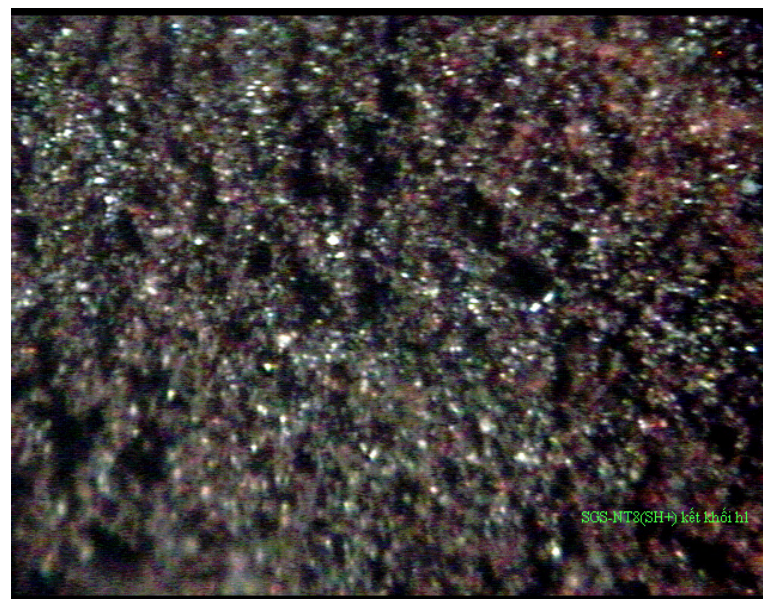


Ảnh chụp SEM: SGS-NT8 đã xử lý với 5M
H₃PO₄; 100°C; 2h

Hình P5:

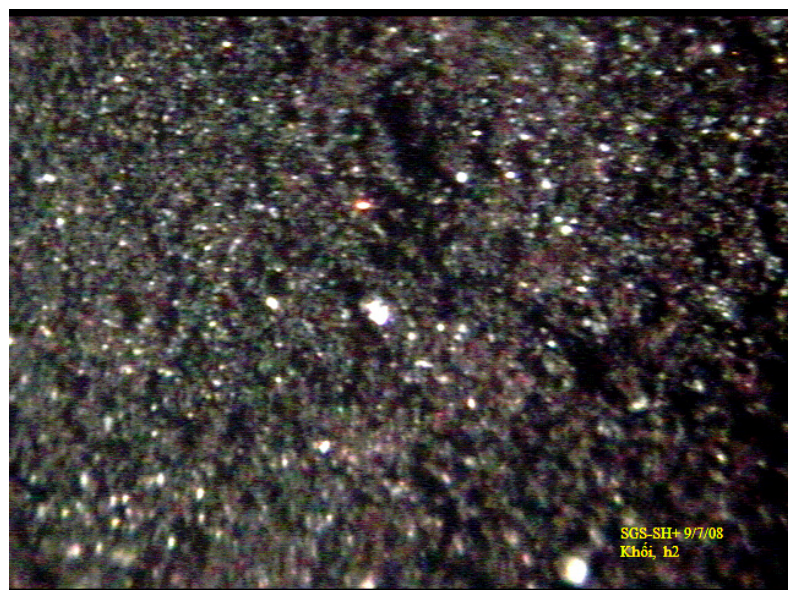


Ảnh chụp LABOMED – 40X: SGS-81,
dạng khối (Nga)

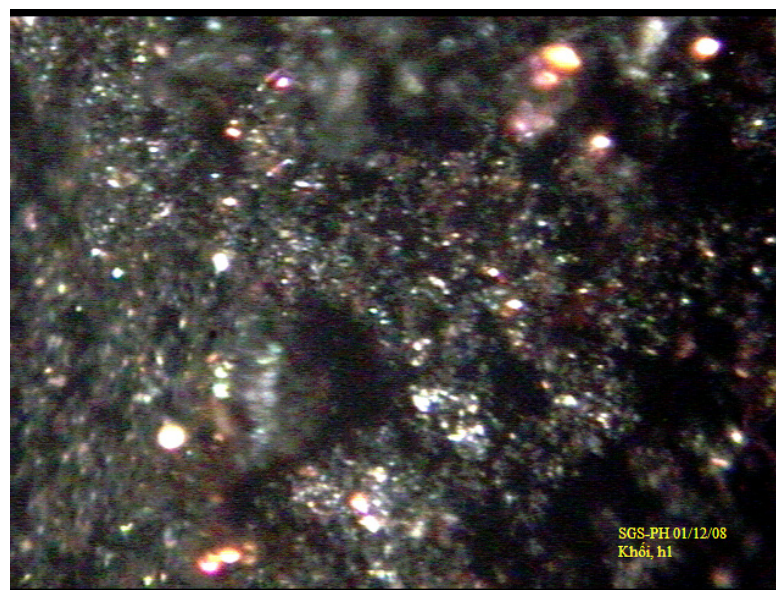


Ảnh chụp LABOMED – 40X: SGS-NT8(SH⁺),
dạng khối (mẻ TN nhỏ)

Hình P6:



Ảnh chụp LABOMED – 40X: Sản phẩm SGS-NT8(SH^+),
dạng khối (mê TN lớn hơn)



Ảnh chụp LABOMED – 40X: Sản phẩm SGS-NT8(PH^+),
dạng khối (mê TN lớn hơn)

Hình P7:

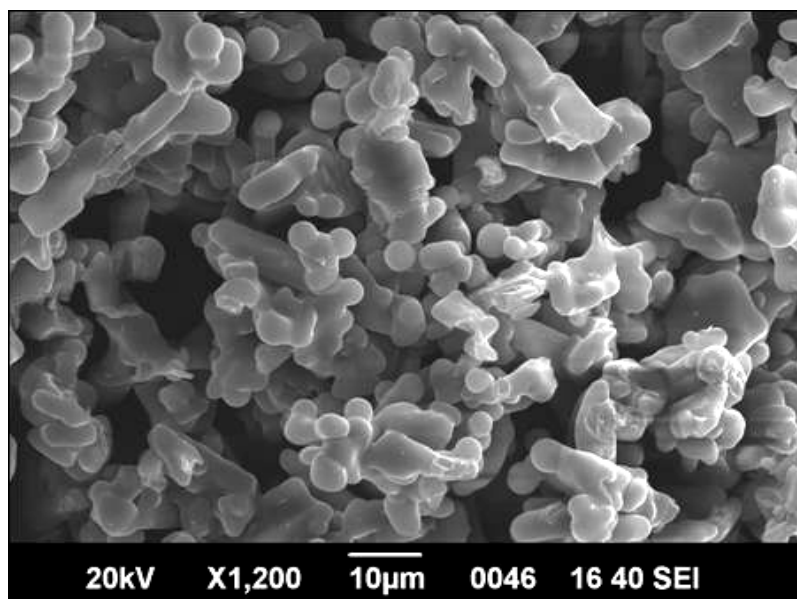


Ảnh chụp: Sản phẩm SGS-NT8(SH⁺)

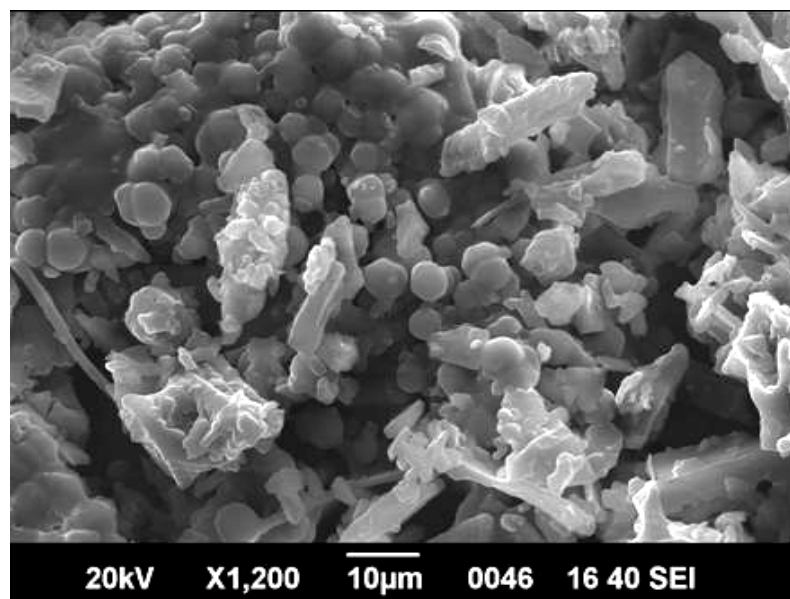


Ảnh chụp: Sản phẩm SGS-NT8(PH⁺),

Hình P8:



Ảnh chụp SEM: Sản phẩm SGS-NT8(SH⁺)



Ảnh chụp SEM: Sản phẩm SGS-NT8(PH⁺),

Phụ lục 3:

Trích tài liệu tham khảo số 24:

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} TRÊN NHỰA POLYME XỐP SGS-NT8

Nguyễn Thị Phương Nam, Nguyễn Minh Thư
Nguyễn Thị Minh Phượng, Phạm Thị Hồng Hà
TRUNG TÂM CÔNG NGHỆ TINH CHẾ - VCNXH

...3.2.2. Khảo sát sự hấp phụ của SGS-NT8 đối với các ion Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} trong dung dịch thải thực

Bảng 2- Nồng độ một số kim loại trong nước thải trước và sau khi qua cột nhựa SGS-1

TT	Ng. tổ	$C_o \cdot 10^{-3}$ mg/mL]	$C \cdot 10^{-3}$ mg/mL]	η [%]	TT	Ng. tổ	$C_o \cdot 10^{-3}$ mg/mL]	$C \cdot 10^{-3}$ mg/mL]	η [%]
1	Mg	92820	51883	44,10	7	Cu	200,49	9,32	95,35
2	Ca	109705	56306	48,68	8	Zn	111,32	0,64	99,45
3	Cr	525,53	95,46	81,83	9	Se	8,48	0,24	97,17
4	Mn	117,42	27,6	76,49	10	As	6,47	1,47	77,27
5	Fe	2728	738	72,95	11	Cd	1,21	0,16	86,78
6	Ni	292437	53946	81,55	12	Hg	4,06	0,07	98,28

C_o : Nồng độ nguyên tố trong nước thải chưa qua xử lý

C : Nồng độ nguyên tố trong nước thải sau khi xử lý

η : Hiệu suất hấp phụ các nguyên tố trên nhựa.

Số liệu trong Bảng 2 cho thấy việc xử lý nước thải sau quá trình xử lý bã thải rắn giàu niken bằng SGS-1 (SGS-NT8 đã qua xử lý với H_2SO_4) cho kết quả tốt, hàm lượng phần lớn các kim loại giảm đáng kể, trong đó có Ni. Đặc biệt hàm lượng một số kim loại nặng như: Cu, Zn, Fe, As ... đều giảm xuống đến dưới mức cho phép thải ra môi trường theo tiêu chuẩn quy định.

Hình P9:



Bể ổn nhiệt



Cột trao đổi ion