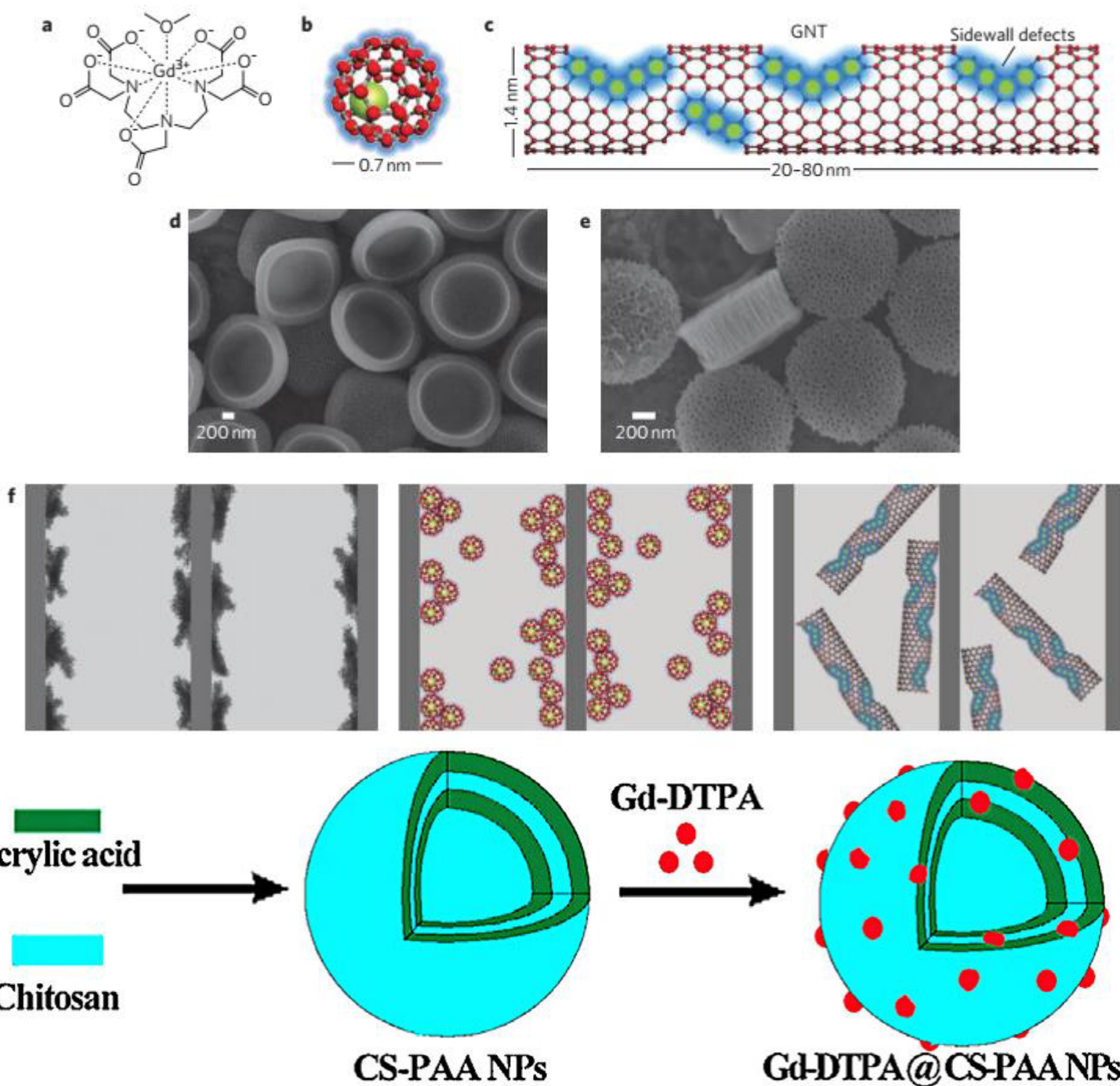


VIỆN NĂNG LƯỢNG NGUYÊN TỬ VIỆT NAM



HÓA VẬT LIỆU VÀ CÁC ỨNG DỤNG



BAN BIÊN TẬP

TS. Trần Chí Thành - Trưởng ban
TS. Cao Đình Thanh - Phó Trưởng ban
PGS. TS Nguyễn Nhị Điền - Phó Trưởng ban
TS. Trần Ngọc Toàn - Ủy viên
TS. Trịnh Văn Giáp - Ủy viên
TS. Đặng Quang Thiệu - Ủy viên
TS. Hoàng Sỹ Thân - Ủy viên
TS. Trần Quốc Dũng - Ủy viên
ThS. Trần Khắc Ân - Ủy viên
KS. Nguyễn Hữu Quang - Ủy viên
KS. Vũ Tiến Hà - Ủy viên
ThS. Bùi Đăng Hạnh - Ủy viên

Thư ký: ThS. Nguyễn Thị Thu Hà
Biên tập và trình bày: ThS. Vũ Quang Linh



Địa chỉ liên hệ:

Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam
59 Lý Thường Kiệt, Hoàn Kiếm, Hà Nội
ĐT: (024) 3942 0463
Fax: (024) 3942 2625
Email: infor.vinatom@hn.vnn.vn
Giấy phép xuất bản số: 57/CP-XBBT
Cấp ngày 26/12/2003



THÔNG TIN KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ HẠT NHÂN

NỘI DUNG

1- Tổng quan về các nguyên tố đất hiếm – Một số kết quả ban đầu ứng dụng đất hiếm trong nuôi trồng thủy sản tại Việt Nam

NGUYỄN BÁ TIẾN, LƯU CAO NGUYÊN, LÝ THÀNH VŨ, ĐOÀN THỊ THU HIỀN

8- Nghiên cứu sản xuất các chế phẩm đất hiếm dùng cho phân bón và Kết quả ứng dụng trong trồng dưa lưới và khổ qua trong nhà màng có tưới nhỏ giọt

NGUYỄN BÁ TIẾN, ĐẬU TIẾN DŨNG, NGUYỄN THỊ HUỆ, TRẦN VĂN LÂM

16- Tổng quan nghiên cứu tổng hợp hạt nano Chitosan-polyacrylat chứa Gd-DTPA ứng dụng cho ảnh cộng hưởng từ

NGÔ QUANG HUY, LƯU XUÂN ĐÌNH

23- Tổng hợp và ứng dụng vật liệu SBA-15 và composite SBA-15/TiO₂ nanotube từ thủy tinh lỏng Việt Nam để loại bỏ urani(VI) và thori(IV) khỏi dung dịch

NGUYỄN VĂN CHÍNH, NGUYỄN BÁ TIẾN, LƯU CAO NGUYÊN, NGUYỄN ĐÌNH TUYẾN

31- Nghiên cứu ảnh hưởng của chất phụ gia đa nguyên tố chứa Na, Fe, Al, Ca đến hiệu quả đốt than

NGUYỄN THỊ THỰC PHƯƠNG, HOÀNG THỊ TUYẾN, PHẠM TUẤN ANH

37- Nghiên cứu quá trình hấp phụ ion Th (IV) trên vật liệu Silica mao quản trung bình SBA-15

NGUYỄN VĂN CHÍNH, VƯƠNG HỮU ANH, LƯU CAO NGUYÊN, DƯƠNG ĐÌNH THƠ

42- Đánh giá nguồn gốc các hợp chất nitơ gây ô nhiễm nguồn nước hồ tuyến lâm bằng tỉ số đồng vị bền ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$) và các chỉ thị hóa lý

NGUYỄN THỊ HƯƠNG LAN, NGUYỄN MINH ĐẠO, PHAN QUANG TRUNG, VÕ THỊ MỘNG THẨM, LÊ XUÂN THẮNG, PHAN SƠN HẢI, NGUYỄN VĂN PHÚC

TIN TRONG NƯỚC VÀ QUỐC TẾ

51- 10 năm sau sự cố tại nhà máy điện hạt nhân Fukushima Daiichi: Một thập kỷ cải thiện an toàn hạt nhân

52- Liên Hiệp quốc: Phóng xạ ở Fukushima không gây tổn hại đến sức khỏe của người dân địa phương

53- Rosatom đặt mục tiêu xây dựng 24 lò phản ứng mới ở Nga vào năm 2045

54- Các chuyên gia tính đến về việc sử dụng tên lửa hạt nhân để đưa con người lên sao Hỏa

57- Ngày cuối cùng trên cương vị Tổng thống, Donald Trump yêu cầu quân đội sử dụng lò phản ứng hạt nhân cỡ nhỏ

58- Tổ chức Lương thực và Nông nghiệp Liên Hiệp Quốc và Cơ quan Năng lượng Nguyên tử Quốc tế tăng cường quan hệ đối tác, nhằm thúc đẩy giám sát và kiểm soát dịch bệnh

TỔNG QUAN VỀ CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM – MỘT SỐ KẾT QUẢ BAN ĐẦU

ỨNG DỤNG ĐẤT HIẾM TRONG NUÔI TRỒNG THỦY SẢN TẠI VIỆT NAM

Đất hiếm đã trở thành loại nguyên liệu tối cần thiết cho các ngành công nghệ mũi nhọn tại các quốc gia phát triển. Đất hiếm có mặt trong hầu hết các sản phẩm công nghệ cao ... Nguồn tài nguyên này còn được ví như: “Vũ khí của thế kỷ”, của cách mạng công nghệ cao. Bên cạnh việc ứng dụng đất hiếm trong công nghiệp, đặc biệt là công nghiệp công nghệ cao, đất hiếm còn được dùng rất rộng rãi trong nông nghiệp và mang lại hiệu quả kinh tế cao do làm tăng năng suất và tăng chất lượng nông sản.

Tại Việt Nam, ước tính trữ lượng tài nguyên đất hiếm Việt Nam có thể từ 17 đến 22 triệu tấn. Theo Cục Địa chất khoáng sản Việt Nam, tài nguyên đất hiếm ở Việt Nam được xác định đứng trong top 5 thế giới. Vì vậy, nghiên cứu ứng dụng đất hiếm trong nông nghiệp nói chung và ngành thủy sản nói riêng là việc rất có ý nghĩa.

Trong khuôn khổ bài báo này xin đưa ra một số kết quả thử nghiệm ban đầu trong: Ứng dụng đất hiếm trong nuôi tôm thẻ chân trắng, nuôi trai lấy ngọc, và trong nuôi cá. Các nghiên cứu đã chứng minh rằng đất hiếm khi được bổ sung vào trong thành phần của thức ăn chăn nuôi đã mang lại nhiều hiệu quả tích cực: tăng trọng vật nuôi, giảm chi phí thức ăn (10%), vật nuôi sống khỏe hơn, giảm bệnh tật, giảm tỷ lệ tử vong, tăng năng suất và chất lượng thực phẩm, ... và điều quan trọng nhất là vẫn đảm bảo chất lượng thịt và an toàn đối với động vật và người sử dụng sản phẩm động vật.

1. MỞ ĐẦU

Rare Earth Elements
by Geology.com

Cẩm nang.com
Cây Trồng

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										
		Lanthanides																
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Actinides																
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Hình 1. Vị trí của các nguyên tố đất hiếm trong bảng Hệ thống tuần hoàn Mendeleev

Đất hiếm là các nguyên tố đất hiếm là tập hợp của 17 nguyên tố hóa học thuộc bảng tuần hoàn Mendeleev, có tên gọi là scandi (số thứ tự 21), yttri (số thứ tự 39) và 15 nguyên tố của nhóm Lanthanit (số thứ tự từ 57 – 71).

- Đất hiếm thật ra không hiếm như tên gọi của nó: “ĐẤT HIẾM – RARE EARTH”, Trữ lượng đất hiếm trong lớp vỏ Trái đất là khá lớn, (Ví dụ riêng Ceri xếp thứ 25 về số lượng - chiếm 68 phần triệu khối lượng lớp vỏ trái đất, lượng của Ceri lớn hơn so với đồng – Cu). [1].

- Trữ lượng đất hiếm tại các nước được thể hiện trong bảng 1:

Bảng 1. Trữ lượng và tình hình sản xuất đất hiếm tại các nước năm 2009 [2]

Nước	Sản xuất (Tấn)	Tỷ lệ (%)	Trữ lượng khai thác (Triệu tấn)	Tỷ lệ (%)	Trữ lượng tài nguyên (Triệu tấn)	Tỷ lệ (%)
Hoa Kỳ	0		13,0	13	14,0	9,3
Trung Quốc	120.000	97	36,0	36	89,0	59,3
Liên Xô cũ			19,0	19	21,0	14
Ôxtrâyliia			5,4	5	5,8	3,9
Ấn Độ	2.700	2	3,1	3	1,3	1
Braxin	650		0,05	0,05		
Malaysia	380		0,03	0,03		
Các nước khác	270		22,0	22	23	12,5
Tổng cộng	124.000		99		154	

Nguồn: U.S. Department of the Interior, Mineral Commodity Summaries, USGS, 2010.

Tại Việt Nam, ước tính trữ lượng tài nguyên đất hiếm Việt Nam có thể từ 17 đến 22 triệu tấn (một số tài liệu đánh giá từ 10 – 20 triệu tấn).

Theo Cục Địa chất khoáng sản Việt Nam, tài nguyên đất hiếm ở Việt Nam được xác định đứng trong top 5 thế giới. Đất hiếm chủ yếu phân bố ở vùng Tây Bắc, trong đó tập trung nhiều ở Lai Châu và Yên Bái. Hiện toàn bộ nguồn tài nguyên này vẫn chưa được đưa vào khai thác (mỏ đất hiếm nặng Yên Phú đã đi vào khai thác được 2 năm nhưng toàn bộ tinh quặng thu được vẫn tích trong kho, chưa được chế biến tiếp để thu các nguyên tố đất hiếm). Đây là loại nguyên liệu có tính quyết định trong các ứng dụng công nghệ cao, dùng trong các thiết bị phát tia lazer, trong công nghiệp vũ trụ, tên lửa, điện hạt nhân, sản xuất ổ đĩa máy tính, điện thoại di động và các bộ phận dành cho xe hybrid. Trung Quốc là nguồn cung cho 97% lượng đất hiếm toàn thế giới.

Theo các phương tiện thông tin đại chúng đã tuyên truyền thì giá của đất hiếm là vô cùng đắt, có thể lên đến hàng nghìn đô la cho 1 kg kim loại đất hiếm. Thực ra, giá đất hiếm không quá đắt và dao động trong một khoảng rất rộng. Ví dụ giá các oxit đất hiếm với độ tinh khiết > 99 % có giá từ khoảng 5 – 10 USD cho tới vài trăm USD/kg tùy thuộc vào từng nguyên tố cũng như độ tinh khiết của nó và phụ thuộc rất nhiều vào các quan hệ chính trị trên thế giới. Điều quan trọng đối với giá đất hiếm là việc chế biến sâu có thể làm tăng giá trị của đất hiếm lên rất nhiều lần. Ví dụ: Giá

tinh quặng bastnaesite năm 2008 là 8,82 USD/kg, nhưng khi chế biến sâu thành sản phẩm hàng hóa thì giá sẽ rất cao. Ví dụ: Giá kim loại Europium tinh khiết 99,99% khoảng 221.000 USD/kg[2].

Một ví dụ khác về giá đất hiếm được nêu trong bảng 2.

Bảng 2. Giá Đất hiếm tại Trung Quốc ngày 5/5/2017

Mặt hàng	Qui cách	Đvt	Đơn giá (NDT)	Đơn giá (USD)
Rare Earth Carbonate	REO 42.0-45.0%	Kg	21-24	3,0 – 3,48
Terbium	Tb/TREM>99.9%	Kg	4200 - 4400	609,0 – 638,0
Dysprosium	Dy/TREM>99%	Kg	1600 - 1700	232,0 – 246,5
Yttrium	Y/TREM 99.9-99.95%	Kg	220 - 230	31,9 – 33,35

Nguồn: vinanet trích từ VITIC/Reuters

Ứng dụng đất hiếm trong công nghiệp: Đất hiếm đã trở thành loại nguyên liệu tối cần thiết cho các ngành công nghệ mũi nhọn tại các quốc gia phát triển. Đất hiếm có mặt trong hầu hết các sản phẩm công nghệ cao từ chiếc máy nghe nhạc bỏ túi cho đến xe hơi, tên lửa, tàu vũ trụ... Nguồn tài nguyên này còn được ví như: “Vũ khí của thế kỷ”, “Vitamin của ngành công nghiệp hiện đại”, “muối của cuộc sống” với cuộc cách mạng công nghệ cao. Các chuyên gia ước tính 25% công nghệ mới cần phải dựa vào đất hiếm.

Đất hiếm rất quan trọng trong sản xuất công nghệ cao như ổ đĩa máy tính, điện thoại di động và các phụ tùng cho loại ô tô lai (hybrid), đất hiếm có mặt trong các loại thiết bị quốc phòng hiện đại... Các nhà phân tích nói rằng không có những kim loại này, nền kinh tế hiện đại sẽ không vận hành được.

Ứng dụng đất hiếm trong nông nghiệp [3]: Bên cạnh việc ứng dụng đất hiếm trong công nghiệp, đặc biệt là nông nghiệp công nghệ cao, đất hiếm còn được dùng rất rộng rãi trong nông nghiệp và mang lại hiệu quả kinh tế cao do làm tăng năng suất và tăng chất lượng nông sản. Các nghiên cứu ứng dụng đất hiếm trong nông nghiệp đã được bắt đầu từ những năm đầu thế kỷ 19 ở các nước Liên Xô, Ba lan, Tiệp Khắc. Từ năm 1972, các

nghiên cứu này được phát triển mạnh ở Trung Quốc, với nhiều thí nghiệm quy mô nhỏ và lớn đã được tiến hành. Kết quả thu được cho thấy đất hiếm có ảnh hưởng tới hầu hết các loại cây trồng. Trong quá trình nghiên cứu, các nhà khoa học đã xác định được lượng đất hiếm thích hợp dùng cho các loại cây khác nhau. Trung bình 1 gam đất hiếm đủ để pha dung dịch ngâm 10 kg hạt giống, làm tăng năng suất 10%. Kết quả nghiên cứu về vai trò sinh lý của đất hiếm cho thấy đất hiếm có khả năng làm tăng hàm lượng chất diệp lục và thúc đẩy quá trình quang hợp. Đó là một trong số những nguyên nhân chính làm tăng năng suất và chất lượng sản phẩm nông sản.

Sau khi phát hiện ra hiệu ứng đối với cây trồng, đất hiếm được sử dụng rộng rãi ở Trung Quốc. Năm 1981, chỉ có 50.000 mẫu được xử lý bằng đất hiếm, đến năm 1987 đã có 13 triệu mẫu được xử lý bằng đất hiếm, tăng 260 lần. Năm 1987 đã có 20 loại cây trồng được xử lý đất hiếm. Tất cả đều cho năng suất thu hoạch cao hơn. Một số loại cây như bông, mía, củ cải đường, dưa hấu, cao su có năng suất tăng rõ rệt, 90% cây trồng trong đó có ngũ cốc, rau, cây ăn quả được xử lý bằng đất hiếm cho năng suất từ 5-19% hoặc cao hơn. So với ruộng đối chứng, lúa nước và lúa mì được xử lý bằng đất hiếm có năng suất tăng 8%, lạc và đậu tương tăng 8-10%.

2. NỘI DUNG

2.1. Ứng dụng đất hiếm trong nuôi trồng thủy sản

Một thời gian ngắn sau khi tác dụng tăng trưởng của đất hiếm trên cây trồng đã được quan sát, các nhà khoa học Trung Quốc phát hiện ra rằng đất hiếm cũng có thể nâng cao hiệu suất của một số loài động vật. Đã có nhiều báo cáo rằng khi bổ xung lượng thấp đất hiếm vào chế độ ăn uống của vật nuôi có thể cải thiện cả trọng lượng cơ thể và hệ số chuyển hoá thức ăn đối với hầu hết các loại

động vật nuôi như lợn, bò, cừu, gà và các loại thủy sản.

Tuy nhiên, những hiệu quả này không được các nước Phương Tây chú ý trong một thời gian dài do lúc đó thuốc kháng sinh vẫn đang được sử dụng rộng rãi trong thức ăn chăn nuôi với mục đích tăng trưởng và người ta không có nhu cầu dùng phụ gia tăng trưởng khác. Ngày nay, tình hình đã thay đổi, các chất tăng trưởng có liên quan đến kháng sinh đang dần bị loại trừ khỏi khu vực nông nghiệp và nhiều nước châu Âu đã cấm sử dụng nhiều loại kháng sinh trong thức ăn chăn nuôi. Trước hết kháng sinh trong thức ăn chăn nuôi bị cấm ở Thụy Điển vào năm 1986, sau đó ở Thụy Sĩ vào năm 1999, và ở Đan Mạch vào năm 2002, tất cả các kháng sinh trong thức ăn cuối cùng đã bị cấm trên toàn Liên minh châu Âu vào năm 2006, việc này đã làm giảm tăng trưởng và chuyển hóa thức ăn của động vật nuôi.[3].

Tuy nhiên, cùng với sự tăng trưởng của dân số thế giới, cần phải tăng sản xuất thức ăn ít nhất 2% mỗi năm để đảm bảo cung cấp thức ăn đầy đủ, trong khi vẫn phải đảm bảo giữ tác động đến môi trường càng thấp càng tốt. Các nguyên tố đất hiếm đã trở thành phụ gia thức ăn phù hợp vì chúng thể hiện tác dụng nâng cao hiệu suất. Các nghiên cứu ứng dụng đất hiếm trong chăn nuôi, thủy sản đã được thực hiện ở các nước phương Tây.

Từ năm 2003 Thụy Sĩ cho phép sử dụng đất hiếm làm chất phụ gia thức ăn chăn nuôi lợn. Hiện tại Mỹ và Canada cũng đã sử dụng các khoáng chứa đất hiếm trong thức ăn chăn nuôi.

Báo cáo thử nghiệm ứng dụng đất hiếm với động vật, Công ty TNHH Baotou Trung Quốc về Phụ gia thức ăn đất hiếm (Rosewell, 1995) cho thấy, khi sử dụng đất hiếm trong thức ăn cho cá và tôm đã giúp tăng năng suất lên tới 20%

Ở Trung Quốc, đất hiếm không chỉ được áp dụng cho chăn nuôi gia súc, mà còn để nuôi trồng thủy

sản, bao gồm cả cá và tôm. Cung cấp các hợp chất đất hiếm khác nhau bao để nuôi cá chép trong 60 ngày, tăng trọng lượng cơ thể > 20% so với đối chứng, kết quả tốt nhất nhận được khi cho cá ăn axit amin đất hiếm tăng trọng tới 28,9%. Đất hiếm vitamin C và các hợp chất citrate, tăng trọng lượng cơ thể tương ứng là 27,2% và 24,1%. Hơn nữa, bên cạnh sự tăng trưởng, bổ sung đất hiếm cũng làm tăng khả năng nở trứng của cá chép (hatching dose-dependently in carps). Ở nồng độ thấp <100 mg/kg sự phát triển phôi thai trứng được đẩy mạnh, tuy nhiên, tác dụng ức chế xảy ra khi nồng độ vượt quá 100 mg/kg (Shao et al., 1998). Các hiệu ứng tương tự đã được quan sát khi sử dụng praseodymium. Yang và Chen (2002) báo cáo rằng nồng độ tối ưu của nguyên tố đất hiếm praseodymium là trong khoảng 2,4-4,8 mg/l đã thúc đẩy nở trứng của cá trắm cỏ 18,5-27,5%.

Khi bổ sung 300 ppm hợp chất axit amin đất hiếm vào thức ăn đã tăng 11,2% trọng lượng cá hồi cầu vồng và 6,3% đối với cá chép. Khi dùng ở nồng độ 400 ppm sự tăng trưởng đạt tương ứng là 29,6% và 16%. (Tang et al., 1997b).

Citrat đất hiếm có thể thúc đẩy sự phát triển của phôi trứng khi dùng với liều lượng 1,2-4,8 mg/l. Khi dùng ở nồng độ > 9,6 mg/l sẽ xảy ra các tác dụng phụ. Không chỉ có đất hiếm hỗn hợp mà các nguyên tố đất hiếm riêng rẽ cũng có thể thúc đẩy ấp trứng tôm. Khi ấp trứng tôm (*Penaeus chinensis*), nồng độ lantan tối ưu là 0,37-1,83 mg/l, ấp trứng tôm tăng 21,7-52,4% (Yuan và cộng sự, 1999.), trong khi 0,55-1,64 mg/l là liều dùng cho một loài tôm sông Đông (*Macrobrachium nipponense*) để tăng hiệu quả ấp trứng lên 22,8-27,7% so với đối chứng (Yang và Chen, 2000).

2.2. An toàn của sản phẩm động vật sau khi sử dụng đất hiếm

Ngoài vấn đề hiệu quả, vấn đề an toàn thực phẩm khi ứng dụng đất hiếm đã được nghiên cứu và

đánh giá trước khi đưa ra sử dụng thương mại. Phụ gia thức ăn có chứa đất hiếm đã được thử nghiệm trên hai triệu động vật, sản phẩm sau khi dùng đất hiếm được Cục Kiểm tra kỹ thuật Nội Mông phân tích. Kết quả cho thấy đất hiếm không độc hại cho cả người lẫn động vật (Rosewell, 1995). Theo đó, Minh et al. (1995) đã không phát hiện thấy bất kỳ tác động tiêu cực nào của việc bổ sung đất hiếm trên thịt hay chất lượng của thức ăn gia súc. Giữa lợn nuôi có bổ sung đất hiếm và nhóm đối chứng không có sự khác biệt trên một số chỉ số giết mổ như: trọng lượng thịt, chiều dài cơ thể, chất béo, tỷ lệ thịt nạc, màu sắc thịt, giá trị pH, tỷ lệ nước thất thoát, tỷ lệ giữ nước hoặc tỷ lệ thịt nấu chín. Hơn nữa, chất lượng sản phẩm động vật đã cải tiến sau khi bổ sung đất hiếm (Xie và Wang, 1998), (Liu et al., 2003). Ngoài ra, tác động bất lợi cho người tiêu dùng như việc có thể tích tụ đất hiếm trong các mô động vật thường được báo cáo là thấp. Không thấy có khác biệt đáng kể về hàm lượng đất hiếm giữa các bộ phận chọn lọc của lợn được nuôi bổ sung đất hiếm và lợn đối chứng (Wang và Xu, 2003).

Nói chung, nồng độ đất hiếm được phát hiện trong cơ bắp và gan là thấp hơn so với báo cáo trong các loại rau và trái cây (Krafka, 1999) cũng như hàm lượng đất hiếm được xác định trong thức ăn của động vật đối chứng, cho thấy rằng đất hiếm là vô hại đối với cả động vật và người tiêu dùng sản phẩm động vật.

2.3. Kết quả khảo nghiệm

Ở Việt Nam, các nghiên cứu ứng dụng đất hiếm trong nông nghiệp đã được bắt đầu từ những năm 1990 nhưng không phát triển được do nhiều lý do, trong đó có một số lý do chính là: không có nguồn nguyên liệu đầu vào, Việt Nam tuy có tiếng là có nguồn tài nguyên đất hiếm nhưng vẫn chưa được khai thác: Khái niệm các nguyên tố đất hiếm còn quá xa lạ trong ngành nông nghiệp nên gặp rất nhiều khó khăn về mặt quản lý, cấp phép....

Hiện nay, do sự phát triển của khoa học kỹ thuật, của công nghệ thông tin nên đã có nhiều người biết đến vai trò của đất hiếm trong công nghệ cao, trong nông nghiệp, một số sản phẩm có chứa vi lượng đất hiếm như các khoáng Azomite, Exce-lerite, một số sản phẩm đất hiếm sản xuất trong nước như ĐH 93, ĐH1, PBD1, Phấn Tiên, Thủy Tiên cũng đã được cấp phép trong danh mục các sản phẩm phân bón được phép sản xuất, lưu hành tại Việt Nam.

Trong ngành nuôi trồng thủy sản, các sản phẩm nhập khẩu từ nước ngoài như Azomite, Exce-lerite đã được cấp phép sử dụng tại Việt Nam. Để phát triển tiềm năng đất hiếm của Việt Nam trong lĩnh vực chăn nuôi và nuôi trồng thủy sản, trong những năm qua, TS. Nguyễn Bá Tiến (Viện Công nghệ xạ hiếm, Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam) đã tiến hành nghiên cứu sản xuất, ứng dụng và tiến hành làm các thủ tục xin cấp phép cho một số sản phẩm có chứa khoáng đất hiếm trong nuôi trồng thủy sản tại Việt Nam, ví dụ trong nuôi tôm thẻ chân trắng, nuôi cá trê, nuôi trai lấy ngọc.... Sau đây là một số kết quả ban đầu:

2.3.1. Ứng dụng đất hiếm trong nuôi tôm thẻ chân trắng

Trong nuôi tôm nói chung, ngoài vấn đề con giống, bệnh trên tôm thì quản lý chất lượng nước là vô cùng quan trọng. Có thể nói rằng: nuôi tôm là nuôi nước. Trong phần nghiên cứu ứng dụng đất hiếm trong nuôi tôm thẻ chân trắng, chúng tôi tập trung và vấn đề dùng đất hiếm để xử lý, quản lý nước hồ và bổ xung vào thành phần thức ăn nuôi tôm

Các khảo nghiệm ứng dụng đất hiếm trong nuôi tôm thẻ chân trắng đã được thực hiện tại Công ty dịch vụ thủy sản Thạch Hải, Hà Tĩnh; Công ty Khoáng sản Việt Dũng (Cam Ranh, Khách Hòa); một số hộ dân tại Hải Hậu, Nam Định và Vĩnh Bảo, Hải Phòng. Một số số liệu cụ thể thu được từ Công ty dịch vụ thủy hải sản Thanh Hà, Hà Tĩnh

như sau:[5].

- Khảo nghiệm được thực hiện trên ao lót bạt, dùng trực tiếp nước biển.
- Ao khảo sát diện tích 2000 m² được xử lý nước bằng dung dịch khoáng đất hiếm Green Aqua, và bột khoáng tạt vi lượng đất hiếm (02 sản phẩm của Công ty TNHH Ứng dụng Công nghệ đất hiếm Bắc Việt), tần suất sử dụng 10 - 15 ngày/lần, chi phí hóa chất cho một lần xử lý: 360.000 đ/2000 m² hồ.
- 05 hồ còn lại được nuôi theo quy trình hiện tại của Công ty Thạch Hải.

Kết quả:

- Các ao nuôi đối chứng: Toàn bộ 05 ao nuôi đối chứng theo quy trình của Công ty Thạch Hải đều bị chết và phải loại bỏ giữa chừng, không cho thu hoạch.

- Ao có sử dụng đất hiếm:

* **Kết quả thu hoạch:**

- Tổng sản lượng đạt: 3.900 kg
- Thời gian nuôi: 77 ngày
- Lượng tôm thả: 300.000 post

- Trong lượng tôm bình quân đạt: 76 con/kg

* **Nguyên vật liệu tiêu hao sử dụng trong suốt thời gian nuôi:**

- Cám sử dụng: 3945 kg
- Hệ số FCR: 1.015 - 1
- Khoáng Vi lượng đất hiếm dạng: 35 kg
- Dung dịch khoáng đất hiếm: 30 lit
- Các khoáng khác: 30 kg;
- Iotdine: 1 lít;
- Enzym: 2.2 kg
- Vitamin C (cho ăn): 1,5 kg;
- Premix đất hiếm (cho ăn): 2 kg

- Men tiêu hóa: 1 kg

Tóm lại, các nghiên cứu ứng dụng đất hiếm trong nuôi trồng thủy sản, đặc biệt là nuôi tôm cho thấy:

- Đối với quản lý chất lượng nước hồ nuôi:
 - o Trong khâu chuẩn bị nước: rất dễ tạo màu đẹp cho nước
 - o Kết tủa, loại bỏ hiện tượng phú dưỡng
 - o Diệt tảo độc, tạo điều kiện tốt cho tảo có lợi phát triển
 - o Ổn định pH, giảm rất đáng kể chi phí hóa chất xử lý nước
 - o Tiết kiệm nước, giảm đáng kể việc thay nước, chỉ cần bổ xung nước hao hụt..
- Đối với chế độ cho ăn:
 - o Giảm chi phí thức ăn (~10% so với đối chứng) trong khi vẫn tăng năng suất ~10%.
 - o Giảm hiện tượng phú dưỡng, giảm lượng bùn thải, giúp cho nước sạch hơn, hiện tượng thiếu oxy sẽ ít hơn so với đối chứng
- Đối với quản lý dịch bệnh
 - o Cung cấp các chất vi lượng giúp tôm, cá sống khỏe hơn, giảm tỷ lệ chết.
 - o Giúp tôm, cá tăng khả năng kháng bệnh, ít mắc bệnh hơn so với đối chứng.
 - o Khi điều trị bệnh, vi lượng đất hiếm có tác dụng như một xúc tác giúp dẫn thuốc tốt hơn, có tác dụng chữa bệnh nhanh hơn, hiệu quả hơn.
- Các hiệu quả khác
 - o Đem lại hiệu quả kinh tế cao, giảm rủi ro cho người nuôi tôm
 - o Tôm sản phẩm có hình thức đẹp, chắc và tươi hơn.
 - o Chi phí công lao động ít hơn.
 - o Giảm chi phí hóa chất, điện, nước...

o Giảm nước thải ra môi trường

o Do hạn chế thay nước nên khả năng cách ly, phòng tránh dịch bệnh tốt hơn.

2.3.2. Ứng dụng đất hiếm trong nuôi trai lấy ngọc

Việc sử dụng đất hiếm trong nuôi trai lấy ngọc đã được sử dụng rất rộng rãi ở Trung Quốc và đã cho kết quả rất tốt đến năng suất và chất lượng ngọc trai, đặc biệt việc tăng chất lượng ngọc trai đã làm giá trị của ngọc tăng đáng kể. Một số doanh nghiệp ở Hoa Lư, Ninh Bình đã đi Trung Quốc học hỏi về nuôi trai nước ngọt lấy ngọc trai và đã triển khai tại Việt Nam. Tuy nhiên, trong thực tế triển khai tại Việt Nam, nhiều hộ nuôi trai nước ngọt lấy ngọc đang đứng trước nguy cơ phá sản do:

- Tỷ lệ trai sống sót sau khi cấy ghép ngọc rất thấp (theo thực tiễn khi học ở Trung quốc, tỷ lệ trai sống sau khi cấy ghép ngọc thường đạt 70% nhưng kết quả thực tế tại Hoa Lư, Ninh Bình (mùa hè năm 2019) chỉ đạt 40 – 50%.

- Trai nuôi thường gầy, ngọc phát triển chậm, đòi hỏi thời gian nuôi dài, kích thước ngọc nhỏ, chất lượng xấu nên giá ngọc rẻ.

Sau khi khảo nghiệm bước đầu sử dụng đất hiếm vào việc nuôi trai lấy ngọc tại Cơ sở nuôi trai lấy ngọc Nam Khánh Pearl, Ninh Giang, Ninh Bình đã cho một số kết quả bước đầu như sau:

TT	Cách thức nuôi trai sau khi cấy ngọc	Tỷ lệ trai sống sau khi cấy ngọc (%)
1	Thực hành khi học nghề tại Trung Quốc	70
2	Thực hành tại Việt Nam khi chưa biết sử dụng đất hiếm	40 - 50
3	Sử dụng đất hiếm trong bể dưỡng trai sau khi cấy ngọc	75 - 80
4	Sử dụng đất hiếm trong bể nuôi trai trước khi cấy ngọc và bể dưỡng trai sau khi cấy ngọc	90

Sau thành công trong việc sử dụng đất hiếm để xử lý nước trong các bể dưỡng trai, trên các hồ nuôi trai chủ Cơ sở Nam Khánh Pearl đã có nhận xét như sau:

- Tỷ lệ trai sống sau khi cấy ngọc đã tăng gần gấp đôi, ít có hiện tượng đào thải (nhà) ngọc.

- Nước nuôi tảo sau khi xử lý bằng đất hiếm rất sạch, diệt tảo lam, tạo điều kiện tốt cho các loại tảo có lợi phát triển giúp trai phát triển tốt.

- Kiểm tra sau 2 tháng thử nghiệm thấy ngọc trai phát triển tốt, màu sắc đẹp hơn đối chứng.

3.3.3. Ứng dụng đất hiếm trong nuôi cá

Khảo nghiệm sử dụng khoáng vi lượng đất hiếm trong nuôi cá trình được tiến hành tại Công ty TNHH Công nghệ sinh học ME GA (huyện Bình Chánh, TP. Hồ Chí Minh). Do không có ao đối chứng nên không có số liệu so sánh nhưng chủ ao nuôi cho thấy: nước ao trở nên sạch, màu nước đẹp, không bị tảo lam, cá sông khỏe. Đặc biệt chất lượng cá đã được các chuyên gia Nhật Bản kiểm chứng và nhận xét thịt cá thơm ngon, không có vị tanh như cá trình trước khi có sử dụng đất hiếm. Đất hiếm cũng đã được sử dụng để xử lý nước các ao hồ có hiện tượng nhiều tảo lam, nước thiếu oxy hòa tan, cá bị chết nhiều. Sau khi sử dụng đất hiếm, tảo lam đã hết, giảm hẳn lượng cá chết hàng ngày.

3. KẾT LUẬN

Việc đưa đất hiếm vào thức ăn chăn nuôi, nuôi trồng thủy sản đã được nghiên cứu nhiều trên thế giới về hiệu quả và tính an toàn thực phẩm. Các nghiên cứu đã chứng minh rằng đất hiếm khi được bổ sung vào trong thành phần của thức ăn chăn nuôi đã mang lại nhiều hiệu quả tích cực: tăng trọng vật nuôi, giảm chi phí thức ăn, vật nuôi sống khỏe hơn, giảm bệnh tật, giảm tỷ lệ tử vong, tăng năng suất và chất lượng thực phẩm, cải thiện điều kiện môi trường do giảm mùi hôi của phân và giảm hàm lượng khí mê tan, cải thiện môi trường nước nuôi thủy sản... và điều quan trọng nhất là vẫn đảm bảo chất lượng thịt và an toàn đối với động vật và người sử dụng sản phẩm động vật. Tuy nhiên để đưa được tiến bộ này vào Việt Nam cần có sự hỗ trợ, liên kết giữa cơ quan quản lý nhà nước, các viện nghiên cứu, các doanh nghiệp sản

xuất thức ăn chăn nuôi, thủy sản và quan trọng nhất là người chăn nuôi. Trong thời đại ngày nay, chi phí nhập khẩu thức ăn gia súc của Việt Nam ngày một lớn, khi việc hạn chế hàm lượng các chất kháng sinh, hàm lượng kim loại độc hại trong thực phẩm ngày càng khắt khe thì hy vọng rằng, các nguyên tố đất với những tác dụng quý giá của nó trong chăn nuôi, thủy sản và tính độc hại thấp sẽ là chìa khóa để tăng năng suất, giảm chi phí, giảm hàm lượng các kháng sinh bị cấm dùng trong thực phẩm, giúp cho nông sản Việt Nam có thể xuất khẩu được vào nhiều thị trường khó tính trên thế giới.

**Nguyễn Bá Tiến, Lưu Cao Nguyên,
Lý Thành Vũ, Đoàn Thị Thu Hiền**

Viện Công nghệ xạ hiếm

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] https://en.wikipedia.org/wiki/Rare-earth_element
- [2] Phùng Anh Tiến, Cục Thông tin KH&CN Quốc gia, Tổng luận: “Khai thác và sử dụng đất hiếm hiện nay trên thế giới”, 11-2010.
- [3] W. A. Rambeck, Kerstin Redling, Rare earth elements in agriculture with emphasis on animal husbandry, München 2006.
- [4] Wafaa Eleraky, M. U. Dief, Rasha Reda, Wafaa Abdel-razik & M. El-Gamal. 2009. Influence of rare earth elements as alternative growth promoters in unconventional diets for oreochromis niloticus. Proceedings of the 2nd Global Fisheries & Aquaculture Research Conference, Cairo International Convention Center.
- [5] Nguyễn Bá Tiến (2019), Một số kết quả sử dụng đất hiếm trong xử lý nước hồ nuôi tôm thẻ chân trắng, Hội nghị Khoa học và Công nghệ hạt nhân lần thứ 13, Quảng Ninh 9-2019.

NGHIÊN CỨU SẢN XUẤT CÁC CHẾ PHẨM ĐẤT HIẾM DÙNG CHO PHÂN BÓN VÀ KẾT QUẢ ỨNG DỤNG TRONG TRỒNG DƯA LƯỚI VÀ KHỔ QUA TRONG NHÀ MÀNG CÓ TƯỚI NHỎ GIỌT

Hiện nay, Việt Nam vẫn chưa có các số liệu chính thức về nguồn tài nguyên đất hiếm nhưng theo nhiều nguồn số liệu khác nhau có thể thấy trữ lượng tài nguyên đất hiếm của Việt Nam vào khoảng từ 20 – 22 triệu tấn, đứng trong top đầu các nước giàu tài nguyên đất hiếm trên thế giới. Tuy nhiên, nguồn tài nguyên này hầu như vẫn chưa được khai thác và ứng dụng để đem lại hiệu quả kinh tế cho đất nước. Từ những năm 1960, các nhà khoa học Việt Nam đã bắt đầu có những nghiên cứu về ứng dụng các nguyên tố đất hiếm trong các lĩnh vực như: nông nghiệp, chế tạo nam châm vĩnh cửu, biến tính thép, chế tạo hợp kim gang cầu, thủy tinh, bột màu, chất xúc tác xử lý khí thải ô tô, hóa dầu.... Cho đến nay, nghiên cứu vẫn chỉ là nghiên cứu và rất ít kết quả được đưa vào ứng dụng trong thực tiễn.

Trong bài này sẽ giới thiệu về: Quy trình công nghệ sản xuất 02 sản phẩm đất hiếm ứng dụng trong sản xuất phân bón là: chế phẩm đất hiếm dạng bột, chứa 4% TREO (tổng oxit đất hiếm) và dung dịch phân bón lá có chứa 5% TREO. Bài báo cũng giới thiệu về kết quả ứng dụng các sản phẩm trên trong trồng dưa lưới và khổ trong nhà màng – Công nghệ tưới nhỏ giọt trong nhà màng, việc ứng dụng phân bón có bổ xung đất hiếm đã giúp tăng năng suất dưa lưới từ 13,41 – 23,98%, hiệu quả kinh tế tăng thêm từ 86,7 – 156,3 triệu đồng/ha/vụ so với đối chứng. Đối với khổ qua, năng suất tăng từ 15,46 – 18,21%; hiệu quả kinh tế tăng thêm từ 33,6 – 38,8 triệu/ha/vụ so với đối chứng.

1. GIỚI THIỆU CHUNG

Hiện nay, Việt Nam vẫn chưa có các số liệu chính thức về nguồn tài nguyên đất hiếm của đất nước nhưng theo nhiều nguồn số liệu khác nhau có thể thấy trữ lượng tài nguyên đất hiếm của Việt Nam vào khoảng từ 20 – 22 triệu tấn, đứng trong top đầu các nước giàu tài nguyên đất hiếm trên thế giới [1].

Trên thế giới đã có nhiều công trình nghiên cứu về các quy trình chế biến quặng đất hiếm bas-nazite [2]. Tại Việt Nam, nhiều đề tài cấp Nhà nước, cấp Bộ cũng như nhiều dự án hợp tác song phương Việt Nam – Hàn Quốc, Việt Nam – Nhật

Bản đã tiến hành nghiên cứu chế biến các loại quặng đất hiếm Việt Nam [3,4], nhưng sản phẩm chủ yếu của các quy trình này thường là tổng các oxit đất hiếm hoặc dung dịch clorua đất hiếm để làm nguyên liệu cho chế biến các sản phẩm tiếp theo, đã có một số nghiên cứu chiết phân chia các nguyên tố đất hiếm riêng rẽ nhưng thường dừng ở quy mô phòng thí nghiệm và chưa có sản phẩm thương mại. Một số đề tài, dự án nghiên cứu, ứng dụng đất hiếm trong sản xuất phân bón đất hiếm nhưng còn ở quy mô rất nhỏ, phạm vi ứng dụng còn hẹp [5, 6]. Các sản phẩm phân bón vi lượng đất hiếm đã được ứng dụng trên nhiều sản phẩm như: chè, lúa, ngô, đậu tằm, các loại rau, quả... và

đã cho thấy những ưu điểm nổi bật của phân bón đất hiếm như: lượng dùng nhỏ nên chi phí thấp, tăng cường khả năng quang hợp, tăng khả năng chống chịu với điều kiện thời tiết khác nghiệt, tăng khả năng ra hoa, đậu quả, tăng năng suất, chất lượng của nông sản, các nghiên cứu đánh giá an toàn, đánh giá dư lượng của đất hiếm trên các sản phẩm nông sản cũng đã được tiến hành và cho thấy: sử dụng phân bón vi lượng đất hiếm đúng liều lượng sẽ góp phần tăng năng suất cây trồng từ 15 – 40 %, dư lượng đất hiếm trong nông sản không khác so với đối chứng, chất lượng sản phẩm tăng cả về hình thức và chất lượng [5, 6, 7]. Hiện có 04 sản phẩm phân bón vi lượng đất hiếm với các tên gọi ĐH1, PĐH1, Phần Tiên, Thủy Tiên đã được cấp phép sản xuất và kinh doanh tại Việt Nam [8].

Trong khuôn khổ của Dự án sản xuất thử nghiệm mã số DASXTN: 12/18/VCNXH với tên gọi: “Sản xuất thử nghiệm tổng oxit đất hiếm 95%, quy mô 25 tấn/năm và một số sản phẩm ứng dụng khác từ quặng đất hiếm Đông Pao” quy trình sản xuất đồng thời nhiều sản phẩm đất hiếm từ quặng đất hiếm Đông Pao đã được xây dựng. Trong quy trình này đã sản xuất ra 03 sản phẩm có thể dùng làm nguyên liệu và sử dụng trong công nghiệp là tổng oxit đất hiếm, bột mài đánh bóng thủy tinh, bột tẩy màu, khử bọt thủy tinh và 02 sản phẩm dùng trong nông nghiệp là chế phẩm đất hiếm dạng bột với hàm lượng TREO 4% dùng làm nguyên liệu cho sản xuất phân bón vi lượng đất hiếm và dung dịch phân bón lá có chứa hàm lượng đất hiếm là TREO 5%.

Trong ngành nông nghiệp Việt Nam hiện đang có xu hướng phát triển nông nghiệp xanh để cho ra các sản phẩm sạch, chất lượng. Chính vì vậy công nghệ trồng cây trong nhà màng với hệ thống tưới nhỏ giọt của Israel đã được nhiều doanh nghiệp ứng dụng và phát triển. Để phát triển hơn nữa tiến bộ khoa học của công nghệ trồng cây trong nhà màng, Công ty Cổ phần Nông nghiệp – Thủy

sản Công nghệ cao TTD đã tích cực gắn kết giữa nghiên cứu khoa học với ứng dụng trong thực tiễn, Công ty đã kết hợp với Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Nông nghiệp Công nghệ cao TP. Hồ Chí Minh thuộc Ban quản lý Khu Nông nghiệp Công nghệ cao tiến hành khảo nghiệm các sản phẩm đất hiếm (kết quả nghiên cứu khoa học của VINATOM) vào thực tiễn trồng rau, quả trong nhà màng sử dụng công nghệ tưới nhỏ giọt của Israel. Các khảo nghiệm đã sử dụng 02 sản phẩm đất hiếm dùng cho nông nghiệp của DASXTN: 12/18/VCNXH trên 4 loại cây trồng: dưa lưới, khổ qua, cà chua bi và ớt cay. Trong bài báo này sẽ trình bày một số kết quả khảo nghiệm ứng dụng đất hiếm trong trồng dưa lưới và khổ qua trong nhà màng với hệ thống tưới nhỏ giọt.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu, thiết bị, hóa chất

Nguyên liệu:

- Quặng đất hiếm basnazite Đông Pao được khai thác chọn lọc, hàm lượng TREO dao động trong khoảng 15 – 30%.
- Hạt giống dưa lưới TL3
- Hạt giống khổ qua CNC01

Hóa chất:

- Các hóa chất sử dụng để sản xuất các sản phẩm đất hiếm là H_2SO_4 đặc (KT, 98%, Việt Nam), HNO_3 đặc (KT, 68%, Hàn Quốc), các hóa chất khác: $NaOH$, Na_2CO_3 , NH_4HCO_3 , axit oxalic... (KT, Trung Quốc), Các hóa chất tiêu chuẩn PA phục vụ việc phân tích đất hiếm...
- Các loại vật liệu như xơ dừa, phân trùn quế dùng làm giá thể trồng trồng trong nhà màng.
- Phân bón có bổ xung đất hiếm với tên gọi TTD-TT 01. (phân bón TTD-TT 01 được tạo thành bằng các trộn phân bón bón Nam Việt NVNT3 (Navi-Bio Organic) (TTD-TT01). Chỉ tiêu chất

lượng: Chất hữu cơ: 23%; Axit humic: 2,5%; Đạm tổng số (N_{ts}): 5%; Ca: 2,86%; Zn: 300 ppm; Fe: 200 ppm; B: 200 ppm; pH_{H_2O} : 5,5 được bổ xung 1% Phụ gia đất hiếm (sản phẩm của DASXTN Mã số: DASXTN. 12/18/VCNXH).

- Các hóa chất để pha dung dịch tưới nhỏ giọt.

Thiết bị:

- Máy nghiền búa, công suất 10 kW; Thùng hòa tách dung tích 200 lit có khuấy trộn, động cơ khuấy 1 kW; Máy lọc ly tâm đường kính 900 mm công suất 7,5kW, các thiết bị lò nung, tủ sấy, máy khuấy quy mô phòng thí nghiệm.
- Nhà màng (diện tích 600 - 700 m²/nhà màng) có trang bị hệ thống tưới nhỏ giọt
- Các máy móc thiết bị phục vụ phân tích sản xuất đất hiếm, các dụng cụ thiết bị cân, đo kích thước, khối lượng nông sản, đo độ Brix (độ ngọt) của dưa lưới...

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Trong phần này chỉ trình bày các thử nghiệm kiểm chứng các kết quả nghiên cứu trước đó được áp dụng trên đối tượng quặng khai thác chọn lọc, chưa qua hệ thống tuyển. Quá trình hòa tách, kết tủa, lắng, lọc... được thực hiện trên hệ thiết bị có quy mô như đã trình bày trong mục 2.1. Để tính toán hiệu suất của quá trình và chất lượng của các sản phẩm thu được đã áp dụng các phương pháp: xác định TREO theo phương pháp trọng lượng (kết tủa oxalate), xác định thành phần các nguyên tố đất hiếm trên thiết bị ICP – MS hoặc ICP – OES tại Viện Công nghệ xạ hiếm.

Các khảo nghiệm trồng trọt có sử dụng đất hiếm được bố trí theo kiểu khối hoàn toàn ngẫu nhiên (RCBD) với 5 công thức và 3 lần lặp lại. Thí nghiệm được bố trí trên 2 loại cây trồng là dưa lưới và khổ qua.

Dưa lưới được bố trí trong nhà màng diện tích 600m². Khổ qua được bố trí trong nhà màng diện tích 700m². Mỗi ô thí nghiệm bố trí 30 cây. Tổng

số cây thí nghiệm cho mỗi giống là 450 cây (chưa bao gồm hàng cây bảo vệ).

Các loại cây được trồng trong điều kiện nhà màng trên nền giá thể 80% mụn dừa + 20% phân trùn quế được bổ xung phân bón có chứa đất hiếm với số lượng thay đổi tùy theo từng công thức.

Nước và phân nền được cung cấp đồng thời qua hệ thống tưới nhỏ giọt. Phân nền là công thức phân bón sử dụng trên giá thể cho các loại cây trồng. Quy trình tưới phân và chăm sóc trong quá trình thực hiện sẽ có điều chỉnh cho phù hợp với sự sinh trưởng phát triển của cây trồng.

*** Các công thức khảo nghiệm**

- Công thức 1: Nền (Đối chứng)
- Công thức 2: Nền + TTD-TT01 (60 kg/1000m²)
- Công thức 3: Nền + TTD-TT01 (80 kg/1000m²)
- Công thức 4: Nền + TTD-TT01 (100 kg/1000m²)
- Công thức 5: Nền + TTD-TT01 (120 kg/1000m²)

*** Quy trình bón phân thí nghiệm:**

Phân bón TTD-TT01: tiến hành bón 2 lần, bón lót 50% trộn với giá thể trước khi trồng cây và bón lần 2 khi cây đậu quả với liều lượng 50% còn lại.

*** Các chỉ tiêu theo dõi**

- Thời gian sinh trưởng: Ngày ra hoa, ngày thu hoạch và ngày tận thu
- Chiều cao cây (cm). Tiến hành theo dõi giai đoạn cây ra hoa và đậu quả
- Chỉ tiêu trái: Chiều dài trái, đường kính trái (cm), trọng lượng trái (g/trái)
- Năng suất cá thể (kg/cây)
- Năng suất lý thuyết và năng suất thực thu (kg/1000m²)
- Độ Brix (%) của dưa lưới và cà chua bi
- Chỉ tiêu sâu bệnh: tỷ lệ % cây bị bệnh chết cây

con, bệnh héo xanh vi khuẩn, bệnh sương mai, phấn trắng và khảm lá do virus.

- Hiệu lực phân bón: bội thu năng suất và hiệu suất sử dụng phân bón

Số liệu được tổng hợp bằng Excel và xử lý thống kê bằng phần mềm SAS 9.1.3

Các báo cáo chi tiết sẽ được trình bày trong các bài báo chuyên ngành về trồng trọt, trong bài báo này chỉ nêu số liệu tổng kết về năng suất và hiệu quả kinh tế của các khảo nghiệm trên dưa lưới và khổ qua.

2.3. Tiến hành nghiên cứu, khảo nghiệm

2.3.1. Nghiên cứu sản xuất 02 sản phẩm đất hiếm dùng trong nông nghiệp

• Chuẩn bị nguyên liệu

Quặng ban đầu được phơi khô, nghiền trên máy nghiền búa có lưới sàng và thu sản phẩm nghiền qua hệ thống quạt hút, túi lọc tay áo. Kích thước quặng nghiền < 0,075 mm. Quặng sau khi nghiền được trộn đều và lấy mẫu để phân tích xác định hàm lượng TREO trong quặng đầu.

• Khảo sát chi phí axit H_2SO_4

Lấy 500 g quặng đã nghiền mịn cho vào nung ở nhiệt độ 450°C trong 4 giờ để dùng làm nguyên liệu cho một mẻ hòa tách khuấy trộn. Hòa tách được thực hiện trên cốc thủy tinh chịu nhiệt 2 lit, tỷ lệ Rắn/Lỏng = 1/2, tốc độ khuấy ~ 200 v/p. Rót từ từ axit H_2SO_4 đặc vào cốc hòa tách, thay đổi lượng axit với các giá trị lần lượt là 100; 120; 140; 160; 180 và 200g. Duy trì khuấy trong thời gian 2 h, để lắng, lọc, rửa thu dung dịch rồi kết tủa bằng axit oxalic để thu oxalate đất hiếm, rửa sạch, sấy đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ 200°C, cân sản phẩm và tính hiệu suất của quá trình.

• Khảo sát thời gian hòa tách

Chọn một giá trị chi phí axit thích hợp thu được từ thí nghiệm trên, tiến hành một dãy thí nghiệm tương tự như trên nhưng với mức chi phí axit đã

chọn và thay đổi thời gian hòa tách với các giá trị 1; 2; 3; 4; 5; 6 h. Tính hiệu suất của quá trình.

• Sản xuất dung dịch phân bón lá 5% TREO

Trên cơ sở kinh nghiệm sản xuất và sử dụng phân bón lá chứa vi lượng các nguyên tố đất hiếm với tên gọi Thủy Tiên đã được cấp phép và tiêu thụ trên thị trường, tiếp thu ý kiến góp ý của người sử dụng, trong dự án này nhóm tác giả mong muốn tạo ra một sản phẩm phân bón lá mới có bổ xung thêm một số nguyên tố đa lượng, trung lượng. Dùng dung dịch nitrat đất hiếm thu được trong quy trình, phân tích xác định nồng độ TREO, pha bổ xung đạm ure, K_2SO_4 , EDTA, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $MgSO_4$ và H_2O để thu được dung dịch phân bón lá có thành phần theo như sẽ đăng ký xin cấp phép tại Cục BVTV, Bộ NNPTNT.

• Sản xuất phụ gia phân bón đất hiếm 4% TREO

Thực hiện các bước hòa tách quặng đất hiếm như trong quy trình dung dịch nitrat đất hiếm, dùng NH_4HCO_3 để kết tủa thu sản phẩm đất hiếm bicarbonate $Ln_2(HCO_3)_3$, lọc, rửa kết tủa, lọc ly tâm, trộn bổ xung EDTA, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $MgSO_4$, B và chất mang với tỷ lệ nhất định để thu được sản phẩm phụ gia phân bón vi lượng đất hiếm mới (có bổ xung thêm một số nguyên tố trung lượng, vi lượng) theo thành phần sẽ đăng ký xin cấp phép tại Cục BVTV, Bộ NNPTNT.

Do các thủ tục xin cấp phép cho phân bón có chứa đất hiếm gặp một số khó khăn khách quan, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu ứng dụng phân bón có chứa đất hiếm trên rất nhiều loại cây trồng khác nhau: chè, cam, dưa lưới, khổ qua, cà chua, ớt cay... để tiến hành xin chứng nhận tiến bộ KHKT cho việc ứng dụng các nguyên tố đất hiếm trong trồng trọt.

2.3.2. Khảo nghiệm ứng dụng đất hiếm trong trồng dưa lưới và khổ qua

* Khảo nghiệm phân bón có bổ sung đất hiếm

trên dứa lưới

- Diện tích khảo nghiệm: nhà màng 600m² (nhà B6)
- Đối tượng: sản xuất dứa lưới thương phẩm giống TL 3.
- Thời vụ: từ 10/2020 – 1/2021
 - Từ 1 – 10/10: chuẩn bị giá thể và chuyển vào nhà màng
 - Ngày 20/10: gieo hạt
 - Từ 12 – 25/10: trộn các loại phân bổ sung đất hiếm vào giá thể
 - Ngày 30/10: trồng dứa lưới
 - Từ 20/11 – 30/11: Thu phần cho dứa lưới
 - Từ 25/11 – 05/12: Định trái cho dứa lưới
 - Từ 30/12 – 5/1/2021: Thu hoạch dứa lưới

* Khảo nghiệm phân bón có bổ sung đất hiếm trên khổ qua

- Diện tích khảo nghiệm: nhà màng 700m² (1/2 nhà B5)
- Đối tượng: sản xuất khổ qua thương phẩm giống CNC 01
- Thời gian: từ 10/2020 – 12/2020
 - Từ 1 – 10/10: chuẩn bị giá thể và chuyển vào nhà màng
 - Ngày 20/10: gieo hạt
 - Từ 15 – 25/10: trộn các loại phân bổ sung đất hiếm vào giá thể
 - Ngày 27/10: trồng khổ qua
 - Từ 15/11: Thu phần cho khổ qua
 - Từ 25/11 - 20/12: Thu hoạch khổ qua

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

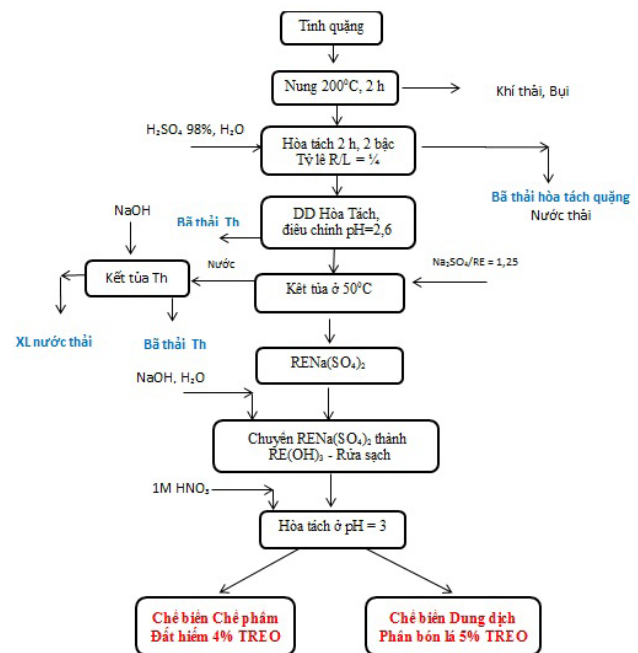
3.1. Kết quả nghiên cứu sản xuất 02 sản phẩm đất hiếm dùng trong nông nghiệp

Quy trình công nghệ sản xuất 02 sản phẩm đất

hiếm phục vụ sản xuất phân bón có chứa đất hiếm được nêu trong hình 3.1.

3.1.1. Ảnh hưởng của chi phí axit đến hiệu suất hòa tách

Kết quả phân tích hàm lượng tổng các oxit đất hiếm trong quặng đầu là 26,8% TREO. Các kết quả khảo sát ảnh hưởng của chi phí axit H₂SO₄ đến hiệu suất của quá trình hòa tách quặng được thể hiện trên hình 3.1.



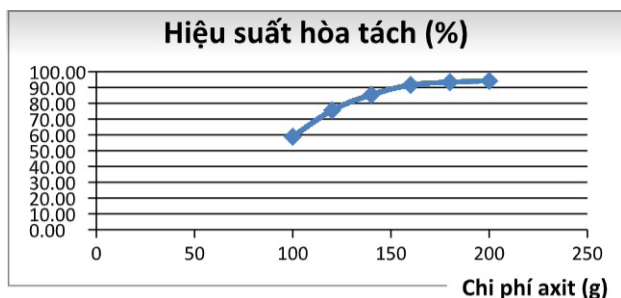
Hình 3.1. Quy trình công nghệ sản xuất 02 sản phẩm đất hiếm dùng trong phân bón

Từ đồ thị hình 3.2 ta thấy trong khoảng chi phí axit tăng từ 100 – 140 g thì hiệu suất tăng khá nhanh, chứng tỏ lượng axit còn thiếu. Khi tăng axit từ 160 – 200 g, hiệu suất có tăng nhưng chậm dần, điều đó chứng tỏ phản ứng đã gần đạt đến mức bão hòa. Do thời gian được chọn chỉ là 2 giờ nên có thể chưa đủ thời gian phản ứng nên ta chấp nhận chọn mức chi phí axit là 160 g làm thông số chi phí axit cho các nghiên cứu tiếp theo về ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hòa tách.

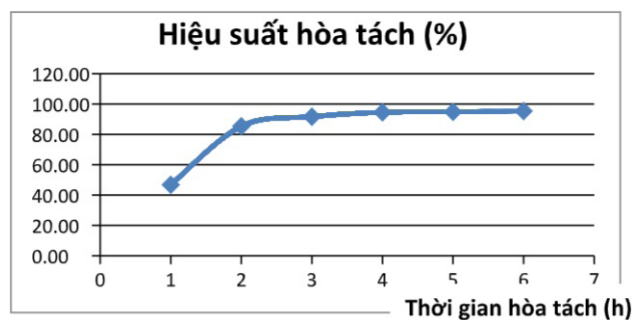
3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian hòa tách đến hiệu suất hòa tách

Các kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian hòa

tách đến hiệu suất hòa tách được thể hiện trên hình 3.2.



Hình 3.2. Ảnh hưởng của chi phí axit H_2SO_4 tới hiệu suất hòa tách (tỷ lệ Rắn/Lỏng = 1/2, tốc độ khuấy ~ 200 v/p, thời gian khuấy 2 h)



Hình 3.3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu suất hòa tách (tỷ lệ Rắn/Lỏng = 1/2, tốc độ khuấy ~ 200 v/p, chi phí axit 160 g)

Từ đồ thị trên hình 3.3 ta nhận thấy, với lượng axit đã chọn là 160 g H_2SO_4 /500 g quặng thì thời gian hòa tách 1 - 2 h là quá thiếu để thực hiện phản ứng. Khi tăng thời gian lên trong khoảng từ 3-4-5-6 h, hiệu suất quá trình hòa tách có tăng chậm lần lượt từ 91,64 – 94,56 – 94,85 – 95,37%. Cân nhắc giữa hiệu suất và chi phí thời gian, năng lượng khuấy, ta chấp nhận lấy thời gian phản ứng thích hợp là 4 h. Như vậy, các thông số chính được lựa chọn của quá trình hòa tách sẽ là: Chi phí H_2SO_4 /Quặng = 160g/500g. Thời gian hòa tách là 4 h, tỷ lệ R/L = 1/2, vận tốc máy khuấy là 200v/p. Hiệu suất hòa tách sẽ đạt được ~ 94,56%.

3.1.3. Kết quả sản xuất phân vi lượng đất hiếm

Trên cơ sở kinh nghiệm 15 năm sản xuất và sử dụng phụ gia phân bón vi lượng đất hiếm với tên

gọi Thủy Tiên và Phấn Tiên đã được cấp phép và tiêu thụ trên thị trường, nhóm tác giả nhận thấy sản phẩm phân bón lá Thủy Tiên chỉ đơn thuần chứa chelate đất hiếm nên đã cung cấp tốt các nguyên tố vi lượng cho cây trồng, tuy nhiên vì không chứa các nguyên tố đa lượng và trung lượng nên tác động đến cây trồng còn chậm, chưa đáp ứng được mong mỏi của người tiêu dùng, nhóm tác giả đã điều chỉnh, bổ sung thêm một số nguyên tố đa lượng (N, K) và vi lượng khác như Cu, Zn, Mn, Mg... Hiện sản phẩm đang làm các thủ tục đăng ký khảo nghiệm, cấp phép.

Đối với sản phẩm phụ gia phân bón vi lượng đất hiếm Phấn Tiên vì có hàm lượng tổng TREO là 10%, do đó lượng sử dụng rất ít (chỉ 5 kg/ha/năm) nên người sử dụng khó sử dụng trực tiếp. Thời gian qua sản phẩm được dùng chủ yếu dưới dạng làm nguyên liệu phối trộn bổ sung vi lượng đất hiếm cho các nhà máy sản xuất phân bón NPK + đất hiếm hoặc phân hữu cơ + đất hiếm, lượng phối trộn chỉ là 5-7 kg Phấn Tiên/1 tấn NPK hoặc 1 - 1,5 kg Phấn Tiên/ 1 tấn phân hữu cơ. Vì lượng phối trộn rất nhỏ nên thường khó phân tán đều gây khó khăn cho người sản xuất. Chính vì vậy, trong quy trình sản xuất này, nhóm tác giả đã đưa ra sản phẩm với hàm lượng tổng TREO là 4% để lượng sử dụng sẽ lớn hơn, dễ hơn cho việc phối trộn, sử dụng. Hiện đang tiến hành làm các thủ tục xin khảo nghiệm, cấp phép cho sản phẩm.

3.2. Kết quả khảo nghiệm ứng dụng chế phẩm đất hiếm trong trồng dưa lưới, khổ qua

Một số kết quả khảo nghiệm ứng dụng chế phẩm đất hiếm 4% TREO trên cây dưa lưới và khổ qua trồng trong nhà màng với hệ thống tưới nhỏ giọt đã được tổng kết trong bảng 3.1 và 3.2.

Kết quả bảng 3.1 cho thấy: khi bổ sung phân bón hữu cơ có bổ sung đất hiếm (TTD-TT01) thì năng suất và độ brix của dưa lưới cao hơn so với đối chứng không được bổ sung phân bón đất hiếm. Trong đó công thức 3, 4, 5 có khác biệt về mặt

thống kê. Khuyến cáo sử dụng phân bón có bổ sung đất hiếm (TTD-TT01) với liều lượng 1000 kg/ha để bón cho dưa lưới.

Bảng 3.1. Ảnh hưởng của phân bón gốc có bổ sung đất hiếm TTD-TT01 trên dưa lưới

Công thức thí nghiệm	Năng suất dưa lưới (tấn/ha)	Độ Brix	Tăng Năng suất (%)	Tăng chi phí Phân bón (đ/ha)	Tăng hiệu quả Kinh tế (đ/ha)
CT1	24,6 b	13,5 b	0	0	0
CT2	25,0 b	13,7 b	1,63	1.800.000	9.000.000
CT3	27,9 a	14,5 a	13,41	2.400.000	86.700.000
CT4	30,5 a	15,0 a	23,98	3.000.000	156.300.000
CT5	30,3 a	15,6 a	23,17	3.600.000	150.300.000
CV %	5,3	1,6			
LSD	2,7	6,1			

Bảng 3.2. Ảnh hưởng của phân bón gốc có bổ sung đất hiếm TTD-TT01 trên khổ qua

Công thức thí nghiệm	Năng suất Khổ qua (tấn/ha)	Tăng năng suất (%)	Tăng chi phí phân bón (đ/ha)	Tăng hiệu quả kinh tế (đ/ha)
CT1	29,1 b	0,00	0	0
CT2	30,9 ab	6,19	1.800.000	12.600.000
CT3	33,6 a	15,46	2.400.000	33.600.000
CT4	34,0 a	16,84	3.000.000	36.200.000
CT5	34,4 a	18,21	3.600.000	38.800.000
CV %	6,5			
LSD	3,8			

Ghi chú: Số liệu được tổng hợp bằng Excel và xử lý thống kê bằng phần mềm SAS 9.1.3. Những kí tự trong cùng một cột giống nhau thì không khác biệt về mặt thống kê với @ = 0.05

Kết quả bảng 3.2 cho thấy: khi bổ sung phân bón hữu cơ có bổ sung đất hiếm (TTD-TT01) với liều lượng từ 800 – 1200 kg/ha thì năng suất khổ qua cao hơn hẳn so với đối chứng không bón. Xét về hiệu quả kinh tế cho thấy nên sử dụng phân bón hữu cơ có bổ sung đất hiếm (TTD-TT01) với liều lượng 1200 kg/ha.



Dưa lưới ngày 30-11-2020 (41 ngày tuổi)



Khổ qua ngày 30-11-2020 (41 ngày tuổi)



Dưa lưới ngày 14-12-2021 (55 ngày tuổi)

Dưa lưới ngày 14-12-2021 (55 ngày tuổi)

4. KẾT LUẬN

Trên thực tế là hiện tại Việt Nam chưa có cơ sở nào tiến hành sản xuất, chế biến quặng đất hiếm ở quy mô sản xuất, việc tìm kiếm một số sản phẩm đất hiếm cho nghiên cứu, ứng dụng đang là vấn đề khó khăn cho các nhà nghiên cứu và các doanh nghiệp. Với mục tiêu nghiên cứu sản xuất đồng thời nhiều sản phẩm đất hiếm có khả năng ứng dụng ngay tại thị trường Việt Nam là nhiệm vụ Kịch – Cầu cho việc phát huy giá trị kinh tế của nguồn tài nguyên đất hiếm Việt Nam. Hiện nay Chính phủ đang có chủ trương đẩy mạnh việc phát triển nông nghiệp theo hướng hữu cơ và hướng sản xuất nông nghiệp sạch hơn. Việc nghiên cứu ứng dụng các nguyên tố đất hiếm trong nông nghiệp như phân bón, nuôi trồng thủy sản, chăn nuôi ... đang được Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam và Công ty Cổ phần Nông nghiệp – Thủy sản công nghệ cao TTD quan tâm nghiên cứu và kết hợp với các cơ quan quản lý nhà nước như Bộ KH-CN, Bộ NN-PTNN, UBND các tỉnh, các doanh nghiệp, các HTX, các hộ nông dân để đẩy mạnh ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn sản xuất. Việc nghiên cứu khảo nghiệm ứng dụng phân bón có chứa đất hiếm trên cây dưa lê và khổ qua trong nhà màng có hệ thống tưới nhỏ giọt theo công nghệ của Israel cho thấy: mặc dù công nghệ trồng trọt trong nhà màng với tưới nhỏ giọt của Israel đã rất tiên tiến, cho năng suất, chất lượng và hiệu quả cao

nhưng khi áp dụng bổ xung thêm phân bón có chứa đất hiếm vào giá thể thì năng suất và chất lượng nông sản vẫn tăng đáng kể. Cụ thể:

Đối với dưa lưới, khi dùng thêm 1 tấn/ha phân bón hữu cơ có bổ xung đất hiếm TTD-TT 01 vào trong giá thể, năng suất dưa lưới tăng 23,98%, độ Brix từ 13,5 tăng thành 15,0, sản phẩm ngọt và thơm hơn, ngoài ra vỏ quả cứng cáp hơn, thuận tiện cho việc vận chuyển và bảo quản. Khi tăng chi phí phân bón thêm 3 triệu đ/ha/vụ thì hiệu quả kinh tế tăng thêm là 156,3 triệu đồng/ha/vụ.

Đối với khổ qua khi dùng thêm 1,2 tấn/ha phân bón hữu cơ có bổ xung đất hiếm TTD-TT 01 vào trong giá thể, năng suất khổ qua tăng 18,21%, hình thức quả bóng, đẹp. Khi tăng chi phí phân bón thêm 3,6 triệu đ/ha/vụ thì hiệu quả kinh tế tăng thêm là 38,8 triệu đồng/ha/vụ.

Ngoài ra, các kết quả phân tích dư lượng đất hiếm trên nông sản cho thấy hàm lượng đất hiếm trong nông sản có sử dụng đất hiếm không khác nhiều so với đối chứng và nằm trong khoảng vết từ 0,01 – 0,15 ppm ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

Nguyễn Bá Tiến

Viện Công nghệ xạ hiếm

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Phùng Anh Tiến, Tổng luận tháng 12/2010; Khai thác và sử dụng đất hiếm hiện nay trên thế giới, Cục Thông tin KH&CN Quốc gia, Hà Nội, 2010.

[2] Nagaiyar Krishnamurthy, Chiranjib Kumar Gupta, Extractive Metallurgy of Rare Earths, 2nd Edition, CRC Press, Published December 16, 2015.

[3] Lê Bá Thuận, Báo cáo tổng kết Dự án: Hợp tác nghiên cứu Việt Nam - Nhật Bản phát triển công

ng nghiệp đất hiếm ở Việt Nam (2011-2016).

[4] Lê Bá Thuận, Báo cáo Hợp tác khoa học kỹ thuật song phương Việt Nam – Hàn Quốc, Xử lý chế biến quặng đất hiếm Việt Nam, Hà Nội 2002.

[5] Nguyễn Bá Tiến, Báo cáo tổng kết đề tài cấp Bộ: Nghiên cứu sản xuất phân bón vi lượng đất hiếm nhằm tăng năng suất cây chè, Hà Nội 2002.

[6] Nguyễn Bá Tiến, Báo cáo tổng kết đề tài cấp Bộ: Nghiên cứu ảnh hưởng của các chế phẩm phân bón chứa vi lượng đất hiếm đến năng suất, đặc điểm sinh hóa và chất lượng của sản phẩm chè. Mã số: BO/03/03-05. Hà Nội 2004.

[7] Nguyễn Bá Tiến, Báo cáo tổng kết Dự án: Xây dựng dây chuyền sản xuất phân bón đất hiếm công suất 50 tấn/năm, Hà Nội 2005.

[8] Quyết định số 10/2007/QĐ-BNN về Danh mục phân bón được phép sản xuất, kinh doanh và sử dụng ở Việt Nam.

TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP HẠT NANO CHITOSAN-POLYACRYLAT CHỨA Gd-DTPA ỨNG DỤNG CHO ẢNH CỘNG HƯỞNG TỪ

Đất hiếm có rất nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau, trong đó nguyên tố Gadolini được sử dụng nhiều trong lĩnh vực y tế. Thuốc đối quang từ với gốc “gadolinium”, dựa vào tính chất thuận từ tác động lên các proton của phân tử nước, chất chứa nguyên tử Hydro (H) – là nguyên tố cơ bản trong kỹ thuật chụp cộng hưởng từ, góp phần làm thay đổi độ tương phản của mô được khảo sát.

Hiện nay, công nghệ tổng hợp hợp chất tương phản từ Gd ngày càng được phát triển. Chúng tôi giới thiệu một số tài liệu nghiên cứu về tổng hợp hạt nano Chitosan-PolyAcrylat chứa Gd-DTPA cho ảnh cộng hưởng từ.

1. TỔNG QUAN ỨNG DỤNG GD TRONG CHỤP CỘNG HƯỞNG TỪ (MRI)

Chụp cộng hưởng từ (MRI) là một kỹ thuật được sử dụng rộng rãi để thu được các chi tiết giải phẫu của các mô mềm do các lợi ích sau: không ion hóa, vô hại và hình ảnh có độ phân giải cao với độ tương phản mô mềm khác biệt giữa các mô khác nhau [1]. Sự tương phản giữa các mô không giống nhau có thể được tăng cường bằng cách sử dụng các hợp chất thuận từ. Ngày nay có ba loại chất tương phản MRI: thuận từ (Gd), siêu thuận từ (hạt nano oxit sắt) và từ tính. Gd (III) là một tác nhân thuận từ, với các electron bên ngoài không ghép cặp, khi ion Gd^{3+} này kết hợp với các phân tử axit diethylentriamin penta axetic (DTPA) tạo ra các cấu trúc dạng phức vòng chelat Gd-DTPA. Trong quá trình hồi phục, sự tương tác giữa mômen từ của proton với mômen từ của các ion thuận từ khiến cho thời gian (T1) bị giảm, nhờ vậy tốc độ hồi phục (R1) tăng lên.

Việc sử dụng các chất tương phản này là phổ biến trong hình ảnh y tế như chuẩn đoán ung thư và khối u lành tính, quét mạch máu, xác định bất thường tim và phát hiện vỡ hàng rào máu não.

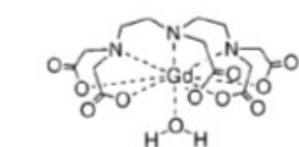
Gadolini được sử dụng làm chất tương phản trong hình ảnh cộng hưởng từ (MRI), để tăng khả năng hiển thị của các cấu trúc cơ thể bên trong, tức là, để tăng cường sự khác biệt tương đối của cường độ tín hiệu giữa hai mô liền kề. Hợp chất của Gd^{3+} phù hợp với các thử nghiệm lâm sàng (Hình 1 và Bảng 1) và một số sản phẩm đã được thương mại hóa từ những năm 1980 [1]. Hợp chất của Gd (phức chất của Gd) đáp ứng một số yêu cầu cho mục đích chẩn đoán MRI: khả năng sửa đổi một số tính chất mô liên quan đến độ tương phản hình ảnh, độ đặc hiệu của mô, thời gian bù hợp lý (hình ảnh trong cộng hưởng từ), độc tính thấp và thời gian bảo quản dài.

2. CÁC NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP HẠT NANO CHITOSAN - POLYACRYLAT CHỨA PHỨC GD-DTPA (NP-PATPA)

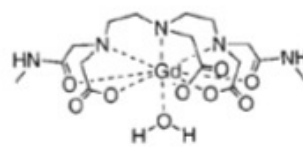
Hanns-Joachim Weinmann [2] và cộng sự đã nghiên cứu và thử nghiệm chelat của nguyên tố đất hiếm gadolini (gd) với diethylenetriamine-pentaacetic acid (DTPA) tái tổ hợp một phức chất thuận từ, ổn định mạnh, tương thích tốt ở động vật. Các chelate gadolini được tổng hợp bằng cách

Bảng 1. Các phức chất của Gd³⁺ phù hợp với các thử nghiệm lâm sàng [1]

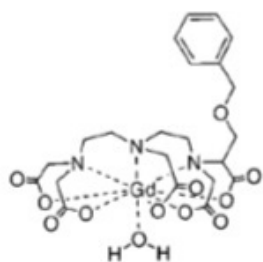
Công thức hóa học	Tên quốc tế	Tên thương mại	Công ty	Phân loại
[Gd(DTPA)(H ₂ O)] ²⁻	gadopentetate dimeglumine	Magnevista	Schering (Germany)	extracellular
[Gd(DOTA)(H ₂ O)] ⁻	gadoterate meglumine	Dotarema	Guerbet (France)	extracellular
[Gd(DTPA-BMA)(H ₂ O)]	gadodiamide	Omniscana	Nycomed-Amersham (U.K.)	extracellular
[Gd(HP-DO3A)(H ₂ O)]	gadoteridol	ProHancea	Bracco (Italy)	extracellular
[Gd(DO3A-butrol)(H ₂ O)]	gadobutrol	Gadovista	Schering (Germany)	extracellular
[Gd(DTPA-BMEA)(H ₂ O)]	gadoversetamide	OptiMARKb	Mallinckrodt (U. S.)	extracellular
[Gd(BOPTA)(H ₂ O)] ²⁻	gadobenate dimeglumine	MultiHancea	Bracco (Italy)	hepatobiliary/extracellular
[Gd(EOB-DTPA)(H ₂ O)] ²⁻	gadoxetic acid disodium	Eovistb	Schering (Germany)	hepatobiliary
MS-325	gadophostriamine trisodium	AngioMARKb	EPIX/Mallinckrodt (U. S.)	blood pool



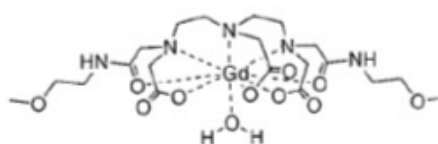
[Gd(DTPA)(H₂O)]²⁻ (MagnevistTM)



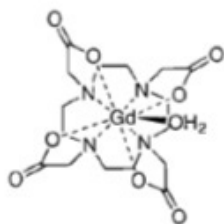
[Gd(DTPA-BMA)(H₂O)] (OmniscanTM)



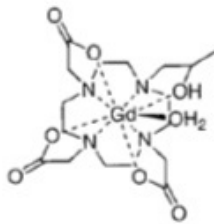
[Gd(BOPTA)(H₂O)]²⁻ (MultiHanceTM)



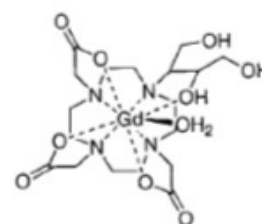
[Gd(DTPA-BMEA)(H₂O)] (OptiMARKTM)



[Gd(DOTA)(H₂O)]⁻ (DotaremTM)



[Gd(HP-DO3A)(H₂O)] (ProHanceTM)



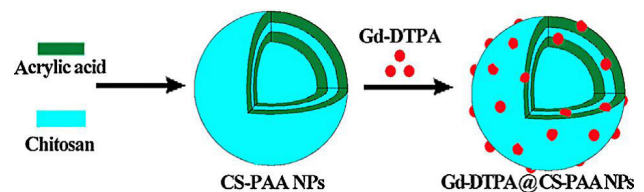
[Gd(DO3A-butrol)(H₂O)] (GadovistTM)

Hình 1. Các tác nhân chelat với phức chất Gd sử dụng thương mại trong chuẩn đoán MRI

ủ Gd_2O_3 và các phối tử tương ứng. Một huyền phù gồm 43,5 g Gd_2O_3 và 94,5 g DTPA trong 1,2L nước được khuấy, đồng thời được đun nóng đến $90^\circ C$ đến $100^\circ C$, trong 48 giờ. Vật liệu không hòa tan sau đó được lọc bỏ, và dịch lọc được làm bay hơi cho đến khi khô. Việc bổ sung N-methylglucamin thu được các muối tan trong nước của chelate Gd. Dung dịch 0,5 mol/L của dimeglumine-Gd-DTPA có áp suất thẩm thấu là 49,8 atm (1,94) osmol/kg và độ nhớt 2,9 mPa.s được đo ở $37^\circ C$. Các ion gadolini tự do không thể phát hiện được (dưới 0,01%) bằng cách sử dụng xylenol da cam làm chất chỉ thị. Dung dịch nước gadolini clorua và diatrizoate được sử dụng làm dung dịch đối chiếu. Phức gadolini có từ tính mạnh làm giảm hydroproton ngay cả ở nồng độ thấp (dưới 0,01 mmol/L). Dược động học của gadolini diethylenetriaminepentaacetic (Gd-DTPA) tiêm tĩnh mạch tương tự như các thuốc tương phản iốt nổi tiếng được sử dụng trong chụp cắt lớp và chụp động mạch, nó được bài tiết chủ yếu qua thận hơn 90% trong 24 giờ. Liều gây chết trung bình (LD50) tiêm tĩnh mạch của muối meglumine ($C_7H_{17}NO_5$) của Gd-DTPA là 10 mmol/kg đối với chuột và cho thấy không có sự phân ly của ion gadolini từ phối tử DTPA. Sự kết hợp của phức chất với phức hồi proton mạnh, ổn định, bài tiết nước tiểu nhanh và dung lượng cao tạo điều kiện cho sự phát triển hơn nữa và tiềm năng ứng dụng lâm sàng của gadolini-DTPA như một chất tăng cường tương phản trong hình ảnh cộng hưởng từ.

Arsalan Ahmed [3] và cộng sự đã tổng hợp và xác định đặc tính của hạt nano Chitosan - Polyacrylat chứa phức Gd-DTPA để chụp ảnh cộng hưởng từ. Quá trình tổng hợp các hạt nano chitosan - polyacrylat chứa phức Gd-DTPA (NP-PATPA) được tổng hợp dựa trên phương pháp trùng hợp điều chế chitosan - polyacrylat, sau đó mới hấp phụ phức Gd-DTPA (Hình 2). Tính chất của hạt NP-PATPA là hạt hình cầu với kích thước hạt khoảng 220nm. NP-PATPA có đặc tính đảo ngược điện

tích trong dung dịch axit. Các đặc tính từ tính in-vitro (thử nghiệm trong ống nghiệm) của NP-PATPA đã được nghiên cứu để ước tính mức độ sử dụng của nó trong hình ảnh cộng hưởng từ. Khi sử dụng NP-PATPA trong MRI có kết quả tốt hơn về độ tương phản và nồng độ chất tương phản tăng lên ở gan và não theo thời gian. Do đó, NP-PATPA có thể duy trì lưu thông dài, tốc độ lưu thông cao và là tác nhân phù hợp để chụp cộng hưởng từ trong in-vivo (thử nghiệm trong cơ thể sinh vật sống).



Hình 2. Tổng hợp hạt nano CS-PAA NPs chứa Gd-DTPA [2]

Jeyarama S. Ananta [4] nghiên cứu chất tương phản chứa hạt nano Gd để sử dụng làm tác nhân tăng thời gian lưu giữ hình ảnh T1 trong MRI. Các chất tương phản hình ảnh cộng hưởng từ hiện đang được thiết kế bằng cách sửa đổi các đặc tính cấu trúc và hóa lý của chúng để cải thiện tính phục hồi và tăng cường độ tương phản hình ảnh. Ở đây, nhóm tác giả trình bày một phương pháp chung để tăng tính phục hồi bằng cách giam giữ chất tương phản từ vào bên trong cấu trúc nano của các hạt silicon. Tăng cường hiệu quả đã được hiển thị cho ba Gd-CA khác nhau: Magnevist (MAG), phức hợp polyaminocarboxylate Gd^{3+} được sử dụng lâm sàng và hai tác nhân ưa béo dựa trên cấu trúc nano cacbon, gadofullerenes (GFs) và gadonanotubes (GNTs) (Hình 3a-c). Các SiMP được chế tạo vi mô bằng cách sử dụng kết hợp quang khắc và khắc điện hóa, cho phép kiểm soát kích thước, hình dạng và độ xốp của các hạt. Hình dạng có thể là bán cầu, bán cầu hoặc hình đĩa, với đường kính hiệu dụng từ 600 nm đến vài micromet. Đường kính của các lỗ có thể được điều chỉnh trong khoảng từ 3 nm (lỗ nhỏ) đến 100 nm (lỗ lớn). Trong nghiên cứu này,

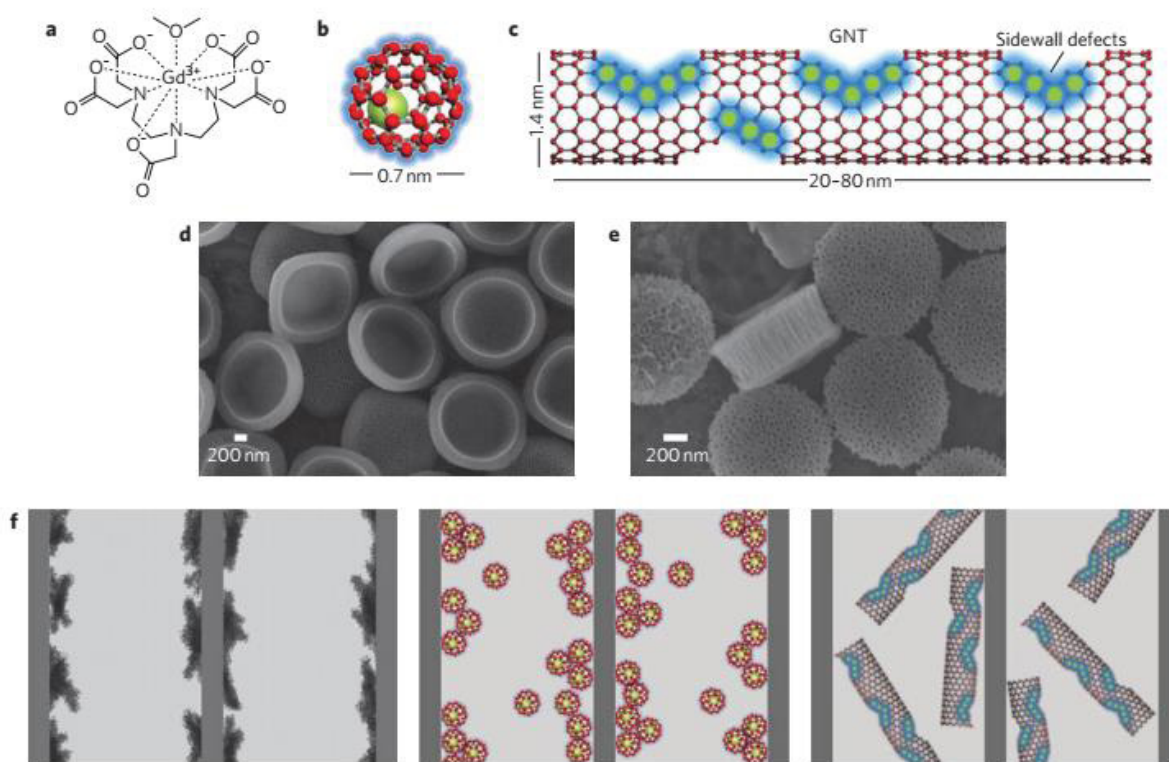
các Gd-CA được nạp vào bên trong các lỗ nano của các hạt bán cầu (H-SiMP), với đường kính danh nghĩa là 1,6 μm và dày 0,6 μm , và các hạt discoidal (D-SiMP), có đường kính danh nghĩa 1,0 μm và dày 0,4 μm (Hình 1d, e). Các lỗ rỗng có đường kính trung bình nằm trong khoảng từ 30 đến 40 nm đối với cả hai loại SiMP, con số này lớn hơn một chút trong các hạt discoidal so với trong hạt bán cầu.

Gd-CAs được nạp bằng cách cho SiMPs khô tiếp xúc với dung dịch nước đậm đặc của CAs, sau đó được hút vào các lỗ xốp bằng hoạt động của mao quản. Hai quy trình nạp khác nhau được sử dụng trong nghiên cứu này, (i) một bước và (ii) nạp tuần tự, trong đó SiMP được tiếp xúc nhiều lần với dung dịch đậm đặc của Gd-CAs. Để phân tích độ ổn định của cấu trúc nano, việc giải phóng Gd từ SiMPs bão hòa được đo ở 2 và 24 giờ. Lượng ion Gd^{3+} được giải phóng theo thời gian nằm dưới giới hạn phát hiện của phép đo phổ phát xạ quang học - plasma kết hợp cảm ứng (ICP-OES). Đối với tất cả các chất tương phản giam giữ trong cấu

trúc nano silicon, tốc độ hồi phục proton r_1 tăng theo chiều dọc đã được quan sát: Magnevist, $r_1 \approx 14 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / \text{Gd}^{3+}$ ($\sim 8,15 \cdot 10^7 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / \text{cấu trúc}$) (Hình 3); gadofullerenes, $r_1 \approx 200 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / \text{Gd}^{3+}$ ($\sim 7 \cdot 10^9 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / \text{cấu trúc}$); gadonanotubes, $r_1 \approx 150 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / \text{Gd}^{3+}$ ($\sim 2 \cdot 10^9 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / \text{cấu trúc}$). Các giá trị này lớn hơn khoảng 4 đến 50 lần so với phức chất đơn của Gd ($\sim 4 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / \text{Gd}^{3+}$). Sự tăng cường độ tương phản được quy cho sự giam giữ hình học của các tác nhân tương phản, ảnh hưởng đến hành vi thuận từ của các ion Gd^{3+} . Do đó, việc giam giữ ở quy mô nano các chất tương phản chứa gadolini đặt ra hướng nghiên cứu mới để tăng cường độ tương phản trong chụp cộng hưởng từ.

a-c: Biểu diễn $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{GdN}_3\text{O}_{10}$ (Gd-DTPA hoặc Magnevist) (a), ống nano carbon chứa bất kỳ loại Gd trong chụp cộng hưởng từ (gadofullerenes - GFs) (b) và ống nano carbon chứa Gd^{3+} (gadonanotubes - GNTs) (c).

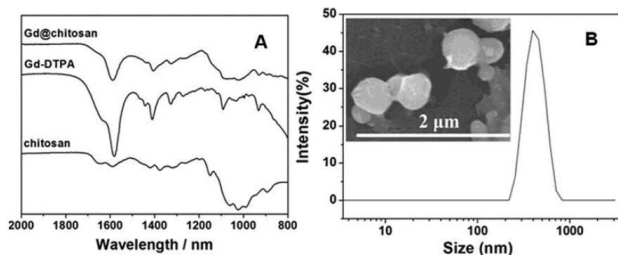
d, e: Quét các vi sóng điện tử của Gd được đặt



Hình 3. Các cấu trúc nano MRI mới

trong cấu trúc xốp của vi hạt silicon tiêm nội mạch hạt hình bán cầu (H-SiMP): đường kính, 1,6 mm; độ dày, 0,6 mm) (d) và hình đĩa (D-SiMP): đường kính, 1,0 mm; độ dày, 0,4 mm) (e).

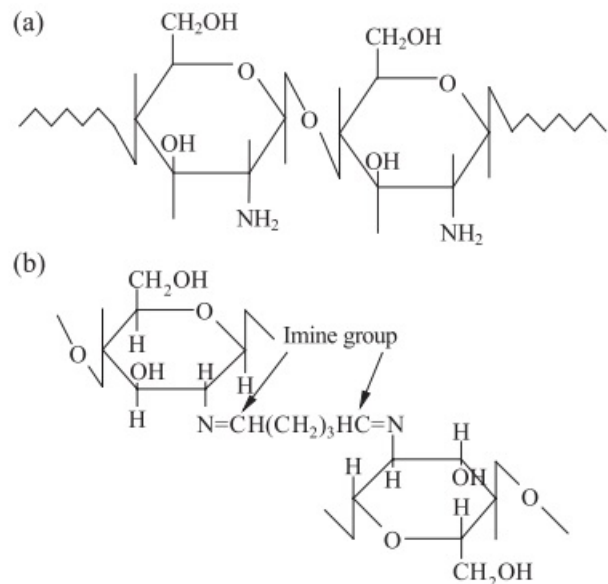
f: Phim chụp cho thấy Magnevist, GF và GNTs (trái sang phải) được đặt trong cấu trúc xốp của vi hạt silicon tiêm nội mạch (SiMPs). Sự giam giữ hình học của các chất tương phản hóa học chứa Gd giúp tăng cường độ tương phản của tác nhân T1 bằng cách thay đổi cả các đóng góp bên trong và bên ngoài hình cầu. [4]



Hình 4. Phổ FT-IR của các hạt nano Gd-DTPA, chitosan và Gd @ chitosan được điều chế bằng cách hòa tan 2,5% (w/v) chitosan trong dung dịch nước 23% Gd-DTPA ở tốc độ 30.000 vòng/phút trong 9 phút (Hình A). Hình ảnh TEM của hạt nano Gd- chitosan được điều chế bằng 23% Gd-DTPA (Hình B)

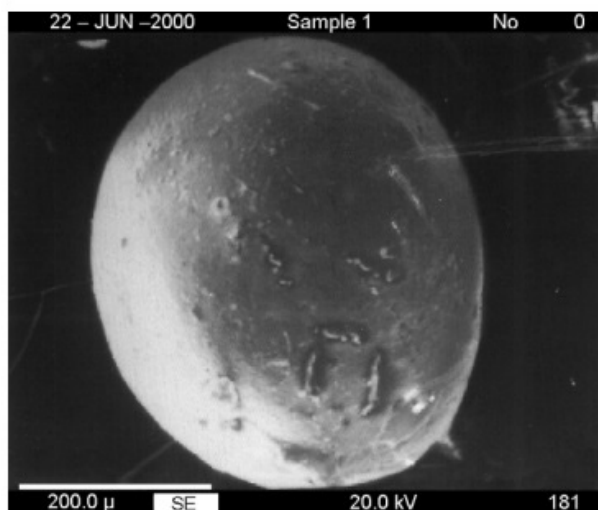
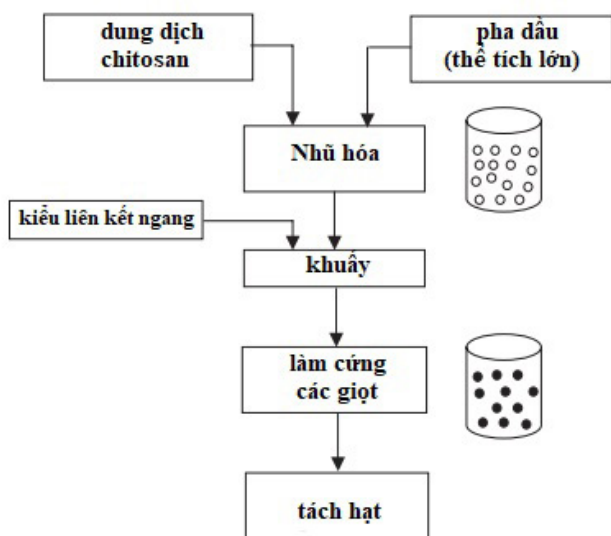
Các hạt nano chitosan nạp Gd-DTPA được điều chế theo phương pháp liên kết giọt nhũ tương do Tokumitsu và cộng sự phát triển. Jie-Jun Cheng cùng cộng sự đã áp dụng [7] và có một số thay đổi nhỏ: 2,5% (w/v) chitosan được hòa tan trong dung dịch nước Gd-DTPA (thay đổi nồng độ Gd-DTPA từ 5 - 23%) có chứa 1% (v/v) axit axetic. 5 mg dung dịch này được thêm vào 60 mL parafin lỏng chứa 5% (v/v) Span-85 và khuấy mạnh bằng máy khuấy có cánh khuấy hoặc máy đồng hóa tốc độ cao (T10, IKA, Staufen, Đức) trong 3-5 min ở 1500 - 30.000 vòng/phút để tạo thành nhũ tương nước trong dầu (w/o). Một nhũ tương w/o khác chứa 5 -15% NaOH 3M được điều chế theo quy trình tương tự. Hai nhũ tương w/o được trộn bằng cách khuấy trong 3-9 phút ở 1500 - 30.000 vòng/phút. Hỗn dịch thu được được ly tâm ở 3000 vòng/phút trong 60 phút, rửa ba lần bằng toluen, etanol

và nước, sau đó làm đông khô. Đo phổ hồng ngoại Fourier Transformation (FT-IR) được ghi lại trên máy quang phổ FT-IR của Nicolet (6700, Thermo Nicolet Corporation, Waltham, MA, USA). Kết quả được mô tả trong Hình 4.



Hình 5. (a) Cấu trúc của chitosan [poly (β 1-4-d-glucosamine)]. (b) Cấu trúc của chitosan liên kết ngang [5]

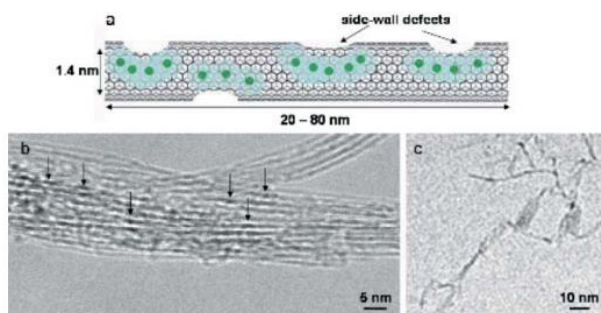
Chitosan là polyamit thẳng (Hình 5), có hằng số phân ly axit (pKa) khoảng từ 6,1 đến 6,3 tùy thuộc vào khối lượng phân tử, nồng độ và mức độ ion hóa. Các nhóm amin có sẵn trong cấu trúc phân tử phản ứng hóa học với axit tạo thành muối. Chitosan không tan ở pH kiềm (pH > 7 ở 25°C) và trung tính (pH = 7 ở 25°C); ở pH axit (pH < 7 ở 25°C), các nhóm amin bị proton hóa và điều này chuyển chitosan thành một polyme đa hóa, do đó thúc đẩy khả năng hòa tan. Chitosan ở cấu trúc nano, với tính năng quan trọng là tương thích sinh học và có khả năng phân hủy sinh học, có thể được sử dụng như một chất dẫn thuốc tiềm năng [5]. Để tạo cấu trúc nano chitosan gắn các loại phức chất khác nhóm nghiên cứu đã sử dụng phương pháp nhỏ giọt (Hình 6). Chính những hạt chitosan này là cơ sở cho các nghiên cứu gắn các nhóm chức, các chất tương phản hóa học như Gadolini, oxit sắt từ,... để ứng dụng trong chụp



Hình 6. Sơ đồ điều chế hạt chitosan bằng phương pháp nhỏ giọt và hình ảnh chụp hạt chitosan được tạo ra bằng kính hiển vi điện tử

cộng hưởng từ.

Tác nhân tương phản (CA) đóng một vai trò nổi bật trong hình ảnh cộng hưởng từ trong y học. CA MRI chủ yếu được sử dụng để cải thiện phát hiện bệnh bằng cách tăng độ nhạy và độ tin cậy chẩn đoán. Nhóm nghiên cứu hợp chất nano của ion Gd^{3+} trong các ống nano carbon đơn vách siêu ngắn (Hình 7); các loại ống chứa Gd^{3+} này là nam châm phân tử siêu thuận từ tuyến tính với hiệu quả chụp cộng hưởng từ (MRI) lớn hơn 40 đến 90 lần so với chất tương phản chứa Gd^{3+} trong sử dụng lâm sàng hiện nay [6].



Hình 7: (a) Mô tả về một ống nano carbon được nạp các ion Gd^{3+} ngậm nước. (b) Hình ảnh HR-TEM của các ống chứa Gd^{3+} n hiển thị các cụm (mũi tên) Gd^{3+} n được hình thành trong các ống được xác nhận bằng các phép đo EDS. (c) Hình ảnh Cryo-TEM của các ống Gd^{3+} n từ dung dịch chất hoạt động bề mặt SDBS 1%

Tại Việt Nam, cho đến nay việc chế tạo các hạt nano nói chung và hạt nano từ nói riêng đã được tập trung nghiên cứu theo hai phương diện: Nghiên cứu cơ bản và nghiên cứu định hướng ứng dụng. Các kết quả nghiên cứu sâu sắc được công bố chủ yếu từ các cơ sở nghiên cứu mạnh như: Trường Đại học Quốc gia Hà Nội, Đại học Bách khoa Hà Nội và Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam. Gần đây các ứng dụng của hạt nano từ trong các ứng dụng y sinh, đặc biệt là trong chẩn đoán hình ảnh bằng kỹ thuật cộng hưởng từ MRI đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học trong nước. Nhóm nghiên cứu tại học viện khoa học công nghệ đã chế tạo chất lỏng từ trên nền oxit sắt siêu thuận từ định hướng ứng dụng chụp ảnh cộng hưởng từ (MRI) [8]. Nghiên cứu đã chế tạo thành công chất lỏng từ trên nền hạt Fe_3O_4 bằng phương pháp thủy nhiệt bốc bằng polyme tự nhiên chitosan (CS) và đã tối ưu hóa các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất từ. Mẫu chất lỏng $Fe_3O_4 - CS$ tạo thành có độ bền cao trong môi trường sinh lý [9,10].

3. KẾT LUẬN

Công nghệ nano phát triển mạnh mẽ, nhưng các nghiên cứu chủ yếu xoay quanh các nguyên tố quý

hiếm (Ag), các nguyên tố bán dẫn và một số kim loại thông dụng (Fe). Trong khi đó phức Gadolini được sử dụng làm chất tương phản trong hình ảnh cộng hưởng từ (MRI), để tăng khả năng hiển thị của các cấu trúc cơ thể bên trong. Nghiên cứu tổng hợp hạt nano Chitosan-Polyacrylat chứa Gd-DTPA cho ảnh cộng hưởng từ có ý nghĩa thực tế. Tuy nhiên để có thể cạnh tranh với các sản phẩm thương mại trên thị trường đòi hỏi những điều kiện vô vùng khắt khe, vì vậy nghiên cứu cần có thời gian và sự hỗ trợ của các ban ngành.

Ngô Quang Huy, Lưu Xuân Đình

Trung tâm Công nghệ đất hiếm

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Peter Caravan (1999) Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications. *Chem. Rev.* 99, 2293–2352
- [2] Hanns-Joachim Weinmann, (1984) Characteristics of Gadolinium-DTPA Complex: A Potential NMR Contrast Agent. *AJR*: 142. 619-623.
- [3] Arsalan Ahmed (2015) Fabrication and Characterization of Gd-DTPA-Loaded Chitosan-Poly(Acrylic Acid) Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging, *Macromol. Biosci.* DOI: 10.1002/mabi.201500034.
- [4] Jeyarama S. Ananta (2010) Geometrical confinement of gadolinium-based contrast agents in nanoporous particles enhances T1 contrast. *Nature nanotechnology*. Vol 5: 815-821
- [5] Sunil A. Agnihotri (2004) Recent advances on chitosan-based micro- and nanoparticles in drug delivery. *Journal of Controlled Release* 100: 5–28 doi:10.1016/j.jconrel.2004.08.010
- [6] B. Sitharaman (2005) Superparamagnetic gadonanotubes are high-performance MRI contrast agents. *Chem. Commun.*, 2005, 3915–3917. DOI: 10.1039/b504435a
- [7] Jie-Jun Cheng (2012) Gadolinium-chitosan nanoparticles as a novel contrast agent for potential use in clinical bowel-targeted MRI: a feasibility study in healthy rats. *Acta Radiol*; 53(8):900-7. doi: 10.1258/ar.2012.110017
- [8] Lê Thế Tâm (2019). Nghiên cứu chế tạo chất lỏng từ trên nền oxit sắt siêu thuận từ định hướng ứng dụng chụp ảnh cộng hưởng từ MRI. Luận án tiến sỹ.
- [9] Vu Thi Thu, An Ngoc Mai, Le The Tam, Hoang Van Trung, Phung Thi Thu, Bui Quang Tien, Nguyen Tran Thuat, Tran Dai Lam. Fabrication of PDMS-Based microfluidic devices: Application for synthesis of magnetic nanoparticles. *Journal of electronic materials (SCI)*, Q2, IF2017 1.579. Vol 45, Issue 5, 2016, pp 2576-2581. DOI 10.1007/s11664-016-4424-6.
- [10] Le The Tam, Nguyen Hoa Du, Le Trong Lu, Phan Thi Hong Tuyet, Nguyen Quoc Thang, Nguyen Thi Ngoc Linh, Nguyen Thi Hai Hoa, Tran Dai Lam. Magnetic Fe₃O₄ nanoparticle imaging T2 contrast agent synthesized by optimized hydrothermal method. Submitted to *Royal Society of Chemistry Advances (SCI)*, 2019, Q1, IF2017 2.936 (Under Review).

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

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

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

1. MỞ ĐẦU

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

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

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

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

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

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

2.2. Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp TiO_2 nanotubes (TNT)

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

Tổng hợp SBA-15

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

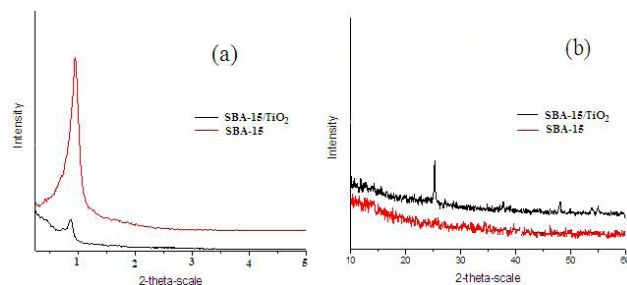
$$Q_e = \frac{C_o - C_e}{m} V, \text{ (mg/g)}$$

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

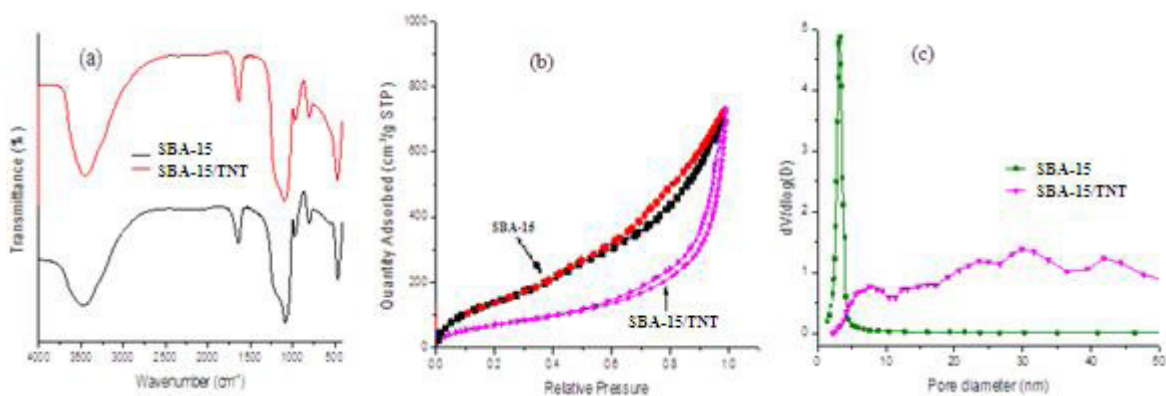
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

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



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



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

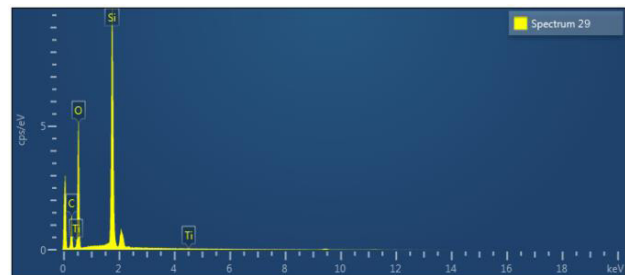
Bảng 1. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu

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

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

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

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

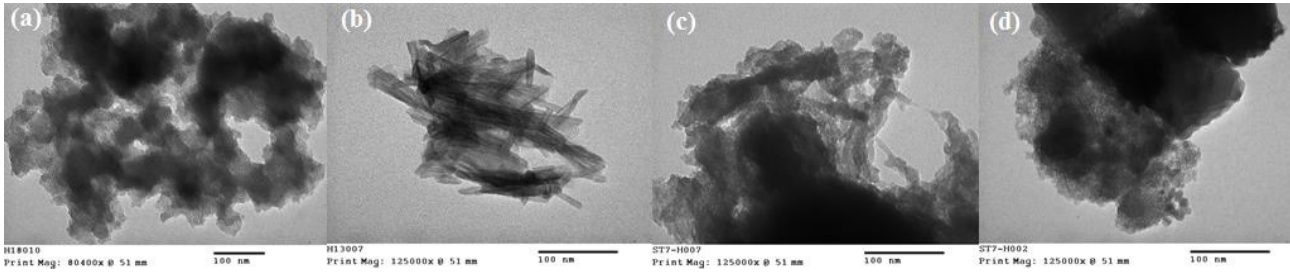


Hình 3. Phổ EDS của SBA-15/TNT

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

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

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



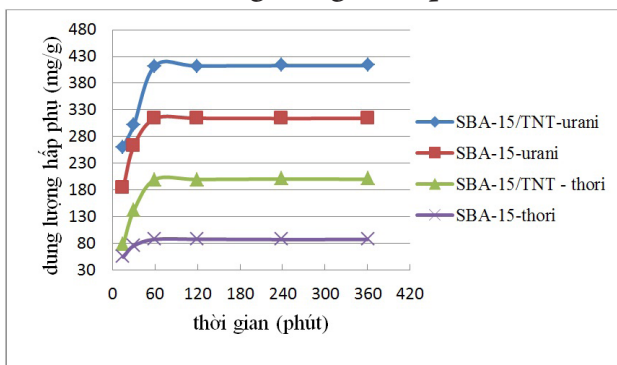
Hình 4. Ảnh TEM các mẫu vật liệu (a) SBA-15; (b) TiO_2 nanotubes; (c, d) SBA-15/TNT

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

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

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

Khảo sát ảnh hưởng thời gian tiếp xúc



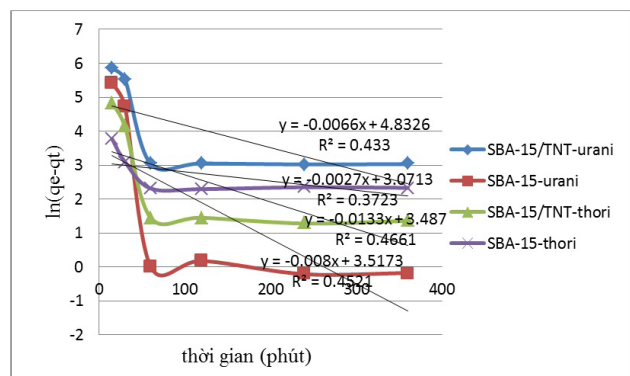
Hình 5. Ảnh hưởng thời gian tiếp xúc đến sự hấp phụ urani và thori trên SBA-15 và SBA-15/TNT

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

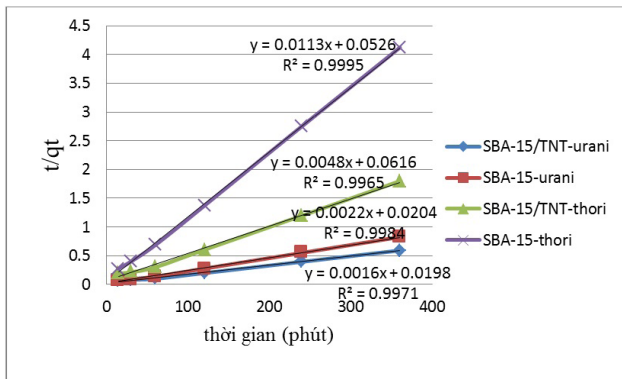
mẫu. Lấy mẫu phân tích vào cuối mỗi khoảng thời gian tiếp xúc, phân huyền phù được tách ra, nồng độ ion trong dung dịch được phân tích bằng phương pháp so màu với arsenazo III và phân tích đối chiếu bằng ICP-MS. Kết quả nghiên cứu động học với sự hấp phụ urani và thori trên SBA-15 và SBA-15/TNT được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

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

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



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



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

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

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

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

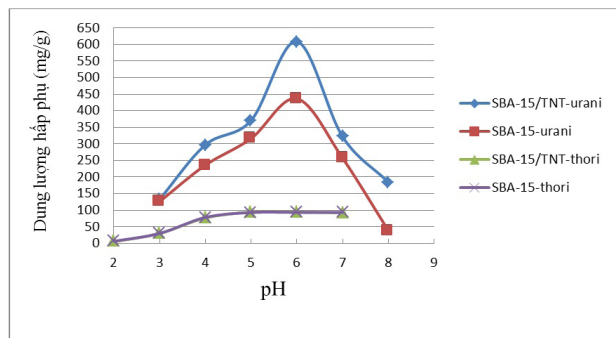
Bảng 3. Các tham số động học bậc hai biểu kiến hấp phụ urani và thori trên SBA-15 và SBA-15/TNT

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

Khảo sát ảnh hưởng của pH

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

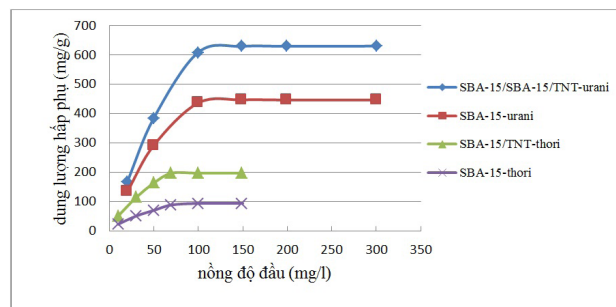
thời gian cân bằng 60 phút, lượng chất hấp phụ 5mg, nồng độ đầu dung dịch urani là 100mg/L, dung dịch thori là 10mg/L.



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

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

Xây dựng đẳng nhiệt hấp phụ

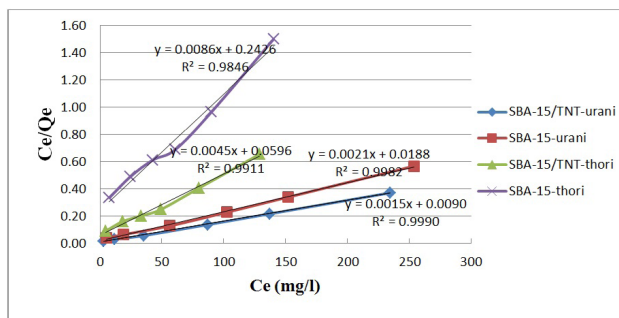


Hình 9. Ảnh hưởng nồng độ đầu đến sự hấp phụ urani và thori trên SBA-15 và SBA-15/TNT

Dung lượng hấp phụ như một hàm của nồng độ

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

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



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

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

- Đối với quá trình hấp phụ urani:

+ Trên vật liệu SBA-15:

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

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

+ Trên vật liệu SBA-15/TiO₂:

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

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

- Đối với quá trình hấp phụ thori

+ Trên vật liệu SBA-15:

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

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

+ Trên vật liệu SBA-15/TiO₂:

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

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

4. KẾT LUẬN

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

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

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

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

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

Viện Công nghệ xạ hiếm

TÀI LIỆU THAM KHẢO

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

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

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

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT PHỤ GIA ĐA NGUYÊN TỐ CHỨA Na, Fe, Al, Ca ĐẾN HIỆU QUẢ ĐỐT THAN

Các chất phụ gia làm tăng cường quá trình chuyển oxy đến bề mặt cacbon, giúp cho phản ứng cháy xảy ra nhanh hơn; biện pháp sử dụng phụ gia dễ thực hiện, linh hoạt, không mất thời gian dừng lò, đảm bảo tính vận hành liên tục của nhà máy...

Trong báo cáo này, ảnh hưởng của phụ gia đa nguyên tố chứa Na, Fe, Al, Ca đến hiệu quả đốt than áp dụng trên mẫu than antraxit Việt Nam của nhà máy nhiệt điện đốt than đã được chỉ ra, so sánh, đánh giá trên tiêu chí giảm nhiệt độ bắt cháy và tăng mức độ cháy kiệt của than. Kết quả nghiên cứu thu được cho thấy, ảnh hưởng của hàm lượng Ca và Fe trong hệ phụ gia đến hiệu quả đốt than cao hơn so với Al và Na.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay nguồn nhiên liệu hóa thạch than đang dần cạn kiệt, đẩy giá thành than trên thị trường thế giới ngày càng tăng cao. Để tăng cường hiệu quả sử dụng than đá, giải pháp về cải tiến công nghệ đã và đang được tiến hành liên tục nhưng hiệu quả trong việc tiết kiệm than tiêu thụ và giảm phát thải gây ô nhiễm chưa thực sự cao. Việc sử dụng phụ gia cho quá trình đốt than được quan tâm nhiều do ưu điểm linh hoạt, dễ thực hiện, không tốn thời gian dừng lò, đảm bảo tính vận hành liên tục của nhà máy. Các chất phụ gia làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng, giúp cho phản ứng xảy ra nhanh hơn hay xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn. Điều này tạo ra phản ứng cháy kiệt hơn, đốt than kiệt hơn, giảm lượng tro xỉ và khí phát thải của quá trình đốt.

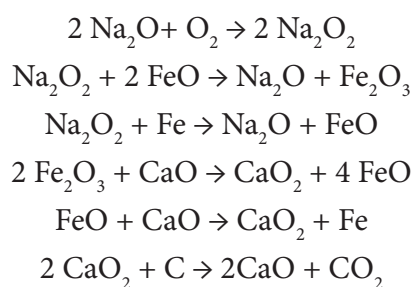
Các chất phụ gia cho quá trình đốt than có thể là các hợp chất vô cơ như oxit kim loại, muối [1-3] hoặc các chất hữu cơ [4-5]. Một giải pháp đang được chú ý hiện nay là sử dụng các loại chất thải công nghiệp làm xúc tác cho quá trình đốt than [6,7].

Cơ chế xúc tác chuỗi của quá trình đốt cháy than bằng chất xúc tác hỗn hợp Na - Fe - Ca từ các chất

thải công nghiệp đã được báo cáo bởi Jun Cheng và các đồng nghiệp [7]. Trong cơ chế này, nguyên tử oxy được vận chuyển dựa trên thứ tự của hoạt động kim loại xúc tác từ Na đến Fe đến Ca với cacbon. Trong quá trình đốt than có sử dụng chất xúc tác, sự oxi hóa xúc tác được xem là một trong những cơ chế chiếm ưu thế. Các chất xúc tác này có thể thúc đẩy quá trình đốt than là do nhiều oxit được tạo ra trong suốt quá trình phân hủy oxi hóa các oxit kim loại hoặc các vật liệu khác, và các oxit này có khả năng hấp thụ mạnh nguyên tử oxy trên bề mặt. Trong quá trình đốt than, các oxit này được sử dụng như là các tác nhân mang oxi hoạt hóa.

Khi sử dụng xúc tác có chứa hỗn hợp các nguyên tố Na, Fe, Ca, phản ứng xúc tác sẽ diễn ra theo cơ chế chuỗi, được thể hiện trong hình 2 [6,7].

Các phản ứng xảy ra lần lượt như sau:



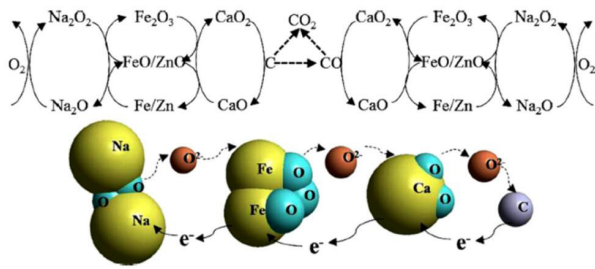


Fig. 4. Cascade chain catalytic mechanism of Na-Fe-Ca composite promoter on coal combustion.

Hình 1. Cơ chế phản ứng xúc tác chuỗi của xúc tác hỗn hợp Na-Fe-Ca đối với quá trình đốt than

Tại Việt Nam, vấn đề nâng cao hiệu quả đốt than cũng rất được chú trọng tại các nhà máy nhiệt điện. Một số nghiên cứu về sử dụng phụ gia xúc tác nâng cao hiệu quả đốt than đã được thực hiện và thu được một số kết quả nhất định [8-10]. Trong báo cáo trước của chúng tôi, các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các hệ phụ gia chứa các nguyên tố riêng rẽ Na, Ca, Al và Fe đã được báo cáo [11]. Các kết quả thu được cho thấy phụ gia chứa Ca có hiệu quả cao nhất và phụ gia chứa Al có hiệu quả thấp nhất. Nối tiếp nghiên cứu trên, trong báo cáo này, ảnh hưởng của phụ gia đa nguyên tố chứa Na, Fe, Al, Ca đến hiệu quả đốt than áp dụng trên mẫu than antraxit Việt Nam của nhà máy nhiệt điện đốt than đã được chỉ ra, so sánh, đánh giá trên tiêu chí giảm nhiệt độ bắt cháy và tăng mức độ cháy kiệt của than.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Bảng 1: Một số đặc trưng của mẫu than antraxit cám 4 Việt Nam

Đặc trưng	Đơn vị	Than cám 4
Độ ẩm	%	2,44
Độ tro khô	%	30,78
Chất bốc khô	%	5,61
Hàm lượng cacbon cố định	%	61,08
Nhiệt độ bắt cháy	°C	540,22
Mức độ cháy kiệt	%	90,54
Thành phần tro		
Al ₂ O ₃	%	1,49
Fe ₂ O ₃	%	20,01
CaO	%	5,65
Na ₂ O	%	0,49

Đối tượng của nghiên cứu này là than antraxit cám 4 Việt Nam. Các đặc trưng của mẫu than được thể hiện trong bảng 1.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Quy trình thực nghiệm

- Than nguyên liệu và phụ gia được nghiền và cho qua bộ rây tiêu chuẩn tới kích thước hạt khoảng 0,015 – 0,1 mm.
- Mẫu bột than được trộn với mẫu bột phụ gia theo các tỉ lệ phối trộn đã được xác định trước.
- Mẫu hỗn hợp than và phụ gia sau trộn được thêm nước để chuyển sang dạng bùn nhão, sau đó mẫu bùn nhão được sấy và nghiền tới kích thước hạt khoảng 0,015 – 0,08 mm.
- Mẫu bột mịn được mang đi phân tích nhiệt. Mẫu than được đặt trong chén nung gốm nhôm và được đốt cháy trong điều kiện môi trường không khí tiêu chuẩn (lưu lượng không khí vào khoảng 10-50 mL/phút) với tốc độ gia nhiệt ổn định (khoảng 10°C/phút) từ nhiệt độ phòng tới 900°C.
- Trọng lượng của mẫu được kiểm soát liên tục theo sự thay đổi của nhiệt độ.
- Dựa trên kết quả phân tích nhiệt, xác định nhiệt độ bắt cháy của than theo cách thức được trình bày dưới đây.

2.2.2. Phương pháp xác định nhiệt độ bắt cháy của than

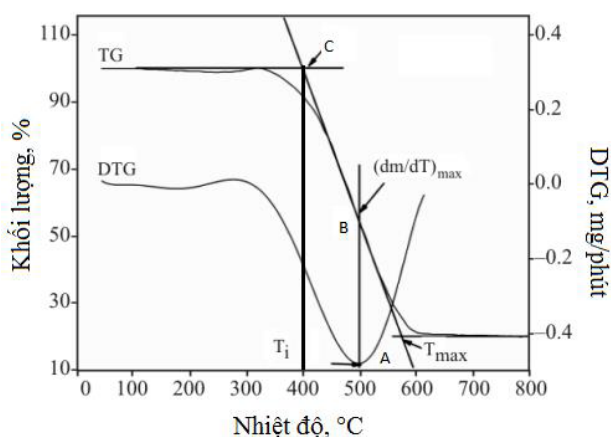
Nhiệt độ bắt cháy của than là nhiệt độ tại đó than bắt đầu bốc cháy khi bị gia nhiệt với một tỉ lệ tăng nhiệt nhất định trong điều kiện có mặt chất oxi hóa. Cách xác định nhiệt độ bắt cháy của than được thể hiện như trong hình 2.

Nhiệt độ bắt cháy của than được xác định lần lượt qua các bước như sau:

- Đầu tiên, vẽ một đường thẳng đứng đi qua đỉnh A của đường cong DTG. Đường này cắt

đường cong TG tại điểm B.

- Vẽ một đường tiếp tuyến với đường cong TG tại điểm B.
- Vẽ đường nằm ngang đi qua điểm bắt đầu mất khối lượng của đường cong TG. Đường nằm ngang này cắt đường tiếp tuyến tại điểm C.
- Từ điểm C, vẽ một đường thẳng đứng. Đường này cắt trục hoành tại điểm T_i . Nhiệt độ T_i chính là nhiệt độ bắt cháy của than.



Hình 2. Cách xác định nhiệt độ bắt cháy T_i của than

2.2.3. Phương pháp xác định mức độ cháy kiệt của than

Mức độ cháy kiệt, B_c , được sử dụng để thể hiện tính chất cháy kiệt của than. Đối với phương pháp đánh giá dựa trên mẫu tro thông thường, khối lượng tro được xem là không đổi trước và sau quá trình cháy. Do đó, mức độ cháy kiệt của mẫu than thô ban đầu được tính như sau:

$$M_0 \cdot A_0 + M_1 \cdot A_1 = M_2 \cdot A_2$$

$$FC_2 + A_2 = 1$$

$$M_2 / (M_0 + M_1) = 1 - (TG)_{max}$$

$$B_c = 1 - (M_2 \cdot FC_2) / (M_0 \cdot FC_0) = [FC_0 + A_0 + (M_1 \cdot A_1) / M_0 - (1 + M_1 / M_0)(1 - (TG)_{max})] / FC_0$$

Trong đó:

- M_0 , M_1 và M_2 lần lượt là khối lượng của các mẫu than thô ban đầu, khối lượng chất phụ gia và khối lượng của xỉ than.

- A_0 , A_1 , A_2 lần lượt là thành phần tro theo khối lượng (%) của mẫu than thô, của chất phụ gia và của xỉ than.
- FC_0 và FC_2 lần lượt là thành phần % theo khối lượng của C trong mẫu than thô và trong xỉ than.
- $(TG)_{max}$ là % mất mát khối lượng tối đa của mẫu trong quá trình cháy (%)

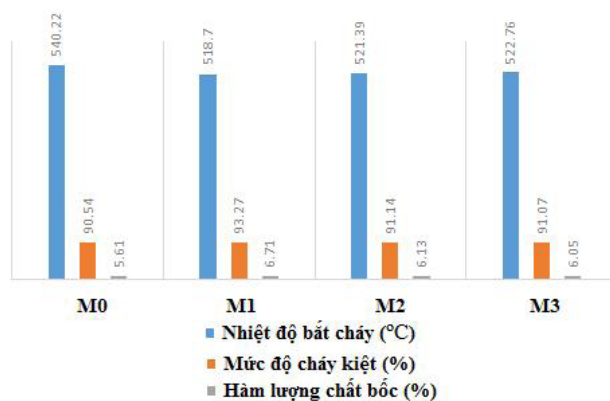
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả

Ảnh hưởng của tỷ lệ thành phần Na/Ca/Al/Fe trong phụ gia, hàm lượng phụ gia và kích thước phụ gia đến hiệu quả đốt cháy than đã được nghiên cứu.

- Dựa trên các tổng quan về phụ gia cho quá trình đốt than, trên định hướng sử dụng thải bùn đỏ làm phụ gia bổ sung cho quá trình đốt, ảnh hưởng của tỉ lệ thành phần Na/Ca/Al/Fe trong phụ gia đa nguyên tố đã được khảo sát lần lượt với các tỉ lệ: 0/0/0/0 (mẫu đối chứng), 2/1/1/3, 1/1/5/15 (mẫu có tỉ lệ tương ứng với thải bùn đỏ), 1/1/10/30.

TT	Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ các nguyên tố Na/Ca/Al/Fe theo khối lượng	Hàm lượng phụ gia/than (%)	Kích thước hạt hệ phụ gia (µm)
1	M0	0/0/0/0	0	
2	M1	2/1/1/3	10	180 – 200
3	M2	1/1/5/15 (Bùn đỏ)	10	180 – 200
4	M3	1/1/10/30	10	180 – 200

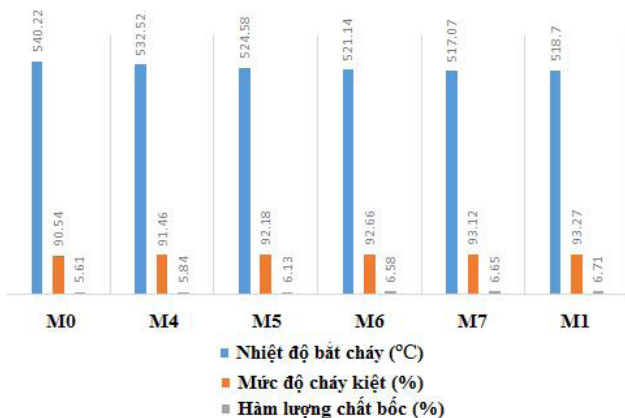


Hình 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ các nguyên tố trong hệ phụ gia đến khả năng cháy của than

Hàm lượng phụ gia/than được sử dụng là 10% và kích thước hạt của phụ gia là 180-200 μm . Kết quả khảo sát được thể hiện ở hình 3.

- Kế thừa kết quả từ nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ các nguyên tố trong hệ phụ gia đến khả năng cháy của than, ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia/than đã được khảo sát lần lượt với các tỉ lệ lần lượt là 0% (mẫu đối chứng), 2%, 4%, 6%, 8% và 10%. Tỉ lệ các nguyên tố Na/Ca/Al/Fe theo khối lượng được sử dụng là 2/1/1/3 với kích thước hạt của phụ gia là 180-200 μm . Kết quả khảo sát được thể hiện ở hình 4.

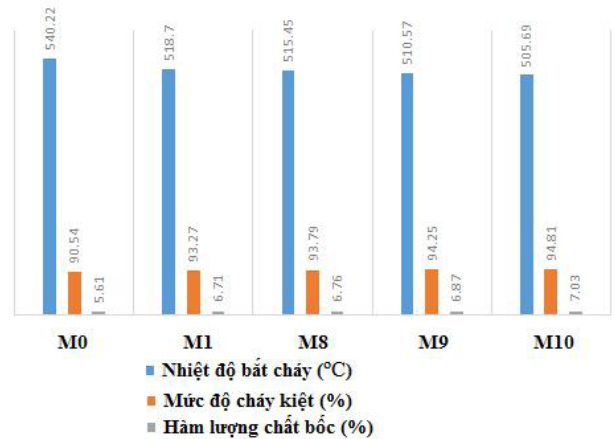
TT	Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ các nguyên tố Na/Ca/Al/Fe theo khối lượng	Hàm lượng phụ gia/than (%)	Kích thước hạt hệ phụ gia (μm)
1	M0	0/0/0/0	0	
2	M1	2/1/1/3	10	180 – 200
3	M4	2/1/1/3	2	180 – 200
4	M5	2/1/1/3	4	180 – 200
5	M6	2/1/1/3	6	180 – 200
6	M7	2/1/1/3	8	180 – 200



Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng hệ phụ gia đến khả năng cháy của than.

- Kế thừa kết quả từ nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ các nguyên tố trong hệ phụ gia và ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia/than đến khả năng cháy của than, ảnh hưởng của kích thước hạt phụ gia đã được khảo sát lần lượt với các kích thước lần lượt là: <75 μm , 75-125 μm , 125-180 μm , 180-200 μm . Tỉ lệ các nguyên tố Na/Ca/Al/Fe theo khối lượng được sử dụng là 2/1/1/3 với hàm lượng phụ gia/than (tính theo %) là 10%. Kết quả khảo sát được thể hiện ở hình 5.

TT	Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ các nguyên tố Na/Ca/Al/Fe theo khối lượng	Hàm lượng phụ gia/than (%)	Kích thước hạt hệ phụ gia (μm)
1	M0	0/0/0/0	0	
2	M1	2/1/1/3	10	180 – 200
3	M8	2/1/1/3	10	125 – 180
4	M9	2/1/1/3	10	75 – 125
5	M10	2/1/1/3	10	< 75



Hình 5. Ảnh hưởng của kích thước hệ phụ gia đến khả năng cháy của than

3.2. Thảo luận

Phụ gia đa nguyên tố chứa Na, Ca, Al và Fe với các tỷ lệ khác nhau giúp cải thiện nhiệt độ bắt cháy và mức độ cháy kiệt của than. Hàm lượng chất bốc trong than cũng biến đổi tương tự với mức độ cháy kiệt của than. Mẫu M1 (mẫu có tỷ lệ tương ứng với tỷ lệ tối ưu khi sử dụng hệ phụ gia chứa các nguyên tố riêng rẽ [11]) có nhiệt độ bắt cháy thấp nhất (518,70°C) và mẫu có tỷ lệ tương ứng với mẫu bùn đỏ có nhiệt độ bắt cháy cao hơn (522,76°C) nhưng khi thay đổi tỷ lệ thành phần thì nhiệt độ bắt cháy thay đổi không nhiều (521,95°C), độ giảm nhiệt độ bắt cháy khoảng 20°C. Mức độ cháy kiệt của than tăng lên từ 90,54% đến 93,27% với mẫu M1. Với mẫu có tỷ lệ tương ứng với hàm lượng các nguyên tố trong bùn đỏ (mẫu M2), mức độ cháy kiệt cũng tăng lên nhưng không nhiều, từ 90,54% lên 91,14%.

Nhiệt độ bắt cháy của than giảm khi tỷ lệ phụ gia/than tăng lên đến 8% và giảm xuống khi tỷ lệ tăng đến 10%. Hàm lượng chất bốc trong than cũng biến đổi tương tự với mức độ cháy kiệt của than.

Nhiệt độ bắt cháy của than giảm khi kích thước hệ phụ gia giảm xuống. Hàm lượng chất bốc trong than cũng tăng lên tương tự với mức độ cháy kiệt của than. Tuy nhiên, đa số phụ gia thông thường đều có kích thước nhất định, do vậy cần phải có công đoạn nghiền sẽ tiêu tốn năng lượng và tăng thời gian xử lý phụ gia.

Mẫu M2 có thành phần tương ứng với thành phần của bùn đỏ, kết quả đánh giá cho thấy nhiệt độ bắt cháy và mức độ cháy kiệt của than đều được cải thiện. Như vậy, bùn đỏ có tiềm năng sử dụng làm phụ gia cho quá trình đốt than.

Tuy nhiên, để đánh giá một cách toàn vẹn vẫn cần phải có thêm các nghiên cứu khác như sự hình thành của các khí thải (đặc biệt là khí thải chứa clo khi sử dụng các muối clorua của kim loại kiềm và kiềm thổ), nhiệt lượng sinh ra trong quá trình đốt cháy của than khi có mặt chất phụ gia, ảnh hưởng của kích thước hạt phụ gia ... đến hiệu quả đốt cháy của than.

4. KẾT LUẬN

Hệ phụ gia đa nguyên tố chứa Na/Ca/Al/Fe với các tỷ lệ khác nhau đều cải thiện khả năng cháy của than, trong đó, có tỷ lệ các nguyên tố tương ứng với thành phần của bùn đỏ. Như vậy, bùn đỏ có tiềm năng sử dụng làm phụ gia cho quá trình đốt than. Tỷ lệ phụ gia/than từ 8 - 10% là điều kiện phù hợp để tăng hiệu quả đốt than. Kích thước hạt phụ gia càng nhỏ thì hiệu quả cháy của than càng cao, do khả năng phân tán tốt hơn của phụ gia lên bề mặt than. Tuy nhiên, để hoàn thiện hơn nữa vẫn cần phải có thêm những nghiên cứu khác như hình thành của các khí thải, nhiệt lượng sinh ra trong quá trình đốt cháy của than khi sử dụng phụ gia ...

**Nguyễn Thị Thục Phương,
Hoàng Thị Tuyền, Phạm Tuấn Anh**

Viện Công nghệ xạ hiếm

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Li XG, Ma BG, Xu L, Luo ZT, Wang K. Catalytic effect of metallic oxides on combustion behavior of high ash coal. *Energ Fuel* 2007; 21:2669–72.
- [2] Yin K, Zhou YM, Yao QZ, Fang C, Zhang ZW. Thermo gravimetric analysis of the catalytic effect of metallic compounds on the combustion behaviors of coals. *React Kinet Mech Cat* 2012; 106:369–77.
- [3] Kim YK, Hao LF, Park JI, Jin M, Mochida I, Yoon SH. Catalytic activity and activation mechanism of potassium carbonate supported on perovskite oxide for coal char combustion. *Fuel* 2012; 94:516–22.
- [4] Fangxian L, Shizong L, Youzhi C. Thermal analysis study of the effect of coal burning additives on the combustion of coals. *J Therm Anal Calorim* 2009;95:633–8.
- [5] Wang SJ, Wu F, Zhang G, Zhu P, Wang ZY, Huang CJ, et al. Research on the combustion characteristics of anthracite and blended coal with composite catalysts. *J Energ Inst* 2014;87:96–101.
- [6] Jun Cheng , Fan Zhou, Xiaoxu Xuan, Jianzhong Liu, Junhu Zhou, Kefa Cen, Comparison of the catalytic effects of eight industrial wastes rich in Na, Fe, Ca and Al on anthracite coal combustion, *Fuel* 2017, pp. 398–402.
- [7] Jun Cheng , Fan Zhou, Xiaoxu Xuan, Jianzhong Liu, Junhu Zhou, Kefa Cen, Cascade chain catalysis of coal combustion by Na–Fe–Ca composite promoters from industrial wastes, *Fuel* 2016, pp. 820–826
- [7] Jun Cheng , Fan Zhou, Xiaoxu Xuan, Jianzhong Liu, Junhu Zhou, Kefa Cen, Cascade chain catalysis of coal combustion by Na–Fe–Ca composite promoters from industrial wastes, *Fuel* 2016, pp. 820–826
- [8] Phạm Thúy Nga và cộng sự, Nghiên cứu chế

tạo phụ gia tăng cường khả năng cháy cho một số loại than ở Việt Nam. Cục Thông tin Khoa học và Công nghệ Quốc gia, Mã số 11071/2015.

[9] Nguyễn Hữu Hào và cộng sự, Nghiên cứu xây dựng quy trình công nghệ sử dụng phụ gia để nâng cao hiệu suất đốt, giảm thiểu rác thải SO_x, NO_x, và CO của nhà máy nhiệt điện than. Cục Thông tin Khoa học và Công nghệ Quốc gia, Mã số 15172/2017.

[10] Trương Duy Nghĩa và cộng sự, Nghiên cứu công nghệ đốt than trộn của than trong nước khó cháy với than nhập khẩu để cháy nhằm nâng cao hiệu quả sử dụng nhiên liệu tại các nhà máy nhiệt điện đốt than ở Việt Nam, Cục Thông tin Khoa học và Công nghệ Quốc gia, Mã số 14785/2018

[11] Nguyễn Thị Thục Phương và cộng sự, Nghiên cứu ảnh hưởng của các chất phụ gia chứa các nguyên tố riêng rẽ Na, Fe, Al, Ca đến hiệu quả đốt than, Tạp chí Hóa học và ứng dụng, Số 1(51)/2020.

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ ION Th (IV) TRÊN VẬT LIỆU SILICA MAO QUẢN TRUNG BÌNH SBA-15

Vật liệu silica mao quản trung bình SBA-15 được tổng hợp từ các nguyên liệu rẻ tiền, sẵn có trong nước giá thành thấp. SBA-15 được ứng dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ ion Th(IV) trong nước. Ảnh hưởng của pH, thời gian hấp phụ, mô hình hấp phụ đã được nghiên cứu và thảo luận.

Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ phụ thuộc vào pH của dung dịch, vật liệu SBA-15 có khả năng hấp phụ tốt ion Th (IV) trong dung dịch, động học hấp phụ tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc 2, dung lượng hấp phụ cực đại đạt 116,3 mg/g và quá trình hấp phụ được mô tả theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu silica mao quản trung bình SBA-15 được tổng hợp từ oxit silic hoặc oxit nhôm, SBA-15 có đường kính mao quản từ 3 – 10nm, có các vi mao quản liên kết giữa các mao quản trung bình và thành tường mao quản dày nên bền về thủy nhiệt. Diện tích bề mặt lớn từ 400 – 900 m²/g nên SBA-15 rất linh hoạt và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác và xử lý môi trường. Trên thế giới, vật liệu mao quản trung bình thường được tổng hợp từ TEOS tuy nhiên giá thành cao nên cần nghiên cứu tìm loại vật liệu silica thay thế. Trong nghiên cứu này, thủy tinh lỏng (Na₂SiO₃) và axit sulfuric (H₂SO₄) đậm đặc được sử dụng để tổng hợp SBA-15.

Quá trình khai thác và chế biến quặng phóng xạ và quặng sa khoáng ven biển đang phát triển ở Việt Nam. Song song với sự phát triển đó là các vấn đề đảm bảo an toàn môi trường phóng xạ, đặc biệt là nước thải nhiễm các nguyên tố phóng xạ (U, Th, Ra, ...) không được xử lý đạt tiêu chuẩn đã thải ra môi trường đang là vấn đề rất nghiêm trọng, gây ô nhiễm môi trường đất, nước và đời sống động thực vật, con người trong thời gian dài.

Trong những năm gần, ion Th (IV) được xử lý bằng quá trình hấp phụ trên các vật liệu khác

nau đã được nghiên cứu rộng rãi. Trong đó, việc lựa chọn vật liệu hấp phụ có hiệu quả cao, giá thành thấp nhận được sự quan tâm của rất nhiều nhà khoa học. Trong nghiên cứu này, quá trình hấp phụ ion Th(IV) trong nước trên vật liệu SBA-15 được tổng hợp từ các nguồn nguyên liệu rẻ tiền trong nước đã được nghiên cứu. Các nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc pha, pH và mô hình hấp phụ của ion Th trong dung dịch đã được tiến hành.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất sử dụng

Pluronic (P123) EO₂₀PO₇₀EO₂₀, thủy tinh lỏng (Na₂SiO₃) Việt Nam, dung dịch H₂SO₄ 98%, muối Th(NO₃)₄, dung dịch HNO₃ 0,01 mol/l, NaOH, nước cất.

2.2. Tổng hợp vật liệu silica mao quản trung bình SBA-15

Cân 8g chất hoạt động bề mặt Pluronic P123 cho hòa tan trong 380 ml nước cất, cho vào cốc thủy tinh 1000 ml khuấy ở 35 - 40°C trên bếp từ trong vòng 2h, tốc độ khuấy 500v/p cho đến khi tạo dung dịch trong suốt (A). Cân 37g thủy tinh lỏng (28,8% SiO₂, 3,2% Na₂O) thêm vào A bằng máy

khuấy từ ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp được giữ khuấy trong 1 – 2 giờ tạo dung dịch đồng nhất. Đổ nhanh 10 ml axit sulfuric đậm đặc (98%) vào và khuấy mạnh trong vòng 1h, sau đó hỗn hợp được chuyển sang bình cầu thủy tinh có ống hồi lưu và đưa vào lò vi sóng để kết tinh trong 3 giờ. Hỗn hợp sau đó được già hóa trong tủ sấy ở 80°C trong 20 giờ, sau đó để nguội và lọc, rửa phần rắn thu được về pH = 7 và sấy ở 80°C qua đêm, và nung trong không khí ở 550°C trong 5 giờ thu được sản phẩm SBA-15.

2.3. Thí nghiệm hấp phụ

Dung dịch thori được pha từ muối thori nitrat ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4$) trong nước cất. Các thí nghiệm được tiến hành theo mẻ ở nhiệt độ phòng trên máy lắc ngang IKA HS 260 basic ở tốc độ 120 vòng/phút.

Trong các thí nghiệm hấp phụ: 5mg vật liệu hấp phụ (SBA-15) được thêm vào bình nón chứa 50ml dung dịch ion Th (IV) với các nồng độ pha sẵn. Khi quá trình hấp phụ đạt cân bằng, lọc bằng giấy lọc bằng xanh tách pha rắn – lỏng. Dung dịch thu được phân tích nồng độ thori còn lại bằng phương pháp trắc quang so màu với arsenazo III ở bước sóng 655nm hoặc phân tích ICP-OES.

- Dung lượng tại thời điểm t:

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V/m \quad (\text{mg/g})$$

- Dung lượng cân bằng:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (\text{mg/g})$$

Trong đó:

C_0 : nồng độ ion Th(IV) ban đầu (mg/l),

C_t : nồng độ ion Th(IV) tại thời điểm t (mg/l),

m: lượng vật liệu hấp phụ SBA-15 sử dụng (g),

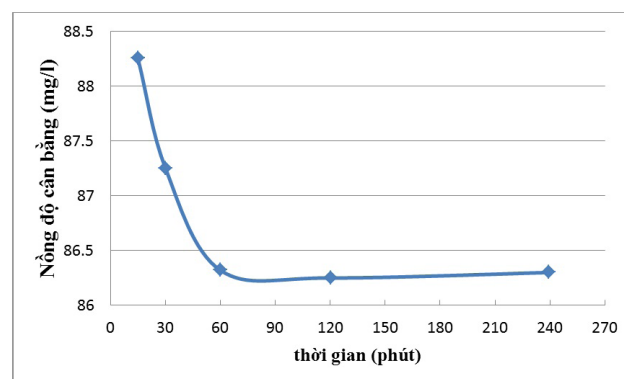
V: thể tích dung dịch (ml).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Để xác định thời gian hấp phụ đạt cân bằng, tiến

hành một loạt các thí nghiệm theo mẻ với các điều kiện sau: nồng độ ion Th(IV) ban đầu = 100 mg/l, pH = 4, lượng chất hấp phụ sử dụng = 5 mg, thời gian tiếp xúc pha (lấy mẫu) sau 15 phút, 30 phút, 60 phút, 120 phút, 240 phút, 480 phút như hình 1.

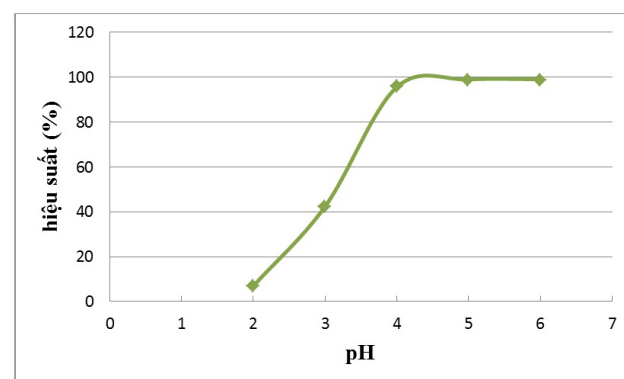


Hình 1. Đồ thị ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc pha đến nồng độ cân bằng ion Th(IV) trong dung dịch

Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ ion Th(IV) trên vật liệu SBA-15 diễn ra tương đối nhanh. Sau 60 phút quá trình hấp phụ đạt bão hòa, nồng độ cân bằng của ion Th(IV) trong dung dịch gần như không thay đổi.

Dựa vào đó, chọn 60 phút là thời gian hấp phụ ion Th(IV) trong dung dịch đạt cân bằng để tiếp tục nghiên cứu các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của pH dung dịch



Hình 2. Đồ thị ảnh hưởng pH đến quá trình hấp phụ ion Th(IV) trong dung dịch

pH của dung dịch có thể ảnh hưởng đến trạng thái tồn tại của ion Th(IV) trong dung dịch và vị trí gắn ion kim loại trên bề mặt. Ảnh hưởng của

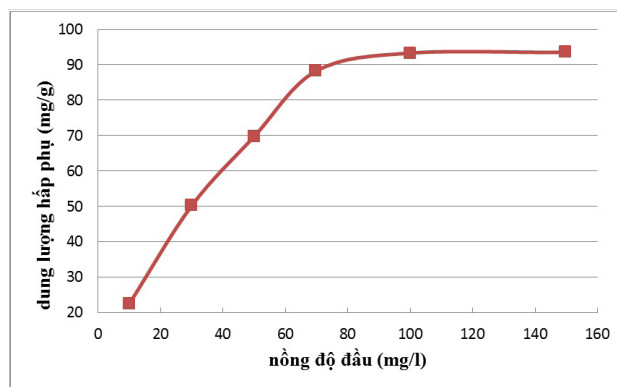
pH đầu đến quá trình hấp phụ đã được nghiên cứu trong dải pH dung dịch từ 2 đến 6, thời gian hấp phụ 60 phút, nồng độ đầu 10 mg/l, lượng chất hấp phụ 5 mg (hình 2), pH dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH loãng.

Đồ thị hình 2 cho thấy, khi pH dung dịch tăng từ 2 đến 4 thì hiệu suất hấp phụ Th(IV) trong dung dịch tăng nhanh đến đạt cực đại (99%), tiếp tục tăng pH >4 thì hiệu suất không thay đổi. Dựa vào giảm độ trạng thái tồn tại của ion Th(IV) trong nước (hình 5 – phụ lục) có thể nhận xét rằng vật liệu SBA-15 hấp phụ tốt nhất ion Th(IV) ở trạng thái $[\text{Th}(\text{OH})]^{3+}$ và $[\text{Th}(\text{OH})_2]^{2+}$, khi pH > 4 các ion Th(IV) có xu hướng kết tủa trong dung dịch ở dạng $[\text{Th}(\text{OH})_4]$, khi pH thấp (2 – 3) hiệu suất hấp phụ thấp có thể do trong môi trường axit có sự cạnh tranh của ion H^+ dư thừa trong dung dịch với ion Th(IV). Từ đồ thị có thể thấy pH = 4 là giá trị pH tối ưu đối với quá trình hấp phụ ion Th(IV) trong dung dịch.

Kết quả cho phép chọn giá trị pH đầu = 4 là giá trị pH tối ưu để tiếp tục nghiên cứu các thí nghiệm khác.

3.3. Nghiên cứu mô hình hấp phụ ion Th(IV) trong nước

Nghiên cứu mô hình hấp phụ cho kết quả như một hàm của nồng độ với nồng độ đầu dao động từ 10 – 150 mg/l, pH = 4, thời gian hấp phụ là 60 phút và lượng vật liệu là 5 mg, (hình 3). Có thể dễ dàng nhận thấy rằng, dung lượng hấp phụ tăng khi tăng nồng độ ban đầu từ 10mg/l đến 70 mg/l do khi nồng độ ion Th(IV) thấp, các ion nhanh chóng được hấp phụ trên các tâm hấp phụ trống trên bề mặt vật liệu SBA-15, tuy nhiên khi tiếp tục tăng nồng độ đầu lên 70 mg/l và 150 mg/l thì hầu hết các tâm hấp phụ trống đã bị chiếm giữ dẫn đến dung lượng cân bằng thay đổi gần như không đáng kể. Điều này cho thấy quá trình hấp phụ đã đạt đến trạng thái cân bằng, vật liệu SBA-15 đã hấp phụ bão hòa ion Th(IV).



Hình 3. Đồ thị quan hệ C_o và q_e quá trình hấp phụ ion Th(IV) trong dung dịch.

Đẳng nhiệt hấp phụ mô tả sự phân bố của chất hấp phụ trong pha lỏng ở thời điểm cân bằng. Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến là Langmuir và Freundlich.

Dạng công thức toán học của mô hình Langmuir là:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

Trong đó: q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng, q_{\max} (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu, K_L (l/mg) hằng số đặc trưng cho lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ tại một nhiệt độ xác định.

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich mô tả quá trình hấp phụ đa lớp, được số hóa bằng phương trình:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

K_F và n là các hằng số Freundlich đặc trưng cho dung lượng và cường độ hấp phụ.

Bảng 1. Các tham số đẳng nhiệt Langmuir của quá trình hấp phụ ion Th(IV) trên SBA-15 ở 298K

q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
116,3	0,035	0,991

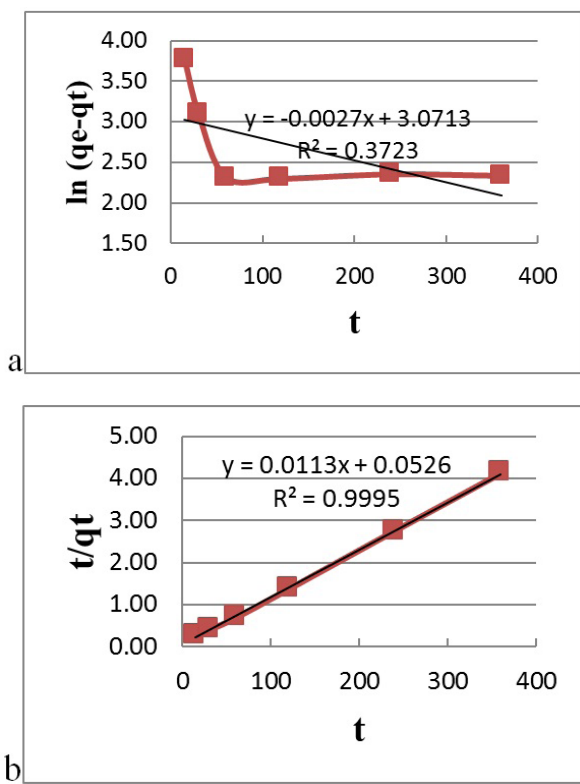
Bảng 2. Các tham số đẳng nhiệt Freundlich của quá trình hấp phụ ion Th(IV) trên SBA-15 ở 298K

K_F (mg/g)	n	R^2
24,547	4,016	0,836

Từ các số liệu thu được ở trên, xây dựng phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich ta được kết quả như trong bảng 1 và bảng 2.

Từ bảng 1 và bảng 2 cho thấy, quá trình hấp phụ ion Th(IV) trên vật liệu SBA-15 tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir ($R^2 = 0,991$) tốt hơn so với mô hình Freundlich ($R^2 = 0,836$). Giá trị hấp phụ cực đại đạt 116,3 mg/g.

Từ kết quả nghiên cứu ảnh hưởng thời gian hấp phụ, nghiên cứu động học quá trình hấp phụ thori trên vật liệu SBA-15 (hình 4)



Hình 4. Động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (a) và bậc 2 (b) hấp phụ thori trên SBA-15

Từ hình 4 có thể thấy, quá trình hấp phụ thori trên SBA-15 tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2 ($R^2 = 0,9995$). Các tham số mô hình được cho trong bảng 3.

Bảng 3. Các tham số của phương trình động học biểu kiến bậc 2 hấp phụ Th(IV) trên SBA-15

Dạng phương trình động học	R^2	k_2 (g/mg.phut)	q_m (mg/g)	q_t (mg/g)
$y = 0,0113x + 0,0526$	0,9995	$2,43.10^{-3}$	97,67	88,50

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã chỉ ra rằng, SBA-15 là vật liệu hấp phụ hiệu quả ion Th(IV) trong nước, trong điều kiện tối ưu là: nồng độ dung dịch ban đầu 70 mg/l, pH = 4, thời gian hấp phụ là 60 phút với lượng vật liệu hấp phụ là 5 mg trong điều kiện nhiệt độ phòng (25°C).

Trong các mô hình đẳng nhiệt áp dụng để nghiên cứu, mô hình đẳng nhiệt Langmuir cho thấy là mô hình phù hợp nhất phản ánh quá trình hấp phụ. Điều này chứng tỏ bề mặt vật liệu hấp phụ là đồng nhất và quá trình hấp phụ là đơn lớp. Dung lượng hấp phụ tối đa của vật liệu SBA-15 theo mô hình Langmuir trong điều kiện tối ưu là 116,3 mg/g.

Nguyễn Văn Chính, Vương Hữu Anh,
Lưu Cao Nguyên, Dương Đình Thơ

Viện Công nghệ xạ hiểm

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S.M. Holmes, V.L. Zholobenko, A. Thursfield, R.J. Plaisted, C.S. Cundy, J. Dwyer, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 94 (1998) 2025–2032.
- [2] A. Sousa, K.C. Souza, S.C. Reis, R.G. Sousa, D. Windmoller, J.C. Machado, E.M.B. Sousa, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 4800–4805.
- [3] L.W. Ji, W.S. Shih, T.H. Fang, C.Z. Wu, S.M. Peng, H. Meen, Journal of Materials Science 45 (2010) 3266–3269.
- [4] P. Topka, H. Balcar, J. Rathousky, N. Zilkova, F. Verpoort, J. Cejka, Microporous and Mesoporous Materials 96 (2006) 44–54.
- [5] P. Sharma, R. Tamar, Synthesis and application of an analogue of desolate for the removal of uranium(VI), thorium(IV), and europium(III)

from aqueous waste, *Microspor. Mesopor. Mater.* 116 (2008) 641–652.

[6] Q. Fana, P. Li, Y. Chena, W. Wu, Preparation and application of attapulgite/iron oxide magnetic composites for the removal of U(VI) from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1851–1859.

[7] X. Tan, X. Wang, M. Fang, C. Chen, Sorption and desorption of Th(IV) on nanoparticles of anatase studied by batch and spectroscopy methods, *Colloids Surf.* 296 (2007) 109–116.

[8] Liu Y, Li Q, Cao X, Wang Y, Jiang X, Li M, et al. Removal of uranium (VI) from aqueous solutions by CMK-3 and its polymer composite. *Appl Surf Sci* 2013; 285:258–66.

[9] Sharma P, Tomar R. Synthesis and application of an analogue of mesolite for the removal of uranium (VI), thorium (IV), and europium (III) from aqueous waste. *Microporous Mesoporous Mater* 2008; 116:641–52.

[10] Abbasizadeh S, Keshtkar AR, Mousavian MA. Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol/ titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium (VI) and thorium (IV) removal from aqueous solution. *Chem Eng J* 2013;220:161–71.

ĐÁNH GIÁ NGUỒN GỐC CÁC HỢP CHẤT NITƠ GÂY Ô NHIỄM NGUỒN NƯỚC HỒ TUYỀN LÂM BẰNG TỈ SỐ ĐỒNG VỊ BÊN ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$) VÀ CÁC CHỈ THỊ HÓA LÝ

Tình trạng quá tải và rửa trôi các chất ô nhiễm, đặc biệt là Các hợp chất nitơ (nitrat và amoni), trong lưu vực sử dụng có loại hình sử dụng đất đa dạng gây áp lực lên chất lượng nước mặt. Sự dư thừa chất dinh dưỡng nitơ trong môi trường nước gây ra hiện tượng phú dưỡng dẫn đến các ảnh hưởng xấu đến hệ thủy sinh và cuối cùng nó có thể ảnh hưởng đến sức khỏe của con người thông qua chuỗi thức ăn.

Mục đích của nghiên cứu này là đánh giá nguồn gốc nitơ có thể ảnh hưởng đến chất lượng nước mặt tại một tiểu lưu vực của hồ Tuyền Lâm thuộc tỉnh Lâm Đồng bằng cách sử dụng các thông số hóa lý của nước kết hợp với tỷ số đồng vị bên của nitơ trong nitrat ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$). Các số liệu đã cho thấy rằng các hợp chất của nitơ của khu vực nghiên cứu đến từ ít nhất ba nguồn: Thành phần hữu cơ của đất bị phân hủy hữu cơ đất, phân bón vô cơ và chất thải nước từ khu dân cư. Ở các khu vực canh tác cây hàng năm và gần khu dân cư, sự đóng góp của phân vô cơ vào tổng hàm lượng nitrat đã được ước tính, dựa trên các giá trị $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ là hơn 60% và sự đóng góp nước thải là khoảng 35-40%. Đây là lần đầu tiên tỉ số đồng vị ^{15}N trong nitrat ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$) được sử dụng như một công cụ để đánh giá và xác định nguồn dinh dưỡng trong môi trường nước.

Các kết quả bước đầu của nghiên cứu này sẽ giúp cho các nhà quản lý môi trường địa phương trong việc phát triển các chiến lược phù hợp để giảm thiểu tình trạng ô nhiễm do nitrate trong lưu vực Hồ Tuyền Lâm.

1. MỞ ĐẦU

Nhiều năm qua, các ngành nông nghiệp (bao gồm chăn nuôi và trồng trọt), lâm nghiệp, khai thác mỏ, các hoạt động công nghiệp và đô thị đã có nhiều tác động tiêu cực đến môi trường ở lưu vực sông suối. Tình trạng này ngày càng trở nên nghiêm trọng trong những thập kỷ qua do các hoạt động nông nghiệp, đô thị hóa và công nghiệp hóa đang phát triển nhanh chóng dẫn đến những thay đổi lớn và tăng áp lực đối với tài nguyên đất và nước. Các tác động này gây xói mòn, suy thoái đất; tích lũy trầm tích và các chất gây ô nhiễm nước mặt ở khu vực hạ lưu. Quá trình này làm bồi lắng các hồ chứa và các kênh phân phối nước,

giảm chất lượng nước và suy thoái môi trường sống và hệ sinh thái thủy sinh.

Quá trình xói mòn vùng thượng lưu gây ô nhiễm đến chất lượng nước ở vùng hạ lưu, đặc biệt là ô nhiễm nitrat và các chất hữu cơ. Các nguồn ô nhiễm do các hợp chất nitơ trong nước chủ yếu do mưa, bón phân đạm trong nông nghiệp, nước thải công nghiệp, nước thải sinh hoạt đô thị, hệ thống tự hoại, thức ăn gia súc, chất hữu cơ của đất tự nhiên và lắng đọng khí quyển.

Việc đánh giá và xác định được nguồn gốc bổ cấp các hợp chất nitơ vào nước sẽ giúp đưa ra các biện pháp cải thiện được tình trạng ô nhiễm chất

lượng nước mặt, cũng như giúp cơ quan quản lý đưa ra những biện pháp hiệu quả trong quản lý và quy hoạch sử dụng đất.

2. TỔNG QUAN

2.1. Ô nhiễm nguồn nước mặt do các hợp chất nito

Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng nitơ là nguyên tố chuyển hóa nhanh nhất trong chu trình sinh địa hóa. Một trong những thách thức liên quan đến nitơ tồn dư trong môi trường đó là việc thiếu các thông tin về quy mô của các lưu vực đang diễn ra tình trạng di chuyển N, bao gồm động học các chất dinh dưỡng và mối tương quan của chúng trong hệ sinh thái trên cạn và dưới nước. Một lượng dư N trong các môi trường khác nhau có thể gây tác động xấu đến chất lượng đất và nước, gây ra tình trạng chuyển hóa các khí nhà kính vào khí quyển. Các dòng chảy bị ảnh hưởng bởi hoạt động canh tác nông nghiệp sẽ nhận được một lượng lớn N (nitrat, amoni, nito hữu cơ) từ đất. Về cơ bản, khi đất trồng được bón phân sẽ diễn ra tình trạng gia tăng nhanh chóng N trong chu trình, tạo nên lượng N dư thừa và làm tăng khả năng phát tán N vào các dòng chảy. N-NO₃ là dạng chiếm ưu thế của N, có khả năng hòa tan tốt và dễ dàng thẩm thấu trong đất. Amoni có thể bị oxy hóa thông qua quá trình nitrat hóa thành NO₃ trong đất nông nghiệp (Marieala A.Yevenes, 2016).

Tất cả các nguồn nitơ tiềm tàng gây ô nhiễm nguồn nước mặt chủ yếu là ở dạng nitrate. Theo các nghiên cứu, có mối tương quan mạnh mẽ sự phóng thích nitrat và tỷ lệ phần trăm đất đai sử dụng trong các lưu vực. Lượng nitrat dư xâm nhập vào các thủy vực chủ yếu thông qua các nguồn khuếch tán (các dòng chảy bề mặt và do đất trời) hơn là các nguồn điểm. Việc đánh giá ô nhiễm nitrat thường gặp khó khăn khi áp dụng đối với quy mô nhỏ hơn ở các lưu vực. Những

khó khăn này có thể là: sự không đồng nhất về cảnh quan; mối tương quan về không gian của vùng đất nghiên cứu trong lưu vực có thể che lấp các tác động có thể có trong lưu vực; ảnh hưởng của tính thời vụ đến số lượng nguồn bổ cấp nitrat và đến sự đáp ứng của hệ thủy sinh; sự xuất hiện của nhiều nguồn đóng góp nitrat trong một vùng đất có cùng mục đích sử dụng (Johannsen và cộng sự 2008; Kellman và Hillaire Marcel 2003; Kendall và cộng sự. 2007).

2.2. Thành phần đồng vị, sự phân đoạn đồng vị

Các đồng vị tự nhiên và nhân tạo đã và đang được sử dụng trong các nghiên cứu địa hóa thủy văn dựa trên đặc tính phân bố rộng rãi của chúng. Một đồng vị được chọn là một chỉ thị hiệu quả thì phải có sự khác biệt tương đối lớn về khối lượng của các đồng vị phổ biến và đồng vị hiếm của nguyên tố đó. Hơn nữa, đồng vị hiếm phải hiện diện ở mức độ đáng kể nhưng phải thấp hơn đáng kể so với đồng vị phổ biến [Kendall and McDonnell, 1998; Xue, 2009; Kendall and Caldwell, 1998; Kendall, 1998].

Phân đoạn đồng vị tạo ra các thành phần đồng vị đặc trưng là lý do cơ bản áp dụng chỉ thị đồng vị trong nghiên cứu xác định nguồn. Phân đoạn đồng vị là sự phân chia của các đồng vị nặng và đồng vị nhẹ không tương ứng/ tỷ lệ giữa chất phản ứng và sản phẩm tạo thành. Quá trình này xảy ra do khối lượng nguyên tử và lực liên kết phụ thuộc vào đồng vị (Cravotta, 1997). Do đó, các đồng vị của cùng một nguyên tố có tính chất hóa học và vật lý khá khác nhau, có thể dẫn đến phân đoạn đồng vị phụ thuộc vào khối lượng. Những ảnh hưởng này xảy ra ở mức độ lớn hơn với nhiệt độ thấp và biến mất khi nhiệt độ tăng lên [Kendall and Caldwell, 1998].

Như vậy, thành phần đồng vị trong một thủy vực cụ thể không chỉ phản ánh thành phần của nguồn ban đầu hoặc nguồn đóng góp có thành phần khác nhau nhưng có thể chịu ảnh hưởng bởi phân

đoạn đồng vị trong quá trình vận chuyển và biến đổi hóa học của các hợp chất [C. Fenech, 2012].

Chỉ thị đồng vị thường được ứng dụng trong nghiên cứu các quá trình môi trường bởi các lý do sau:

- Nước bắt nguồn từ những địa điểm và thời điểm khác nhau có thành phần đồng vị khác nhau;
- Các đồng vị môi trường được xem là ít tương tác với các thành phần trong thủy vực;
- Những thay đổi về tỉ số đồng vị các chất thường xảy ra theo hướng có thể dự báo và có thể nhận biết được.

2.3. Ứng dụng kỹ thuật đồng vị bền trong đánh giá nguồn gây ô nhiễm nước do các hợp chất nitơ

Các dạng nitơ trong dòng chảy từ vùng đất canh tác nông nghiệp gồm nitrate, amoni và nitơ hữu cơ (ở dạng hòa tan và dạng hạt). Nitrat là một chất ô nhiễm điển hình thường được áp dụng kỹ thuật đồng vị làm chỉ thị đã được nghiên cứu trên thế giới. Hầu hết các nguồn nitơ liên quan lẫn nhau trong chu trình sinh hóa nitơ và có thể xác định được sự khác biệt về thành phần đồng vị của các vật chất nguồn chứa nitơ. Hơn nữa, cả N và O trong nitrate đều có các đồng vị bền tồn tại trong tự nhiên, có thể khai thác trong các nghiên cứu chỉ thị đồng vị (Cravotta, 1997; Kellman and Hillaire-Marcel, 1998; Nestler et al., 2011; Xue, 2009).

Xác định nguồn gốc của nitrat trong một vùng cảnh quan đa mục đích sử dụng đất đã là một vấn đề được quan tâm trong những năm qua. Các nghiên cứu nhấn mạnh rằng chu trình nitơ trong lưu vực là một hệ thống sinh học rất phức tạp nên việc phân vùng các nguồn nitrat tiềm tàng là một thách thức đáng kể. Việc sử dụng các chỉ thị tự nhiên để theo dõi nguồn gốc là một phương pháp khác trực tiếp hơn để phân biệt nguồn gốc nitrat. Các chỉ thị này có thể là các coliform phân, được

phẩm và độ phổ cập tự nhiên của các đồng vị bền (Xue et al. 2009). Việc phân tích đồng vị bền đặc trưng là do các đồng vị bền này có thể theo dõi nitơ khi nó đang di chuyển trong chu trình. Kỹ thuật này có thể giúp nhận biết cả nguồn gốc của nitrat và cơ chế phân phối cũng như biến đổi của nó.

Hầu hết việc phân tích thành phần đồng vị trong hợp chất nitrate là để xác định nguồn gốc và ước tính định tính nguồn đóng góp. Một số vấn đề chính trong các nghiên cứu đồng vị là:

- Những nguồn chứa nitơ khác nhau có thể có sự chồng chéo về thành phần các đồng vị;
- Các nguồn chứa có thể có sự sai khác về thành phần đồng vị một cách đáng kể theo không gian và thời gian;
- Phân đoạn đồng vị có thể che mờ thành phần đồng vị đặc trưng.

Những giới hạn này có thể được giảm thiểu bằng cách sử dụng đa đồng vị, đa chỉ thị và tận dụng các dữ liệu về thủy hóa học [C. Fenech, 2012].

2.3.1. $\delta^{15}\text{N}$ trong nitrate

Nitơ có số oxi hóa từ + 5 (NO_3^-) đến -3 (NH_4^+) trong các hợp chất, tạo nên một dải rộng các thành phần đồng vị. Tính chất này hỗ trợ trong việc phân biệt các nguồn gốc của nitrat. Thành phần $\delta^{15}\text{N}$ của hầu hết các vật chất trong lục địa nằm trong khoảng từ - 10‰ đến + 25‰. Đồng vị bền ^{15}N trong nitrat đã được dùng để nghiên cứu nguồn gốc và quá trình biến đổi và mất mát nitơ từ khu vực canh tác thâm canh đến các hồ chứa trong lưu vực. Việc xác định ^{15}N trong nitrat và amoni đã được dùng để nghiên cứu nguồn gốc và quá trình dẫn đến sự biến đổi và mất mát nitơ từ khu vực nông nghiệp thâm canh đến vùng hạ lưu.

Các giá trị $\delta^{15}\text{N}$ khác nhau cho phép phân biệt một số nguồn gốc nitrate khác nhau. Tuy nhiên, có rất nhiều các nguồn khác không thể phân biệt được trên cơ sở này. Ví dụ, nước thải và phân bón

nitrate có hiện tượng chồng lấp về giá trị $\delta^{15}\text{N}$ nên khó có thể phân biệt 2 nguồn này với nhau. Nitrate trong nước thải từ hệ thống tự hoại nằm trong dải (từ +8‰ đến +11‰) trong khi nitrate trong phân bón nằm trong dải cao hơn (từ +10‰ đến + 25‰) (Kendall et al.2007)

2.3.2. Sử dụng kết hợp các đồng vị

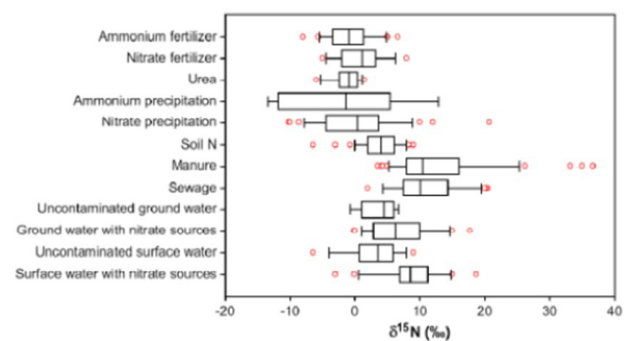
Nguồn gốc của nitrate trong các vùng khác nhau có thể khác nhau ngay cả với vùng có quy mô nhỏ. Mỗi liên hệ giữa hàm lượng nitrate trong nước ngầm và nước mặt, cũng như việc định lượng nitrate từ một nguồn cung cấp nào đó là rất phức tạp bởi nhiều yếu tố khác nhau. Chúng bao gồm sự xuất hiện của nhiều nguồn bổ cấp đầu vào, sự hiện diện của các nguồn điểm và nguồn không điểm chồng chéo, sự hiện diện đồng thời của các quá trình sinh địa hóa làm thay đổi nồng độ nitrate, sự hiện diện của nhiều yếu tố khác nhau ảnh hưởng đến hàm lượng nitrate (hoạt động của con người, địa hóa và khí hậu) và sự phụ thuộc khác nhau một cách đáng kể theo thời gian về lượng mưa dẫn đến sự biến thiên qua các năm.

Cho đến nay, đã có nhiều nghiên cứu áp dụng đồng vị kép trong nghiên cứu thủy văn. Hầu hết các nghiên cứu tập trung vào xác định và định lượng sự phát tán của nitrate vào các lưu vực. Tuy nhiên, phương pháp đồng vị kép thực sự hữu ích trong việc phân biệt nhiều nguồn nitrate khác nhau. Việc kết hợp đồng vị $\delta^{18}\text{O}$ và $\delta^{15}\text{N}$ trong nitrat đã đánh giá được nguồn đóng góp chính vào hệ thống sông Hồng chủ yếu có nguồn gốc nhân tạo (quá trình canh tác nông nghiệp và đô thị hóa) chứ không phải do lắng đọng khí quyển (Tạ Thị Thảo, 2016). Ví dụ đối với phân bón nitrate và

phân đạm là không thể thực hiện được với việc chỉ sử dụng riêng rẽ $\delta^{15}\text{N}$. Phương pháp này cũng không áp dụng được đối với nitrate trong nước thải và phân bón.

2.3.3. Các chỉ thị địa hóa

Nhiều nghiên cứu đã tiến hành để phân biệt nguồn chứa nitrate từ nước thải và phân bón nitrate. Bao gồm kết hợp $\delta^{15}\text{N}$ và $\delta^{18}\text{O}$ với các loại hình sử dụng đất hoặc các thông số hóa lý của nước như pH, độ dẫn, N-NH_3 và N-NO_3 , Cl, hàm lượng hữu cơ hòa tan, cacbon và nitơ vô cơ.



Hình 1. Dải giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong các nguồn đóng góp khác nhau (Xue et al.2009)

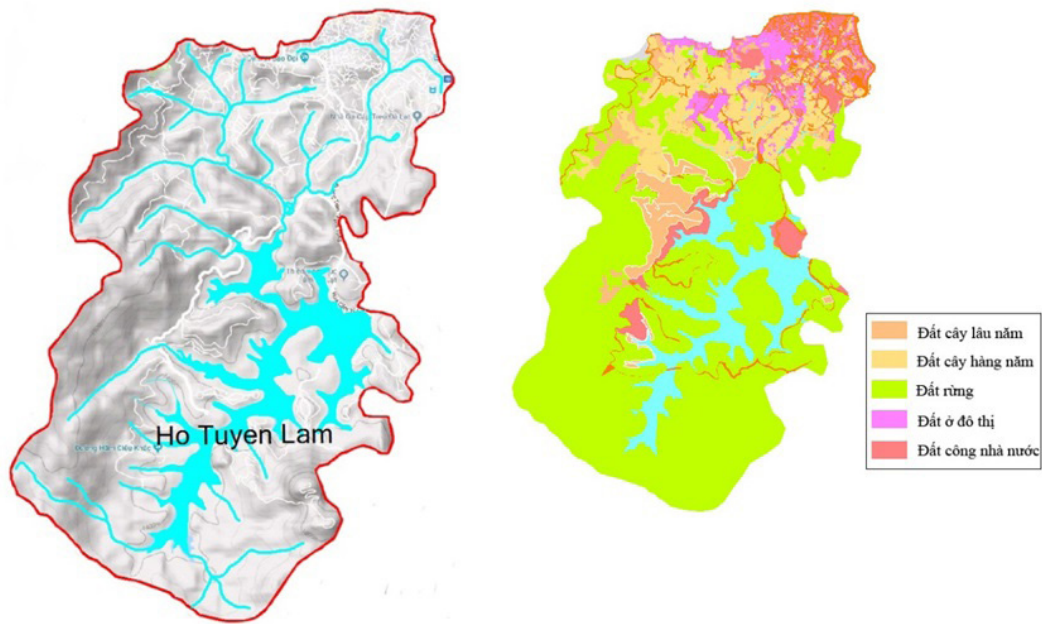
3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

3.1. Đặc điểm, điều kiện tự nhiên của khu vực nghiên cứu

Đà Lạt có địa hình chủ yếu là bình nguyên và núi cao, đồng thời, mưa tập trung theo mùa với cường độ lớn nên quá trình xói mòn, rửa trôi đất xảy ra mạnh mẽ, đặc biệt trên các sườn đồi có lớp phủ thực vật mỏng. Hiện tượng bào mòn rửa trôi đang diễn ra mạnh trên vùng đất dốc và đất trống, đồi trọc trên khắp địa bàn thành phố.

Bảng 1. Số liệu Khí tượng thủy văn năm 2019 tại Đà Lạt

Tháng	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nhiệt độ, °C	16	17	19	20	21	20	20	19	19	19	18	17
Lượng mưa, mm	7	0	100	189	538	560	560	284	655	165	168	0
Số ngày mưa, ngày	5	0	11	16	20	13	13	20	24	22	8	0



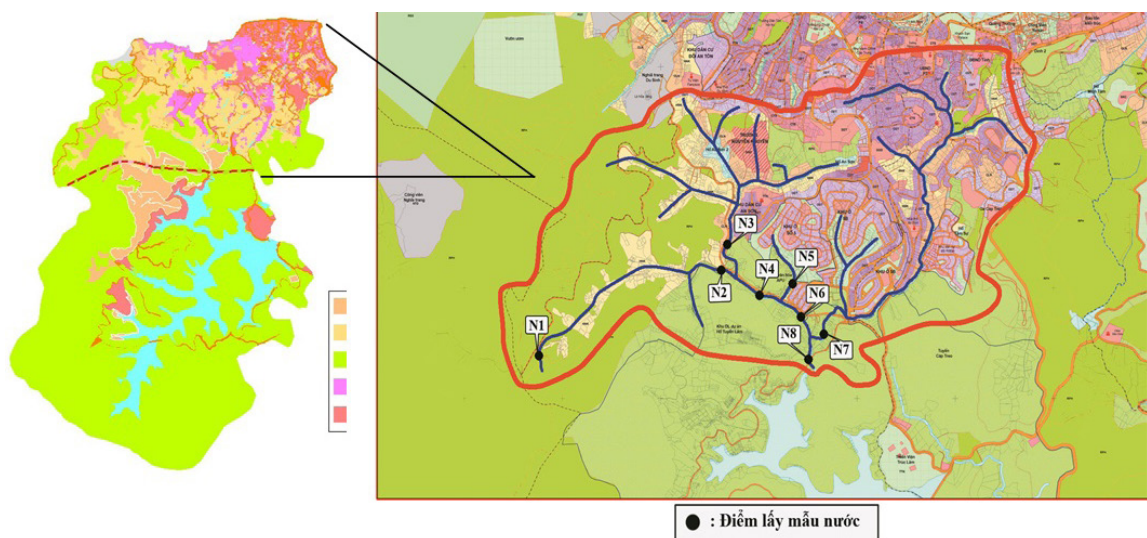
Hình 2. Bản đồ địa hình (trái) và hiện trạng sử dụng đất (phải) khu vực nghiên cứu

Với dung tích hơn 31 triệu m³ nước có được từ một lưu vực rộng 33 km², Hồ Tuyên Lâm nằm trong hệ thống thủy lợi Tuyên Lâm – Định An – Quảng Hiệp có nhiệm vụ: Tưới cho 2750 ha đất canh tác nông nghiệp; cấp nước sinh hoạt cho 18.000 người ở Đức Trọng và 3,5 triệu m³ nước trong một năm cho thành phố Đà Lạt; hết hợp cấp nước phục vụ phát điện trên kênh chính Quảng Hiệp có công suất 500 kW và phục vụ du lịch. Vùng lưu vực với đa dạng loại hình sử dụng đất khác nhau, tác động không nhỏ đến chất lượng

nước hồ Tuyên Lâm.

3.2. Khảo sát và thiết kế khu vực lấy mẫu

Dựa vào bản đồ sông suối và hướng dòng chảy tại khu vực khảo sát đã được lựa chọn (hình 3). Mẫu nước được thiết kế lấy tại các dòng chảy đặc trưng cho nguồn nước từ các nhánh bổ cấp chính vào vùng tiểu lưu vực: vùng đất rừng, vùng sản xuất nông nghiệp và khu dân cư. Sau đó tiến hành khảo sát thực địa để chọn điểm lấy mẫu nước thích hợp. Mẫu được lấy 2 đợt vào cuối mùa khô (tháng 5/2019) và cuối mùa mưa (tháng 10/2019).



Hình 3. Tiểu lưu vực nghiên cứu (trái) và vị trí thu góp mẫu (phải)

Bảng 2. Mô tả vị trí thu gộp mẫu nước

STT	Tên mẫu	Vị trí
1	N1	Nguồn nước vùng rừng
2	N2	Nguồn nước vùng rừng và sản xuất nông nghiệp
3	N3	Nguồn nước vùng sản xuất nông nghiệp và thải sinh hoạt
4	N4	Nhập dòng từ các nhánh N1, N2, N3
5	N5	Nguồn nước vùng sản xuất nông nghiệp
6	N6	Nhập dòng từ các nhánh N1, N2, N3, N4, N5
7	N7	Nguồn nước vùng sản xuất nông nghiệp và thải sinh hoạt
8	N8	Nước dòng nhập khu vực cầu suối Tia (Nhập dòng N1, N2, N3, N4, N5, N6, N7) trước khi đổ vào Hồ Tuyên Lâm

4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

4.1. Kết quả

4.1.1. Phân tích các chỉ tiêu vật lý

Các chỉ tiêu vật lý được đo ngay khi thu thập mẫu bằng các thiết bị hiện trường: Nhiệt độ, DO (Máy đo oxy hòa tan cầm tay Senso Direct Oxi200 - Đức); độ dẫn điện, độ muối, tổng chất rắn hòa tan, suất điện trở riêng (Máy đo độ dẫn cầm tay AL20Con - Đức); độ đục (Máy đo độ đục Turbidimeter Al250T-IR - Đức).

Bảng 3. Kết quả phân tích các chỉ tiêu vật lý trong mẫu nước

TT	Tên mẫu	Nhiệt độ, °C	Oxy hòa tan, mg/l	Độ dẫn, µS/cm	Tổng chất rắn lơ lửng, mg/l	Độ đục, NTU
Tháng 5, 2019						
1	N1	21,7	4,51	24,7	18	7,03
2	N2	29,2	3,90	53,7	36	30,3
3	N3	26,2	4,40	138,9	94	28,6
4	N4	27,8	3,85	86,6	59	30,1
5	N5	26,7	3,90	124,5	84	31,2
6	N6	25,8	3,97	85,2	59	22,1
7	N7	24,6	3,57	378,0	267	7,17
8	N8	25,8	3,52	33,8	161	19,7
Tháng 10, 2019						
1	N1	22,1	4,34	19,8	15	6,29
2	N2	27,2	5,26	46,1	35	18,2
3	N3	25,9	4,99	117,6	89	6,41
4	N4	26,3	4,41	79,1	60	12,0
5	N5	26,6	3,88	136,0	103	35,2
6	N6	26,0	4,04	82,5	63	14,3
7	N7	25,5	3,96	249,0	189	9,57
8	N8	25,7	3,56	166,6	126	12,5

4.1.2. Phân tích các chỉ tiêu hóa học và vi sinh

Các chỉ tiêu hóa học và vi sinh phân tích tại Trung

tâm Phân tích – Viện Nghiên cứu hạt nhân: NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- , Coliform, Tổng N, và Tổng P.

Bảng 4. Kết quả phân tích các chỉ tiêu hóa học và vi sinh trong mẫu nước

TT	Tên mẫu	NH_4^+ , mg/L	PO_4^{3-} , mg/L	NO_3^- , mg/L	Coli form, MPN/100mL	N, mg/L	P, mg/L
Tháng 5, 2019							
1	N1	0,03	0,34	0,28	-	-	-
2	N2	0,05	0,26	1,50	-	-	-
3	N3	0,12	0,24	2,43	-	-	-
4	N4	0,08	0,26	0,45	-	-	-
5	N5	1,00	0,24	1,02	-	-	-
6	N6	0,10	0,41	2,12	-	-	-
7	N7	6,30	0,39	1,24	-	-	-
8	N8	3,50	0,54	0,83	-	-	-
Tháng 10, 2019							
1	N1	0,03	0,09	0,21	460	1,52	0,22
2	N2	0,17	0,16	2,49	2400	1,61	0,10
3	N3	0,35	0,08	5,55	2400	1,60	0,10
4	N4	0,17	0,14	6,66	4600	1,91	0,33
5	N5	2,70	0,20	4,80	7500	1,53	0,17
6	N6	0,03	0,14	6,41	2100	1,52	0,10
7	N7	0,25	0,73	8,48	1100	1,50	0,11
8	N8	0,11	0,39	6,45	11000	1,51	0,12
QCVN08-MT:2015/BTNMT (B1)		0,9	0,3	10	7500	-	-

4.1.3. Phân tích thành phần đồng vị $\delta^{15}\text{N}$

$\delta^{15}\text{N}$ phân tích tại Phòng Thí nghiệm Thủy văn đồng vị - Viện Khoa học kỹ thuật hạt nhân.

Bảng 5. Kết quả phân tích $\delta^{15}\text{N}$

TT	Tên mẫu	$\delta^{15}\text{N}$ air N2, ‰	Sai số
1	N1	-1,44	± 0,14
2	N2	-1,83	± 0,16
3	N3	8,27	± 0,35
4	N4	3,08	± 0,21
5	N5	1,15	± 0,17
6	N6	6,09	± 0,11
7	N7	6,99	± 0,26
8	N8	4,02	± 0,23

4.2. Thảo luận

Nhìn chung mẫu thu góp vào cuối mùa mưa (tháng 10) có thành phần hàm lượng các chất cao hơn so với các mẫu được lấy vào cuối mùa khô (tháng 5), đặc biệt là hàm lượng nitrat.

Tại khu vực đất rừng, nhiệt độ nước mặt thấp nhất so với các vị trí lấy mẫu còn lại trong cả mùa khô và mùa mưa. Điều này có thể do sự đóng góp của dòng chảy mặt – có thể gây ra xói mòn đất ở vùng này không đáng kể so với dòng chảy ngầm. Do đó, độ đục trong nước từ nhánh này cũng thấp nhất. Tuy nhiên, tại vị trí N2 và N5, khi đã có sự đóng góp của đất canh tác nông nghiệp, quá trình làm xáo trộn đất đã làm đất dễ bị rửa trôi theo dòng chảy mặt. Xói mòn đã làm cho độ đục trong nước tăng lên hơn gấp 4 lần so với tại N1. Như vậy, quá trình làm đất để canh tác đã làm rửa trôi đất và làm cho độ đục trong nước mặt tăng lên đáng kể.

Có thể thấy rằng nước thải sinh hoạt đã đóng góp đáng kể các chất hòa tan vào nguồn nước. Hàm lượng tổng chất rắn hòa tan TDS trong nước tại vị trí N3 và N7 (khu vực có sự đóng góp của khu dân cư) lần lượt là 94 và 267 mg/L trong tháng 5. Nghĩa là tăng gấp 5 – 15 lần so với TDS tại N1 (vùng rừng) và cao hơn 2,6 – 7,4 lần so với TDS tại N2 (đất rừng và đất canh tác cây lâu năm). Cùng với giá trị TDS là giá trị độ dẫn EC tại vị trí N3 và N5 trong tháng 5 lần lượt là 138,9 và 378 $\mu\text{S}/\text{cm}$, cao hơn khoảng 5 – 15 lần so với tại vị trí N1. Tình trạng tương tự cũng diễn ra vào tháng 10. Qua khảo sát, một phần nước thải từ một số hộ dân trong khu vực không được dẫn vào hệ thống xử lý tập trung của thành phố có thể đã làm ảnh hưởng đến chất lượng nước mặt khu vực này.

Nước ở vị trí N5 và N7 nhận được từ vùng đất canh tác nông nghiệp (canh tác các loại cây như đậu tây, súp lơ, bắp cải và một số loại rau khác). Nông dân thường sử dụng các loại phân N-P-K và phân đạm. Ngoài ra, hàm lượng amoni, phos-

phate và coliform trong nước ở các vị trí N5, N7 và N8 tăng cao hơn các vị trí còn lại có thể do nước khu vực này có sự đóng góp đáng kể của nước thải sinh hoạt khu dân cư.

Đáng lưu ý, khi có sự pha trộn của đất canh tác nông nghiệp và đất khu dân cư, hàm lượng nitrat trong nước tăng lên đáng kể ở hầu hết các vị trí so với tại N1. Vào tháng 5, hàm lượng NO_3^- cao nhất tại các vị trí N3, N6. Đến cuối tháng 10, hàm lượng chất này cao nhất tại các dòng nhập N4, N6, N7 và N8. Trong năm 2019 ghi nhận lượng mưa trung bình tháng cao nhất vào tháng 9. Có thể thấy, mưa đã rửa trôi lượng lớn nitrat trong đất vào dòng chảy mặt. Quá trình nitrate hóa amoni tạo ra sản phẩm cuối cùng là nitrate, và có thể thấy sự tương quan giữa hàm lượng amoni và nitrate trong các mẫu nước. Ngoại trừ vị trí N5, có sự tương quan chặt chẽ giữa NO_3^- và NH_4^+ trong các mẫu nước thu góp được.

Khu vực nghiên cứu khoảng 10 km^2 , do đó khi đánh giá ảnh hưởng của các nguồn đóng góp $\delta^{15}\text{N}$, các điều kiện về khí tượng thủy văn được xem là như nhau, và không có sự khác biệt về sự bổ cấp nitơ trong khí quyển. Nhánh lưu vực nghiên cứu không có sự đóng góp đáng kể nào của nitơ từ thải công nghiệp hoặc chăn nuôi mà chủ yếu do dòng chảy mặt và xói mòn đất. Nguồn $\delta^{15}\text{N}$ chủ yếu trong vùng nhận nước chủ yếu từ nước mưa, nitơ trong khí quyển, chất hữu cơ trong đất, nitơ trong phân bón và nước thải đô thị.

Giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong các mẫu nằm trong khoảng từ -1.83‰ đến +8.27‰ và rải rác trong dải thành phần đồng vị của nitơ trong khí quyển (-15 ~ +15‰), phân bón tổng hợp (-3 ~ +3‰), thành phần hữu cơ đất (-3 ~ +5‰), phân hữu cơ/ thải đô thị (+7 ~ >+20‰) (Kendall 2007).

Biểu đồ tương quan giữa NO_3^- và $\delta^{15}\text{N}$ cho thấy:

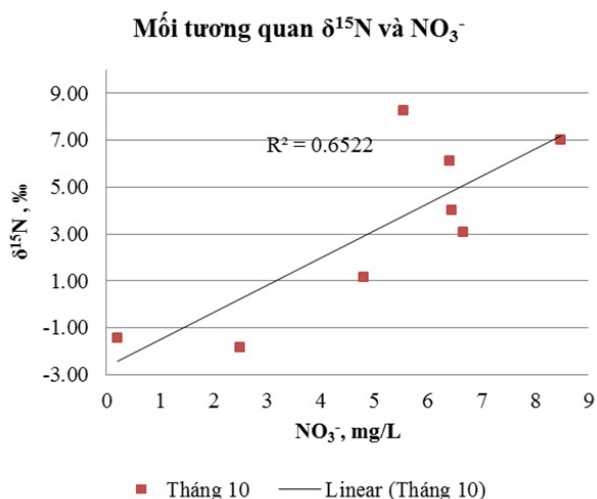
- Giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong các mẫu phân tích nằm trong khoảng từ -1.83‰ đến +8.27‰ và rải rác trong dải thành phần đồng vị của nitơ trong khí quyển

(-15 ~ +15‰), phân bón tổng hợp (-3 ~ +3‰), thành phần hữu cơ đất (-3 ~ +5‰), phân hữu cơ/thải đô thị (+7 ~ >+20‰) (Bedard-Haughn et al., 2003).

- Vị trí N1 và N2 có giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong nitrate ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$) lần lượt là -1.44‰ và -1.83‰. Đất khu vực này có quá trình mùn hóa mạnh mẽ (Số liệu Phụ lục 2.2). Do đó có thể thấy hàm lượng nitrat từ khu vực N1 và N2 chủ yếu do thành phần hữu cơ trong đất bị rửa trôi do mưa.

- Khu vực N5 là khu vực canh tác các loại cây hàng năm, có giá trị $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ là 1,15‰ - đặc trưng cho nguồn gốc phân đạm vô cơ. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ tại khu vực N3 và N7 có giá trị khá cao hơn so với các vị trí khác, lần lượt là 8,27 và 6,99‰. Nguyên nhân của sự tích lũy $\delta^{15}\text{N}$ ở khu vực này có thể do sự ô nhiễm nitrate từ nước thải sinh hoạt. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ trong nước thải sinh hoạt của con người nằm trong khoảng 10 - 30‰ (Kendall, 2007).

- Nhìn chung, nguồn gốc các hợp chất nitơ trong lưu vực chủ yếu đến từ 3 nguồn chính là hợp chất hữu cơ đất, phân bón vô cơ và thải sinh hoạt.



Hình 4. Mối tương quan giữa $\delta^{15}\text{N}$ và NO_3^-

Giả sử giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong phân bón vô cơ khoảng 1‰, và $\delta^{15}\text{N}$ trong nước thải có giá trị trung bình khoảng 20‰ (Kendall, 2007; Mayer, 2002), có thể đánh giá phần đóng góp của nitrate có nguồn gốc từ phân bón vô cơ và nước thải tại các vị trí N3,

N5 và N7 dựa trên mô hình hòa trộn như sau:

$$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-, \text{mẫu} = x. \delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-, \text{phân tổng hợp} + (1-x). \delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-, \text{nước thải}$$

Trong đó: $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, mẫu, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, phân tổng hợp, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, nước thải là các giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong nitrate lần lượt trong các mẫu nghiên cứu, trong phân bón vô cơ và trong nước thải; x: phần trăm đóng góp của nitrate từ phân bón vô cơ vào nguồn nước; 1-x: phần trăm đóng góp của nitrate từ nước thải vào nguồn nước.

Sự đóng góp của nitrat từ phân bón vô cơ vào dòng nước ở vị trí N3, N5 và N7 được tính toán theo phương trình trên lần lượt là 61,74%; gần 100% và 68,47%. Tương tự, tỷ lệ nước thải đóng góp vào khu vực N3, N5 và N7 lần lượt là 38,26%, 0 và 31,53%.

5. KẾT LUẬN

Sự đóng góp các chất ảnh hưởng đến chất lượng nước hồ Tuyên Lâm được đánh giá qua một số chỉ tiêu hóa, lý, sinh học và tỷ số đồng vị bền $\delta^{15}\text{N}$ của hợp chất nitrat.

Tại khu vực khảo sát, hàm lượng các chất tuy chưa đến mức cảnh báo. Nhưng nếu không có biện pháp quy hoạch và quản lý sử dụng đất hợp lý, những nguồn gây ô nhiễm tiềm tàng có khả năng gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến chất lượng nước hồ Tuyên Lâm.

Các kết quả thu được cho thấy khả năng của việc sử dụng tỷ số đồng vị bền $\delta^{15}\text{N}$ trong đánh giá nguồn gốc ô nhiễm do nitrat đến chất lượng nước mặt. Tuy nhiên, việc chỉ định nguồn gốc các chất gây ô nhiễm gặp khó khăn do sự chồng chập của dải giá trị $\delta^{15}\text{N}$ trong các nguồn bổ cấp nitrat. Do đó, cần có các thử nghiệm sử dụng cùng lúc các tỷ số đồng vị $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ và $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ để đánh giá và chỉ định nguồn gốc gây ô nhiễm một cách chính xác và rõ ràng hơn. Công cụ này sẽ hỗ trợ cho các nhà quản lý trong việc đưa ra các quy hoạch phù

hợp trong quản lý lưu vực.

**Nguyễn Thị Hương Lan, Nguyễn Minh Đạo,
Phan Quang Trung, Võ Thị Mộng Thắm,
Lê Xuân Thắng, Phan Sơn Hải,
Nguyễn Văn Phúc**
Viện Nghiên cứu hạt nhân

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Marieala A.Yevenes, Karline Soetaert and Chris M. Mannaerts, “Tracing nitrate-nitrogen sources and modifications in a stream impacted by various land uses, South Portugal”, *Water*, 8(385), 2016.
- [2] Johannsen, A. et al., 2007. Isotopic composition of nitrate in five German rivers discharging into the North Sea. In General Assembly of the European-Geosciences-Union.
- [3] Kellman, L.M. & Hillaire-marcel, C., 2003. Evaluation of nitrogen isotopes as indicators of nitrate contamination sources in an agricultural watershed. *Environment*, 95(3), pp.87-102.
- [4] Kendall, Carol, Elliott, E.M. & Wankel, S.D., 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. *Stable isotopes in ecology and environmental science*, pp.375–449.
- [5] Kendall, C., McDonnell, J.J., 1998. *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Anonymous Elsevier Science B.V, Amsterdam.p. 839.
- [6] Kendall, C., Caldwell, E.A., 1998. Fundamentals of isotope geochemistry. In: Kendall, C., McDonnell, J.J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, pp. 51e86.
- [7] Xue, D., Botte, J., De Baets, B., Accoe, F., Nestler, A., Taylor, P., Van Cleemput, O., Berglund, M., Boeckx, P., 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. *Water Research* 43 (5), 1159e1170.
- [8] Kendall, C., 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In: Kendall, C., McDonnell, J.J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 519–576.
- [9] Cravotta, C.A.I., 1997. Use of Stable Isotopes of Carbon, Nitrogen, and Sulfur to Identify Sources of Nitrogen in Surface Waters in the Lower Susquehanna River Basin. USGS, Pennsylvania, p. 99.
- [10] C. Fenech, L. Rock, K. Nolan, J. Tobin, A. Morrissey (2012). The potential for a suite of isotope and chemical markers to differentiate source of nitrate contamination: A review. *Water Research* 46, 2023 – 2041.
- [11] Ta Thi Thao et al., 2016. Interpretation of anthropogenic impacts (agriculture and urbanization) on tropical deltaic river network through the spatio-temporal variation of stable (N, O) isotopes of NO_3^- . *Isotopes in environmental and health studies*.

TIN TRONG NƯỚC VÀ QUỐC TẾ

10 NĂM SAU SỰ CỐ TẠI NHÀ MÁY ĐIỆN HẠT NHÂN FUKUSHIMA DAIICHI: MỘT THẬP KỶ CẢI THIỆN AN TOÀN HẠT NHÂN

Tổng Giám đốc IAEA, ông Rafael Mariano Grossi thông báo dấu mốc 10 năm sau sự cố nhà máy điện hạt nhân Fukushima Daiichi. Sự kiện lần này nhằm mục đích tạo sức hút cho cộng đồng quốc tế, đồng thời nhìn lại quá trình mà IAEA và các Quốc gia Thành viên đã trải qua với sứ mệnh tăng cường an toàn hạt nhân kể từ khi vụ tai nạn xảy ra.



Toàn cảnh nhà máy điện hạt nhân Fukushima Daiichi tại tỉnh Fukushima, Nhật Bản, ngày 14-2-2021. (Ảnh: AP)

Mười năm trước, trận động đất tại Nhật Bản làm rung chuyển toàn bộ châu Á đồng thời khiến trái đất lệch khỏi trục quay vốn có. Khi động đất xảy ra, các lò phản ứng tại Nhà máy điện hạt nhân Fukushima Daiichi đồng loạt ngừng hoạt động, các thanh điều khiển nhanh chóng được lắp đặt vào lõi lò phản ứng và hệ thống làm mát khẩn cấp vận hành. Tuy nhiên, sau khoảng một giờ, một cơn sóng thần khổng lồ quét qua đất liền, áp đảo hệ thống phòng thủ ven biển của Nhật Bản và phạm vi an toàn của nhà máy điện Daiichi.

Rất may sau đó các nhà khoa học không tìm thấy bất kì bằng chứng nào cho thấy việc các chất phóng xạ rò rỉ ra môi trường gây ảnh hưởng lớn đến sức khỏe của người dân.

Vụ tai nạn khiến cộng đồng quốc tế bàng hoàng. Vài ngày sau trận sóng thần, một nhóm chuyên gia của IAEA được cử đến Nhật Bản nhằm giúp các kỹ sư của quốc gia này đánh giá mức độ thiệt hại, và trong suốt thập kỷ qua, Cơ quan Năng lượng Nguyên tử Quốc tế vẫn luôn đồng hành cùng quốc gia này. Giờ đây, cả IAEA và Nhật Bản đang cùng bắt tay giải quyết những vấn đề về nguồn nước.

Khi để đánh dấu cột mốc quan trọng này, Tổng Giám đốc IAEA muốn nhắc lại những gì IAEA và các Quốc gia thành viên đã cùng trải qua kể từ sau cái ngày định mệnh đó vào năm 2011. Rất nhiều bản thảo đã được IAEA đưa ra và tổng hợp từ hàng nghìn trang dữ liệu và kiến thức. Đây là minh chứng cho những phát hiện của bốn năm đầu tiên sau thảm họa.

Chỉ trong vòng vài tháng sau vụ tai nạn, IAEA đã phát triển một kế hoạch hành động toàn diện nhằm tăng cường khuôn khổ chương trình an toàn hạt nhân trên toàn cầu với sự đồng thuận từ các nước thành viên.

Trên khắp thế giới, các kỹ sư và nhà điều hành đã phân tích các lò phản ứng hạt nhân cũng như tiến hành nâng cấp khi cần thiết. Ngày nay, hầu như tất cả các Quốc gia Thành viên có nhà máy điện hạt nhân đều đã hoàn thành các đợt kiểm tra do chính các chuyên gia của IAEA thẩm định.

IAEA mong muốn xây dựng nền tảng nhằm thúc đẩy các biện pháp an toàn hạt nhân tại những địa điểm đã và đang phát triển cũng như xây dựng

nhà máy điện hạt nhân. Công việc của Cơ quan Năng lượng Nguyên tử không chỉ dừng lại ở việc cải tiến vấn đề an toàn tại các địa điểm đặt nhà máy điện hạt nhân hay ở những nơi đang chuẩn bị xây dựng mà còn vì mục đích cao cả hơn là tạo nên một nền văn hóa an toàn bền vững và mạnh mẽ trên toàn cầu.

Thời gian qua, IAEA đã phát triển và cải thiện các tiêu chuẩn, định mức và hướng dẫn an toàn cũng như thông qua Tuyên bố Vienna tập hợp tất cả các bên liên quan cùng tham gia đóng góp các nguyên tắc vốn có của Công ước về An toàn hạt nhân.

Sau sự cố tại nhà máy điện hạt nhân Fukushima, bài học quan trọng cần rút ra là các cơ quan quản lý độc lập và có đủ nguồn lực luôn phải đóng vai trò then chốt.

Trong khuôn khổ an toàn, chuẩn mực, IAEA là cơ quan trung tâm đóng vai trò cực kỳ quan trọng bởi an toàn hạt nhân không phải là tất cả, đó là chìa khóa để mở rộng năng lượng hạt nhân. Năng lượng hạt nhân cho phép chúng ta vừa phát triển kinh tế - xã hội vừa ổn định mục tiêu về khí hậu.

IAEA đã nỗ lực không ngừng trong suốt thời gian qua bởi lý do đơn giản vì nhiệm vụ không cho phép chúng ta dừng lại.

Trần Thiện Phương Anh

Ban Kế hoạch và Quản lý khoa học

Nguồn: <https://www.iaea.org/newscenter/statements/ten-year-anniversary-of-the-fukushima-daiichi-nuclear-power-plant-accident-a-decade-of-improving-nuclear-safety>

LIÊN HIỆP QUỐC: PHÓNG XẠ Ở FUKUSHIMA KHÔNG GÂY TỔN HẠI ĐẾN SỨC KHỎE CỦA NGƯỜI DÂN ĐỊA PHƯƠNG

Vào ngày 11/3/2011, trận động đất 9.0 độ Richters xảy ra tại Nhật Bản đã gây nên một trận sóng thần

khủng khiếp phá hủy ba lò phản ứng hạt nhân; tuy nhiên cho đến nay vẫn chưa có bất kỳ phát hiện nào về ảnh hưởng xấu của phóng xạ đến sức khỏe của người dân địa phương.



Theo một báo cáo của Liên Hợp Quốc (UN), phóng xạ gây ra bởi hiện tượng lõi lò phản ứng hạt nhân chảy tan ở Fukushima cách đây một thập kỷ không gây tổn hại đến sức khỏe của người dân địa phương. Bà Gillian Hirth, Chủ tịch ủy ban khoa học của UN về ảnh hưởng của phóng xạ nguyên tử (Unsear) cho hay: “Không có tác động xấu nào gây ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe của cư dân Fukushima được ghi nhận do phơi nhiễm phóng xạ từ vụ tai nạn vào ngày 11 tháng 3 năm 2011”. Unsear cũng đưa tin về những phát hiện mới nhất đóng góp cho báo cáo năm 2013 về tác động sức khỏe của bức xạ được công bố sau khi ba lò phản ứng gặp sự cố ở nhà máy điện hạt nhân Fukushima Daiichi.

Báo cáo mới nhất được công bố khi Nhật Bản chuẩn bị đánh dấu cột mốc 10 năm kể từ khi trận động đất mạnh gây ra đợt sóng thần làm hơn 18.000 người thiệt mạng và gây ra cuộc khủng hoảng hạt nhân tồi tệ nhất kể từ sau thảm họa Chernobyl xảy ra cách đây một phần tư thế kỷ. Tai nạn xảy ra khiến cho khoảng 160.000 người phải sơ tán, nhiều người trong số họ sau 10 năm vẫn chưa thể về nhà.

Những lo lắng về ảnh hưởng tiềm ẩn tới sức khỏe của vụ tai nạn dấy lên sau khi có báo cáo về tỷ lệ mắc bệnh ung thư tuyến giáp cao ở trẻ em sống ở tỉnh Fukushima vào thời điểm xảy ra thảm

họa. Unsear và các chuyên gia cho rằng tỷ lệ này thường có xu hướng cao hơn so với thực tế do thiết bị siêu âm có độ nhạy cao cùng với một số lượng lớn trẻ em được khám.

Đợt xét nghiệm đầu tiên được tiến hành từ năm 2011 đến năm 2015 đã xác định được 116 trường hợp thực sự hoặc nghi ngờ ung thư tuyến giáp trong số hơn 300.000 người ở độ tuổi 18.

Unsear cho hay: “Dựa trên sự cân bằng của các bằng chứng hiện có, sự gia tăng lớn ... số lượng ung thư tuyến giáp được phát hiện ở trẻ em bị phơi nhiễm không phải là hậu quả của việc phơi nhiễm phóng xạ”.

“Đúng hơn, kết quả của quy trình sàng lọc cực nhạy đã cho thấy sự phổ biến của những bất thường trong tuyến giáp ở số lượng người dân chưa được phát hiện trước đây”.

Bà Gerry Thomas, Giám đốc Ngân hàng mô Chernobyl và là chủ nhiệm khoa bệnh học phân tử tại Đại học Hoàng gia London bày tỏ không ngạc nhiên khi Unsear và các cơ quan khác loại trừ mối liên hệ giữa các trường hợp ung thư tuyến giáp và bức xạ từ Fukushima.

Bà Thomas nhận định: Liều lượng bức xạ tuyến giáp sau Fukushima thấp hơn khoảng 100 lần so với sau Chernobyl do một số yếu tố và giải thích thêm rằng tất cả các bằng chứng hiện có về mức độ phơi nhiễm và dữ liệu từ chương trình kiểm tra sức khỏe ở Fukushima cho thấy khả năng gia tăng ung thư tuyến giáp những trẻ em từng được kiểm tra mà hiện đang trong độ tuổi trưởng thành là rất thấp”.

Nhưng trong một báo cáo được công bố trùng với dịp kỷ niệm 10 năm thảm họa ba nước, Tổ chức Hòa bình Xanh Nhật Bản cảnh báo các khu vực rộng lớn gần nhà máy, nơi lệnh sơ tán đã được dỡ bỏ trong những năm gần đây vẫn chưa được khử nhiễm một cách hợp lý, khiến những người dân trở về có thể phải chịu ảnh hưởng bởi mức độ nguy hại gây ra bởi bức xạ trong nhiều thập

kỷ. Theo ông Shaun Burnie, chuyên gia cao cấp về hạt nhân của tổ chức Hòa bình xanh Đông Á cho biết: “Các Chính phủ kế nhiệm trong 10 năm qua... đã cố gắng tạo ra một huyền thoại về thảm họa hạt nhân. Họ đã tìm cách đánh lừa người dân Nhật Bản bằng cách xuyên tạc sự thật về hiệu quả của chương trình khử nhiễm và phớt lờ các rủi ro phóng xạ”.

Nguyễn Thị Thu Hà

Ban Kế hoạch và Quản lý khoa học

Nguồn: <https://www.theguardian.com/environment/2021/mar/10/fukushima-meltdown-did-not-damage-health-un-japan>

ROSATOM ĐẶT MỤC TIÊU XÂY DỰNG 24 LÒ PHẢN ỨNG MỚI Ở NGA VÀO NĂM 2045

Rosatom ra thông báo việc thực hiện quyết định của Tổng thống Nga Vladimir Putin về việc tăng tỷ trọng năng lượng hạt nhân trong hỗn hợp năng lượng quốc gia lên 25% vào năm 2045. Theo ước tính sơ bộ, sẽ cần xây dựng ít nhất 24 lò phản ứng mới bao gồm cả các lò ở những khu vực khác nhằm đạt được mục tiêu này.



Tổng Giám đốc Rosatom, ông Alexey Likhachov phát biểu vào ngày 5 tháng 3 (Ảnh: Strana Rosatom)

Tổng Giám đốc Tập đoàn hạt nhân Rosatom, ông Alexey Likhachov đã ra thông báo vào ngày 5 tháng 3 - ‘ngày thông tin’ đầu tiên của Rosatom trong năm nay. Nội dung tuyên bố của ông đã

được tạp chí Strana Rosatom của công ty đăng tải.

Vào cuối năm 2020, tỷ trọng điện hạt nhân trong hỗn hợp năng lượng của Nga đang duy trì ở mức 20,28%. Nước này hiện có 11 nhà máy điện hạt nhân đang hoạt động, bao gồm cả nhà máy điện hạt nhân nổi Akademik Lomonosov với 37 tổ máy có tổng công suất lắp đặt khoảng 29,4 GWe. Năm ngoái, năng lượng hạt nhân đã tạo ra một lượng điện kỷ lục cho Nga lên tới gần 215,8 TWh.

Ông Likhachov nhận định những khó khăn do đại dịch gây ra khiến thành tựu này, “càng có ý nghĩa hơn”. Ông cho rằng: “Chương trình nghị sự về môi trường và biến đổi khí hậu đang ngày càng trở nên quan trọng trên thế giới. Những thách thức trong nước ngày càng phức tạp và lớn hơn. Tổng thống và chính phủ đang dựa vào năng lực của các tập đoàn nhà nước trong việc tái cơ cấu lĩnh vực công nghệ của nền kinh tế. Sắp tới, từng bộ phận, từng doanh nghiệp sẽ lần lượt đưa ra các kế hoạch nhằm tăng doanh thu, giảm chi phí”.

Chiến lược của công ty (Rosatom Vision-2030) được ban giám sát bổ sung vào năm ngoái đặt mục tiêu tăng doanh thu lên 4 nghìn tỷ RUB (tương đương 54 tỷ USD) với việc mở rộng đáng kể thị phần của các sản phẩm mới và đơn đặt hàng từ nước ngoài, công nghệ mới với tiềm năng xuất khẩu và những thay đổi về chất trong chính Rosatom. Những thay đổi đó nằm ở việc xóa bỏ ranh giới giữa các doanh nghiệp và các bộ phận, cũng như tạo ra một môi trường tốt cho sự phát triển của các nhân viên.

Doanh thu từ các sản phẩm mới sẽ cần tăng khoảng 20% hàng năm để đạt được mục tiêu năm 2030. Tổng Giám đốc Rosatom cho rằng: “Điều này đòi hỏi những thay đổi về chất, có thể nói là một bước nhảy vọt về lượng tử. Năng lượng gió, y học hạt nhân, sản phẩm kỹ thuật số, vật liệu composite - những lĩnh vực này từng góp phần vào sự phát triển mạnh mẽ và bây giờ chúng tôi kỳ vọng sẽ tạo ra lợi nhuận kinh tế”.

Khi khởi động chương trình Phát triển công nghệ và nghiên cứu sử dụng năng lượng hạt nhân, ông Likhachov nhấn mạnh “sự ủng hộ của tổng thống” đối với dự án Big Sarov được thể hiện bằng việc mở thêm một chi nhánh của Đại học Tổng hợp Moscow và xây dựng một thành phố học thuật.

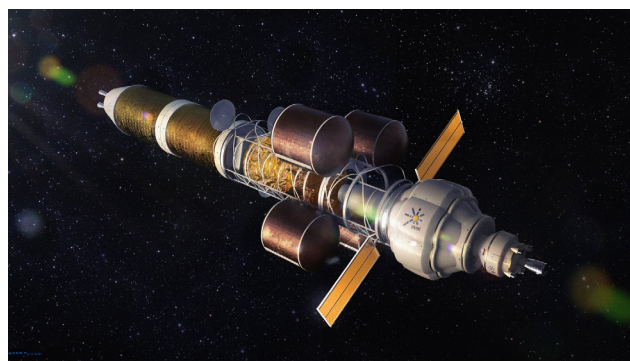
Trung tâm hạt nhân khác của Rosatom - Viện Nghiên cứu Vật lý Thực nghiệm, Nga (VNIITF) đang nghiên cứu phát triển công nghệ chuyển đổi khí tự nhiên để phát triển năng lượng hydro và sử dụng hydro trong công nghiệp. Dự án này tạm được gọi tên “Snezhinsk mới”.

Trần Thiện Phương Anh

Ban Kế hoạch và Quản lý khoa học

Nguồn: <https://www.world-nuclear-news.org/Articles/Rosatom-targets-24-new-reactor-units-in-Russia-by>

CÁC CHUYÊN GIA TÍNH ĐẾN VỀ VIỆC SỬ DỤNG TÊN LỬA HẠT NHÂN ĐỂ ĐƯA CON NGƯỜI LÊN SAO HỎA



Một mô hình tàu vũ trụ chạy bằng năng lượng hạt nhân một ngày nào đó có thể chở người lên sao Hỏa. Theo các chuyên gia, động cơ đẩy hạt nhân có thể cho phép thực hiện các chuyến du hành nhanh hơn. Theo USNC-Tech

Khi tàu thăm dò Perseverance của NASA chạm xuống bề mặt sao Hỏa vào ngày 18/2/2021, con người đã hò reo từ khắp nơi trên hành tinh Trái đất.

Nhưng nếu cơ quan vũ trụ hoặc những người khác hy vọng rời đi và gửi phi hành gia lên sao Hỏa, các chuyên gia cho rằng họ cần xem xét một công nghệ đã được nghiên cứu cách đây hàng thập kỷ nhưng chưa bao giờ được phát triển đầy đủ: tên lửa chạy bằng năng lượng hạt nhân.

Roger Myers, một nhà tư vấn hàng không vũ trụ độc lập và đồng chủ tịch hội đồng do Viện Hàn lâm Quốc gia triệu tập để nghiên cứu động cơ hạt nhân cho biết: “Nếu chúng tôi quyết định gửi con người lên sao Hỏa, động cơ đẩy hạt nhân có thể là trọng tâm của hành trình đó”.

Một báo cáo mới từ Myers và các đồng nghiệp của ông cho thấy NASA nên bắt đầu nghiên cứu động cơ đẩy hạt nhân ngay từ bây giờ, nếu họ hy vọng sẽ sử dụng nó trong sứ mệnh sao Hỏa vào năm 2039. Mặc dù NASA đã chi một số tiền để nghiên cứu công nghệ này, Myers nói, nguồn tài trợ sẽ “phải được tăng lên đáng kể nếu chúng ta muốn cán mốc vào năm 2039”.

Ý tưởng sử dụng các lò phản ứng hạt nhân cho động cơ đẩy đã có từ những ngày đầu tiên của chương trình vũ trụ Hoa Kỳ. Trong những năm 1950 và 1960, các nhà khoa học của cơ quan mà sau này gọi là Ủy ban Năng lượng nguyên tử đã phát triển một loạt tên lửa hạt nhân. Chương trình được thực hiện với sự hợp tác của NASA và phát triển các nguyên mẫu hoạt động. Nhưng nó đã bị hủy bỏ vào đầu những năm 1970, sau khi có thông tin rõ ràng về các sứ mệnh mà nó cần, để du hành đến sao Hỏa và mặt trăng, khó có thể tiếp tục.

Kể từ đó, công nghệ này đã được tài trợ lẻ tẻ trong các năm, ngay cả khi các công nghệ du hành vũ trụ khác đã đang tiếp tục phát triển. Đáng chú ý nhất là trong trường hợp của sao Hỏa, Myers cho biết các nhà khoa học và kỹ sư đã đạt được những bước tiến đáng kinh ngạc trong công nghệ robot để khám phá Hành tinh Đỏ.

Myers nói: “Chúng ta có thể tạo ra một lượng lớn

khoa học kỳ diệu với robot, như chúng ta đang khám phá ngày nay”.

Đưa con người lên sao Hỏa là một vấn đề khác. “Có rất nhiều yếu tố cần được xem xét, bao gồm những việc như bạn có thể đến đó nhanh như thế nào? Bạn sẽ ở trên sao Hỏa bao lâu? Bạn có thể quay lại nhanh chóng và đáng tin cậy như thế nào?”, Myers nói.

Ông nói, những câu hỏi trên đều hướng đến một điều: giảm thiểu thời gian từ khi các phi hành gia rời trái đất đến khi họ quay trở lại. Chuyển đi phải càng nhanh càng tốt, tuy nhiên đi nhanh thì tốn nhiên liệu. Myers và hội đồng cho biết rằng đối với chuyến hành trình cơ bản nhất của con người lên sao Hỏa sẽ cần khoảng một nghìn tấn nhiên liệu đẩy.

Số nhiên liệu này là từ Trái đất, mang trên hàng tá tên lửa nhỏ được sử dụng để phóng một tàu vũ trụ lớn hơn tới sao Hỏa. Việc này sẽ rất tốn kém và nguy hiểm, và thậm chí với tất cả số nhiên liệu đẩy, các phi hành gia sẽ phải ở trên sao Hỏa trong khoảng 500 ngày trong khi chờ đợi hai hành tinh sắp thẳng hàng để cho phép họ quay trở lại trái đất mà sử dụng càng ít nhiên liệu đẩy càng tốt.

Ngược lại, năng lượng hạt nhân có thể cho phép hoàn thành sứ mệnh với ít nhiên liệu hơn và trong thời gian ngắn hơn. Do có thêm lực đẩy của các động cơ tên lửa hạt nhân, các phi hành gia có thể đi đường tắt trở về Trái đất bằng cách quay vòng quanh mặt trời và sao Kim. Nhiệm vụ do đó cũng có nghĩa là khoảng thời gian lưu trú đầu tiên trên sao Hỏa sẽ ngắn hơn, với chỉ khoảng một tháng, thay vì 500 ngày như thông thường.

Vishal Patel, một nhà khoa học tên lửa hạt nhân của công ty có tên Ultra Safe Nuclear Corporation, cho biết: “Nếu bạn muốn lên sao Hỏa, hạt nhân là một lựa chọn thông minh”.

Patel và các đồng nghiệp của ông đang nghiên cứu phiên bản tên lửa hạt nhân đã được Mỹ thử nghiệm trước đó. Nó liên quan đến việc bắn khí

hydro qua lõi của một lò phản ứng hạt nhân được thiết kế đặc biệt. Hydro sẽ làm cho lò phản ứng nóng lên, gây dẫn nổ hydro và đẩy ra khỏi vòi phun, tạo ra lực đẩy.

Patel cho biết, thiết kế có vẻ đầy hứa hẹn. “Hóa học có vẻ tốt, vật lý hạt nhân có vẻ tốt, việc chế tạo có vẻ đang đi đúng hướng”, ông nói.

Loại tên lửa hạt nhân thứ hai sẽ sử dụng lò phản ứng hạt nhân theo cách thông thường hơn. Trong phiên bản này, lò phản ứng sẽ tạo ra điện mà sau đó có thể được sử dụng để cung cấp năng lượng cho một động cơ tên lửa khác, chẳng hạn như “máy đẩy ion” loại được sử dụng trên một số vệ tinh.

Học viện Quốc gia nhận thấy mỗi thiết kế đều có những thách thức đáng kể cần phải vượt qua trước khi chúng sẵn sàng cho con người. Đối với tên lửa hạt nhân sử dụng hydro, các vật liệu sẽ phải được phát triển để có thể chịu được nhiệt độ cực cao bên trong lõi lò phản ứng. Tên lửa cũng cần bộ phận lưu trữ hydro tiên tiến để nhiên liệu của nó không bị rò rỉ.

Ngược lại, hệ thống phát điện hạt nhân sẽ cần các tấm tản nhiệt khổng lồ nhô ra từ tàu vũ trụ để giúp xử lý nhiệt do lò phản ứng tạo ra. Nó cũng sẽ đòi hỏi nhiều nghiên cứu hơn nữa để tìm ra cách tích hợp lò phản ứng với các loại máy đẩy và hệ thống điện khác nhau.

Patel nhận ra rằng việc phóng một lò phản ứng hạt nhân từ trái đất có thể khiến một số người lo lắng, nhưng ông nói rằng Tập đoàn hạt nhân siêu an toàn (Ultra Safe Nuclear Corporation) đang nỗ lực để làm cho nó trở nên ... cực kỳ an toàn.

Ông nói: “Chúng tôi sẽ sử dụng các tên lửa thông thường để đưa nó vào không gian và chúng tôi sẽ có các biện pháp an toàn để phòng trường hợp tên lửa hóa học gặp trục trặc”.

Lò phản ứng hạt nhân sẽ vẫn ngừng hoạt động trong suốt quá trình ra khỏi bề mặt Trái đất, và

ngay cả khi tên lửa phát nổ, nó sẽ không tan chảy. Các phi hành gia sẽ không kích hoạt hệ thống tên lửa hạt nhân cho đến khi tàu vũ trụ cách trái đất một khoảng cách an toàn.



Tên lửa hạt nhân có thể trông rất giống một tên lửa thông thường, nhưng hoạt động bằng năng lượng hạt nhân. Theo USNC-Tech.

Lò phản ứng cũng sẽ được che chắn để bảo vệ các phi hành gia khỏi bức xạ của nó, Patel nói. Myers nói thêm rằng nguy cơ bức xạ lớn hơn đến từ chính không gian. Cả Mặt trời và Ngân hà đều phát ra bức xạ mạnh có thể gây hại cho bất kỳ ai bên ngoài bầu khí quyển của Trái đất. Ông nói, tên lửa hạt nhân sẽ bảo vệ các phi hành gia bằng cách giữ thời gian di chuyển xuyên không gian càng ngắn càng tốt.

Cuối cùng vẫn chưa rõ liệu tên lửa hạt nhân có thể cất cánh khỏi mặt đất hay không. Việc phát triển công nghệ là vô cùng tốn kém và vẫn còn nhiều trở ngại để làm cho nó hoạt động. Trong một tuyên bố, NASA cho biết họ sẽ “xem xét thêm các khuyến nghị của ủy ban và chia sẻ chúng với các bên liên quan”.

Myers cho biết ông tin rằng NASA ít nhất nên bắt đầu đầu tư để xem liệu những tên lửa như vậy có thể đóng một vai trò nào đó trong chuyến đi đầu tiên của nhân loại lên sao Hỏa hay không. Ông

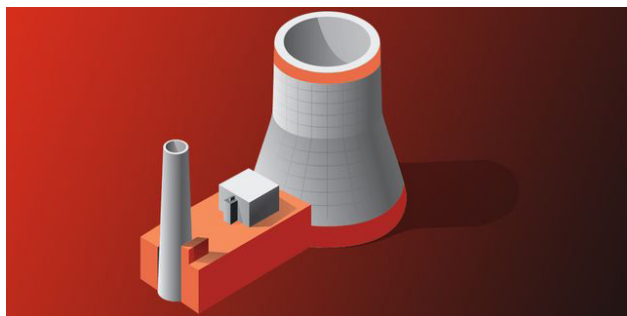
nói: “Hiện tại, chúng tôi không có dữ liệu để đưa ra quyết định tốt về các hệ thống này”.

Phạm Khắc Tuyên

Ban Hợp tác quốc tế

Nguồn: <https://www.npr.org/2021/02/24/970979229/experts-ponder-nuclear-rockets-to-send-humans-to-mars>

NGÀY CUỐI CÙNG TRÊN CƯƠNG VỊ TỔNG THỐNG, DONALD TRUMP YÊU CẦU QUÂN ĐỘI SỬ DỤNG Lò PHẢN ỨNG HẠT NHÂN CỖ NHỎ



Loại lò phản ứng cỡ nhỏ cũng có thể cung cấp điện cho tàu vũ trụ quân đội trong các nhiệm vụ dài ngày

Văn phòng Tổng thống Donald Trump đã yêu cầu Bộ Quốc phòng Mỹ (DOD) nghiên cứu và phát triển những lò phản ứng hạt nhân siêu nhỏ có thể giúp cung cấp điện cho các căn cứ quân sự tại nơi hẻo lánh hay thậm chí là tàu vũ trụ quân sự. Những lò phản ứng này sẽ phát điện phục vụ các căn cứ quân sự ở nước ngoài, tàu vũ trụ, căn cứ ngoài vũ trụ, hay thậm chí là những căn cứ nằm trong nước Mỹ nhưng đã bị hủy diệt sau thảm họa thiên nhiên.

Theo tờ Defense News, Trump vừa ký một sắc lệnh nhằm hỗ trợ sự phát triển và ứng dụng của các lò phản ứng hạt nhân cho quốc phòng và các chuyến bay vũ trụ. Sắc lệnh này cho biết hiện Bộ Quốc phòng đang sử dụng gần 38 triệu lít nhiên liệu mỗi ngày và 30 tỷ kWh điện mỗi năm”. Hay tương đương với lượng năng lượng (quy điện)

của cả bang Tây Virginia dùng một ngày. Do bản chất khẩn cấp của nhiệm vụ quốc phòng, việc tạo ra nguồn cung năng lượng ổn định và tin cậy là ưu tiên hàng đầu cho an ninh quốc gia.

Việc phát triển các loại lò mô đun công suất nhỏ “sẽ giúp duy trì và phát triển sự thống trị của Mỹ về mặt chiến lược khắp cả không gian chiến trường trong vũ trụ hay trên mặt đất. Văn phòng của ông Trump dự đoán mỗi lò phản ứng dạng mô đun sẽ có công suất phát điện 300 MW hay một lò phản ứng cỡ siêu nhỏ sẽ có công suất phát nhỏ hơn 10 MW. Theo Hiệp hội Pháp quy Hạt nhân, mỗi MW công suất phát có thể cấp điện cho 900 hộ gia đình phía Đông Bắc nước Mỹ hoặc 460 hộ ở phía Nam.

Mục tiêu của chính sách này là cung cấp được các lò phản ứng hạt nhân gọn nhẹ có thể cung cấp năng lượng cho căn cứ quân sự Mỹ ở nước ngoài. Thay vì phải phụ thuộc vào lưới điện của nước sở tại, quân đội Mỹ chỉ cần chuyển lò phản ứng bằng đường tàu biển hoặc đường hàng không, khởi động lò và sử dụng điện. Những lò phản ứng như thế này cũng có thể cung cấp năng lượng cho các căn cứ bị tàn phá bởi thảm họa thiên nhiên như trận lụt mới đây đã gây hư hại cho Căn cứ Không quân Offutt tại Nebraska hay cơn lốc xoáy đã tàn phá Căn cứ Không quân Tyndall tại Florida, hay như trận động đất gây thiệt hại hàng tỷ đô la tại Căn cứ Hải quân China Lake xa xôi, bang Florida.

Sắc lệnh này cũng chỉ đạo Lầu năm góc phải “Quyết định xem có thể khai thác hiệu quả các lò phản ứng hạt nhân tiên tiến để đem lại lợi ích cho những dự án không gian trong tương lai của Bộ Quốc phòng hay không” và nghiên cứu thêm về lò phản ứng hạt nhân siêu nhỏ phục vụ các hành trình trong vũ trụ.

Trong sắc lệnh, cả NASA cũng nhận được chỉ thị phải nghiên cứu khả năng sử dụng năng lượng hạt nhân, cụ thể là “các lò phản ứng có công suất từ 100 kW trở xuống có thể cần thiết để hỗ trợ

sinh quyển cho con người, ISRU, các cơ sở hạ tầng và xe tự hành trên cả mặt trăng và sao Hỏa”.

An Thái, Thục Phương

Viện Công nghệ xạ hiếm

Nguồn: <https://www.popularmechanics.com/military/research/a35216698/trump-military-tiny-nuclear-reactors/>

TỔ CHỨC LƯƠNG THỰC VÀ NÔNG NGHIỆP LIÊN HIỆP QUỐC VÀ CƠ QUAN NĂNG LƯỢNG NGUYÊN TỬ QUỐC TẾ TĂNG CƯỜNG QUAN HỆ ĐỐI TÁC, NHẪM THỨC ĐẨY GIÁM SÁT VÀ KIỂM SOÁT DỊCH BỆNH



Tổng Giám đốc Cơ quan Năng lượng Nguyên tử Quốc tế, ông Rafael Mariano Grossi đã ký Thỏa thuận sửa đổi với Tổng Giám đốc Tổ chức Lương thực và Nông nghiệp Liên Hiệp Quốc, ông Qu Dongyu, trong cuộc họp online vào ngày 23/2/2021.

(Ảnh: D. Calma / IAEA)

Trong hơn 57 năm, quan hệ đối tác giữa Tổ chức Nông lương Liên hợp quốc (FAO) và Cơ quan Năng lượng Nguyên tử Quốc tế (IAEA) đã góp phần giải quyết các thách thức toàn cầu, bao gồm các vấn đề về mất an ninh lương thực, biến đổi khí hậu, dịch bệnh ở động vật và gần đây nhất phải kể đến là đại dịch COVID-19. IAEA và FAO đã ký một Thỏa thuận sửa đổi trong đó nâng cấp mối quan hệ đối tác của họ và mở rộng tầm nhìn trong công việc.

Bộ phận hợp tác của FAO / IAEA về Kỹ thuật Hạt

nhân trong lương thực và nông nghiệp, gọi tắt là Trung tâm chung của FAO / IAEA. Trung tâm này bao gồm các Phòng thí nghiệm Nông nghiệp và Công nghệ Sinh học nhằm mục đích hỗ trợ nâng cao năng lực cho các Mục tiêu Phát triển Bền vững của Liên hợp quốc.

Ông Qu Dongyu, Tổng Giám đốc FAO cho rằng “Trung tâm Liên hợp FAO/IAEA sẽ tiếp tục phản ánh quan hệ đối tác chiến lược lâu dài giữa FAO và IAEA trong việc phát triển nông nghiệp bền vững và an ninh lương thực sử dụng khoa học và công nghệ hạt nhân”. Trung tâm sẽ vẫn là tổ chức chung hỗ trợ khẩn cấp trong đại dịch COVID-19, cũng như hợp tác Nam-Nam và hợp tác ba bên.

Ông Rafael Mariano Grossi, Tổng Giám đốc IAEA nhận định: “Chúng ta đang bắt đầu một kỷ nguyên hợp tác mới giữa FAO và IAEA. Điều này nhằm tăng cường mối quan hệ đối tác chiến lược vì lợi ích chung của hàng triệu người dân trên thế giới”.

Bản sắp xếp sửa đổi (Revised Arrangement) đã giới thiệu hai nội dung mới bổ sung bao gồm: việc mở rộng các lĩnh vực quan tâm chung và tăng cường hiệu quả quản lý. Việc mở rộng sẽ cải thiện vấn đề giám sát và kiểm soát các dịch bệnh từ động vật, động vật và thực vật xuyên biên giới. Năng lực nghiên cứu và phát triển của các phòng thí nghiệm IAEA sẽ được tích hợp với Sáng kiến Một sức khỏe* của FAO. Những nhà điều hành phụ trách lĩnh vực thú y và y tế công cộng sẽ được hưởng lợi trực tiếp từ các hoạt động nghiên cứu và phát triển chung với sự hướng dẫn của chuyên gia, cũng như hỗ trợ kỹ thuật, khoa học và phòng thí nghiệm. Kế hoạch phối hợp hành động ngăn ngừa các dịch bệnh truyền nhiễm từ động vật sang người ZODIAC** và Sáng kiến Một sức khỏe được đưa ra vào tháng 6 năm 2020 nhằm tăng cường sự chuẩn bị và khả năng của các Quốc gia Thành viên trong việc nhanh chóng phát hiện và ứng phó với các đợt bùng phát.

Việc tăng cường quan hệ đối tác FAO / IAEA sẽ thúc đẩy đóng góp của FAO trong việc xây dựng sức khỏe toàn cầu và cho phép tận dụng tốt hơn mạng lưới các phòng thí nghiệm thú y trên toàn thế giới của FAO đang hoạt động trong lĩnh vực này.

Lịch sử quan hệ đối tác FAO và IAEA

Bộ phận Liên hợp của FAO / IAEA về Năng lượng Nguyên tử trong Nông nghiệp được thành lập vào ngày 1 tháng 10 năm 1964. Các thỏa thuận được sửa đổi vào các năm 1966, 1979, 1989, 2001 và 2013. Kể từ ngày 1 tháng 1 năm 1989, Bộ phận hỗn hợp được gọi là Bộ phận chung FAO / IAEA Kỹ thuật hạt nhân trong thực phẩm và nông nghiệp.

*Sáng kiến Một sức khỏe (“One Health Initiative”) là một tiếp cận phối hợp đa phương để giải quyết các thách thức y tế môi trường toàn cầu.

** ZODIAC (Zoonotic Disease Integrated Action): Kế hoạch phối hợp hành động ngăn ngừa các dịch bệnh truyền nhiễm từ động vật sang người (ZODIAC) của IAEA được thành lập vào tháng 6 năm 2020 để giúp các quốc gia ngăn chặn đại dịch do vi khuẩn, ký sinh trùng, nấm hoặc vi rút gây ra từ động vật và có thể lây truyền sang người. Sử dụng phương pháp tiếp cận tổng hợp và có hệ thống, ZODIAC sẽ tăng cường sự chuẩn bị và khả năng của các Quốc gia Thành viên trong việc phát hiện nhanh chóng và ứng phó kịp thời khi bùng phát các dịch bệnh.

Trần Thiện Phương Anh

Ban Kế hoạch và Quản lý khoa học

<https://www.iaea.org/newscenter/news/fao-and-iaea-reinforce-partnership-aim-to-improve-monitoring-and-control-of-diseases>