



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

**Vietnam Journal of
Science and Technology - MOST**

B

Tập 58 - Số 9 - Tháng 9 năm 2016

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Nguyễn Văn Hiệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Nguyễn Việt Anh - Trường Đại học Xây dựng
Bùi Chí Bửu - Viện Khoa học Kỹ thuật Nông nghiệp Miền Nam
Vũ Dũng - Hội Tâm lý học Việt Nam
Trần Thọ Đạt - Trường Đại học Kinh tế Quốc dân
Nguyễn Đình Đức - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội
Vũ Minh Giang - Đại học Quốc gia Hà Nội
Trương Nam Hải - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Từ Quang Hiến - Trường Đại học Nông lâm Thái Nguyên
Phạm Huy Khang - Trường Đại học Giao thông Vận tải
Phạm Gia Khánh - Chủ tịch Hội Ghép tạng Việt Nam
Hồ Đắc Lộc - Trường Đại học Kỹ thuật Công nghệ TP Hồ Chí Minh
Nguyễn Thị Mỹ Lộc - Trường Đại học Giáo dục - Đại học Quốc gia Hà Nội
Bành Tiến Long - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Lê Quan Nghiệm - Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh
Mai Trọng Nhuận - Đại học Quốc gia Hà Nội
Nguyễn Thanh Phương - Trường Đại học Cần Thơ
Nguyễn Thanh Thủy - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội
Phạm Hùng Việt - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

TỔNG BIÊN TẬP

Đặng Ngọc Bảo

PHÓ TỔNG BIÊN TẬP

Nguyễn Thị Hải Hằng
Nguyễn Thị Hương Giang

TRƯỞNG BAN BIÊN TẬP

Phạm Thị Minh Nguyệt

TRƯỞNG BAN TRỊ SỰ

Lương Ngọc Quang Hưng

TRÌNH BÀY

Đinh Thị Luận

EDITORIAL COUNCIL

Nguyen Van Hieu - Vietnam Academy of Science and Technology
Nguyen Viet Anh - National University of Civil Engineering
Bui Chi Bui - Institute of Agricultural Science for Southern Vietnam
Vu Dung - Vietnam Association of Social Psychology
Tran Tho Dat - National Economics University
Nguyen Dinh Duc - University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi
Vu Minh Giang - Vietnam National University, Hanoi
Truong Nam Hai - Vietnam Academy of Science and Technology
Tu Quang Hien - Thai Nguyen University of Agriculture and Forestry
Pham Huy Khang - University of Transport and Communications
Pham Gia Khanh - President of Vietnam Society of Organ Transplantation
Ho Duc Loc - Ho Chi Minh City University of Technology
Nguyen Thi My Loc - University of Education, Vietnam National University, Hanoi
Banh Tien Long - Hanoi University of Science and Technology
Le Quan Nghiem - University of Medicine and Pharmacy of Ho Chi Minh City
Mai Trong Nhuan - Vietnam National University, Hanoi
Nguyen Thanh Phuong - Can Tho University
Nguyen Thanh Thuy - University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi
Pham Hung Viet - VNU University of Science

EDITOR-IN-CHIEF

Dang Ngoc Bao

DEPUTY EDITORS

Nguyen Thi Hai Hang
Nguyen Thi Huong Giang

HEAD OF EDITORIAL BOARD

Pham Thi Minh Nguyet

HEAD OF ADMINISTRATION

Luong Ngoc Quang Hung

ART DIRECTOR

Dinh Thi Luan

TÒA SOẠN

113 Trần Duy Hưng - Cầu Giấy - Hà Nội
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khcnvn@most.gov.vn
Tạp chí điện tử: b.vjst.vn

EDITORIAL OFFICE

113 Tran Duy Hung Str. - Cau Giay Dist. - Hanoi
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khcnvn@most.gov.vn
E-journal: b.vjst.vn

GIẤY PHÉP XUẤT BẢN

Số 1153/GP-BTTTT ngày 26/7/2011
Số 2528/GP-BTTTT ngày 26/12/2012

Giá: 18000^d

PUBLICATION LICENCE

No.1153/GP-BTTTT 26th July 2011
No.2528/GP-BTTTT 26th December 2012

Tính năng lượng tự do gắn kết giữa LUSH và etanol bằng phương pháp động lực phân tử

Nguyễn Hòa Mi*, Đặng Ứng Vận

Trung tâm Ứng dụng tin trong hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 25/12/2015, ngày chuyển phản biện 31/12/2015, ngày nhận phản biện 21/1/2016, ngày chấp nhận đăng 25/3/2016

Bài báo công bố các tính toán năng lượng tự do liên kết giữa etanol và protein LUSH trong dung dịch nước bằng phương pháp động lực phân tử với phần mềm GROMACS4.0 theo quy trình tính của nhóm Dill. Các tính toán năng lượng tự do gắn kết giữa etanol và LUSH sử dụng mô hình tương tác của Lennard-Jones, trường lực OPLS-AA và mô hình của nước là TIP3P. Các giá trị năng lượng tự do hydrat hóa etanol được so sánh với thực nghiệm.

Từ khóa: etanol, phương pháp động lực phân tử, protein LUSH.

Chỉ số phân loại 1.4

Binding free - energy calculation of ethanol on protein LUSH in water by molecular dynamics

Summary

The paper deals with molecular dynamics for calculation of binding free - energy of ethanol on protein LUSH in water by GROMACS software and following the Dillgroup calculation procedure. The authors calculated the free energy for turning off the Lennard-Jones interactions of ethanol represented with the OPLS-AA force field in TIP3P water model. They achieved a high degree of statistical precision in molecular dynamic simulations, and by thermodynamic intergration method, the deviation of calculated free energy of ethanol hydration was about 0.02-0.60 kcal/mol from the experimental hydration free energy measurements. The calculated binding free energy of ethanol on protein LUSH in water is in a reasonable correspondence with experimental data.

Keywords: etanol, molecular dynamics, protein LUSH.

Classification number 1.4

Mở đầu

Tính toán năng lượng tự do là một trong những việc khó nhất và tốn kém thời gian nhất của động lực phân tử. Tuy vậy, về nguyên tắc, phương pháp này cho kết quả khá phù hợp với thực nghiệm và có thể dự báo chính xác năng lượng tự do của các quá trình hoá lý không kèm theo việc cắt đứt và hình thành các liên kết cộng hoá trị, ví dụ như quá trình solvate hoá, quá trình tạo phức Michaelis giữa phối tử và protein... Mặt khác, những thông tin chính xác về năng lượng tự do gắn kết cho phép chúng ta đi sâu tìm hiểu về cơ chế phản ứng enzyme, một khâu quan trọng trong các quá trình hoá sinh trong cơ thể sống.

Trong bài báo [1], chúng tôi đã trình bày những kết quả tính toán năng lượng tự do hydrat hoá của một số chất tương tự axit amin mạch bên bằng phần mềm GROMACS và theo quy trình tính của nhóm Dill [2, 3]. Bài báo này trình bày những ứng dụng của phương pháp nghiên cứu sự gắn kết giữa etanol và LUSH. Cho đến nay, người ta đã thừa nhận rộng rãi rằng, nhiều hiệu ứng sinh lý của việc nghiện rượu là kết quả trực tiếp của sự liên kết với các vị trí đặc trưng trong các protein neuron, chẳng hạn như các kênh ion hoặc các cấu tử khác của các tầng tín hiệu neuron. Nói chung, việc gắn kết với các đối tượng này xảy ra trong các túi đầy nước và dẫn tới những biến đổi trong cấu trúc và động lực học của protein. Trong khi đó, tương tác chính xác cần thiết như tính nhạy cảm với ancol của một số protein riêng vẫn còn bất định. LUSH là một protein gắn hương thơm (odorant binding protein) lấy từ *Drosophila melanogaster*, được sử dụng

*Tác giả liên hệ: Email: minguyenhhoa@gmail.com

như một mô hình gắn kết etanol - protein [4-6]. LUSH là protein phi enzyme cần thiết để đáp ứng cả về cách tương tác và về điện sinh lý học của các neuron khứu giác đối với các rượu mạch thẳng và ngắn [7]. Những nghiên cứu gần đây của Thode và cộng sự [8] đã khảo sát hiệu ứng của việc thay thế axit amin đặc trưng đến việc gắn kết protein. Những hiệu ứng này được xem xét dựa trên sự phối hợp các phương pháp động lực phân tử, nhiễu xạ tinh thể tia X phổ huỳnh quang và trải nhiệt (thermal unfolding). Tuy vậy, những tính toán động lực phân tử mới chỉ dừng ở việc nghiên cứu cấu trúc cân bằng. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu động lực phân tử một số tính chất năng lượng của hệ etanol - LUSH. Cơ sở lý thuyết của phương pháp tính năng lượng tự do gắn kết etanol - protein bằng động lực phân tử được trình bày trong phần cơ sở lý thuyết và phương pháp tính dựa trên phiên bản 4.0 của GROMACS. Phần cuối của bài báo dành cho kết quả tính và thảo luận đối với quá trình gắn kết etanol và LUSH.

Cơ sở lý thuyết

Việc tính toán năng lượng tự do được thực hiện dựa trên những nguyên lý của cơ học thống kê [4]. Đại lượng quan trọng nhất mà bài báo này quan tâm là năng lượng tự do A . Biến thiên năng lượng tự do ΔA từ trạng thái Z_0 đến trạng thái Z_1 gắn với năng lượng cấu hình E_0 và E_1 được tính theo phương pháp khử ghép đôi (double decoupling method) với thuật toán tích phân nhiệt động (thermodynamic integration - TI) xác định bởi hệ thức:

$$\Delta A = \int_0^1 \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda \quad (1)$$

trong đó:

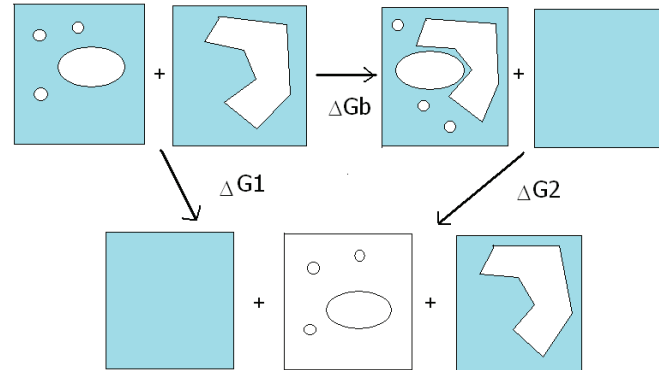
$$\frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial E(X, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \quad (2)$$

Ở đây, dấu ngoặc nhọn ký hiệu giá trị trung bình tập hợp theo hàm xác suất. Trong thực tế tính toán, tích phân được thay bằng tổng theo tất cả các khoảng xác định của λ . Việc mô phỏng động lực phân tử được tính với các giá trị khác nhau của λ từ 0 đến 1 với trung bình tập hợp được xác định ở mỗi giá trị λ .

Năng lượng tự do gắn kết phối tử - protein được tính theo chu trình nhiệt động học (hình 1) và biểu thức:

$$\Delta G_b = \Delta G_1 - \Delta G_2 \quad (3)$$

trong đó ΔG_1 và ΔG_2 là các biến thiên năng lượng tự do liên quan với việc khử ghép đôi phối tử (cùng với các ion trái dấu - counter - ion) khỏi dung môi (không có protein) và với việc khử ghép đôi phối tử (cùng với các ion trái dấu) khỏi dung môi và protein.



Hình 1: sơ đồ nguyên tắc tính toán năng lượng tự do gắn kết phối tử lên protein bằng phương pháp động lực phân tử

Phương pháp tính

Tính toán biến thiên năng lượng tự do bằng động lực phân tử được thực hiện trên phần mềm GROMACS. Quy trình tính bao gồm các bước sau đây xuất phát từ trạng thái 0 với $\lambda=0$:

1. Tối ưu cấu hình hệ mô phỏng thoát tiên bằng 5.000 bước thuật toán L-BFGS [9] sau đó bằng 5.000 bước thuật toán đường dốc nhất (steepest decent).

2. Đưa hệ về cân bằng nhiệt và cực tiểu hoá được thực hiện tiếp tục bằng cách tính 5.000 bước động lực Langevin (ngẫu nhiên) ở thể tích không đổi. Khoảng rộng của bước mô phỏng là 2 fs. Khoảng thời gian để căn chỉnh nhiệt độ (τ_t) là 0,1 ps, thuật toán LINCS [10] được sử dụng để củng cố các liên kết hydrogen theo các tham số mặc định.

3. Tính 50.000 bước động lực phân tử ở áp suất không đổi để tiếp tục đưa hệ về cân bằng nhiệt. Điều kiện Berendsen được sử dụng với $\tau_p=0,5$.

4. Tính động lực phân tử 2.500.000 bước (tương ứng với 5 ns) ở thể tích không đổi theo cách tương tự với bước 2 để thu được các giá trị trung bình (bước sản sinh số liệu - production).

5. Tăng λ và quay lại bước 1 nếu chưa đạt tới trạng thái 1.

Trong số các tham số GROMACS được dùng trong quá trình tính toán cần lưu ý: thừa số cắt khoảng tác

dụng xa của tương tác L-J (sc_alpha) là 0,5, tương tác L-J được cắt ở 9A, tương tác Coulomb gần được cắt ở 9A và sử dụng mẫu PME cho phần khoảng tác dụng xa, danh mục lân cận cũng được tính với cùng khoảng cách như lực Coulomb gần (rlist=rcoulomb=1,0 nm). Tính toán được thực hiện với 16 giá trị của λ trong khoảng 0÷1, cụ thể là $\lambda=(0,0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,65; 0,7; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95$ và 1,00).

Tất cả các câu lệnh cần thiết cho cả 16 giá trị của λ được ghi trong tệp RUN.sh. Dữ liệu tính toán được xử lý theo cả hai phương pháp tích phân nhiệt động (thermodynamic integration - TI) và nhiễu loạn (perturbation method - PM) trên phần mềm MATLAB. Về cơ bản, sự khác biệt năng lượng tự do giữa hai trạng thái 0 và 1 là tích phân của kỳ vọng của $dV/d\lambda$. Vì thế trước hết cần có giá trị trung bình của $dV/d\lambda$ ở mỗi giá trị của λ và tích phân bằng số các giá trị này trong khoảng λ từ 0 đến 1 bằng phương pháp hình thang. Theo phương pháp PM cần sử dụng các kỳ vọng của thế năng, sau đó tính tổng biến thiên năng lượng tự do theo [11].

Trạng thái 0 của các hệ được chọn là trạng thái có năng lượng cực tiểu sau các bước tính 1, 2 và được đưa về cân bằng nhiệt ở bước tính 3. Trạng thái 1 tương ứng với sự biến mất của solvate hoá được đặt tới bằng cách giảm dần hàm thế tương tác giữa phân tử và dung môi nước tới 0. GROMACS đã tham số hoá các tương tác tĩnh điện và Van der Waals giữa phân tử và môi trường thông qua λ sao cho khi $\lambda=0$ hệ ở trong trạng thái hydrat hoá đầy đủ và khi $\lambda=1$ các tương tác này biến mất ứng với trạng thái phân tử ảo. Thế năng tương tác phi liên kết phụ thuộc λ có dạng:

$$U_{\text{non}}(\lambda_C, \lambda_L) = \sum_{ij} \lambda_C \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \lambda_L \sum_{ij} \epsilon_{ij} \times \left(\frac{1}{[a_{ij}(1-\lambda_L) + (r_{ij}/\sigma_{ij})^6]^6} - \frac{1}{a_{ij}(1-\lambda_L) + (r_{ij}/\sigma_{ij})^6} \right) \quad (4)$$

trong đó tổng i lấy theo tất cả các nguyên tử của chất tan (S) và tổng j lấy theo tất cả các nguyên tử của dung môi (W). Phương trình (4) bao gồm số hạng Coulomb với sự phụ thuộc tuyến tính vào λ_C và số hạng Lennard-Jones có chứa hai tham số α_L và λ_L ; $\alpha=0,5$. Trạng thái 0 (solvate hoá đầy đủ) ứng với λ_C và $\lambda_L=1$. Trạng thái 1 (khử hoàn toàn solvate hoá) ứng với λ_C và $\lambda_L=0$.

Kết quả và thảo luận

Tính toán được thực hiện trước tiên với năng lượng tự do hydrat hoá của etanol. Xuất phát từ bản chất nhiễu loạn của phương pháp tính, để tăng độ chính

xác của kết quả, việc khử ghép đôi etanol - nước được chia thành 2 bước. Bước 1 khử tương tác tĩnh điện giữa etanol và nước (điều này được thể hiện trong tệp topology của GROMACS, điện tích của tất cả các nguyên tử của trạng thái $\lambda=1$ được đặt bằng 0. Sau đó, tại bước hai - khử tương tác Lennard-Jones, tất cả các nguyên tử của trạng thái $\lambda=0$ và $\lambda=1$ được đặt bằng 0 và tất cả các nguyên tử của etanol ở trạng thái $\lambda=1$ được đặt bằng DUM - nguyên tử ảo). Năng lượng tự do hydrat hoá là tổng của các biến thiên năng lượng tự do của hai bước này.

Hộp mô phỏng chứa 1 phân tử etanol và 344 phân tử nước. Sau 16 lần tính mô phỏng mỗi lần 2.500.000 bước với các giá trị λ khác nhau, GROMACS cho ra một khối lượng dữ liệu OUTPUT khổng lồ (2,2 GB). Thời gian tính toán cho một bộ số liệu này là 70 giờ trên PC với 2 GB RAM và DualCore. Bảng 1 trình bày năng lượng tương tác trung bình thu được ở trạng thái 0 của hệ etanol - nước. Hai dữ liệu quan trọng nhất đối với việc tính năng lượng tự do là thế năng và biến thiên thế năng theo λ ($dV/d\lambda$). Sự thăng giáng trong tiến trình mô phỏng của hai đại lượng này ở một vài giá trị của λ được trình bày trong hình 2. Dễ thấy rằng, sự thăng giáng là khá đều đặn trong suốt 5.000 ps. Độ trôi (drift) của các giá trị năng lượng đủ nhỏ, đảm bảo độ tin cậy thống kê của kết quả mô phỏng động lực phân tử. Tương tác L-J gần mang dấu dương đã xác nhận sự tồn tại những cặp nguyên tử giữa nước và etanol có khoảng cách nhỏ hơn σ (điểm 0 của hàm thế L-J).

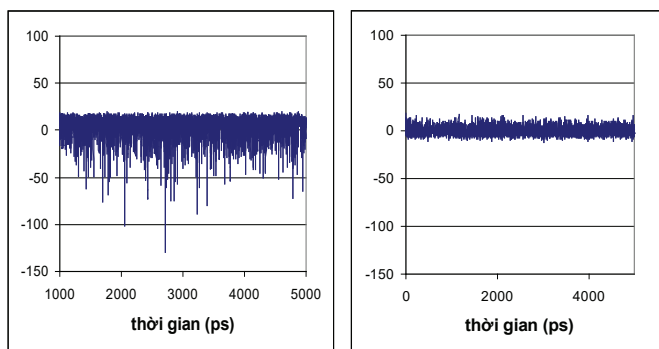
Bảng 1: năng lượng tương tác (KJ/mol) ở trạng thái $\lambda=0$ của etanol trong nước

Năng lượng	Trung bình	RMSD	Thăng giáng	Độ trôi (Drift)
LJ (lực gần)	3146,42	138,075	138,075	0,0000718269
Coulomb (lực gần)	-17309,5	208,456	208,456	0,000307968
Coulomb (lực xa)	-1787,88	9,75253	9,75249	0,0000194731
Thế năng	-16051,9	121,392	121,391	0,000318668
dVpot/ $\lambda d\lambda$	-3,79705	31,5991	31,5967	0,000268089

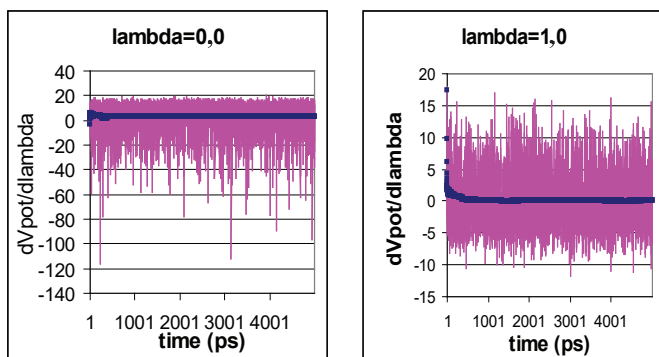
Bảng 2: $dVpot/d\lambda$ (KJ/mol) và thế năng của hệ etanol - nước ở các giá trị λ khác nhau (bước khử tương tác tĩnh điện)

λ	0,0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
dVpot/ λ	-3,7970	-2,9554	-5,3278	-6,8743	-8,6754	-5,6012	0,1156	6,6526
Thế năng	-16051,	-15976	-16020	-15998	-16024	-15992	-16016,7	-16002
λ	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	1,0
dVpot/ λ	8,6721	10,226	11,7527	9,52544	10,625	9,71036	7,90429	6,8132
Thế năng	-15989	-16020	-16032,2	-15,974	-16010	-16011,1	-15982,3	-15978,7

Tích phân $\langle dV_{\text{pot}}/d\lambda \rangle$ theo λ cho biến thiên năng lượng tự do tại bước khử tương tác tĩnh điện là 1,3488 KJ/mol và tại bước khử Lennard-Jones là 19,8125 KJ/mol so với giá trị năng lượng tự do hydrat hoá thực nghiệm của etanol là 4,88 Kcal/mol (20,43 KJ/mol) 9,1 là khá phù hợp.



Hình 2: sự thăng giáng của $dV_{\text{pot}}/d\lambda$ (KJ/mol) trong quá trình mô phỏng ở $\lambda=0$ (A) và 1 (B) của hệ etanol - nước



Hình 3: $dV_{\text{pot}}/d\lambda$ (màu ghi) trong tiến trình mô phỏng động lực phân tử. Giá trị trung bình dự báo (màu đen) nhận được từ kỹ thuật lọc Kalman

Sự phức tạp trong tương tác phối tử - protein ảnh hưởng rõ rệt đến sự hội tụ của $\langle dV_{\text{pot}}/d\lambda \rangle$. Ngay cả ở 5.000 ps thì trong một số trường hợp cụ thể giá trị trung bình này vẫn tăng đều đặn, không thể hiện rõ xu thế đạt tới giá trị cân bằng. Điều này chứng tỏ rằng, thời gian mô phỏng 5 ns là không đủ để có được giá trị tin cậy của $\langle dV_{\text{pot}}/d\lambda \rangle$. Việc kéo dài thời gian mô phỏng sẽ dẫn đến sự tốn kém về chi phí. Hầu hết các số liệu $\langle dV_{\text{pot}}/d\lambda \rangle$ dự báo đều hội tụ ở 5 ns. Hình 3 so sánh một số trường hợp cụ thể giữa giá trị trung bình và giá trị dự báo. Kết quả tính được trình bày trong bảng 2. Tích phân $\langle dV_{\text{pot}}/d\lambda \rangle$ theo λ cho giá trị năng lượng tự do của quá trình khử ghép đôi etanol khỏi protein LUSH và nước là 12,2 Kcal/mol. Thay thế giá trị của năng lượng tự do của quá trình khử ghép đôi etanol khỏi protein LUSH và nước và năng lượng tự do hydrat hoá của etanol vào phương trình (3) cho năng lượng tự do gắn kết etanol - protein LUSH là -8,7

Kcal/mol. So sánh với giá trị thực nghiệm 8,0 Kcal/mol [8, 11, 12] cho thấy sự phù hợp là có thể chấp nhận được. Kết quả $dV_{\text{pot}}/d\lambda$ (KJ/mol) và thế năng của hệ etanol-LUSH - nước được chỉ ra trong bảng 3.

Bảng 3: $dV_{\text{pot}}/d\lambda$ (KJ/mol) và thế năng của hệ etanol - LUSH-nước (bước khử tương tác tĩnh điện)

λ	0,0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$dV_{\text{pot}}/d\lambda$	4,05575	3,86363	3,83803	1,43031	-0,17674	-3,88264	-10,359	-18,8767
Thế năng	-9623,5	-9618,5	-9559,89	-9620,3	-9603,54	-9627,94	-9653,0	-9621,48
λ	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	1,0
$dV_{\text{pot}}/d\lambda$	-25,810	-31,647	-30,7597	-24,664	-16,9848	-10,6630	-5,0654	0,040086
Thế năng	-9608,2	-9649,4	-9669,23	-9634,2	-9613,73	-9606,28	-9673,4	-9586,43

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ của Quỹ Phát triển KH&CN quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 104.06-2013.68.

Tài liệu tham khảo

- [1] Dang Ung Van, Nguyen Hoa Mi (2009), *Journal of Chemistry*, **47**(6), pp.709-715.
- [2] http://www.dillgroup.ucsf.edu/group/wiki/index.php/Free_Energy:_Tutorial
- [3] M.R. Shirts and V.S. Pande J. (2005), *Chem. Phys.*, **122**, pp.134508(1)-134508(13).
- [4] C.D. Christ, A.E. Mark, W.F. van Gunsteren (2010), *J. Comput. Chem.*, **31**, pp.1569-1582.
- [5] A. Pohorille, C. Jarzynski, C. Chipot (2010), *J. Phys. Chem. B*, **114**, pp.10235-10253.
- [6] A. Villa and A.E. Mark (2002), *J. Comput. Chem.*, **23**, pp.548-553.
- [7] P. Xu, R. Atkinson, D.N.M. Jones, D.P. Smith (2005), *Neuron*, **45**, pp.193-200.
- [8] A.B. Thode, S.W. Kruse, J.C. Nix, D.N.M. Jones (2008), *J.Mol. Biol.*, **376**, pp.1360-1376.
- [9] <http://search.cpan.org/~laye/Algorithm-LBFGS-0.16/lib/Algorithm/LBFGS.pm>.
- [10] B. Hess, H. Beker, H.J.C. Berendsen, J.G.E.M. Fraaije (1997), *J. Comp. Chem.*, **18**, pp.1463-1472.
- [11] <http://www.sci.unisannio.it/docenti/graziano/PDF/GG45.pdf>.
- [12] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2853947/table/T2/M.Athans>, "Dynamic Stochastic Estimation, Prediction and Smoothing," Series of Lectures, Spring 1999.

Nghiên cứu mối liên hệ giữa thành phần hóa học của nước ngầm và ô nhiễm arsen tại khu vực tây bắc Hà Nội

Phạm Hùng Việt^{1*}, Trần Thị Mai¹, Phạm Thị Kim Trang¹, Vi Thị Mai Lan¹,
Vũ Thị Duyên¹, Đào Mạnh Phú², Dieke Postma³

¹Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Trung tâm Quan trắc Môi trường, Bộ Tài nguyên và Môi trường

³Viện Khảo sát Địa chất Đan Mạch và Greenland (GEUS)

Ngày nhận bài 4/1/2016, ngày chuyển phản biện 8/1/2016, ngày nhận phản biện 24/2/2016, ngày chấp nhận đăng 15/3/2016

Trong nghiên cứu này, một số thành phần hóa học trong 50 mẫu nước giếng khoan tại khu vực tây bắc Hà Nội đã được phân tích. Kết quả cho thấy, nước ngầm khu vực này bị ô nhiễm một số nguyên tố như arsen (As), sắt, mangan, amoni. Nồng độ As trong nước ngầm của các giếng nghiên cứu tương đối khác nhau, dao động trong khoảng từ dưới 5 đến 334 $\mu\text{g/l}$, trong đó có hơn 40% số giếng vượt quá tiêu chuẩn về As cho nước ngầm của Bộ Tài nguyên và Môi trường (50 $\mu\text{g/l}$). Nồng độ sắt trong nước ngầm của 50% số giếng nghiên cứu vượt tiêu chuẩn cho nước ngầm (5 mg/l). Sự ô nhiễm amoni là rất phổ biến với 90% số giếng nghiên cứu cao hơn tiêu chuẩn (0,1 mg/l). Sự phân bố của As có mối quan hệ rõ với sự biến đổi các thành phần oxy hóa khử trong nước ngầm. Nồng độ As cao thường được tìm thấy ở khu vực có những thành phần liên quan đến môi trường khử như sắt, amoni hay thành phần có sự cạnh tranh hấp phụ như photphat.

Từ khóa: arsen, nước ngầm, oxy hóa khử, thành phần hóa học.

Chỉ số phân loại I.4

Đặt vấn đề

Đồng bằng sông Hồng là khu vực có tới 11 triệu người chưa được sử dụng nước cấp và phải sử dụng nước ngầm từ các giếng khoan làm nguồn nước chính cho ăn uống [1]. Tuy nhiên, tại một số vùng, nước ngầm đang bị ô nhiễm As với nồng độ vượt quá giới hạn cho phép đối với nước uống của Tổ chức Y tế thế giới (WHO) cũng như quy chuẩn của Bộ Y tế Việt Nam (10 $\mu\text{g/l}$). Agusa và các cộng sự (2013) đã ghi nhận sự tích lũy As trong cơ thể người do sử dụng nước ngầm ô nhiễm As ở Đồng bằng sông Hồng, những khu vực bị ô nhiễm As (>50 $\mu\text{g/l}$) có tới 64% (trong số 213 người được nghiên cứu) tích lũy As trong tóc với nồng độ 1 mg/g, đây là mức nồng độ liên quan tới các bệnh nhiễm độc As [2]. Một nghiên cứu của Winkel và cộng sự [3] tại Đồng bằng sông Hồng với 512 mẫu giếng khoan cho thấy, trên 65% số mẫu có nồng độ As, mangan, bari, selen hoặc tất cả các nguyên tố này cao

hơn các giá trị cho phép của WHO. Các giếng có nồng độ As cao nhất thường tập trung ở một dải rộng 20 km dọc theo ranh giới tây bắc - đông nam của Đồng bằng sông Hồng [3], trùng với vị trí của sông Hồng nguyên thủy (9000 năm trước công nguyên) [4]. Một điều đáng quan tâm là sự khác nhau về nồng độ của As trong các giếng khoan, có những giếng nồng độ cao trên 800 $\mu\text{g/l}$ và giếng không phát hiện thấy As chỉ trong bán kính khoảng 100 m [3]. Đã có một vài giải thích được đưa ra về sự khác biệt này, đó là sự khác nhau về thành phần đá, khoáng, tính chất địa hóa, thủy động lực học, các vật chất hữu cơ ở lớp dưới đất. Tuy nhiên, còn nhiều vấn đề chưa được rõ ràng, các bằng chứng vẫn còn hạn chế chưa thể giải thích một cách toàn diện và đầy đủ cho sự phân bố phức tạp của As trong các tầng ngầm nước [4-6].

Để dự đoán được tình trạng ô nhiễm As trong nước ngầm của một khu vực cần phải hiểu rõ các quá trình

*Tác giả liên hệ: Tel: 0913572589; Email: phamhungviet@hus.edu.vn

The correlation between chemical composition and arsenic contamination in groundwater of the Northwest Hanoi

Summary

The chemical composition of groundwater samples in 50 tubewells in the northwest Hanoi was determined in this study. The analysis result showed that groundwater in this area is contaminated by a number of trace elements such as arsenic (As), iron, manganese, and ammonium. Arsenic concentrations in tubewells were relatively different, ranging from under 5 to 334 $\mu\text{g/l}$; over 40% of the samples had higher As concentration than the Vietnam Standard for arsenic in groundwater (50 $\mu\text{g/l}$). Iron concentrations were high with 50% samples exceeding the standard concentration in groundwater (5 mg/l). The contamination of ammonia in groundwater was dominant here, 90% of the studied wells with higher contents of ammonia than the standard (0.1 mg/l). The distribution of arsenic seems to be closely related to the alteration of the redox conditions in the aquifers. High arsenic concentrations were found in groundwater areas with high iron and ammonia concentrations and also high composition of absorption competition as phosphate.

Keywords: arsenic, chemical composition, groundwater, redox.

Classification number 1.4

hình thành ô nhiễm As cũng như mối tương quan của As với các thành phần hóa học trong nước ngầm. Tuy nhiên, vấn đề này vẫn còn đang gây nhiều tranh cãi. Nhiều giả thiết đã được đưa ra để lý giải nguyên nhân hình thành ô nhiễm As, nhưng giả thiết được đông đảo các nhà nghiên cứu chấp nhận đó là sự hình thành ô nhiễm As trong điều kiện khử. Môi trường khử thường hình thành tại trầm tích trẻ tầng Holocen. Môi trường khử tại khu vực Đồng bằng bồi tích sông Hồng có liên quan tới quá trình phân hủy chất hữu cơ từ trầm tích trẻ

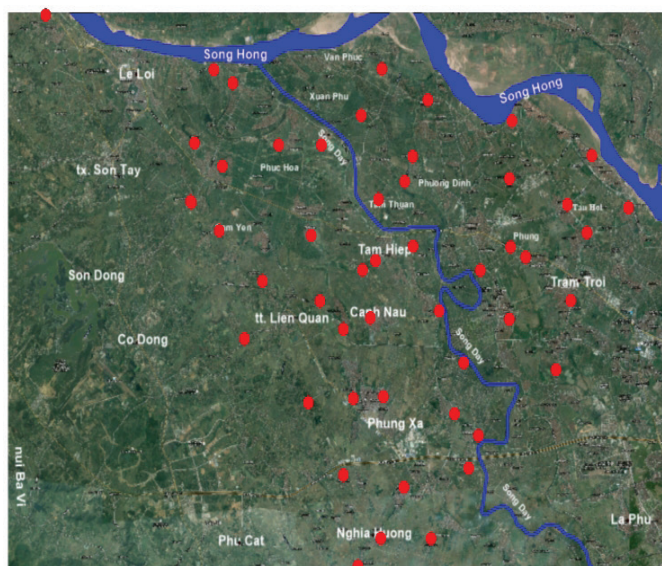
và kéo theo quá trình khử oxit sắt và metan hóa. Khi quá trình khử hòa tan oxit sắt xảy ra trong tầng chứa nước, As cũng đồng thời được giải phóng từ khoáng oxit sắt bị hòa tan [4-6]. Một số nhà nghiên cứu khác lại cho rằng, As được giải phóng bởi sự cạnh tranh vị trí hấp phụ trên bề mặt khoáng của PO_4^{3-} và HCO_3^- , các ion này được tạo ra thông qua quá trình hòa tan khoáng cacbonat và sự khử Fe oxit [7, 8]. Ngoài ra, Polizzotto và các cộng sự [9] còn cho rằng, As không chỉ được giải phóng bên trong tầng nước ngầm mà cả trên lớp đất bề mặt và sau đó được vận chuyển xuống các tầng cát chứa nước.

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu tại khu vực phía tây bắc Hà Nội, cách Hà Nội 30 km. Khu vực nghiên cứu nằm về một phía của sông Hồng và bao trùm một phần sông Đáy. Đây là khu vực trầm tích trẻ, mật độ dân cư không cao và không có các nhà máy khai thác nước lớn nên hạn chế được ảnh hưởng của con người tới thành phần hóa học và sự phân bố của As. Nghiên cứu này được thực hiện với mục tiêu xem xét mối liên hệ giữa các thành phần hóa học trong nước ngầm và ô nhiễm As tại khu vực tây bắc Hà Nội.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu và phương pháp lấy mẫu

Nghiên cứu thực hiện lấy 50 mẫu nước giếng khoan của 50 nhà dân tại khu vực phía tây bắc Hà Nội thuộc các huyện Hoài Đức, Đan Phượng, Phúc Thọ, Thạch Thất, Quốc Oai với mật độ lấy mẫu khoảng 7 $\text{km}^2/\text{mẫu}$ và độ sâu giếng trong khoảng từ 15-80 m (hình 1).



Hình 1: địa điểm nghiên cứu và vị trí các giếng lấy mẫu

Mẫu nước ngầm được lấy sau khi bơm bỏ đi khoảng 3-5 lần thể tích giếng và khi các thông số hiện trường như pH, oxy hòa tan (DO) và độ dẫn (EC) đã ổn định. Mẫu nước được lọc qua màng lọc cellulose acetat 0,2 μm . Mẫu phân tích anion không cần bảo quản; mẫu phân tích cation bảo quản bằng axit HNO_3 tới $\text{pH} \leq 2$, các mẫu nước được chuyển về phòng thí nghiệm tại Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững (CETASD), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, bảo quản trong tủ lạnh 4°C cho đến khi phân tích.

Phương pháp phân tích

Toàn bộ hóa chất sử dụng trong phân tích đều là loại dùng cho phân tích của các hãng Merck, Fluka và sử dụng nước deion trong quá trình chuẩn bị mẫu.

Các cation như Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , K^+ được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (AAS) (AA-6800, Shimadzu). Nồng độ As tổng được phân tích bằng phương pháp AAS kết hợp bộ hydrua hóa (HVG-AAS) sau khi toàn bộ As trong mẫu được khử về As(III) dưới tác dụng của NaI.

Các anion trong nước (NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , Br^-) được phân tích bằng phương pháp sắc ký ion (HIC-20A super, Shimadzu). PO_4^{3-} , NH_4^+ , SiO_3^{2-} được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử (UV-3101, Shimadzu).

Tất cả quá trình phân tích luôn được kiểm soát chất lượng bằng các dung dịch kiểm chứng như ICP Multi Element Standard IV, ICP-IX (Merck) và độ thu hồi luôn nằm trong khoảng 90-110%.

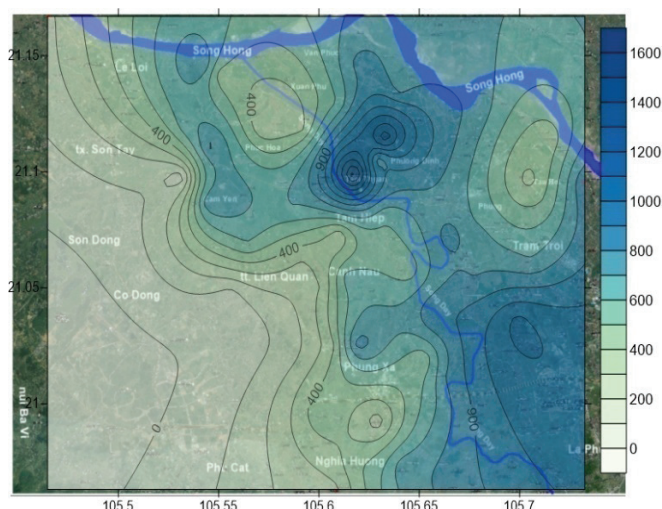
Kết quả và thảo luận

Thành phần hóa học nước ngầm khu vực nghiên cứu

Kết quả phân tích một số thành phần của 50 mẫu nước giếng khoan được tổng kết ở bảng 1. Nồng độ của các thành phần trong nước ngầm giữa các giếng biến động nhiều, khác nhau từ vài chục cho đến vài trăm lần. Giá trị độ dẫn (EC) cao ở hai bên bờ sông Đáy và sông Hồng (hình 2), nơi thường có trầm tích trẻ từ quá trình bồi tụ của hai con sông này nên nồng độ chất hữu cơ cao, do đó xảy ra quá trình phân hủy vật chất hữu cơ và giải phóng CO_2 vào trong nước, dẫn đến sự hòa tan đá khoáng và làm tăng giá trị EC trong nước ngầm.

Bảng 1: kết quả phân tích thành phần hóa học trong mẫu nước giếng khoan

	Nước giếng khoan			QCVN 09: 2008/BTNMT	Phần trăm số mẫu vượt quá tiêu chuẩn (%)
	Khoảng nồng độ	Trung vị	Trung bình		
As ($\mu\text{g/l}$)	<5-334	32,2	77	50	42
Fe ($\mu\text{g/l}$)	<0,25-32,2	6,2	8,2	5	50
NH_4^+ ($\mu\text{g/l}$)	<0,2-59	2,5	8,1	0,1	90
Mn^{2+} ($\mu\text{g/l}$)	<0,1-4,5	0,2	0,5	0,5	24
PO_4^{3-} ($\mu\text{g/l}$)	<0,05-2,3	0,6	0,7	-	-
Na^+ ($\mu\text{g/l}$)	2,8-82,3	17,8	25,7	-	-
K^+ ($\mu\text{g/l}$)	0,5-81,6	2,7	5,9	-	-
Ca^{2+} ($\mu\text{g/l}$)	<2-172,3	54	53,1	-	-
Mg^{2+} ($\mu\text{g/l}$)	<0,5-43,5	18,2	17,8	-	-
Cl ($\mu\text{g/l}$)	2,6-161	12,8	34	250	0
NO_3^- ($\mu\text{g/l}$)	<0,5-132,9	0,2	6,2	15	12
SO_4^{2-} ($\mu\text{g/l}$)	<0,5-74,6	0,9	9,5	400	0
EC ($\mu\text{S/cm}$)	43,5-1573	635	604	-	-
DO (mg/l)	0,4-4,3	0,6	0,8	-	-



Hình 2: sự phân bố của EC trong nước ngầm khu vực nghiên cứu

As, sắt và amoni là những thành phần có nồng độ trung bình vượt tiêu chuẩn cho phép đối với nước ngầm của Bộ Tài nguyên và Môi trường (QCVN 09: 2008/BTNMT). Đặc biệt là đối với amoni, số mẫu vượt tiêu chuẩn (0,1 mg/l) chiếm đến 90%. Tuy không phải là một nguyên tố có độc tính cao đối với cơ thể người nhưng trong quá trình khai thác, xử lý và lưu trữ nước, amoni có thể chuyển hóa thành nitrit và nitrat, là những hợp chất hóa học có độc tính cao hơn. Nồng độ amoni dao động trong khoảng từ dưới 0,2-60 mg/l, mẫu cao nhất thuộc xã Sơn Đồng (Hoài Đức) trong khu vườn nằm giữa cánh đồng, có nồng độ lên tới 59 mg/l, nồng độ cao đột biến này có thể do ảnh hưởng của hoạt động sản xuất nông nghiệp như sử dụng đạm

để tăng năng suất cây trồng.

Số mẫu có nồng độ As vượt tiêu chuẩn đối với nước ngầm (50 $\mu\text{g/l}$) là 21 mẫu, chiếm 42% số mẫu được phân tích. Nồng độ Fe cũng tương đối cao, 50% số mẫu vượt tiêu chuẩn (5 mg/l). Mn^{2+} có nồng độ dao động từ dưới 0,1 đến 4,5 mg/l, số mẫu vượt tiêu chuẩn đối với nước ngầm (0,5 mg/l) là 24%.

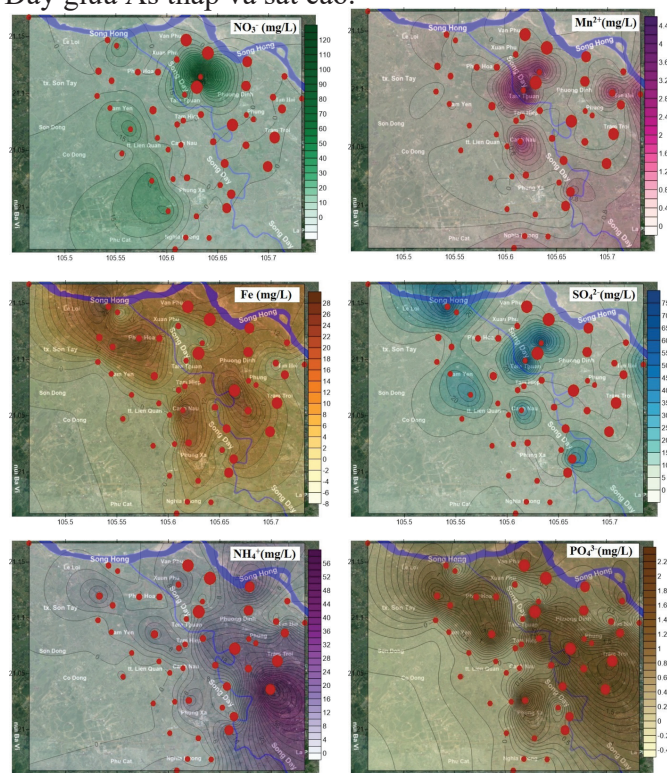
Ngoài ra, 12% số mẫu có nồng độ NO_3^- vượt tiêu chuẩn đối với nước ngầm (15 mg/l), nhưng hầu hết mẫu có nồng độ NO_3^- tương đối thấp, số mẫu có nồng độ dưới 0,5 mg/l chiếm đến 70%. Riêng có một mẫu nồng độ cao bất thường trên 132 mg/l, ở gần khu vực cánh đồng và gần ao, dự đoán có thể nước ngầm bị nhiễm chất thải hữu cơ từ nước mặt thấm xuống. Nồng độ SO_4^{2-} thấp hơn rất nhiều so với tiêu chuẩn của nước ngầm (400 mg/l). Điều này phù hợp với tính chất khử của nước ngầm nên chứa rất ít các dạng ô xy hóa như SO_4^{2-} . Tóm lại, các thành phần hóa học của nước ngầm biến đổi rất khác nhau ở từng vị trí giếng cụ thể nhưng nhìn chung nước ngầm của khu vực này có độ khoáng hóa cao và bị ô nhiễm bởi các thành phần như As, sắt, amoni và nitrat. Vì vậy, có thể có mối quan hệ nào đó giữa As và các thành phần khoáng hay các thành phần ô nhiễm trong nước ngầm. Để làm rõ điều này, bài báo tiếp tục đánh giá mối liên hệ giữa chúng trong sự phân bố trên khu vực nghiên cứu.

Đánh giá mối liên hệ giữa As và một số thành phần hóa học trong nước ngầm

Như đã nêu trên, cơ chế giải phóng As được đồng đảo các nhà nghiên cứu chấp nhận chính là giả thiết hòa tan khoáng oxit sắt trong môi trường khử. Chính vì vậy, nghiên cứu tập trung phân tích một số thành phần hóa học dễ bị ảnh hưởng bởi thể oxy hóa khử hay những thành phần đặc trưng cho môi trường oxy hóa khử như: oxy, nitrat, mangan, sắt, sunfat, amoni, photphat.

Sự phân bố của một số thành phần hóa học và As được biểu diễn trong hình 3. Nồng độ NO_3^- cao tại các xã Tam Thuấn, huyện Quốc Oai và huyện Thạch Thất thuộc khu vực bờ trái và cách xa sông Đáy, ở những khu vực có hàm lượng nitrat cao thì hàm lượng As khá thấp. Sự phân bố của SO_4^{2-} trong nước ngầm khá giống với NO_3^- , chủ yếu tập trung ở bờ phải sông Đáy và không đáng kể ở bờ trái sông. Sự phân bố này cho thấy, As thường có mặt tại những môi trường nước ngầm có tính ô xy hóa thấp, thể hiện ở nồng độ SO_4^{2-} , NO_3^- thấp.

Mangan hòa tan trong nước ngầm có nồng độ cao ở các xã Phương Đình, Tam Thuấn, Song Phượng và Đức Giang, mangan phân bố khá đều trong khu vực nghiên cứu, và trên biểu đồ cho thấy rằng những khu vực có nồng độ mangan cao thì nồng độ As thường thấp. Sắt trong nước ngầm phân bố trải dài theo khu vực nghiên cứu và có nồng độ cao ở khu vực dọc theo hai bờ sông Đáy. Tuy nhiên, khu vực có nồng độ As cao chủ yếu bên bờ phải sông, vì vậy thấy rõ mối tương quan thuận bên bờ phải và tương quan nghịch bên bờ trái sông Đáy giữa As thấp và sắt cao.

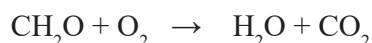


Hình 3: Sự phân bố các thành phần oxy hóa khử và As trong nước ngầm khu vực tây bắc Hà Nội [đường bình độ biểu diễn nồng độ của các thành phần oxy hóa khử. Chấm tròn đỏ với kích thước khác nhau biểu diễn nồng độ As ($\mu\text{g/l}$) trong nước ngầm (kích thước chấm càng to thì nồng độ càng cao, thay đổi từ dưới 5-334 $\mu\text{g/l}$)]

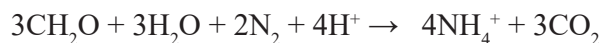
Amoni phân bố chủ yếu dọc theo sông Đáy và khá tương quan với phân bố của As, khu vực có nồng độ amoni cao thì nồng độ As cũng cao. Xu hướng phân bố của PO_4^{3-} và sắt khá giống nhau do hầu hết photphat có thể được giải phóng trong quá trình khử sắt oxit [6]. Mối tương quan thuận giữa As và photphat hình thành do sự tranh chấp trên bề mặt khoáng và giải phóng As vào nước ngầm. Mối tương quan này cũng được quan sát thấy ở khu vực nghiên cứu, những vùng có photphat cao thì nồng độ sắt cũng cao. Phía bờ phải sông Đáy, nồng độ As cao và nồng độ photphat cũng cao cho thấy mối tương quan thuận giữa hai thành phần này.

Sự phân bố của các thành phần trên trong nước ngầm phụ thuộc vào các điều kiện cũng như các quá trình hóa học xảy ra trong nước ngầm, đặc biệt là các quá trình oxy hóa khử. Quá trình oxy hóa khử trong nước ngầm là một chuỗi các phản ứng cùng với sự phân hủy các vật chất hữu cơ diễn ra tuần tự thông qua các chất nhận điện tử khác nhau [9]. Các quá trình này diễn ra như sau:

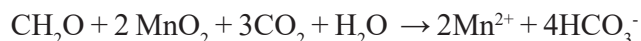
- Vi sinh vật tiêu thụ oxy hòa tan để phân hủy vật chất hữu cơ (vật chất hữu cơ có công thức là CH_2O):



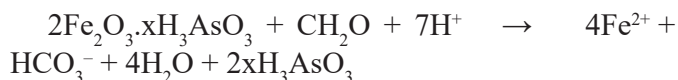
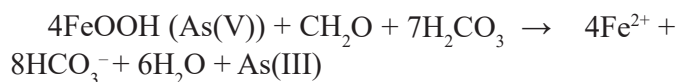
- Sự khử nitrat sẽ xảy ra khi oxy trong nước ngầm xuống thấp và không đủ cung cấp cho vi sinh vật sử dụng:



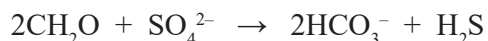
- Tiếp đó là sự khử mangan:



- Khi môi trường trở nên khử hơn sẽ xảy ra quá trình khử hòa tan sắt oxit đồng thời giải phóng As vào nước ngầm:



- Quá trình khử sunfat xảy ra trong môi trường khử hơn so với quá trình khử sắt:



Theo thứ tự các phản ứng trên thì những quá trình biến đổi của các thành phần này trong điều kiện oxy hóa khử đã ảnh hưởng tới sự phân bố của As (hình 3). Ở những vị trí có nồng độ As cao thuộc bờ phải sông Đáy có nồng độ cao các thành phần có tính khử (Fe^{2+} , NH_4^+) và thành phần hấp phụ cạnh tranh PO_4^{3-} . Những khu vực nồng độ As cao thường có nồng độ thấp các thành phần đặc trưng cho môi trường oxy hóa (O_2 , NO_3^- , mangan, SO_4^{2-}) vì chúng được vi sinh vật sử dụng để phân hủy các vật chất hữu cơ làm cho môi trường có tính khử hơn.

Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy, ở bờ phải sông Đáy,

nồng độ As có mối tương quan thuận với nồng độ các thành phần đặc trưng cho môi trường khử như Fe, NH_4^+ , PO_4^{3-} và có mối tương quan nghịch với nồng độ các thành phần đặc trưng cho môi trường oxy hóa như O_2 , NO_3^- , Mn^{2+} , SO_4^{2-} . Từ đó cho thấy, nơi nào có nồng độ cao các thành phần sắt, amoni và photphat và có nồng độ thấp oxy, nitrat, mangan và sunfat thường có nguy cơ ô nhiễm As cao, do đó nên khảo sát trước hoặc tránh khai thác nước ngầm ở những khu vực này để đảm bảo nước khai thác không bị ô nhiễm As.

Tài liệu tham khảo

- [1] M. Berg, C. Stengel, T.K. Pham Trang, H. Pham Viet, M.L. Sampson, M. Leng, S. Samreth, Fredericks (2007), "Magnitude of arsenic pollution in the Mekong and Red River Deltas - Cambodia and Vietnam", *Science of the Total Environment*, **372**, pp.413-425.
- [2] T. Agusa, T.K. Pham Trang, M. Vi Lan, H. Duong Anh, S. Tanabe, H. Pham Viet, M. Berg (2013), "Human exposure to arsenic from drinking water in Vietnam", *Science of the Total Environment*, **488-489**, pp.562-569.
- [3] L.H.E. Winkel, T.K. Pham Trang, M. Vi Lan, C. Stengel, M. Amini, T. Nguyen Ha, H. Pham Viet, M. Berg (2011), "Arsenic pollution of groundwater in Vietnam exacerbated by deep aquifer exploitation for more than a century", *Proceeding of National Academy of Science (PNAS)*, **108(4)**, pp.1246-1251.
- [4] J.M. McArthur, P. Ravenscroft, S. Safiulla, M.F. Thirlwall (2001), "Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh", *Water Resources Research*, **37**, pp.109-117.
- [5] S. Jessen, L. Flemming, D. Postma, H. Pham Viet, T. Nguyen Ha, Q. Pham Nhan, D. Dang Nhan, T. Mai Duc, T.M. Nguyen Hue, D. Trieu Huy, T. Tran Luu, H. Dang Ha, J. Rasmus (2008), "Palaeo-hydrogeological control on groundwater As levels in Red River delta, Vietnam", *Applied Geochemistry*, **23**, pp.3116-3126.
- [6] D. Postma, F. Larsen, T.M. Nguyen Hue, T. Mai Duc, H. Pham Viet, Q. Pham Nhan, S. Jessen (2007), "Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: Controlling geochemical processes and reactive transport modeling", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, pp.5054-5071.
- [7] U.S. Helle, D. Postma, J. Rasmus, L. Flemming (2012), "Competitive adsorption of arsenate and phosphate on calcite; experimental results and modeling with CCM and CD-MUSIC", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **93**, pp.1-13.
- [8] H.M. Anawar, M. Shafi Tareq, Golam Ahmed (2013), "Is organic matter a source or redox driver or both for arsenic release in groundwater?", *Physics and Chemistry of the Earth*, **58-60**, pp.49-56.
- [9] M.L. Polizzotto, C.F. Harvey, G. Li, B. Badruzzman, A. Ali, M. Newville, S. Sutton, S. Fendorf (2006), "Solid-phases and desorption processes of arsenic within Bangladesh sediments", *Chemical Geology*, **228**, pp.97-111.

Xác định đồng thời COD và Nitrat trong nước thải sinh hoạt bằng phương pháp trắc quang kết hợp với thuật toán hồi quy đa biến

Nguyễn Thị Ngọc Anh^{1*}, Tạ Thị Thảo², Trần Mạnh Đạt³

¹Bộ môn Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Phòng cháy Chữa cháy

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

³Trung tâm Môi trường và Sản xuất sạch, Cục Kỹ thuật An toàn và Môi trường Công nghiệp, Bộ Công thương

Ngày nhận bài 31/3/2016, ngày chuyển phản biện 4/4/2016, ngày nhận phản biện 8/4/2016, ngày chấp nhận đăng 24/5/2016

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã khảo sát điều kiện tối ưu để xác định đồng thời kali hydrophthalat (KHPH - chất chuẩn để xác định COD), NO_3^- và thấy rằng, KHPH và NO_3^- hấp thụ ánh sáng cực đại tại 198 và 205 nm tương ứng, do đó không thể xác định riêng rẽ 2 chỉ tiêu trên, để xác định đồng thời phải dựa trên sự liên hệ tuyến tính giữa nồng độ và cường độ vạch phổ từ 190 đến 300 nm, và pH tối ưu để độ hấp thụ quang đạt cực đại là 4,5. Trên cơ sở các kết quả khảo sát điều kiện tối ưu, phương trình đường hồi quy đa biến xác định đồng thời KHPH và NO_3^- đã được xây dựng. Kết quả phân tích 10 mẫu giả tự tạo theo mô hình hồi quy cấu tử chính PCR cho thấy, có sự trùng lặp giữa số liệu thực nghiệm nhận được và nồng độ cho trước trong phạm vi sai số tương đối cho phép (<15%). Phân tích hàm lượng KHPH và NO_3^- trong 4 mẫu thực bằng phương pháp xác định riêng rẽ và đồng thời đã cho kết quả khác nhau không đáng kể. Từ đó các tác giả đi đến kết luận, phương pháp hồi quy đa biến ứng dụng cho phân tích mẫu thực tế hứa hẹn cho kết quả phù hợp khi so sánh với phương pháp phân tích riêng rẽ, có thể áp dụng để phân tích các mẫu nước thải sinh hoạt thực tế.

Từ khóa: COD, hồi quy đa biến, NO_3^- .

Chỉ số phân loại 1.4

Đặt vấn đề

Nguồn nước thải sinh hoạt ô nhiễm không chỉ ảnh hưởng đến môi trường sống mà còn liên quan trực tiếp đến sức khỏe của con người. Khi hàm lượng các chất hữu cơ trong nước tăng cao, có thể gây ra các bệnh lý hết sức nguy hiểm cho con người như ung thư, ngộ độc... vì chúng thường là những chất độc và khá bền [1]. NO_3^- có nhiều trong nước cũng gây nên hiện tượng phú dưỡng làm cho thực vật, rong tảo phát triển nhanh, đồng thời khi COD, NO_3^- tăng làm giảm lượng oxy hòa tan trong nước và tạo ra mùi khó chịu, từ đó gây ảnh hưởng bất lợi đến sức khỏe của con người [2].

Hiện nay trong việc giám sát nguồn nước thải sinh hoạt để đánh giá sự ô nhiễm, người ta thường dùng các sensor đo phổ trực tiếp sử dụng detector UV có thể ngâm chìm trực tiếp trong nước và giám sát chất lượng nước thải một cách nhanh chóng. Tuy nhiên, do có sự chồng chéo phổ lên nhau của các chất gây ô nhiễm như phổ của các hợp chất hữu cơ và NO_3^- , NO_2^- làm cho tín hiệu thu được bị nhiễu hoặc không chính xác, từ đó làm sai lệch kết quả giám sát. Chẳng hạn, phổ hấp thụ

của NO_3^- và NO_2^- có bước sóng hấp thụ cực đại tương ứng tại 205 và 211 nm, các sensor không thể phân biệt được giữa hai ion này [3]. Qua tham khảo một số tài liệu [4, 5], chúng tôi thấy rằng cần có một phương pháp để tách được đồng thời tín hiệu của các phổ chồng chéo này một cách nhanh chóng. Phương pháp trắc quang phân tử UV-Vis kết hợp với thuật toán hồi quy đa biến là phương pháp đơn giản và nhanh chóng để phân tích các tín hiệu này với độ nhạy và độ chọn lọc cao.

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu các điều kiện tối ưu để xác định đồng thời hàm lượng COD và NO_3^- có trong nước thải sinh hoạt, tất cả các yếu tố ảnh hưởng đến độ nhạy của phương pháp đều được tối ưu hóa và xác định được vùng tuyến tính của COD và NO_3^- . Ma trận chuẩn thực nghiệm được xây dựng bằng cách đo độ hấp thụ quang của 25 mẫu với hàm lượng COD, NO_3^- lần lượt nằm trong khoảng tuyến tính của từng chỉ tiêu tương ứng, trong vùng bước sóng từ 190-300 nm. Sử dụng mô hình bình phương tối thiểu từng phần (PLS), bình phương tối thiểu nghịch đảo (ILS), bình phương tối thiểu thông thường (CLS) và hồi quy

*Tác giả liên hệ: Tel: 0988177986; Email: ngocanh.epu@gmail.com

Simultaneous determination of COD and Nitrate in waste water by spectrophotometric method combined with multivariate regression algorithm

Summary

This study examined the optimal conditions to identify simultaneously two targets COD and NO_3^- , and showed that the best properties that are best include the spectra around 190 to 300 nm, the maximum absorption of COD and NO_3^- respectively at 198 and 205 nm, and the optimal pH for optical absorption at a maximum of 4.5. From these optimal conditions, the construction of multivariate regression equation for simultaneous determination of COD and nitrates was conducted. Based on the analytical results of 10 pseudo samples selected from principal component regression model, there was a similarity between the received experimental data and the given concentration in a range of relative errors (permitted to be below 15%). Therefore, it is concluded that using multivariate regression analysis has a high recovery performance and consistent results as compared to the univariate analysis method, and is possible to apply for the analysis of waste water samples in reality.

Keywords: COD, multivariate regression, NO_3^- .

Classification number 1.4

cầu tử chính (PCR) để xây dựng đường chuẩn đa biến, từ đó xác định hàm lượng các chỉ tiêu có trong nước thải.

Nội dung nghiên cứu

Hóa chất, thiết bị

Máy trắc quang UV-Vis 1650PC - Shimadzu (Nhật Bản), dải bước sóng đo 190-900 nm. Các thiết bị, máy móc khác: máy đo pH, cân phân tích, buret, bộ cất đun hồi lưu, máy rung siêu âm, máy phá mẫu COD... Phần mềm Matlab7.9: chương trình hồi quy đa biến tuyến tính PLS, CLS, ILS và PCR; phần mềm xử lý thống kê Origin7.5 và MINITAB16. Tất cả các hoá chất được sử dụng là hoá chất tinh khiết phân tích. Dung dịch chuẩn gốc NO_3^- 1000 mg/l (tính theo N- NO_3^-) được chuẩn

bị bằng cách: cân chính xác trên cân phân tích 7,2143 ($\pm 0,0001$) g KNO_3 (trước đó đã sấy khô tại nhiệt độ 105°C trong 2 h). Sau đó hòa tan và định mức trong bình định mức dung tích 1000 ml. Dung dịch đệm có pH = 4,5. Chất chuẩn để xác định COD là KHPH. Dung dịch chuẩn KHPH 1000 mg/l để xác định COD: sấy đến khối lượng không đổi KHPH ở nhiệt độ 120°C, cân 850 mg KHPH, hoà tan và định mức trong bình 1000 ml.

Cơ sở của phương pháp xác định đồng thời bằng thuật toán hồi quy đa biến

Trong nghiên cứu này, tín hiệu đo dưới dạng độ hấp thụ của KHPH và NO_3^- trong các hỗn hợp mẫu chuẩn (ma trận tín hiệu phân tích Y) có mối quan hệ tuyến tính với nồng độ của KHPH và NO_3^- cùng tồn tại trong một dung dịch (ma trận nồng độ X) theo phương trình: $Y = kX + C$. Trong đó, k là ma trận hệ số hồi quy của phương trình, C là ma trận sai số của mô hình. Để xác định nồng độ của KHPH và NO_3^- trong cùng một dung dịch, trước hết cần xây dựng được phương trình hồi quy trên. Từ ma trận X và ma trận Y tương ứng, có thể dùng các thuật toán như CLS, ILS, PLS hay PCR để xác định ma trận hệ số k; trên cơ sở đánh giá được ma trận sai số C sẽ lựa chọn được mô hình phù hợp để áp dụng, từ đó khi đã có tín hiệu phân tích của mẫu cụ thể, ta có thể tính được nồng độ của COD và NO_3^- trong dung dịch đó dựa trên phương trình hồi quy đã xây dựng được.

Quy trình phân tích

Pha các dung dịch chuẩn chứa đồng thời KHPH và NO_3^- có nồng độ trong khoảng tuyến tính, ghi độ hấp thụ quang của các dung dịch này trong dải bước sóng 190-300 nm. Cách chuẩn bị mỗi dung dịch như sau: chuẩn bị các bình định mức dung tích 25 ml. Sau đó thêm vào mỗi bình định mức 5 ml dung dịch đệm vạn năng có C = 0,01 M và pH = 4,5. Thêm V_1 ml dung dịch chuẩn để xác định COD và V_2 ml dung dịch NO_3^- . Định mức đến vạch mức, sau 10 phút đo độ hấp thụ quang. Đường chuẩn đa biến và các bộ dữ liệu dự đoán được xây dựng trên ma trận độ hấp thụ quang của 25 mẫu chuẩn và 10 mẫu kiểm tra chứa đồng thời KHPH và NO_3^- .

Nhập số liệu ma trận nồng độ các chất và ma trận tín hiệu đo vào phần mềm Matlab, chạy chương trình tính toán ma trận hệ số hồi quy trên phần mềm và sử

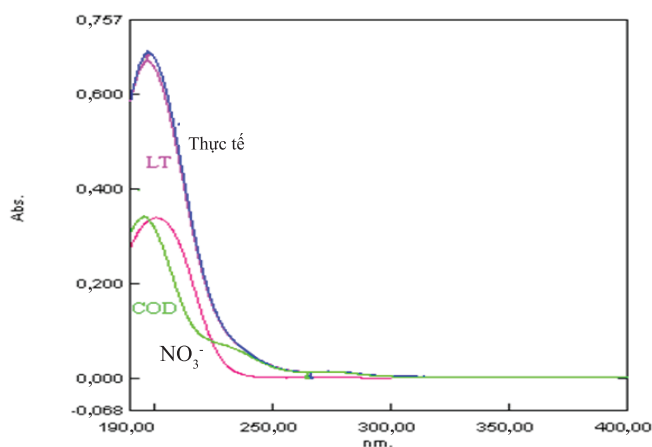
dụng ma trận này để phân tích COD và NO_3^- trong mẫu.

Kết quả và thảo luận

Khảo sát điều kiện tối ưu xác định đồng thời COD và NO_3^-

Phổ hấp thụ của các dung dịch khi phân tích COD và NO_3^- :

KHPh và NO_3^- là những chất tan tốt trong nước và có độ hấp thụ cao trong vùng tử ngoại, vì vậy chúng tôi tiến hành khảo sát phổ hấp thụ của hai chất này.

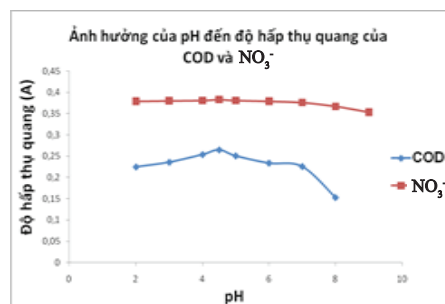


Hình 1: phổ hấp thụ của COD, NO_3^- và phổ hỗn hợp theo lý thuyết và theo thực tế

Kết quả chỉ ra ở hình 1 cho thấy, COD và NO_3^- có độ hấp thụ quang đạt cực đại ở các bước sóng tương ứng là $\lambda_{\text{max}} = 198 \text{ nm}$ và 205 nm . Dựa vào phổ hấp thụ của các chỉ tiêu chúng tôi nhận thấy có sự xen phủ giữa các phổ của COD và NO_3^- với nhau nên không thể xác định riêng rẽ từng chỉ tiêu trong sự có mặt của chỉ tiêu kia. Mặt khác, do phổ hấp thụ của các chỉ tiêu có tính cộng tính nên chúng tôi sử dụng phương pháp hồi quy đa biến tuyến tính để xác định đồng thời COD và NO_3^- , trong dải bước sóng từ 190-300 nm tính cộng đạt tốt nhất, sai số giữa lý thuyết và thực tế nằm trong khoảng sai số cho phép. Vì vậy, chúng tôi chọn dải bước sóng từ 190-300 nm cho các nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của pH và nồng độ đệm đến độ hấp thụ quang:

Ảnh hưởng của pH đến độ hấp thụ quang của hai chỉ tiêu được nghiên cứu trong khoảng pH từ 2-11; với nồng độ của COD và NO_3^- lần lượt là: COD (KHPh - 3,0 ppm), NO_3^- (0,5 ppm).



Hình 2: ảnh hưởng của pH đến độ hấp thụ quang của COD và NO_3^-

Kết quả ở hình 2 cho thấy, tại pH = 4,5 thì độ hấp thụ quang của cả COD và NO_3^- đều cao nhất và ổn định. Vì vậy, khi xem xét về độ nhạy và độ chọn lọc, dung dịch đệm vạn năng với pH = 4,5 được chọn làm môi trường cho các nghiên cứu tiếp theo.

Nồng độ đệm cũng có ảnh hưởng đáng kể đến độ hấp thụ quang. Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đệm trong khoảng $[5 \times 10^{-4}, 2 \times 10^{-2}]$, hỗn hợp của COD và NO_3^- có nồng độ lần lượt là: COD 2,0 ppm, NO_3^- 0,5 ppm, dung dịch so sánh là mẫu trắng tương ứng. Kết quả thu được cho thấy, độ hấp thụ quang đạt cực đại tại nồng độ đệm là $8 \times 10^{-3} \text{ M}$. Như vậy, trong các nghiên cứu tiếp theo, nồng độ đệm được chọn là $8 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp xác định đồng thời COD và NO_3^-

Xây dựng phương trình đường hồi quy đa biến xác định đồng thời COD và NO_3^- :

Phương pháp hồi quy đa biến tuyến tính CLS, ILS, PLS và PCR xác định đồng thời 2 chỉ tiêu COD và NO_3^- dựa trên thuật toán bình phương tối thiểu sử dụng phổ toàn phần. Mô hình hồi quy dựa trên ma trận nồng độ gồm 25 dung dịch chuẩn chứa đồng thời hai cấu tử KHPh và NO_3^- với nồng độ ở bảng 1 trên cơ sở khoảng tuyến tính của từng cấu tử đã khảo sát dưới các điều kiện tối ưu.

Bảng 1: ma trận nồng độ hai cấu tử COD, NO_3^- trong hỗn hợp

Mẫu	COD (ppm)	NO_3^- -N (ppm)	Mẫu	COD (ppm)	NO_3^- -N (ppm)
1	0,5	0,2	14	1,5	0,2
2	0,8	0,5	15	3	0,6
3	0,5	0,5	16	4,5	0,3
4	1	0,6	17	3,5	0,4
5	2	1	18	5,5	0,25
6	4	0,5	19	6,5	0,45
7	5	0,8	20	3,5	0,75
8	6	0,4	21	1,5	0,35
9	5	0,7	22	2,8	0,85
10	3	0,5	23	6	1
11	2	0,8	24	2,5	0,6
12	4	0,9	25	3,5	0,2
13	2,5	1			

Mẫu trắng được chuẩn bị như trên nhưng không có các chỉ tiêu khảo sát, thực hiện quy trình phân tích như phần thực nghiệm. Lưu lại kết quả dưới dạng ma trận (25x90) và chuyển số liệu vào phần mềm Matlab để tính toán.

Đánh giá tính phù hợp của phương trình hồi quy đa biến:

Chuẩn bị 10 bình định mức dung tích 25 ml, pha các dung dịch hỗn hợp với nồng độ biết trước để kiểm chứng bao gồm 10 dung dịch với hàm lượng khác nhau, tiến hành quy trình phân tích. Lưu số liệu thu được dưới dạng ma trận và chuyển vào phần mềm Matlab để tính toán.

Thực hiện tính toán trên phần mềm Matlab với 4 phương pháp: bình phương tối thiểu thông thường (CLS), bình phương tối thiểu nghịch đảo (ILS), bình phương tối thiểu từng phần (PLS), hồi quy cấu trúc chính (PCR). Các kết quả nồng độ COD và NO_3^- trong 10 mẫu tự tạo và sai số tương đối của mỗi phương pháp thu được ở bảng 2.

Bảng 2: sai số tương đối của các phương pháp: CLS, ILS, PLS và PCR trên 10 mẫu giả tự tạo

Mẫu	Nồng độ COD	Sai số tương đối (%)				Nồng độ NO_3^-	Sai số tương đối (%)			
		CLS	ILS	PLS	PCR		CLS	ILS	PLS	PCR
1	1	-57,91	-38,57	-2,02	-10,01	0,5	9,67	55,34	-22,01	-3,19
2	2	-20,28	-43,25	-25,01	-12,51	0,8	-9,93	-20,27	2,50	-5,23
3	4	0,81	-15,83	12,50	12,85	0,5	-6,22	-2,34	2,00	-10,27
4	5	-7,47	-38,41	-8,02	12,47	0,9	10,73	-34,87	3,33	1,68
5	4	1,22	78,91	-15,01	10,75	0,3	33,98	29,29	16,67	3,91
6	6	-1,98	-3,81	-5,03	-2,17	1,0	-3,63	-0,84	-50,01	0,09
7	3	-2,92	-31,03	-3,33	10,67	0,4	-0,58	19,65	5,02	-5,33
8	2,5	-7,5	-10,26	-4,01	-15,5	0,6	-10,0	-6,95	-3,33	-7,90
9	4,5	-4,93	64,46	4,44	-1,50	0,7	-7,68	-5,51	2,86	-5,77
10	3,5	3,42	7,52	-5,71	13,71	0,2	16,52	12,64	10,01	-7,24

Từ kết quả sai số tương đối tính được ở bảng 2 cho thấy, phương pháp hồi quy đa biến PCR cho kết quả khá tốt: sai số tương đối (%) dao động từ 0,09÷15%, nhỏ hơn sai số cho phép đối với cấp hàm lượng ppm (15%), nồng độ COD và NO_3^- tính được sai khác không đáng kể so với nồng độ đã pha (sai số tương đối tính theo phương pháp này đều thuộc khoảng sai số cho phép). Trong khi đó, các phương pháp còn lại đều mắc sai số lớn: CLS có sai số 57,91%; 20,28%; 16,52% hay 33,98% đều lớn hơn 15%; tương tự ILS có sai số 38,57%, 43,25%, 78,91% hay 55,34%... và PLS có sai số 25,01%, 22,01%, 16,67%, hay 50,01% đều lớn hơn 15%. Mô hình CLS, ILS và PLS có sai số

lớn ở một số mẫu có thể giải thích như sau: sai số của mô hình PLS là do mô hình trung gian tìm được chưa phù hợp với hệ 2 cấu tử. Sai số của phương pháp ILS là do chưa chọn được các điểm tối ưu (các bước sóng tối ưu mà tại đó loại trừ được các yếu tố cản trở đến phép đo phổ hỗn hợp). Sai số của CLS là do chưa loại bỏ được hoàn toàn dải phổ không tuân theo định luật Lambert-Beer và phổ đóng góp vào đường chuẩn của những chất gây ảnh hưởng. Do đó, không thể áp dụng các phương pháp này.

Như vậy, có thể áp dụng phương pháp PCR để xác định đồng thời COD và NO_3^- trong cùng hỗn hợp mà không cần tách loại chúng ra khỏi nhau, đây là phương pháp phù hợp để phân tích các đối tượng môi trường, đặc biệt giám sát nước thải.

Kết quả phân tích mẫu thực

Kết quả thu được sau khi tiến hành xác định hàm lượng của COD và NO_3^- trong các mẫu thực theo hai phương pháp riêng rẽ và đồng thời như trong bảng 3.

Bảng 3: thông tin về các mẫu thực phân tích

STT	Tên mẫu	Địa chỉ	Thời gian lấy mẫu
NT1	Nước thải sinh hoạt ở ao Phù - Chùa Láng Diện tích ao: 3600 m ²	Ngõ 1194 - Phố Chùa Láng Quận Đống Đa - Hà Nội	8h00-10h00 ngày 29/4/2012
NT2	Nước thải sinh hoạt ở khu tập trung nước thải Diện tích: 1600 m ²	Xã Lý Nhân - Huyện Vĩnh Tường Tỉnh Vĩnh Phúc	7h00-9h00 ngày 4/5/2012
NT3	Nước thải sinh hoạt ở hồ Triều Khúc Diện tích: 1700 m ²	Ngõ Triều Khúc - Thanh Xuân - Hà Nội	8h00-10h00 ngày 6/5/2012
NT4	Nước thải sinh hoạt ở sông Kim Ngưu	Đường Kim Ngưu - Quận Hoàng Mai - Hà Nội	8h00-10h00 ngày 9/5/2012

Kết quả thu được sau khi tiến hành xác định hàm lượng của COD và NO_3^- trong các mẫu thực tế theo hai phương pháp riêng rẽ và đồng thời như trong bảng 4.

Bảng 4: hàm lượng COD và NO_3^- trong các mẫu nước thải (đã tính đến hệ số pha loãng) theo hai phương pháp

Mẫu	Phương pháp xác định riêng rẽ (mg/l)		Phương pháp xác định đồng thời (mg/l)	
	COD	NO_3^-	COD	NO_3^-
1	330,4 ± 7,1 RSD=2,0%	44,3 ± 0,8 RSD=1,7%	335,6 ± 5,2 RSD=0,6%	50,2 ± 0,8 RSD=0,6%
2	309,6 ± 5,5 RSD=1,7%	35,4 ± 0,9 RSD=2,4%	325,2 ± 6,5 RSD=0,8%	37,4 ± 1,2 RSD=1,3%
3	350,7 ± 4,8 RSD=1,3%	32,5 ± 0,8 RSD=2,5%	370,7 ± 3,5 RSD=0,4%	35,6 ± 1,0 RSD=1,1%
4	420,6 ± 5,2 RSD=1,2%	50,8 ± 0,8 RSD=1,4%	450,4 ± 5,8 RSD=0,5%	52,81 ± 0,9 RSD=0,7%

So sánh kết quả thu được từ các mẫu 1, 2, 3 và 4 theo hai phương pháp đơn biến và đa biến chúng tôi nhận thấy: đối với cả 4 mẫu hàm lượng COD và NO_3^- xác định được theo hai phương pháp sai lệch không đáng kể, chứng tỏ không có sự khác nhau có ý nghĩa thống kê giữa các kết quả này. Từ đây có thể kết luận rằng, hoàn toàn có thể áp dụng phương pháp hồi quy đa biến vào phân tích định lượng hàm lượng hai chỉ tiêu chứa trong các mẫu nước thải sinh hoạt mà không cần khảo sát sơ bộ hàm lượng chỉ tiêu có chứa trong mẫu phân tích. Kết quả này cũng phù hợp so với các tài liệu tham khảo [6], phương pháp PCR là phương pháp phù hợp để phân tích các đối tượng môi trường, đặc biệt là giám sát nước thải.

Kết luận

Bài báo đã ứng dụng phương pháp trắc quang kết hợp với thuật toán hồi quy đa biến để xác định đồng thời COD và NO_3^- trong nước thải sinh hoạt. Đã tiến hành khảo sát điều kiện tối ưu xác định đồng thời hai chỉ tiêu. Dựa trên kết quả phân tích 10 mẫu giả lựa chọn được mô hình hồi quy cấu tử chính PCR phù hợp để áp dụng vào phân tích các mẫu thực tế với sai số tương đối khi phân tích mẫu tự tạo nhỏ hơn 15%, thỏa mãn sai số cho phép. Xác định giá trị sử dụng của phương pháp hồi quy đa biến để ứng dụng phân tích mẫu thực cho thấy, phương pháp này cho kết quả phù hợp khi so sánh với phương pháp phân tích đơn biến nên hoàn toàn có thể áp dụng phân tích các mẫu nước thải sinh hoạt thực tế.

Tài liệu tham khảo

- [1] Ana Maria da Silva Paulo, Doutor Eugénio Manuel de Faria Campos Ferreira, Doutora Ana Maria Antunes Dias (2008), “Monitoring of Biological Wastewater Treatment Processes using Indirect Spectroscopic Techniques”, *Master of Environmental Management*, pp.11-17.
- [2] Z.M. Fu, F.L. Yang, F.L. Zhou, Y. Xue (2009), “Control of COD/N ratio for nutrient removal in a modified membrane bioreactor (MBR) treating high strength wastewater”, *Biores Technol*, **100(1)**, pp.136-141.
- [3] Tchobanoglous, G. Burton, H.D. Stensel (2003), “Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse”, 4th edn. McGraw - Hill, New York, USA.
- [4] You Peng Chen, Shao Yang Liu, Fang Fang, Shu Hong Li, Gang Liu, Yang Chao Tian, Ying Xiong, Han Qing Yu (2008), “Simultaneous Determination of Nitrate and Dissolved Oxygen under Neutral Conditions Using a Novel Silver-Deposited Gold Microelectrode”, *Environ. Sci. Technol*, **42(22)**, pp.8465-8470.
- [5] Zing Chih Chiu, Ming Shium Chung (2003), “Determination of optimal COD/nitrate ratio for biological denitrification”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **51(1)**, pp.43-49.
- [6] Mikael Karlsson, Bo Karlberg, J.O. Ralf Olsson (1995) “Determination of nitrate in municipal waste water by UV spectroscopy”, *Analytica Chimica Acta*, **312**, p.107.

Tổng quan các công nghệ thu hồi sắt từ bùn đỏ

Vũ Đức Lợi^{1*}, Dương Tuấn Hưng¹, Nguyễn Văn Tuyền¹, Phạm Sơn Lâm², Đặng Quốc Trung¹

¹Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Ngày nhận bài 2/11/2015, ngày chuyển phản biện 10/11/2015, ngày nhận phản biện 1/12/2015, ngày chấp nhận đăng 28/12/2015

Bùn đỏ là bã thải của quá trình sản xuất nhôm từ quặng bauxit theo phương pháp Bayer. Do tính kiềm cao và lượng bùn thải lớn, bùn đỏ là tác nhân gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng nếu không được quản lý tốt. Bùn đỏ là hỗn hợp bao gồm các hợp chất như oxit sắt, mangan... và một lượng xút dư do quá trình hòa tan và tách quặng bauxit, đây là những hợp chất độc hại nếu không được quản lý và áp dụng các công nghệ xử lý phù hợp. Hiện nay, trên thế giới chưa có quốc gia nào xử lý triệt để được bùn đỏ, phương pháp phổ biến là chôn lấp bùn đỏ ở các vùng đất ít người, ven biển để tránh độc hại. Tuy nhiên, do thành phần và tính chất của quặng bauxit khác nhau dẫn đến thành phần và tính chất của bùn đỏ cũng khác nhau. Hiện nay, trên thế giới đã có nhiều công trình nghiên cứu đưa ra các kỹ thuật và công nghệ nhằm thu hồi sắt từ bùn đỏ và các kim loại quý khác như gali, vanadi, titan, đất hiếm...[1]. Bài báo này tổng quan các công nghệ thu hồi sắt từ bùn đỏ.

Từ khóa: bùn đỏ, dư lượng bauxite, giảm gián tiếp, phục hồi sắt, sắt xộp, tách từ.

Chỉ số phân loại 1.4

Hàm lượng các kim loại trong bùn đỏ

Các kim loại trong bùn đỏ thường tồn tại ở các pha khoáng phức tạp như hematit, boehmit, sodalit, aluminosilicat, thạch anh, perovskit, goethite, cancrinite nên việc thu hồi kim loại nói chung hay sắt nói riêng từ bùn đỏ gặp nhiều trở ngại. Ngoài ra bùn đỏ có kích thước hạt mịn, có tính kiềm cao nên cũng gây ra khó khăn cho quá trình thu hồi kim loại. Trong bùn đỏ, hàm lượng sắt và các nguyên tố đi kèm thay đổi rất lớn phụ thuộc vào loại quặng bauxit và công nghệ chế biến nhôm được áp dụng. Mặc dù có trên 300 loại khoáng vật chứa sắt nhưng chỉ những loại sau có lợi cho việc thu hồi sắt và sản xuất gang thép: magnetite (Fe_3O_4), hematite (Fe_2O_3), goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), siderite (FeCO_3), pyrite (FeS_2) [1].

Bảng 1: thành phần hoá học của các nguyên tố chính và phụ trong bùn đỏ

Thành phần chính	Hàm lượng (%)	Thành phần phụ	Hàm lượng (mg/kg)
Fe	4,52-50,6	U	50-60
Al	4,42-16,06	Ga	60-80
Si	2,16-14,86	V	730
Na	0,98-7,79	Zr	1230
Ca	0,39-16,72	Sc	54
Ti	0,98-5,34	Cr	497
		Mn	85
		Y	68
		Ni	31
		Zn	20
		Lantanit	0,1%-1%
		Th	20-30

Bảng 2: các dạng tồn tại của các khoáng vật chính và phụ trong bùn đỏ [2]

Nguyên tố	Dạng tồn tại	Công thức hoá học
Fe	Hematite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	Goethite	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$
	Magnetite	Fe_3O_4
	Illmenite	$\text{FeO}.\text{TiO}_2$
	Ferryhydrite	$\text{Fe}_2\text{O}_3.0,5\text{H}_2\text{O}$
Al	Gibbsite	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$
	Boehmite	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$
	Diaspore	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}$
Ti	Anatase	TiO_2
	Rutile	TiO_2
	Perovskite	CaTiO_3
	Illmenite	$\text{FeO}.\text{TiO}_2$
Si	Quartz	SiO_2
	Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Sillimanite	Al_2SiO_5
	Halloysite	$\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$
	Sodalite	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$
	Cancrinite	$\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{CO}_3)_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}].2\text{H}_2\text{O}$
Đất hiếm	Monazite	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Th}, \text{Y})\text{PO}_4$
	Xenotime	YPO_4
	Synchysite-(Ce)	$\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$

*Tác giả liên hệ: ducloi@ich.vast.vn

Overview of the current techniques for iron recovery from red mud

Summary

Bauxite residue (red mud) is a kind of hazardous waste from alumina refinery from bauxite during the Bayer's process of alumina production. Red mud can be an environment pollutant unless it is managed well due to high alkalinity and being produced in large quantities. Red mud comprises of a mixture of iron, aluminium, and manganese compounds... and caustic soda residue from the dissolution and separation of bauxite. These are hazardous agents if they are not managed properly by suitable technologies. Currently, red mud has not been treated and processed efficiently by any country in the world. It is often buried in remote land area or coastal land to avoid potential hazard. Due to varied contents of iron in red mud, the iron recovery from red mud has received considerable attention during the recent years. This paper presents a comprehensive overview of the current techniques applied for iron recovery from red mud with particular focus on hydrometallurgy and pyrometallurgy. A completed and closed process which can recover additional values and benefits from red mud is much preferred. Additionally, the effort to recover iron from red mud in Vietnam which resulted in a patent has been carefully covered.

***Keywords:* bauxite residue, indirect reduction, iron recovery, magnetic separation, red mud, sponge iron.**

***Classification number* 1.4**

Các công nghệ thu hồi sắt từ bùn đỏ

Để thu hồi sắt từ bùn đỏ có nhiều kỹ thuật được nghiên cứu và thử nghiệm ứng dụng, như phương pháp khử bằng cacbon rắn, hoàn nguyên trong lò hồ quang, tuyển từ, thủy luyện. Phương pháp thu hồi sắt từ bùn đỏ để sản xuất gang và thép trong công nghiệp luyện kim hứa hẹn nhiều tiềm năng. Tuy nhiên, không giống như quặng sắt thông thường, các thành phần tạp chất trong bùn đỏ như Al, S, P, Na, Ca, Mg, Si góp phần ngăn cản quá trình thu hồi sắt, khi hàm lượng Al, Si cao sẽ ảnh hưởng đến tính lưu động của xỉ, độ kiềm

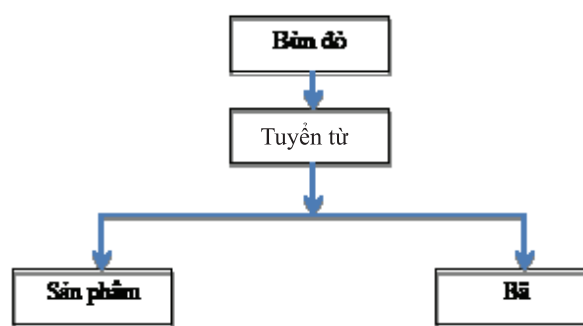
cao không tương thích với vật liệu chịu lửa và tích tụ kiềm [3].

Bởi những lợi ích kinh tế từ việc thu hồi sắt từ bùn đỏ nên các kết quả nghiên cứu trong lĩnh vực này thường được phổ biến trong các bằng sáng chế. Các bằng sáng chế “thu hồi sắt từ bùn đỏ” trong giai đoạn 2009-2014 cho thấy, gần 47% bằng sáng chế xuất phát từ Trung Quốc, nơi có ngành công nghiệp khai thác và chế biến nhôm phát triển và nhiều mỏ bauxit lớn [1]. Tuy nhiên, do tính phân tán của quặng bauxit và các khu công nghiệp chế biến và sản xuất nhôm nên các nghiên cứu về thu hồi sắt trong xử lý bùn đỏ cũng rất đa dạng.

Một số phương pháp đang được nghiên cứu thử nghiệm để thu hồi sắt từ bùn đỏ bao gồm: tuyển từ trực tiếp, hòa luyện, thủy luyện và một số kỹ thuật công nghệ tiềm năng khác.

Phương pháp tuyển từ trực tiếp

Phương pháp này sử dụng ít năng lượng hơn so với phương pháp hòa luyện. Nguyên tắc của phương pháp là cho bùn đỏ ở dạng huyền phù đi qua thiết bị tuyển từ có cường độ từ trường lớn. Các sản phẩm có từ tính được tách ra khỏi huyền phù, sau đó được sử dụng làm nguyên liệu đầu vào cho quá trình sản xuất gang thép hoặc làm pigmen cho sản xuất gốm sứ (hình 1). Thành phần không có từ tính trong huyền phù bùn đỏ được tách riêng để chế tạo vật liệu xây dựng hoặc quay ngược lại chu trình Bayer [3]. Tuy nhiên, hiệu suất thu hồi sắt theo phương pháp này khá thấp.



Hình 1: sơ đồ quy trình tuyển từ trực tiếp thu hồi sắt từ bùn đỏ

Phương pháp tuyển từ trực tiếp thu hồi các sản phẩm có giá trị đã được áp dụng tại các nhà máy sản xuất alumin tại Tây Úc [4] và Trung Quốc [5]. Bùn đỏ được xử lý trực tiếp qua máy tuyển từ ướt có cường độ từ trường cao, các sản phẩm tách được ứng dụng cho các mục đích khác nhau như thu hồi sắt và sản

xuất vật liệu xây dựng... Li và cộng sự [5] đã sử dụng thiết bị tuyển từ siêu dẫn gradient để tách các hạt bùn đỏ siêu mịn (<100 μm) thành hai phân đoạn có hàm lượng tổng sắt thấp và tổng sắt cao. Trong nghiên cứu của Li và cộng sự, hai mẫu bùn đỏ có chứa tổng sắt lần lượt là 41,08 và 20,84% được cho qua thiết bị tuyển từ siêu dẫn gradient để tuyển sắt. Sau tuyển từ, thành phần tổng sắt tăng lên lần lượt là 45,46 và 35,47%. Tuy nhiên, trong phần bã thải còn chứa lượng sắt khá cao sau 8 chu kỳ tuyển, lần lượt là 31,47 và 9,86%.

Những nhược điểm của phương pháp tuyển từ trực tiếp thu hồi sắt từ bùn đỏ là chỉ cho phép thu hồi khi sắt tồn tại trong bùn đỏ ở các dạng có từ tính. Ngoài ra hiệu suất thu hồi khá thấp (28-35%) [6]. Phương pháp này không áp dụng được với các mẫu bùn đỏ chứa sắt ở dạng không từ tính, ví dụ như hematite (Fe₂O₃), dạng tồn tại chủ yếu của sắt trong bùn đỏ thải ra từ các nhà máy khai thác và sản xuất nhôm tại Tây Nguyên.

Phương pháp hỏa luyện

Đây là một trong những phương pháp được nghiên cứu ứng dụng nhiều nhất. Bùn đỏ được hoàn nguyên ở trạng thái rắn, sau đó tuyển từ để thu hồi sắt. Các dạng oxit sắt trong bùn đỏ được hoàn nguyên trong lò hồ quang, lò cao, lò đứng tầng thấp, lò quay để sản xuất gang [7]. Do ảnh hưởng của các thành phần khác có trong bùn đỏ đến quá trình thu hồi sắt nên các quy trình công nghệ được phát triển để thu hồi đồng thời các thành phần khác đi kèm như Al, Ti và các kim loại khác.

Cơ sở lý thuyết quá trình khử trực tiếp các dạng oxit sắt sử dụng cacbon:

Quá trình khử trực tiếp các dạng oxit sắt về sắt sử dụng cacbon xảy ra theo các phản ứng sau:



Các yếu tố ảnh hưởng đến mức độ khử sắt được tuân theo phương trình sau:

$$t_R = \frac{R'}{[AKMc \times \exp(-E/R^0T)] + r'_0 \rho_0 x [1/2 - R'/3 - (1 - R')^{2/3}/2]/3D_c} \quad (4)$$

Trong đó: t_R là thời gian khử oxit sắt (s); R' : mức độ khử của sản phẩm từ oxit sắt về sắt (%); E : năng lượng hoạt hóa của phản ứng (Jmol⁻¹K⁻¹); A : hằng số phản ứng; R^0 : hằng số khí hay hằng số khí lý tưởng, là tích

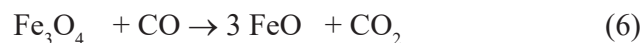
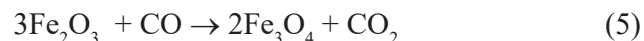
số giữa hằng số Avogadro N_A và hằng số Boltzmann k_B có giá trị là 8,314 Jmol⁻¹K⁻¹; T : nhiệt độ phản ứng (K); K : hằng số cân bằng của phản ứng khử sắt; Mc : tỷ lệ của cacbon (%); r'_0 : bán kính hạt khi mức độ khử là R' (m); ρ_0 : nồng độ oxy có chứa trong oxit sắt ở mẫu ban đầu (mol/m³); D_c : hệ số khuếch tán trong pha rắn (m²/s).

Từ phương trình (4) cho thấy, các yếu tố ảnh hưởng đến mức độ khử oxit sắt về sắt kim loại là nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng và tỷ lệ cacbon. Ngoài ra, trong bùn đỏ còn chứa các hợp chất như Al₂O₃, SiO₂... Các chất này có ảnh hưởng tiêu cực đến quá trình khử oxit sắt về sắt kim loại. Theo nghiên cứu của Mei, sự ảnh hưởng này có thể loại trừ bằng cách thêm các chất phụ gia CaCO₃ và MgCO₃.

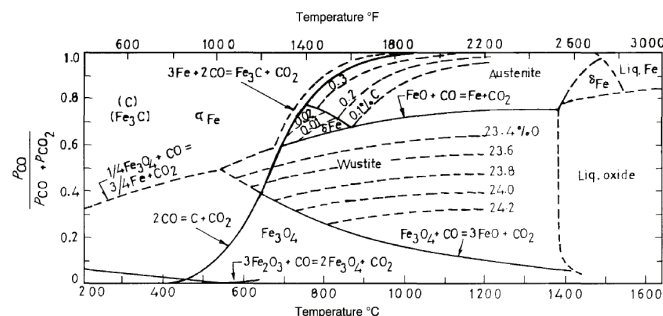
Tóm lại, các yếu tố ảnh hưởng chính đến hiệu quả thu hồi sắt là nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng, tỷ lệ cacbon và tỷ lệ phụ gia.

Cơ sở lý thuyết quá trình khử trực tiếp các dạng oxit sắt sử dụng khí CO:

Quá trình khử sắt sử dụng khí CO từ các oxit sắt trong bùn đỏ xảy ra theo các phản ứng sau:



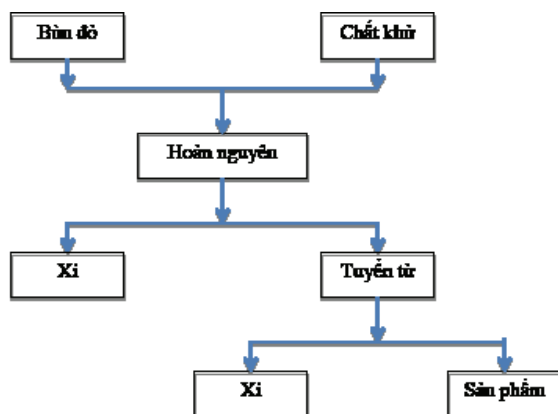
Giản đồ cân bằng pha của các oxit sắt trong quá trình khử bằng CO được thể hiện ở hình 2.



Hình 2: giản đồ cân bằng pha của các oxit sắt trong quá trình khử bằng CO

Giản đồ pha hình 2 cho thấy, quá trình khử Fe₂O₃ bằng khí CO trong vùng nhiệt độ từ 400-1400°C, khi hàm lượng CO dưới 40% sẽ hình thành chủ yếu ở dạng oxit sắt từ Fe₃O₄, quá trình khử Fe₂O₃ về dạng magnetit cao nhất tại vùng nhiệt độ 650°C. Tuy nhiên, trong bùn đỏ còn nhiều thành phần tạp chất như oxit nhôm, oxit silic..., các chất này có ảnh hưởng tiêu cực đến quá trình khử oxit sắt, nên việc hình thành các hợp chất

muối canxi silicat để tăng hiệu suất khử rất khó xảy ra ở nhiệt độ thấp, do vậy quá trình thiêu kết bùn đỏ cần phải thực hiện ở nhiệt độ trên 850°C và quá trình khử phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ, thời gian, thành phần khí CO và các chất phụ gia CaCO_3 và MgCO_3 .



Hình 3: sơ đồ quy trình hoá luyện thu hồi sắt từ bùn đỏ

Quy trình tổng quát của phương pháp này được trình bày trong hình 3. Quy trình này sử dụng chất khử (pha khí hoặc pha rắn), và năng lượng để nhiệt luyện. Các chất khử được lựa chọn bao gồm bột cacbon, than antraxit, than cốc hoặc nguồn thải chứa cacbon như mùn cưa, bã mía. Các chất khử lựa chọn theo quá trình hoàn nguyên trực tiếp bao gồm lignite, than antraxit, than cốc và cacbon hoạt tính. Khả năng phản ứng và độ tro của than có ảnh hưởng lớn đến mức độ và tốc độ của quá trình hoàn nguyên kim loại. Chất lượng than lý tưởng được xác định bao gồm: độ tro thấp, hoạt tính cao, tỷ lệ $(F_c + V_m)/(A + W)$ lớn (trong đó F_c là chỉ số cacbon cố định, V_m là hàm lượng chất bốc, A là độ tro, W là hàm lượng không cháy) và có khả năng tạo độ xốp vừa phải. Để giảm chi phí của quá trình thu hồi sắt từ bùn đỏ thì việc lựa chọn chất khử là các chất thải hữu cơ giàu cacbon làm nguyên liệu cũng là một hướng đi hiệu quả để giảm giá thành.

Phương pháp hoàn nguyên trực tiếp bùn đỏ là một hướng khả quan để sản xuất gang. Guo và cộng sự [8] tiến hành nghiên cứu thu hồi sắt bằng phương pháp hoàn nguyên trực tiếp, bùn đỏ được phối trộn với than và hoàn nguyên tại nhiệt độ 1400°C trong 30 phút. Sản phẩm thu được có hàm lượng tổng sắt đạt 96,52%, hàm lượng Si và Mn thấp. Tuy nhiên, sắt vẫn còn tồn tại trong xỉ ở dạng Fe_2SiO_4 chưa hoàn nguyên. Jayasankar và cộng sự [9] áp dụng công nghệ nhiệt plasma (buồng phản ứng hồ quang nhiệt plasma dòng một chiều 35 kW) để hoàn nguyên sắt trong bùn đỏ và

sản xuất gang. Theo nghiên cứu này, bùn đỏ được trộn với chất trợ dung (10% đolomit + đá vôi) và graphite (cacbon cố định, 99%) làm chất khử và tiến hành thiêu kết trong 15 phút. Hiệu suất thu hồi sắt tối ưu đạt 71%. Raspopov và cộng sự [10] nghiên cứu hình thái học của các oxit sắt trong mẫu bùn đỏ lấy từ nhà máy sản xuất nhôm Ural (UAZ, Kamensk - Ural'skii) và nhà máy Alyum (Tul'chiya) cho thấy, bùn đỏ chứa hematit, lepidocrocite, goethite, và khoáng vật sắt - aluminosilicat. Sau khi thiêu hoàn nguyên với lượng cacbon dư, trong khoảng nhiệt độ $1200-1500^{\circ}\text{C}$, các pha kim loại (gang) và xỉ tạo thành dễ dàng được phân tách đảm bảo hàm lượng C trong gang đúc trong khoảng 2-2,3%.

Liên quan đến quá trình thiêu hoàn nguyên, các thông số ảnh hưởng bao gồm nguồn cacbon, tỷ lệ cacbon/bùn đỏ, nhiệt độ và thời gian hoàn nguyên, các điều kiện tuyển từ cũng ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi sắt sau khi hoàn nguyên. Liu và cộng sự [11] nghiên cứu sự ảnh hưởng của các yếu tố này đến quá trình thiêu kết hoàn nguyên trực tiếp bùn đỏ bằng cacbon. Bùn đỏ được phối trộn với cacbon theo tỷ lệ (cacbon/bùn đỏ = 18/100) và các chất phụ gia là đolomit với tỷ lệ (đolomit/bùn đỏ = 18/100) sau đó tạo hình trong khuôn ép. Các mẫu dạng bánh được thiêu hoàn nguyên tại nhiệt độ 1300°C trong 110 phút, sau đó mẫu được nghiền mịn và tuyển từ. Bã thải sau tuyển từ được thử nghiệm làm vật liệu xây dựng. Hàm lượng tổng sắt trong phần sản phẩm sau tuyển từ đạt 88,77% với tỷ lệ kim loại hóa đạt 97,69% và hiệu suất thu hồi sắt đạt 81,40%. Ngoài việc thu hồi sắt, Liu và cộng sự [12] còn nghiên cứu thiêu kết bùn đỏ (kích cỡ $<75\ \mu\text{m}$) sử dụng hỗn hợp xút và vôi để thu hồi cả nhôm và sắt, mẫu bùn đỏ được phối liệu với tỷ lệ mol $\text{Ca/Si} = 2$, $\text{Na/Al} = 1$, hàm lượng than phối trộn là 0,5%, nhiệt độ thiêu kết là 1000°C trong 3h. Mẫu thiêu kết sau đó được nghiền đến cỡ hạt $<125\ \mu\text{m}$ và ngâm chiết trong nước để thu hồi nhôm ở dạng muối aluminat, tiếp đó tuyển từ để thu hồi sắt. Thay vì sử dụng xút và vôi, Zhu và cộng sự [13] phối liệu bùn đỏ với 1% chất kết dính và 8% natri cacbonat, sau đó v捣 viên và hoàn nguyên trực tiếp với than tại nhiệt độ 1050°C trong 80 phút. Hiệu suất thu hồi sắt đạt 95,7% sau khi nghiền sản phẩm thiêu kết đến cỡ hạt $<74\ \mu\text{m}$ và tuyển từ tại cường độ từ trường 0,08 T. Trong một nghiên cứu khác của Rao và cộng sự [14] sử dụng đơn phối liệu natri sulfate 6% và natri cacbonat 6% cho quá trình thiêu hoàn nguyên bùn đỏ có hàm lượng tổng sắt là 48,23%, sản phẩm tuyển từ sau thiêu hoàn nguyên bùn đỏ có hàm lượng

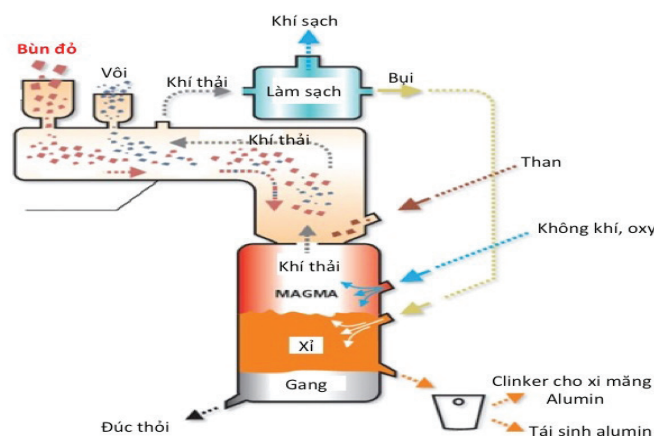
tổng sắt 90,12% (hiệu suất thu hồi đạt 94,95%), điều kiện thiêu hoàn nguyên tối ưu tại nhiệt độ 1050°C, thời gian thiêu 60 phút, tỷ lệ cỡ hạt 74 μm qua sàng 90%, cường độ từ trường 0,1 T. Trong một nghiên cứu khác của Li và cộng sự [15], về nhiệt động học của quá trình hoàn nguyên các thành phần có trong bùn đỏ (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , CaO ...) bằng cacbon cho thấy quá trình hoàn nguyên ferrite xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 800-1075°C và hình thành các hợp chất natri aluminat và canxi silicat. Sau khi nghiền mịn, ngâm chiết để thu hồi nhôm và làm giàu bằng tuyển từ (từ 48-240 mA), hiệu suất thu hồi alumin đạt 89,71% và 60,67%, hiệu suất thu hồi sắt đạt 61,78%.

Ngược với phần lớn các nghiên cứu đều tập trung vào quá trình thiêu hoàn nguyên thu hồi sắt trong bùn đỏ, Samouhos và cộng sự [16] lại nghiên cứu sử dụng vi sóng cho quá trình thiêu. Quy trình này bao gồm quá trình hoàn nguyên bùn đỏ sử dụng lignite với hàm lượng cacbon cố định 30,15%, tiếp theo qua tuyển từ ướt thu hồi các sản phẩm sắt từ để sản xuất sắt xốp hoặc gang đúc. Lượng chất khử và chiều vi sóng đều ảnh hưởng đến mức độ hoàn nguyên sắt. Chu trình chuyển hóa sắt tuân theo thứ tự $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, thứ tự này được xác nhận bởi kết quả đo nhiễu xạ tia X (XRD) và phân tích nhiệt TGA/DTA. Tại các điều kiện tối ưu, tỷ lệ kim loại hóa cao hơn so với phương pháp thiêu kết hoàn nguyên truyền thống.

Theo [17], V.G. Logomoerk và cộng sự đã nghiên cứu sử dụng 3 tấn bùn đỏ được phối liệu với 2-3 tấn đolômít và 0,5 tấn than cốc, sau đó đóng bánh, vo viên và thiêu hoàn nguyên trong lò hồ quang tại 1800°C, sản phẩm thu được là 1 tấn gang và 3 tấn xỉ. Theo [17], quy trình Giulini được phát triển bởi Giulini Ludwigshafen gồm 2 bước để sử dụng triệt để bùn đỏ. Trong quy trình này, độ ẩm của bùn đỏ được giảm tới 40% trước khi phối trộn với đá vôi và than. Mẫu sau khi phối liệu được đưa vào lò quay dài 100 m, rộng 1,8 m. Hỗn hợp được làm khô và tạo hạt có đường kính 2-15 mm và tiền hoàn nguyên 80% về sắt kim loại với nhiệt độ là 1000°C. Quá trình tháo liệu được thiết kế đặc biệt sao cho quá trình hoàn nguyên hoàn toàn xảy ra để tách sắt và xỉ. Sản phẩm thu được và lấy ra khỏi lò quay, dùng để sản xuất gang hoặc thép. Theo [17], quy trình “ELGAI Process” được phát triển bởi V.K. Vhatkar để thu hồi kim loại từ bùn đỏ, sử dụng các thành phần phối liệu là bột soda và than cốc, quy trình khử có kết hợp sử dụng thêm khí dư của lò cao để hoàn nguyên sắt trong lò quay. Than cốc khử oxit sắt trong

lò quay tại nhiệt độ 900°C, trong khi soda phản ứng với alumin để tạo thành natri aluminat. Nhôm được thu hồi ở dạng dung dịch sau ngâm chiết, sau đó tuyển từ và thu hồi sắt. Tuy nhiên, công nghệ này vẫn hoàn nguyên các dạng sắt oxit không kiểm soát, chủ yếu hoàn nguyên sâu về dạng sắt kim loại, sau đó tuyển từ để thu hồi bột sắt.

Hiện nay, trên thị trường có hệ thống thiết bị lò MAGMA được sử dụng để xử lý bùn đỏ theo phương pháp hóa luyện. Chất khử hoàn nguyên được sử dụng là than. Sản phẩm của quá trình nấu luyện là gang và xỉ. Gang được đưa đi để sản xuất thép. Xỉ là nguyên liệu để tái sinh alumin hoặc clinker cho sản xuất xi măng alumin.



Hình 4: sơ đồ dòng chảy trong quá trình hoá luyện xử lý bùn đỏ của thiết bị lò MAGMA

Năng lực sản xuất của mô hình chuẩn MAGMA để xử lý bùn đỏ khô đến bùn đỏ chứa 15% ẩm là 350000-380000 tấn/năm và có thể nâng công suất lên đến 0,35 tấn gang đúc và 0,5 tấn clinker xi măng alumin khi xử lý 1 tấn bùn đỏ. Tuy nhiên, năng lượng tiêu thụ khi xử lý 1 tấn bùn đỏ lên đến 200 kg than; 50 Nm^3 khí tự nhiên, 100 Nm^3 oxy kỹ thuật.

Như vậy, các phương pháp truyền thống thiêu kết hoàn nguyên sắt từ bùn đỏ có nhiều ưu điểm và cần được nghiên cứu kỹ hơn về cơ chế phản ứng, tối ưu hóa các điều kiện hoàn nguyên để nâng cao hiệu suất thu hồi và hàm lượng tổng sắt.

Phương pháp thủy luyện

Ngoài phương pháp hóa luyện thu hồi sắt, phương pháp thủy luyện cũng được nghiên cứu áp dụng nhằm thu hồi sắt từ bùn đỏ. Trong một số nghiên cứu, axit sulfuric được sử dụng để hòa tách sắt từ bùn đỏ [18]. Hiệu suất thu hồi đạt 47% sau khi ngâm chiết tại 100°C, trong 24h và sử dụng axit sulfuric 8N với tỷ lệ rắn/lỏng

là 5/100. Khi thiêu tại 873K trước khi ngâm chiết bằng axit sulfuric 6M sẽ thu hồi được 97% sắt từ bùn đỏ. Yu và các cộng sự [19] tiến hành xử lý bùn đỏ với axit oxalic kết hợp chiếu tia UV. Tổng sắt trong bùn đỏ (12,31%) giảm xuống <0,7%. Sắt được hòa tan dưới dạng Fe(III) oxalat. Dung dịch thu được được xử lý với bức xạ UV để tạo kết tủa Fe(II) oxalat, hiệu suất chuyển hóa đạt >90%. Sản phẩm cặn dư được sử dụng để chế tạo vật liệu chịu lửa. Cengeloglu và cộng sự [20, 21] nghiên cứu quá trình thu hồi và làm giàu Al, Fe, Ti, Na bằng phương pháp thẩm tách Donnan. Các mẫu bùn đỏ được hòa tan trong HCl trước khi thu hồi các kim loại sau khi lọc qua màng trao đổi ion polysulfonate. Hiệu suất thu hồi Fe, Al, Na, Ti đạt lần lượt là 0,03-15,13%; 0,02-16,45%; 0,96-31,90%; 0,01-14,23%. Mặc dù đã có nhiều công trình nghiên cứu và ứng dụng thu hồi sắt từ bùn đỏ theo phương pháp thủy luyện nhưng hiệu suất thu hồi sắt thấp và tiềm ẩn một số khó khăn như tốc độ phản ứng chậm, tạo ra các chất thải thứ cấp.

Các công nghệ tiềm năng khác

Một số công nghệ sinh học có thể hòa tan một số kim loại đang được ứng dụng triển khai như các phương pháp thay thế có hiệu quả kinh tế và “sạch” để thu hồi các kim loại truyền thống [22]. Các quá trình ngâm chiết sinh học có thể hòa tan sắt được nghiên cứu sâu sắc nhằm áp dụng tách các tạp chất sắt từ vật liệu, thu hồi sắt từ các loại quặng khó thực hiện với các phương pháp truyền thống và giải phóng sắt khỏi các kim loại khác. Độ tan của các hợp chất chứa sắt tăng lên nhờ khả năng tạo phức axit hữu cơ của các axit cacboxylic như oxalic, citric, malic, pyruvic, humic và các axit tannic sinh ra bởi các vi khuẩn, hoặc do quá trình khử Fe(III) thành Fe(II) bởi vi khuẩn trong quá trình ngâm chiết sinh học [23]. Rất nhiều loại vi khuẩn có khả năng sinh các axit hữu cơ phù hợp cho mục đích tách sắt từ pha không tan, với nhiều loại thuộc loại vi khuẩn hiếu khí. Các vi khuẩn kỵ khí cũng có thể sinh các axit hữu cơ nhờ quá trình lên men các hợp chất hữu cơ, do vậy cũng có khả năng hòa tan sắt. Hai cơ chế hòa tan sắt được xác định bao gồm: cơ chế đồng hóa (hút sắt vào trong tế bào) và cơ chế dị hóa (hòa tan sắt) [22]. Mặc dù các quá trình ngâm chiết sinh học đã được nghiên cứu và triển khai ứng dụng tách và thu hồi sắt từ cao lanh, silica, bauxit nhưng chưa có nghiên cứu nào áp dụng cho việc thu hồi sắt từ bùn đỏ. Điều này chủ yếu do bùn đỏ có tính kiềm cao, không thuận lợi cho sự phát triển của vi khuẩn. Tuy nhiên, Laguna và cộng sự [22] nghiên cứu hòa tách sắt tại các pH > 7

bằng hỗn hợp cấy vi khuẩn. Nghiên cứu này giúp thúc đẩy khả năng ứng dụng quá trình nhiều bước nhằm thu hồi làm giàu sắt trong quá trình ngâm chiết sinh học sau khi ngâm chiết bằng axit và giảm pH bằng các chất thải có tính axit khác. Một điểm thuận lợi ở phương pháp này là chi phí giảm nhờ thu hồi được các kim loại khác và giảm lượng chất thải. Tuy nhiên, hiện vẫn chưa có quy trình ngâm chiết sinh học nào được triển khai trên quy mô thương mại.

Công nghệ thu hồi sắt từ bùn đỏ tại Việt Nam

Với quy hoạch phát triển bauxit ở Tây Nguyên, dự án nhôm Nhân Cơ công suất 600.000 tấn nhôm/năm sẽ thải ra lượng bùn đỏ khô là 566.000 tấn/năm, dung dịch bám theo bùn đỏ là 610.000 tấn/năm, dự án nhôm Tân Rai (alumin Lâm Đồng) sẽ thải ra lượng bùn đỏ khô là 636.720 tấn/năm, dung dịch bám theo bùn đỏ là 687.720 tấn/năm. Hai Nhà máy nhôm Nhân Cơ và Tân Rai có lượng bùn đỏ thải ra khoảng 1,2-1,3 triệu tấn/năm. Hàm lượng oxit sắt (Fe_2O_3) trong bùn đỏ khô của Nhà máy nhôm Lâm Đồng có giá trị trung bình là 51%, tương đương với hàm lượng tổng sắt (T-Fe) là 35,7%. Do đó, bùn đỏ khô của Nhà máy nhôm Lâm Đồng được coi là loại quặng sắt nghèo, có thể định hướng để thu hồi sắt và sản xuất gang, thép.

Các nghiên cứu về việc thu hồi sắt từ bùn đỏ được nhiều tác giả đề cập ở trên tập trung chủ yếu vào giai đoạn hoàn nguyên sâu sắt oxit về dạng sắt kim loại, sau đó nghiền và tuyển từ thu hồi bột sắt. Để loại nhôm trong bột sắt thu được từ bùn đỏ, các nghiên cứu và sáng chế công bố trước đây chủ yếu sử dụng Na_2CO_3 trong quá trình thiêu kết, một số ít công trình sử dụng đolômit và vôi để loại nhôm và tăng hiệu suất hoàn nguyên sắt. Tác nhân khử được sử dụng trong các sáng chế và các nghiên cứu trước đây là cacbon. Một số nghiên cứu như quy trình “Elgai Process” được phát triển bởi V.K. Vhatkar có kết hợp sử dụng thêm khí dư của lò cao để hoàn nguyên sắt trong lò quay, tuy nhiên công nghệ này vẫn hoàn nguyên các dạng sắt oxit không kiểm soát, chủ yếu hoàn nguyên sâu về dạng sắt kim loại, sau đó tuyển từ để thu hồi bột sắt.

Tóm lại, các nghiên cứu và sáng chế trước đây tập trung vào công nghệ hoàn nguyên sâu các dạng sắt oxit trong bùn đỏ về dạng sắt kim loại và thu hồi ở dạng bột sắt. Các công nghệ này có nhược điểm là không kiểm soát được quá trình hoàn nguyên và do hoàn nguyên sâu về sắt kim loại dẫn đến tiêu tốn năng lượng do thành phần tạp chất trong bùn đỏ cũng tham gia vào

các quá trình phản ứng.

Một số sáng chế cũng đưa ra công nghệ hoàn nguyên về dạng oxit sắt từ trong lò quay. Tuy nhiên, để đáp ứng được độ cứng của viên trong lò quay, công nghệ này phải bổ sung chất kết dính là bentonit, dẫn đến làm tăng hàm lượng nhôm trong bùn đỏ mà mục đích của quá trình này là cần loại bỏ nhôm và các tạp chất khác có trong bùn đỏ, do đó công nghệ này cần phải bổ sung một lượng lớn vôi cũng như Na_2CO_3 so với công nghệ chỉ sử dụng chất kết dính là vôi. Mặt khác, để tăng độ cứng của viên, công nghệ này cần phải sấy khô và nung ở nhiệt độ trên 500°C trước khi hoàn nguyên trong lò quay, dẫn đến tiêu tốn năng lượng và không hiệu quả kinh tế trong quá trình thực hiện. Một số nhược điểm nữa còn tồn tại trong lò quay là hiện tượng vỡ hạt dẫn đến tình trạng mẫu thiêu kết dính vào thành lò, gây tắc lò, khiến cho khâu làm vệ sinh lò gặp khó khăn, thậm chí có thể phải ngừng hoạt động lò, tiêu tốn thêm năng lượng khi phải sử dụng dầu FO trong quá trình điều khiển nhiệt độ của lò, dẫn đến hiệu quả kinh tế không cao.

Để khắc phục những nhược điểm trên, quy trình công nghệ thu hồi sắt của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam theo Bằng độc quyền sáng chế số 14156 “Quy trình công nghệ sản xuất tinh quặng sắt và sắt xốp từ bùn đỏ” [24] có những điểm mới sau:

- Chỉ tiến hành hoàn nguyên oxit sắt Fe_2O_3 trong bùn đỏ về dạng oxit sắt từ Fe_3O_4 mà không hoàn nguyên sâu về dạng sắt kim loại.

- Trong quá trình hoàn nguyên, sử dụng tác nhân khử bao gồm khí CO có trong khí dư của lò cao và than nhằm kiểm soát quá trình hoàn nguyên về dạng oxit sắt từ thông qua việc đánh giá tỷ lệ mol $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$.

- Quy trình tạo cầu sử dụng đolômit vảy làm tâm cầu không những đáp ứng được yêu cầu về thấu khí trong giai đoạn thiêu kết mà còn tăng hiệu suất thu hồi sắt trong bùn đỏ.

- Việc dùng vôi sống CaO không những làm chất kết dính mà còn để loại bỏ nhôm trong giai đoạn tuyển từ có hiệu quả kinh tế hơn so với việc dùng Na_2CO_3 như các tác giả trước đây đã sử dụng.

Quy trình sản xuất tinh quặng sắt từ bùn đỏ theo phương pháp của Bằng độc quyền sáng chế số 14156 bao gồm các bước:

- 1) Loại bỏ xút và dịch bám theo bùn đỏ để thu hồi bùn đỏ ở dạng khô và tái sử dụng xút và dịch bám theo

bùn đỏ, trong đó nguồn bùn đỏ thích hợp để sử dụng là nguồn bùn đỏ thải của quá trình chế biến quặng bauxit chứa 46 đến 54% Fe_2O_3 , 11-17% Al_2O_3 và 5-8% SiO_2 .

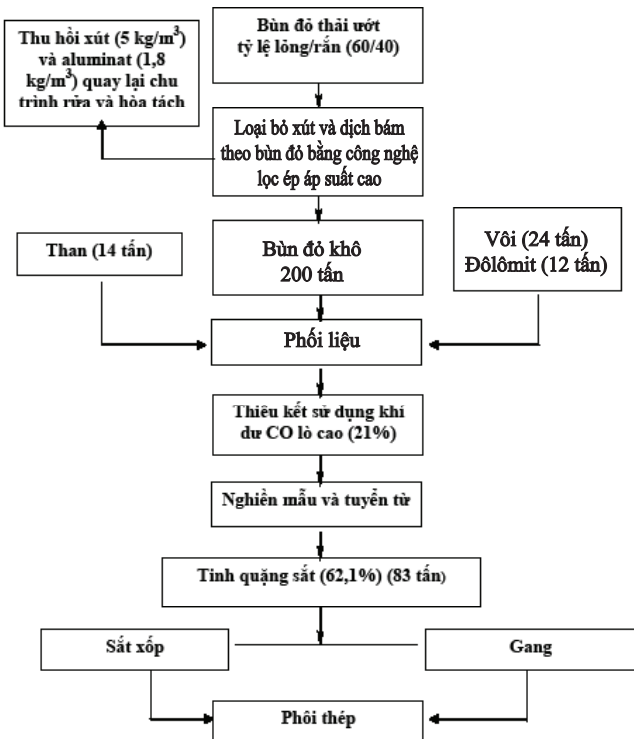
- 2) Nghiền và phối trộn bùn đỏ khô thu được với than cám, vôi sống và đolômit vảy, tính theo trọng lượng bùn đỏ khô như sau: than cám: 5-8%; vôi sống: 10-12%; đolômit vảy có kích thước 2-8 mm: 5-7%.

- 3) Tạo cầu mẫu phối liệu nêu trên để thu được viên có đặc điểm: kích cỡ 1-3 cm, tâm cầu là hạt đolômit vảy để đảm bảo đạt được mức độ thấu khí cao trong viên và quá trình khử là đồng đều từ bề mặt viên vào trong và từ tâm viên ra ngoài ở bước thiêu kết.

- 4) Thiêu kết viên thu được trên thiết bị thiêu kết dạng băng tải bằng cách sử dụng khí dư của lò cao có hàm lượng khí CO nằm trong khoảng 19-23% thể tích tại nhiệt độ nằm trong khoảng $900-1000^\circ\text{C}$ trong thời gian 10-15 phút nhằm khống chế tỷ lệ mol $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ từ 0,85-1,15 để chỉ hoàn nguyên oxit sắt Fe_2O_3 có trong bùn đỏ về dạng oxit sắt từ Fe_3O_4 , trong đó việc xác định tỷ lệ mol nêu trên được tiến hành bằng cách nghiền mẫu sau khi thiêu kết, hòa tan trong axit rồi phân tích hàm lượng FeO và Fe_2O_3 bằng phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử, nếu tỷ lệ mol $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ lớn hơn 1,15 thì tăng lượng than hoặc tăng thời gian thiêu kết, còn nếu tỷ lệ mol $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ nhỏ hơn 0,85 thì giảm lượng than hoặc giảm thời gian thiêu kết.

- 5) Làm nguội mẫu, nghiền và tuyển từ ướt qua hệ tuyển từ kép bao gồm lô từ thứ nhất sử dụng nam châm đất hiếm có lực từ nằm trong khoảng 2600-3000 Gauss và lô từ thứ hai sử dụng nam châm ferit có lực từ nằm trong khoảng 1000-1600 Gauss. Hai lô từ này được ghép nối tiếp nhau thông qua hai thùng cấp liệu và được ghép để phân bố lực từ trên 1/3 bề mặt của lô từ và được quay với tốc độ nằm trong khoảng 25-40 vòng/phút, thu được tinh quặng sắt có hàm lượng tổng sắt lớn hơn 62% và hàm lượng nhôm dư nhỏ hơn 2%.

Tinh quặng sắt sau khi tuyển từ được phối liệu với than, đolômit, tính theo khối lượng tinh quặng: than 15-20%; đolômit 1-3% sử dụng chất kết dính là bentonit với tỷ lệ 0,1-0,5%. Sau đó tạo viên và sấy khô, quặng viên sấy khô được nạp vào lò quay bằng băng tải. Quá trình hoàn nguyên được chia thành 8 vùng nhiệt độ khác nhau từ đầu lò 600°C , nhiệt độ hoàn nguyên từ $1100-1200^\circ\text{C}$. Khi viên quặng chuyển động từ đầu lò đến cuối lò thì toàn bộ quá trình hoàn nguyên sẽ hoàn tất, lúc này viên quặng đã chuyển thành sắt xốp.



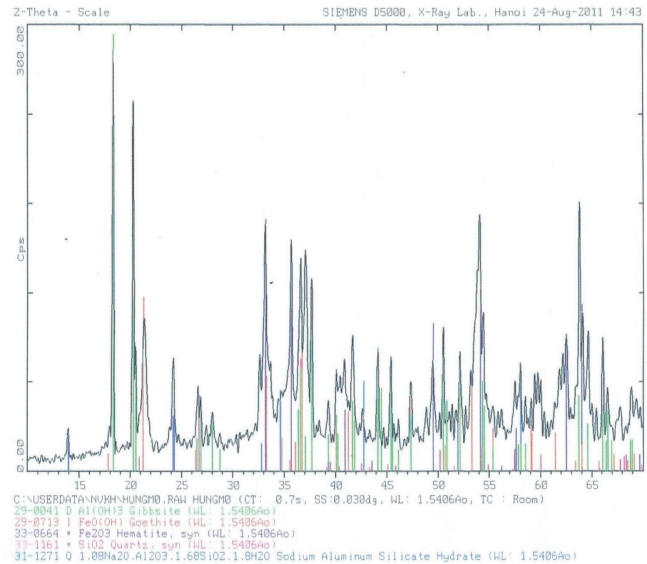
Hình 5: sơ đồ công nghệ thu hồi sắt, sản xuất thép từ bùn đỏ

Sắt xộp cùng với xỉ than sau khi làm nguội được chuyển qua máy tuyển từ khô để loại bỏ xỉ than. Sắt xộp thành phẩm được phối liệu với gang lạnh theo tỷ lệ sắt xộp/gang lạnh là 60/40 về trọng lượng, sau đó được đưa tới lò điện hồ quang EAF để nấu chảy thành thép lỏng. Tiếp đó, thép lỏng được chuyển sang lò tinh luyện LF, tại đây sẽ điều chỉnh các thành phần của thép để đạt mức thép theo yêu cầu. Sau khi thành phần và nhiệt độ của thép lỏng đảm bảo sẽ được chuyển đến máy đúc liên tục để đúc ra phôi thép thành phẩm.

Quy trình công nghệ thu hồi sắt theo Bằng độc quyền sáng chế số 14156 đã được áp dụng sản xuất thử nghiệm với quy mô 200 tấn, các kết quả được trình bày trong các bảng 3-6 và hình 6-7:

Bảng 3: thành phần bùn đỏ khô tại Nhà máy alumin Lâm Đồng

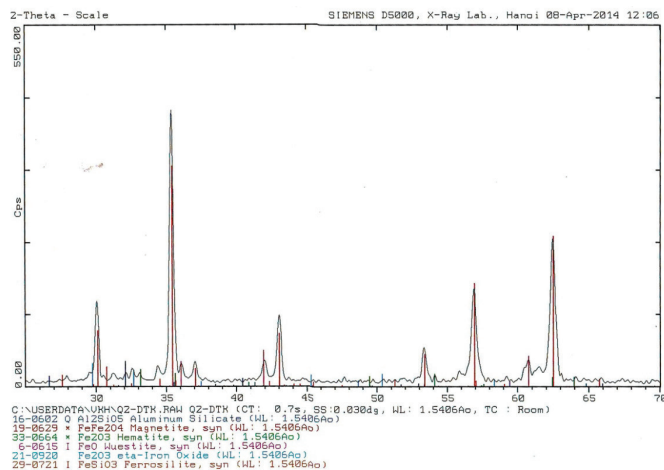
TT	Thành phần hóa học	Đơn vị	Hàm lượng
1	Al_2O_3	%	16,71
2	TiO_2	%	5,83
3	Fe_2O_3	%	51,10
4	Na_2O	%	5,32
5	SiO_2	%	6,98



Hình 6: phổ XRD của mẫu bùn đỏ thô

Bảng 4: thành phần hoá học của tinh quặng sau tuyển từ

TT	Thành phần hóa học	Đơn vị	Hàm lượng
1	Tổng Fe	%	62,1
2	Al_2O_3	%	2,01
3	Na_2O	%	1,3
4	SiO_2	%	5,6



Hình 7: phổ XRD của mẫu bùn đỏ sau thiêu kết và tuyển từ

Bảng 5: thành phần hoá học của mẫu sắt xộp

TT	Thành phần hóa học	Đơn vị	Hàm lượng
1	Tổng Fe (T-Fe)	%	90,0
2	Sắt kim loại (M-Fe)	%	83,4
3	Lưu huỳnh (S)	%	<0,03
4	Phot pho (P)	%	<0,03

Bảng 6: thành phần hoá học của mẫu phối thép

TT	Thành phần hóa học	Đơn vị	Hàm lượng
1	Sắt (Fe)	%	98,7
2	Cacbon (C)	%	0,3334
3	Silic (Si)	%	0,1734
4	Lưu huỳnh (S)	%	<0,0300
5	Phốt pho (P)	%	<0,0300
6	Mangan (Mn)	%	0,5713
7	Niken (Ni)	%	0,0561
8	Crom (Cr)	%	0,0620
9	Molipđen (Mo)	%	0,0278
10	Vanadi (V)	%	0,0009
11	Đồng (Cu)	%	0,0765
12	Nhôm (Al)	%	0,1366

Kết luận

Bài báo đã tổng hợp và trình bày các giải pháp công nghệ và kỹ thuật đã và đang được nghiên cứu, thực hiện và triển khai để thu hồi sắt từ bùn đỏ trên thế giới và tại Việt Nam. Về cơ bản công nghệ hòa luyện được nghiên cứu và sử dụng phổ biến, đặc biệt công nghệ hòa luyện kết hợp sử dụng tác nhân khử là khí dư lò cao và hoàn nguyên có kiểm soát là công nghệ có nhiều ưu việt hơn so với các công nghệ khác cả về môi trường và kinh tế.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả xin chân thành cảm ơn Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Chương trình Tây Nguyên 3 (KHCHN-TN3/11-15) đã tạo điều kiện và hỗ trợ kinh phí thông qua đề tài nghiên cứu TN3/T29.

Tài liệu tham khảo

- [1] Y. Liu, R. Naidu (2014), "Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals", *Waste Management*, **34**, pp.2662-2673.
- [2] S. Samal, A.K. Ray (2013), "Bandopadhyay, A. Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India - A review", *International Journal of Mineral Processing*, **118**, pp.3-55.
- [3] K.M.B. Hammond, D. Apelian, B. Blanpain (2013), "CR3 Communication: Red Mud - A Resource or a Waste?", *JOM*, **65**, pp.340-341.
- [4] E. Jamieson, A. Jones, D. Cooling, N. Stockton (2006), "Magnetic separation of Red Sand to produce value", *Minerals Engineering*, **19**, pp.1603-1605.
- [5] Y. Li, J. Wang, X. Wang, B. Wang, Z. Luan (2011), "Feasibility study of iron mineral separation from red mud by high gradient superconducting magnetic separation", *Physica C: superconductivity*, **471**, pp.91-96.
- [6] X. Peng, G. Huang (2011), "Method for recovering iron concentrates

from alumina red mud", *Google Patents*,

[7] K. Rakesh, J.P.S. Premchand (1998), "Utilization of iron values of red mud for metallurgical applications", *Environmental and Waste Management*, pp.108-119.

[8] Y. Guo, J. Gao, H.J. Xu, K. Zhao, X.J. Shi (2013), "Nuggets Production by Direct Reduction of High Iron Red Mud", *Journal of Iron and Steel Research International*, **20**, pp.24-27.

[9] K. Jayasankar, P.K. Ray, A.K. Chaubey, A. Padhi, B.K. Satapathy, P.S. Mukherjee (2012), "Production of pig iron from red mud waste fines using thermal plasma technology", *Int J Miner Metall Mater*, **19**, pp.679-684.

[10] N.A. Raspopov, V.P. Korneev, V.V. Averin, Y.A. Lainer, D.V. Zinoveev, V.G. Dyubanov (2013), "Reduction of iron oxides during the pyrometallurgical processing of red mud", *Russ Metall*, pp.33-37.

[11] W. Liu, J. Yang, B. Xiao (2009), "Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues", *Journal of Hazardous Materials*, **161**, pp.474-478.

[12] W. Liu, S. Sun, L. Zhang, S. Jahanshahi, J. Yang (2012), "Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe", *Minerals Engineering*, **39**, pp.213-218.

[13] D.Q. Zhu, T.J. Chun, J. Pan, Z. He (2012), "Recovery of Iron From High-Iron Red Mud by Reduction Roasting With Adding Sodium Salt", *Journal of Iron and Steel Research*, **19**, pp.1-5.

[14] M. Rao, J. Zhuang, G. Li, J. Zeng, T. Jiang (2013), "Iron Recovery from Red Mud by Reduction Roasting-Magnetic Separation", *In Light Metals*, pp.125-130.

[15] X.B. Li, W. Xiao, W. Liu, G.H. Liu, Z.H. Peng, Q.S. Zhou, Qi (2009), "Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **19**, pp.1342-1347.

[16] M. Samouhos, M. Taxiarchou, P.E. Tsakiridis, K. Potiridis (2013), "Greek "red mud" residue: A study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process", *Journal of Hazardous Materials*, pp.254-255, 193-205.

[17] H.K. Chandwani, V.R.N. Goyal, P.M. Prasad (1997), "Recovery of iron and metal values from red mud possibilities in Indian scenario", *NML Technical Journal*, **39**, p.11.

[18] D. Uzun, M. Gülfen (2007), "Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulphuric acid solution", *Indian Journal of Chemical Technology*, **14**, pp.263-268.

[19] Z.L. Yu, Z.X. Shi, Y.M. Chen, Y.J. Niu, Y.X. Wang, P.Y. Wan (2012), "Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **22**, pp.456-460.

[20] Y. Cengeloglu, E. Kir, M. Ersöz (2011), "Recovery and Concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from Red Mud", *Journal of Colloid and Interface Science*, **244**, pp.342-346.

[21] Y. Cengeloglu, E. Kir, M. Ersoz, T. Buyukerkek, S. Gezgin (2003), "Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **223**, pp.95-101.

[22] C. Laguna, F. González, C. García-Balboa, A. Ballester, M.L. Blázquez, J.A. Muñoz (2011), "Bioreduction of iron compounds as a possible clean environmental alternative for metal recovery", *Minerals Engineering*, **24**, pp.10-18.

[23] T.C. Eisele, K.L. Gabby (2012), "Review of Reductive Leaching of Iron by Anaerobic Bacteria", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **35**, pp.75-105.

[24] Vũ Đức Lợi, Nguyễn Văn Tuyển, Châu Văn Minh, Nguyễn Văn Tuấn, Dương Tuấn Hưng, Nguyễn Văn Lạng (2014), "Quy trình sản xuất tinh quặng sắt và sắt xốp từ bùn đỏ", *Việt Nam Patent 14156*.

Lịch sử phát triển địa hình thềm lục địa và dải ven biển khu vực từ Đà Nẵng đến Phan Thiết

Nguyễn Thế Tiệp^{1*}, Ngô Quang Toàn¹, Nguyễn Biểu², Nguyễn Tứ Dân¹,
Trần Anh Tuấn³, Đoàn Thị Mai Khanh¹

¹Viện Nghiên cứu Ứng dụng Khoa học và Công nghệ Biển

²Trung tâm Địa chất và Khoáng sản Biển

³Viện Địa chất và Địa vật lý Biển

Ngày nhận bài 12/10/2015, ngày chuyển phản biện 20/10/2015, ngày nhận phản biện 28/12/2015, ngày chấp nhận đăng 30/12/2015

Các dạng địa hình được thành tạo trong thời kỳ Đệ tứ thuộc 8 nhóm nguồn gốc chính: nguồn gốc sông, biển, sông biển hỗn hợp, biển gió, hồ và đầm lầy, sinh vật, kiến tạo, bóc mòn tổng hợp và núi lửa. Trong Pleistocene và Holocene, hoạt động tân kiến tạo và dao động mực nước Biển Đông đã hình thành địa hình có tính phân bậc rõ nét. Trên lục địa là hệ thống 6 thềm biển phân bố ở các độ cao: 75-80 m tuổi Pliocene, 40-65 m (Pleistocene sớm giữa), 20-30 m (Pleistocene muộn), 10-15 m (cuối Pleistocene muộn), 4-5 m (4.500 năm) và 1,5-3 m (2.120 - 3.100 năm).

Dưới đáy biển là các bề mặt phân bố ở các độ sâu: 0-5 m, 10-15 m, 20-25 m, 35-50 m, 50-65 m, 70-80 m, 90-130 m, 130-150 m và 180-200 m, trong đó hệ thống các cồn cát cổ được xác định ở các độ sâu: 170-200 m, 120-150 m, 90-110 m, 30-50 m, 20-35 m và 15-20 m.

Thời gian biển hạ thấp đã tạo ra 5 dải châu thổ cửa sông phân bố ở các độ sâu tương ứng. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy, đường cong dao động mực nước biển khu vực Nam Trung Bộ có xu hướng giống với các mực nước của đại dương thế giới nhưng giá trị độ cao khác nhau ở các thời kỳ băng hà và gian băng.

Từ khóa: dao động mực nước biển, dải ven biển, lịch sử phát triển địa hình, thềm lục địa.

Chỉ số phân loại 1.5

Đặt vấn đề

Lịch sử phát triển địa hình thềm lục địa và dải ven biển khu vực từ Đà Nẵng đến Phan Thiết gắn liền với dao động mực nước đại dương thế giới nói chung và Biển Đông nói riêng. Các đợt biển tiến trong thời kỳ băng tan và biển thoái trong thời kỳ băng hà đã làm biến đổi địa hình và để lại các dấu tích là các các đường bờ biển cổ và các sa khoáng đi kèm. Nghiên cứu lịch sử phát triển địa hình khu vực không chỉ có ý nghĩa khoa học là lập lại lịch sử tiến hóa của dải đất Đà Nẵng - Phan Thiết trong mối tương tác giữa lục địa và biển mà còn giúp cho việc xác định tiền đề tìm kiếm sa khoáng và xác định chu kỳ thăng giáng mực nước biển do biến đổi khí hậu toàn cầu trong kỷ nhân sinh. Đây là một phần kết quả nghiên cứu của đề tài cấp nhà nước mã số KC09.22/11-15 được thực hiện trong các năm 2013-2015.

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp đo sâu hồi âm đơn tia và đa tia: dùng

máy đo sâu Fansweeps20 kết nối trực tiếp với máy định vị GPS SPS351, tạo thành 2 file dạng số (*.hsx) và (*.raw) qua phần mềm Hypack 2012. Số liệu độ sâu được xử lý bằng phần mềm Hypack, nhờ vậy kết quả thu được cho ta hình thái địa hình đáy biển.

Phương pháp đo địa chấn nông phân giải cao: sử dụng máy đo địa chấn nông Edge Tech 3200-XS đo dọc theo các tuyến để thu dải phổ của các lớp địa tầng. Số liệu được xử lý trên modul xử lý MBmax trong phần mềm Hypack. Phương pháp này cho ta các mặt cắt cấu trúc của trầm tích và bề mặt phản xạ địa hình đáy biển tương ứng.

Phương pháp nghiên cứu trầm tích tương quan: cho phép liên kết, đối sánh thành tạo trầm tích với thềm biển ở các vùng khác nhau để xác định nguồn gốc và tuổi của chúng.

Phương pháp nghiên cứu tướng đá cổ địa lý: nhằm khôi phục lại các điều kiện môi trường cổ địa lý và các giai đoạn phát triển của trầm tích tạo nên địa hình trong

*Tác giả liên hệ: Email: thetiengkcnb@yahoo.com

The topographical development history of the continental shelf and coastal zone in the South Central Vietnam from Da Nang to Phan Thiet

Summary

The topographical forms had been generated in the Quaternary period belonging to 8 main original groups: alluvial, marine, alluvial-marine, marine-aerial, lake and swamp, biology, tectonics, and volcanoes. In the Pleistocene and Holocene interval, topography was clearly differentiated according to the Neotectonics and East Sea level changing activities. On the continent, the authors had found 6 sea shelf levels including: 75-80 m (Pliocene), 40-65 m (Early-Middle Pleistocene), 20-30 m (Late Pleistocene), 10-15 m (Late Pleistocene), 4-5 m (4,500 years BP) and 1.5-3 m (2,120 - 3,100 years BP).

On the sea bed, some more levels were detected at the depths of: 0-5 m, 10-15 m, 20-25 m, 35-50 m, 50-65 m, 70-80 m, 90-130 m, 130-150 m, and 180-200 m; while paleosandunes located at the depths of: 170-200 m, 120-150 m, 90-110 m, 30-50 m, 20-35 m, and 15-20 m.

During the low stand system tract, five estuarial deltaic bands were formed in corresponding depths. The research results also showed that the sea level variation curve of South Central Vietnam tended to be coincided with the global sea levels but different in each glacial and interglacial period.

Keywords: coastal zone, continental shelf, sea level change, topographical development history.

Classification number 1.5

Đệ tứ.

Phương pháp vẽ bản đồ địa mạo: bản đồ địa mạo khu vực Đà Nẵng - Phan Thiết được thành lập ở tỷ lệ 1:500.000 theo nguyên tắc các bề mặt cùng nguồn gốc, cùng tuổi sẽ diễn tả địa hình khu vực theo các tiêu chí: đồng nhất về nguồn gốc và đồng nhất thời gian được thành tạo.

Phương pháp cổ địa mạo: dùng để khôi phục lại lịch sử biến đổi khí hậu liên quan đến dao động mực nước biển và quá trình hình thành địa hình trong quá khứ.

Đặc điểm địa mạo khu vực Đà Nẵng - Phan Thiết

Địa hình phân lục địa phong phú về hình thái và nguồn gốc

Thềm tích tụ sông cao 35-45 m, tuổi Pleistocene sớm phân bố dọc các thung lũng sông, diện tích các bề mặt phân bố từ 200-500 m², nhiều nơi rộng hơn như ở vùng Đại Lộc (Quảng Nam), Tư Nghĩa (Quảng Ngãi), tây Phan Thiết (Bình Thuận). Vật liệu tạo nên các bề mặt này thường là các tập hợp trầm tích hạt thô từ cát, sạn, sỏi, thậm chí lẫn cả cuội tảng, nằm trên vỏ phong hóa của đá gốc có tuổi khác nhau.

Thềm tích tụ sông cao 20-30 m, tuổi Pleistocene giữa - muộn phân bố ở ven rìa các đồng bằng nhỏ từ Đà Nẵng vào đến Phan Thiết, với độ cao 18-20 m, có nơi cao đến 30 m. Vật liệu tạo thềm thường là hạt thô (cuội, sỏi) ở phần dưới và hạt mịn ở phần trên (cát bột sét). Trật tự trầm tích của thềm có thể quan sát được từ dưới lên gồm: cuội sỏi lẫn cát bột màu vàng gạch, bị laterit hóa cứng và trên là cát bột, ít sét màu vàng lẫn kết vón laterit, được xác định vào khoảng Pleistocene giữa - muộn.

Thềm tích tụ sông cao 10-15 m, tuổi Pleistocene muộn phân bố dọc theo phần phía trong sát núi của một số con sông lớn như: sông Thu Bồn ở Đại Lộc, tỉnh Quảng Nam, gần cửa sông Hinh ở Sơn Thành, sông Đà Rằng tỉnh Phú Yên. Với độ cao khoảng 10-15 m, thềm này nằm gồ lên vỏ phong hóa của đá gốc có tuổi khác nhau. Vật liệu tạo thềm gồm: dưới là cuội sỏi đa khoáng (thuộc tướng lòng sông), kết dính chắc bởi cát bột và kết vón laterit màu xám vàng, vàng nâu loang lổ, dày 3-4 m, trên là cát lẫn bột sét, bột sét màu xám vàng, xám nâu loang lổ thuộc tướng bãi bồi, dày 3-6 m.

Bãi bồi cao 6-8 m, tuổi Holocene sớm - giữa phân bố ở khu vực ven rìa đồng bằng hoặc trong thung lũng giữa núi của các sông ở Đà Nẵng, Quảng Nam, Bình Định, Phú Yên, Phan Thiết. Bãi bồi cao, bề mặt khá bằng phẳng và thường chỉ bị ngập nước vào mùa lũ. Vật liệu tạo bãi bồi thường là tầng hạt thô ở dưới và tầng hạt mịn ở trên, dày 2-5 m.

Bãi bồi thấp ven lòng sông, cao 0,5-5 m, tuổi Holocene muộn có độ cao khác nhau từ cửa sông vào phía trong (phía thượng nguồn), tuy nhiên đa số bãi bồi

thấp ven lòng sông có độ cao từ 0,5-1 m so với mực nước kiệt và bãi bồi cao phân bố ở độ cao từ 2-5 m. Về mặt cấu tạo, các bãi bồi được thành tạo chủ yếu là vật liệu aluvi gồm cuội sỏi, cát bột và ít sét.

Các bề mặt địa hình nguồn gốc biển

Bề mặt tích tụ biển tuổi Pleistocene sớm: ở độ cao khoảng 60 m phân bố ở một số nơi ven biển Đà Nẵng - Phan Thiết. Thành phần cấu tạo trầm tích khá đồng nhất, gồm cát sạn thạch anh và kết vón laterit. Bề mặt tích tụ cát loang đỏ vàng bị tectit nguyên dạng cắm vào. Bề dày trầm tích quan sát được khoảng 9 m. Thành phần cấu tạo trầm tích khá đồng nhất theo chiều ngang và thẳng đứng. Cấu tạo bởi cát thạch anh chiếm đa số (96-98%), ít ilmenit (1%), độ mài tròn trung bình.

Bề mặt tích tụ biển tuổi Pleistocene giữa - muộn là thềm cao 20-35 m, phân bố ở phần rìa bắc đồng bằng Quy Nhơn (bắc và nam thành phố Phan Rang - Tháp Chàm). Vật liệu tích tụ gồm: cát hạt mịn màu trắng xám; cát sét màu trắng, cát mịn, mài tròn chọn lọc tốt; cát thạch anh màu trắng.

Bề mặt tích tụ biển tuổi Pleistocene muộn phân bố chủ yếu ở Tam Kỳ và đồng bằng Hội An - Đà Nẵng, Tú Loan, Tam Quan, Phù Mỹ, đồng bằng Ninh Hòa, Nha Trang, Cam Ranh trên độ cao tuyệt đối 15-20 m. Đây cũng chính là bề mặt thềm biển. Cấu tạo là cát vàng có ilmenit, zircon, monazit, cát lẫn sạn, cát bột màu trắng, xám trắng, cát hạt vừa đến mịn lẫn ít mảnh san hô, sò ốc, phía dưới chứa ít cuội, sỏi, sạn, dày 4-13 m. Trong trầm tích này ở khu vực Vĩnh Hảo có chứa Foraminifera tuổi Pleistocene muộn. Tại Cà Ná có một mẫu C^{14} cho tuổi 18.500 [1, 2].

Bề mặt tích tụ biển tuổi Holocene sớm - giữa phân bố ở Quảng Ngãi, ở cửa sông Sa Kỳ (tây mũi Ba Làng An) và một ít ở đông bắc Khê Tây, phía đông đồng bằng Quy Nhơn, Tuy Hòa và Hòa Đa, Khánh Hòa khu vực suối Chùa, Vĩnh Hảo, Tuy Phong... dưới dạng thềm cao 4-6 m. Vật liệu gồm cát thạch anh màu trắng chứa ilmenit, zircon và các mảnh vỡ vỏ sò, san hô, chiều dày chung là 16 m. Trong các trầm tích này, ở khu vực suối Chùa, Vĩnh Hảo, mẫu phân tích C^{14} từ vỏ sò cho giá trị 3.970 ± 55 năm (ở độ sâu 0,7 m) đến 4.145 ± 55 năm (ở độ sâu 1,4 m). Tại Cà Ná [3] đã lấy một mẫu vỏ sò phân tích C^{14} cho giá trị 4.500 ± 250 năm. Cũng ở bậc thềm này, tại Tuy Phong, các kết quả tuổi tuyệt đối C^{14} từ vỏ sò cho giá trị khoảng 4.000-4.500 năm.

Bề mặt tích tụ biển tuổi Holocene muộn phân bố ở Quảng Nam, Quảng Ngãi, Bình Định, Phú Yên... thường tạo thành những dải kéo dài từ vài km đến vài chục km dọc bờ biển. Thành phần chủ yếu là cát, ít sạn, bột màu xám phớt vàng, dày 3-4 m.

Các bề mặt địa hình nguồn gốc hỗn hợp sông - biển

Bề mặt tích tụ sông - biển tuổi Pleistocene sớm là dải đất cao 40-50 m, nằm ven rìa đồng bằng Phù Mỹ, Bình Định, Phú Yên. Trầm tích gồm: sạn sỏi cuội, cát sạn sét loang lổ xen kẹp bột sét, sét bột, cát mịn xám trắng hoặc cát sét xám xanh, sét xám đen, sét than chứa các mảnh vụn thực vật hóa than và các mảnh vỏ sò, ốc biển, sét xám xanh; chiều dày 29,5 m. Ở mép núi phía bắc Phan Thiết trên bề mặt cao 40-50 m, gồm cuội, sỏi, sạn, bột, sét, màu xám sáng, xám nâu, dày 4-10 m.

Bề mặt tích tụ sông - biển tuổi Pleistocene giữa - muộn phân bố ở dạng dải đồng bằng hẹp có độ cao bề mặt 20-30 m ở khu vực Phú Hòa, An Thuyết, Xuân Yên... (Quảng Ngãi), Hàm Chính (Hàm Thuận Bắc, rìa đồng bằng Phan Thiết); vật liệu gồm cát, bột, sét, ít sỏi, màu xám sáng, xám vàng loang lổ, gấn kết khá tốt, bề dày 10-15 m. Vật liệu thành tạo đồng bằng châu thổ cửa sông gồm cát sạn, cuội sỏi màu nâu kẹp lớp mỏng cát - bột kết xám trắng, cát bột màu vàng xen cát bột màu xám, sạn sỏi, cát sét xám xanh, cát sét, sét cát và sét màu xám, xám đen, chứa các di tích thực vật và mảnh vỏ ốc.

Bề mặt tích tụ sông - biển tuổi Pleistocene muộn phân bố ở rìa tây đồng bằng Bình Định, ven rìa đồng bằng Tuy Hòa... dưới dạng tam giác châu nhỏ, cao 10-15 m. Vật liệu gồm: sạn, cát, bột, sét màu xám vàng loang lổ nhẹ, dày 10 m. Bề mặt tích tụ sông - biển còn chứa vật liệu tạo bề mặt gồm: sạn cát màu vàng, sạn sỏi, cát, cát sạn, sét màu vàng phân lớp không rõ hoặc phân lớp dày, chứa bào tử phấn hoa tuổi Pleistocene muộn.

Bề mặt tích tụ sông - biển tuổi Holocene sớm - giữa liên quan đến đợt biển tiến Flandrian, phân bố ở quanh khu vực Điện Bàn, Đại Lộc, Tam Hiệp, Quảng Ngãi và Bình Định, tại các đồng bằng cửa sông Tuy Hòa, Hòa Đa... tạo nên bề mặt địa hình cao 4-6 m nghiêng thoải về phía biển. Thành phần cấu tạo chủ yếu là cát hạt vừa, sạn, bột, sét, cát màu xanh sẫm lẫn nhiều vật chất hữu cơ, sét, bột, cát lẫn sạn màu xám xanh, bột - sét lẫn nhiều cát, sạn, sét - bột lẫn ít cát sạn màu xám xanh, chứa bào tử phấn hoa, trùng lỗ thuộc môi trường cửa

sông, tuổi Holocen.

Bề mặt tích tụ sông - biển tuổi Holocene muộn là bề mặt đồng bằng tích tụ hiện đại đang hình thành và phát triển. Bề mặt này phân bố ở vùng cửa sông lớn từ Đà Nẵng đến Phan Thiết, tồn tại ở dạng dải đồng bằng thấp (2-4 m). Cấu tạo gồm bột sét màu xám sẫm, có mùn thực vật, foraminifera và mollusca, dày 5-25 m.

Các bề mặt địa hình nguồn gốc biển - gió

Cồn cát nguồn gốc biển - gió tuổi Pleistocene sớm phân bố ở phía đông bắc Mũi Né (Phan Thiết). Tại đây đã phát hiện có các mảnh tectit trong các thành tạo phân lớp xiên chéo không đều đặn với góc nghiêng thoải không ổn định. Thành phần cơ giới của trầm tích tương đối mịn và đồng nhất. Trong các lớp cát hầu như không có mặt của cấp hạt bột. Cát có độ mài tròn khá tốt, đôi khi mài khá nhẵn.

Cồn cát nguồn gốc biển - gió tuổi Pleistocene giữa - muộn là “cát đỏ Phan Thiết”, “trầm tích cát đỏ Phan Thiết”, “tầng Lương Sơn”... phân bố rộng rãi ở vùng ven biển Nam Trung Bộ từ Cam Ranh qua Mũi Né đến Phan Thiết, Hàm Tân. Trên dải đồng bằng ven biển Ninh Thuận - Bình Thuận với chiều dài gần 100 km và chiều rộng từ 5 đến 10-20 km, cao 10-150 m. Bề mặt các khối cát đỏ bị các quá trình gió chi phối mạnh, tạo nên các trầm tích gió xếp vào hệ tầng Phan Thiết, tuổi Pleistocene giữa - muộn ($mvQ_1^{2-3} pt$).

Cồn cát nguồn gốc biển - gió tuổi Pleistocene muộn chính là các thành tạo trầm tích cát vàng phổ biến trong khu vực. Điển hình là khu vực ven biển Quảng Nam, có diện tích trùng với các thành tạo trầm tích cát màu vàng, vàng nhạt được các nhà địa chất xếp vào tuổi Pleistocene muộn. Trên ảnh vệ tinh, các thành tạo này có màu vàng sáng lấm chấm màu đỏ nhạt. Trên địa hình, đây là khu vực có các cồn cát lượn sóng với độ cao khoảng 10 m.

Cồn cát nguồn gốc biển - gió tuổi Holocene sớm - giữa: các thành tạo cát trắng tương ứng với thành tạo trầm tích biển trong mực địa hình cao 4-5 m phổ biến trên hầu hết các đồng bằng ven biển. Đó là thời kỳ biển tiến Flandrian, cách ngày nay 5.000-4.000 năm. Tuy nhiên, các thành tạo địa hình có nguồn gốc biển, sau đó chịu tác động của gió ứng với thời kỳ này không phổ biến, chủ yếu gặp ở khu vực ven đầm Ô Loan (Phú Yên), bán đảo Cam Ranh (Khánh Hòa) và Hàm Tân (Bình Thuận).

Cồn cát nguồn gốc biển - gió tuổi Holocene muộn

- *hiện đại* phát triển phổ biến thành các đoạn dài ngắn khác nhau trong suốt chiều dài vùng nghiên cứu. Các cồn cát, đụn cát màu xám này thường kéo dài theo đường bờ biển, rộng từ vài trăm mét đến 5 km.

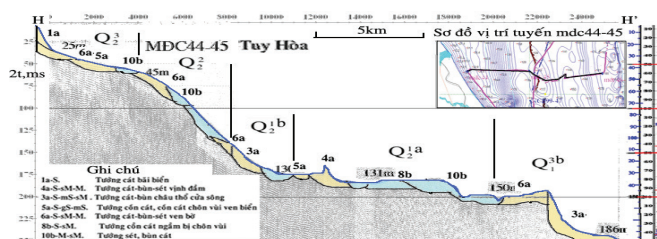
Các bề mặt địa hình núi lửa tuổi Neogen - Đệ tứ

Kiểu địa hình này phát triển ở đảo Lý Sơn, Ba Làng An (tỉnh Quảng Ngãi) và thị trấn Sông Cầu, Tuy An (tỉnh Phú Yên), đảo Phú Quý (Bình Thuận). Địa hình các đảo là sản phẩm của các đợt phun trào núi lửa có từ Kỷ Neogen. Nét đặc trưng của địa hình núi lửa là có cấu tạo địa chất gồm 2 loại đá chính: một là các đá trầm tích cát sạn kết tuft có cuội san hô và đá bazan cỡ hơn; phân lớp nằm ngang, hơi nghiêng và các đá bazan màu xám có tuổi Neogen (dạng sọt) phân bố khá rộng ở đảo Lý Sơn, Vạn Tường, Ba Làng An (Quảng Ngãi), Sông Cầu, Tuy An (Phú Yên)...

Núi lửa trên nền đá phun trào Holocene phân bố hạn chế ở khu vực nghiên cứu, chỉ thấy ở Cù lao Bờ Bãi - phía tây bắc đảo Lý Sơn (tỉnh Quảng Ngãi). Núi lửa được hình thành trên nền đá phun trào bazan trẻ tuổi Holocene.

Địa hình đáy biển

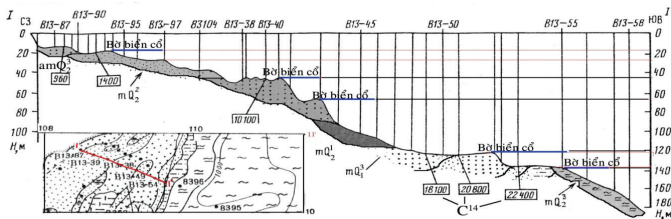
Các bề mặt địa hình nguồn gốc sông chìm ngập dưới nước: đây là các bề mặt tích tụ châu thổ trên thềm lục địa Đà Nẵng - Phan Thiết phân bố ở 5 dải độ sâu khác nhau: 140-150 m, 100-130 m, 70-90 m, 35-50 m và 0-20 m (hình 1).



Hình 1: mặt cắt bề mặt châu thổ (3a) vùng biển Tuy Hòa, Phú Yên - MDCT44-45

Thời gian thành tạo của các châu thổ này trong các đợt mực nước biển hạ thấp: Pleistocene muộn (Q_1^{3b}), Holocene sớm (Q_2^{1b}), Holocene giữa (Q_2^{2a}), Holocene - hiện đại. Trên bản đồ có thể thấy rõ các kiểu địa hình sau đây: bề mặt tích tụ châu thổ cửa sông, tuổi Pleistocene muộn (Q_1^{3b}) phân bố ở độ sâu 140-150 m; tuổi đầu Holocene sớm (Q_2^{1a}) phân bố ở độ sâu 100-130 m; tuổi Holocene sớm (Q_2^{1b}) phân bố ở độ sâu 70-90 m; tuổi Holocene giữa (Q_2^{2a}) phân bố ở độ sâu 35-50 m, cấu tạo cát bùn; bề mặt tích tụ sông biển Holocene - hiện đại phân bố ở độ sâu 0-20 m, cấu tạo bùn cát.

Các bề mặt địa hình nguồn gốc biển bị ngập nước: gồm hệ thống các cồn cát phân bố ở các độ sâu khác nhau, được hình thành có tuổi khác nhau: hệ thống các cồn cát cổ ven bờ, phân bố ở độ sâu: 170-200 m tuổi Q_1^{3b} , 120-150 m tuổi Q_2^{1a} , 90-110 m tuổi Q_2^{1a} - Q_2^{1a} , 50-60 m tuổi Q_2^2 , 20-30 m tuổi Q_2^2 , 35-45 m tuổi Q_2^2 , 20-30 m tuổi Q_2^3 . Các cồn này thường có độ cao 1-10 m so với đất liền. Cấu tạo khá đồng nhất, chủ yếu là cát, sạn, sỏi lẫn mảnh vỏ sò, ốc (hình 2).



Hình 2: mặt cắt các đường bờ biển cổ trên đáy biển khu vực 108-110°, 10-11°. [4]

Bề mặt tích tụ biển xa bờ phân bố ở độ sâu 150-250 m tuổi Q_1^{3b} , cấu tạo sét, bùn cát chân thềm. Bề mặt tích tụ trong đới sóng ven bờ phân bố ở độ sâu 150-250 m, tuổi Pleistocene muộn phần muộn (Q_1^{3b}), cấu tạo cát chứa san.

Bề mặt tích tụ đới sóng vỡ phân bố ở độ sâu 120-150 m, tuổi Holocene sớm (Q_2^{1a}), cấu tạo cát, cát chứa sạn. Bề mặt tích tụ bãi triều cổ phân bố ở độ sâu 120-150 m tuổi Holocene sớm (Q_2^{1a}). Bề mặt tích tụ biển nông phân bố ở độ sâu 100-120 m, tuổi Holocene sớm (Q_2^{1a}) cấu tạo cát - bùn - sét. Bề mặt tích tụ đầm phá phân bố ở độ sâu 90-110 m, tuổi Holocene sớm (Q_2^{1a}) cấu tạo cát - bùn - sét. Bề mặt tích tụ bãi triều cổ, tuổi Holocene sớm (Q_2^{1a}), cấu tạo cát chứa sạn.

Bề mặt tích tụ biển xa bờ phân bố ở độ sâu 70-85 m, tuổi Holocene sớm phần muộn (Q_2^{1b}) phân bố ở độ sâu 70-85 m, cấu tạo sét, bùn cát. Bề mặt tích tụ biển nông ven bờ phân bố ở độ sâu 50-60 m, tuổi Holocene sớm phần muộn (Q_2^{1b}), cấu tạo sét, bùn cát.

Bề mặt tích tụ biển ven bờ phân bố ở độ sâu 35-45 m tuổi Holocene trung (Q_2^2), cấu tạo sét, bùn cát. Bề mặt tích tụ biển ven bờ phân bố ở độ sâu 20-30 m tuổi Holocene muộn (Q_2^3), cấu tạo sét, bùn cát. Bề mặt tích tụ biển nông ven bờ phân bố ở độ sâu 0-20 m tuổi Holocene muộn (Q_2^3), cấu tạo bùn sét. Bề mặt tích tụ - mài mòn chân bờ đá gốc tuổi Holocene muộn Q_2^3 phân bố ở độ sâu 0-20 m, cấu tạo cuội, sạn. Bề mặt tích tụ bãi triều phân bố ở độ sâu 0-20 m tuổi Holocene muộn (Q_2^3), cấu tạo cát là chủ yếu... Bề mặt tích tụ vùng vịnh phân bố ở độ sâu 0-20 m tuổi Holocene muộn (Q_2^3), cấu tạo bùn sét.

Địa hình có nguồn gốc sinh vật bị ngập nước chủ yếu là các bề mặt tích tụ các sản phẩm san hô bao quanh các thềm đảo, như: Lý Sơn, Phú Quý. Bề mặt tích tụ san hô, tuổi Holocene muộn (Q_2^3) phân bố ở độ sâu 0-30 m, cấu tạo cát sạn, vụn san hô điển hình.

Địa hình nguồn gốc hồ, đầm lầy bị ngập nước là các địa hình được hình thành trong điều kiện hồ và đầm lầy cổ trong thời kỳ đầu Holocene Q₂^{1a} phân bố ở sâu 100-120 m, cấu tạo bùn, sét.

Địa hình nguồn gốc kiến tạo bị ngập nước là một sườn dốc chuyển tiếp giữa hai bề mặt bằng phẳng có độ sâu khác nhau. Bề mặt sườn này trùng với đới đứt gãy Tây Bắc Đông, hay còn gọi là đứt gãy kinh tuyến 109°.

Lịch sử phát triển địa hình thềm lục địa và dải ven biển khu vực từ Đà Nẵng đến Phan Thiết

Giai đoạn Pliocene muộn (N_2^3)

Đầu Pliocene muộn, mực nước biển lại hạ thấp tương ứng với băng hà Donau. Mực nước biển lần này hạ thấp hơn và bờ biển dịch chuyển về phía biển xa hơn so với đầu Pliocene giữa. Tại vùng biển Quảng Nam, vùng biển Phú Khánh tại mặt cắt địa chấn dầu khí tuyến BP91-118 ở độ sâu khoảng 160 m nước, cách bờ biển khoảng 90 km bắt gặp 2 phân tập phù chồng lên nhau đặc trưng cho thời kỳ mực nước biển hạ thấp [5].

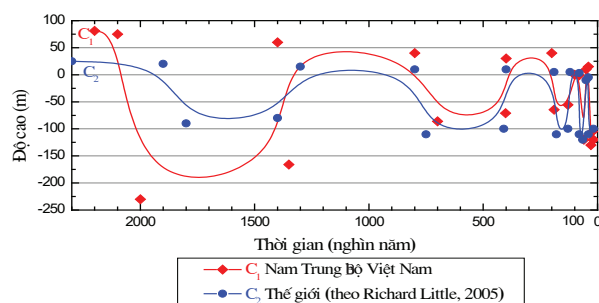
Cuối Pliocene muộn, mực nước biển bắt đầu dâng trở lại và cũng vượt qua vị trí đường bờ hiện tại hình thành trầm tích tương sông biển và biển tiến trên các đồng bằng ven biển. Cuối Pliocene, biển tiến Đông Nam Á lần thứ 4 với quy mô khá lớn làm cho toàn bộ các đồng bằng ven biển Việt Nam bị chìm ngập. Chế độ biển thiết lập đã bồi đắp cho đồng bằng một lớp trầm tích cát, bột kết (hệ tầng Biển Đông) chứa hoá thạch Foraminifera, đồng thời hình thành hệ thống thềm biển phân bố ven rìa các đồng bằng có độ cao khá lớn (thềm Mavick cao 75-80 m). Ở đồng bằng Ninh Thuận, cách thị xã Phan Rang - Tháp Chàm chừng 12 km về phía nam đông nam hình thành bề mặt tích tụ biển có thành phần trầm tích là cát - sạn kết, xi măng là carbonat, cát kết màu xám xanh, màu hồng, lẫn nhiều mảnh vụn san hô.

Giai đoạn Pleistocene sớm (Q_1^1)

Dấu hiệu mực nước biển hạ thấp đầu Pleistocene sớm tương ứng với băng hà Gunz (từ 1,9-1,4 triệu năm) để lại khá rõ ràng trên các đồng bằng ven biển

cũng như thềm lục địa Nam Trung Bộ. Các trầm tích cuối sạn lòng sông (aQ_1^1) phân bố trên các đồng bằng ven biển Quảng Nam, Bình Thuận cũng được thành tạo trong giai đoạn này. Trên các băng địa chấn không bắt gặp các dấu vết đảo khoét lòng sông. Tuy nhiên, bề mặt ranh giới N_2 -Q đều có dạng kết thúc phản xạ kiểu bào mòn cắt cụt, chống nóc, phủ đáy. Chúng đều là những bất chỉnh hợp thể hiện sự hạ thấp của mực nước biển. Hoạt động kiến tạo thời kỳ đầu Pleistocene biểu hiện khá mạnh, dọc các đứt gãy sâu và nơi tiếp xúc giữa vỏ lục địa và vỏ đại dương xuất hiện các phun trào bazan, như đảo Vĩnh Hưng (thuộc quần đảo Hoàng Sa), đảo Lý Sơn và Cù Lao Thu ở miền Trung và có thể ở cả khu vực bãi ngầm Tư Chính và một số nơi ở Trường Sa. Vành đai núi lửa này bao bọc lấy trung tâm Biển Đông.

Cuối giai đoạn Pleistocene sớm, mực nước biển dâng cao trở lại, tương ứng với gian băng Gunz - Mindel (hình 3).



Hình 3: đường cong dao động mực nước khu vực Nam Trung Bộ Việt Nam và thể giới thời kỳ Pliocene - Pleistocene

Địa hình tích tụ sông biển và biển thành tạo trong giai đoạn này phổ biến trên thềm lục địa và dải lục địa ven biển. Trên đồng bằng ven biển Bình Định, trầm tích biển cuối Pleistocene sớm hình thành các bậc thềm biển cao 90-100 m ở phần thượng nguồn sông Hà Thanh. Thành phần là sét, sét cát hoặc lẫn cát, sạn nhỏ chứa nhiều kết hạch vôi mài tròn tốt. Trầm tích hàm lượng monmorilonit cao, sự có mặt của cuội vôi, có thể khẳng định trầm tích thành tạo trong môi trường biển trong giai đoạn biển tiến xảy ra vào cuối Pleistocene muộn, tương ứng với gian băng Gunz-Mindel [6, 7]. Tại Bình Thuận, trầm tích biển Pleistocene sớm lộ ra rất hạn chế ở một số rãnh xâm thực ven biển, được mô tả tại mặt cắt Hòn Rơm, với thành phần là cát đỏ sẫm, có bề mặt bị laterit cứng chắc tương tự mũ sắt. Đặc biệt tại phường Trường Xuân - Tam Kỳ, thềm biển cao trên 30 m cũng phát hiện tectit cắm vào bề mặt. Lớp laterit cứng chắc cho phép xác định tầng cát đỏ này có

tuổi hơn 800.000 năm [8]. Sự phổ biến tectit ở nhiều nơi khác nhau, là kết quả của sự kiện Brunhes - lần đảo cực từ cuối cùng xảy ra vào khoảng 780.000 năm trước đây.

Giai đoạn Pleistocene giữa (Q_1^{2a})

Vào đầu Pleistocene giữa (Q_1^{2a}) là thời kỳ băng hà Mindel, mực nước biển lại hạ xuống, trên thềm lục địa miền Trung hình thành các châu thổ của sông. Trên đa số các mặt cắt địa chấn nông đều xác định các trầm tích tương châu thổ với đặc trưng phản xạ đơn nghiêng, biên độ phản xạ yếu, đứt đoạn phân bố ở vị trí tương ứng với mép thềm biển hiện tại. Cuối giai đoạn này, thời kỳ gian băng Mindel - Riss (khoảng từ 402.000 - 191.000 năm), mực nước biển dâng cao trở lại hình thành địa hình nguồn gốc biển, sông biển phân bố phổ biến trên vùng thềm lục địa và đồng bằng ven biển.

Cuối Pleistocene giữa (Q_1^{2b}) là băng hà Riss, mực nước biển hạ thấp, trên đồng bằng ven biển xuất hiện các tầng cuối sạn tương sông và sông lũ. Trong vùng biển nông ven bờ cũng phát hiện các đảo khoét lòng sông quy mô lớn, một số nơi các lòng sông này đào khoét hết tầng trầm tích của chu kỳ trước (Q_1^{2a}). Địa hình đới bãi triều, bề mặt bào mòn có khi là lớp vỏ phong hóa đá gốc, có khi là tầng trầm tích loang lổ tương biển nông Q_1^{2a} . Phủ trên đó là trầm tích hạt thô tương sông, sông lũ hình thành trong giai đoạn hạ thấp mực nước biển này. Ở khu vực biển sâu đặc trưng cho giai đoạn hạ thấp mực nước biển này là các bề mặt tích tụ sông biển với trường sóng phản xạ kiểu xích ma tăng trưởng hoặc đơn nghiêng.

Cuối giai đoạn này là thời kỳ dâng cao mực nước biển ứng với gian băng Riss - Wurm1 hình thành các bề mặt tích tụ thềm cao 20-35 m, phân bố ở phần rìa bắc đồng bằng Quy Nhơn (phía tây đồng bằng Phù Mỹ và Tam Quan), bắc và nam thành phố Phan Rang - Tháp Chàm. Cấu tạo trầm tích với kích thước hạt giảm rõ rệt, tuy nhiên phần trên kích thước hạt tăng đột ngột do sự có mặt của kết vón laterit hình thành trong quá trình phong hóa xảy ra sau đó khi mực nước biển lại hạ xuống tương ứng với băng hà Wurm1.

Hoạt động núi lửa cũng xuất hiện ở một số nơi trên các đảo và dưới đáy biển. Bazan ở Hoàng Sa chủ yếu là bazan plagioclase, bazan olivin. Ở khu vực phía tây lòng chảo Biển Đông hình thành các núi lửa ngầm có độ cao từ vài trăm đến hàng nghìn mét.

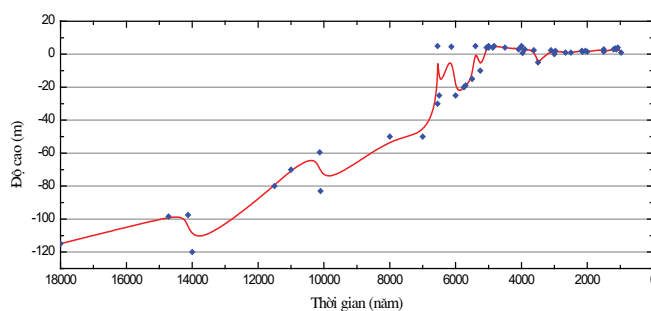
Giai đoạn Pleistocene muộn (Q_1^3)

Giai đoạn đầu Pleistocene muộn (Q_1^{3a}) trên các đồng bằng ven biển Nam Trung Bộ phát triển các tướng sạn cát aluvi phủ trên trầm tích sét loang lỗ Q_1^{2b} . Sự chuyển tướng trầm tích đột ngột và phong hoá loang lỗ của tầng trầm tích biển Q_1^{2b} là bằng chứng của một giai đoạn hạ thấp mực nước biển. Giai đoạn biển lùi này ứng với băng hà Wurm1. Thời kỳ biển lùi, ở vùng biển nông ven bờ cũng hình thành các bề mặt tích tụ sông, trầm tích aluvi lấp đầy các đào khoét và ở khu vực biển sâu tồn tại bề mặt châu thổ ngập nước.

Vào cuối Q_1^{3a} là giai đoạn dâng cao hình thành các bề mặt tích tụ sông biển và biển gập hầu hết trong các lỗ khoan bãi triều và đồng bằng ven biển. Các thềm biển cao 16-25 m. Ở Tam Quan, Phù Mỹ (Bình Định) thềm biển cao 10-15 m, tạo thành bề mặt rộng 1 km, dài 4-5 km. Vật liệu cấu tạo chính của thềm là cát lẫn sạn, cát bột, màu trắng, xám trắng, bột, ít sét và cát, màu xám vàng, vàng nhạt. Trong đới biển nông ven bờ (0-50 m nước), tầng trầm tích biển tiến lộ ra ngay sát bề mặt đáy biển do bị bào mòn trong quá trình biển thoái sau đó (bề mặt bào mòn biển thấp) và biển tiến tiếp theo (bề mặt bào mòn biển tiến), tại đây hai bề mặt bào mòn này trùng nhau về vị trí không gian nhưng cách xa nhau về thời gian.

Giai đoạn cuối Pleistocene muộn (Q_1^{3b}) là thời kỳ biển thoái trên toàn cầu tương ứng với băng hà Wurm2, theo S. Jalgersma và cộng sự, mực nước đại dương lúc bấy giờ nằm ở độ sâu 50-60 m [9]. Ở Trung Quốc, người ta đã phát hiện đường bờ nằm ở độ sâu 150 m có tuổi xác định là 22.000-12.000 năm và bậc thềm phân bố ở độ sâu 130-155 m có tuổi 23.700-14.000 năm. Thời gian này, phần lớn thềm lục địa Nam Trung Bộ hình thành bề mặt tích tụ châu thổ cửa sông phân bố ở độ sâu 140-150 m cấu tạo cát, bùn.

Vào khoảng từ 39.000 đến 36.000 năm cách ngày nay, trên thềm lục địa Nam Trung Bộ, mực nước biển bắt đầu hạ thấp, bằng chứng là tại LK.54 (Tuy Hòa), độ sâu 25-38,7 m gặp trầm tích sét xám xanh, xám đen pha ít ô cát mịn chứa nhiều loại vỏ sò, ốc nguyên vẹn và rễ thực vật đầm lầy ven biển cho tuổi C^{14} là 39.000 năm cách ngày nay. Vào khoảng 18.000-20.000 năm cách ngày nay, mực nước biển đã ở độ sâu 100-120 m nước (hình 4). Thời kỳ này, trên lục địa và vùng biển nông ven bờ, quá trình phong hoá diễn ra rộng khắp tạo nên tầng trầm tích loang lỗ.



Hình 4: đường cong dao động mực nước khu vực Nam Trung Bộ thời kỳ Pleistocen muộn - Holocen

Giai đoạn Holocene (Q_2)

Thời kỳ biển tiến sau đó đã tạo nên ít nhất ba đới đường bờ cổ ở các độ sâu khác nhau và các địa hình châu thổ phân bố ở độ sâu 100-130 m, cấu tạo cát, bùn tuổi đầu Holocene sớm (Q_2^{1a}). Bề mặt tích tụ châu thổ cửa sông, tuổi Holocene sớm (Q_2^{1b}) phân bố ở độ sâu 70-90 m cấu tạo cát, bùn. Bề mặt tích tụ châu thổ cửa sông tuổi Holocene giữa (Q_2^2) phân bố ở độ sâu 35-50 m, cấu tạo cát bùn.

Tầng sét xám xanh, tướng biển khá dày chứa tảo vôi phổ biến trên khắp các đồng bằng ven biển đánh dấu sự dâng lên cực đại của mực nước biển trong Holocene giữa. Thềm biển cao 4-6 m, phân bố ở cửa sông Sa Kỳ (phía tây mũi Ba Làng An), ở đông bắc Khê Tây, phía đông đồng bằng Quy Nhơn, Tuy Hòa và Hòa Đa ở Khánh Hoà, Cà Ná, Tuy Phong... Cấu tạo gồm cát thạch anh, ít ilmenit và các mảnh vỡ vỏ sò, san hô. Trong các trầm tích này, ở một số nơi như: suối Chùa, Vĩnh Hào, Cà Ná, Tuy Phong, mẫu phân tích C^{14} từ vỏ sò cho giá trị 3.970 ± 55 năm đến 4.000-4.500 năm.

Các đê cát ven bờ, doi cát nổi đảo cũng được hình thành trong giai đoạn biển tiến Flandrian, sau đó bị gió tái tạo lại đều có tuổi cổ nhất là 5.910 năm. Tại Sông Cầu và Tuy An, trong trầm tích biển nông (mQ_2^{1-2}) gặp trong các lỗ khoan tay và hố đào cho tuổi tuyệt đối từ 4.180 đến 7.220 năm cho thấy, vào 7.220 năm cách ngày nay, biển đã tiến qua đường bờ hiện tại và chưa lùi trở lại vị trí này ít nhất là khoảng 4.180 năm cách ngày nay. Sau khi đạt đến độ cao cực đại khoảng 5 m vào thời gian 5.000 năm cách ngày nay, mực nước biển lại bắt đầu hạ thấp đến độ sâu 1-2 m (khoảng 1.000-500 năm) hình thành các địa hình bãi triều với các thành tạo là cuội, sạn, cát hỗn hợp vụn sinh vật và lục nguyên, sau đó mực nước biển lại dâng trở lại đến mực biển hiện tại. Chỉ cách ngày nay 5-6 thế kỷ, mực nước tiếp tục dâng lên với tốc độ 1,5-2 mm/năm.

Kết luận

Lịch sử phát triển địa hình thềm lục địa và dải ven biển Nam Trung Bộ đã tạo ra 8 nhóm nguồn gốc cơ bản, đó là: nguồn gốc sông; biển; sông biển hỗn hợp; biển gió; hồ và đầm lầy; sinh vật; kiến tạo; bóc mòn tổng hợp và núi lửa.

Quá trình biển tiến, thoái và chuyển động kiến tạo đã tạo ra địa hình đáy biển mang tính phân bậc rất rõ ràng ở các độ sâu: 0-5 m, 10-15 m, 20-25 m, 35-50 m, 50-65 m, 70-80 m, 90-130 m, 130-150 m, và 180 m.

Các bề mặt tích tụ châu thổ trên thềm lục địa Đà Nẵng - Phan Thiết phân bố ở 5 dải độ sâu khác nhau, đó là: 140-150 m, 100-130 m, 70-90 m, 35-50 m và 0-20 m. Thời gian thành tạo của các châu thổ này trong các đợt mực nước biển hạ thấp: Pleistocene muộn (Q_1^{3b}), Holocene sớm (Q_2^{1b}), Holocene giữa (Q_2^2), Holocene - hiện đại.

Hệ thống các cồn cát cổ ven bờ - tuổi Q_1^{3b} phân bố ở độ sâu 170-200 m; cồn cát tuổi Q_2^{1a} phân bố ở độ sâu 120-150 m; cồn cát tuổi Q_2^{1a} phân bố ở độ sâu 90-110 m; cồn cát tuổi Q_2^2 phân bố ở độ sâu 30-50 m; cồn cát tuổi Q_2^2 phân bố ở độ sâu 20-35 m; cồn cát bị chôn vùi tuổi Q_2^3 phân bố ở độ sâu 20-30 m và cồn cát chôn vùi tuổi Q_2^3 phân bố ở độ sâu 15-20 m là những dấu vết của các đường bờ biển cổ trong Đệ tứ.

Hệ thống thềm biển trên các đồng bằng gồm 6 bậc; cao nhất là thềm 75-80 m tuổi Pliocene, 40-65 m (Pleistocene sớm giữa), 20-30 m (Pleistocene muộn), 10-15 m (cuối Pleistocene muộn), 4-5 m (4.500 năm) và 1,5-3 m (2.120-3.100 năm). Các bậc thềm này được hình thành trong các đợt biển tiến do băng tan xảy ra trên toàn cầu tương ứng với các chu kỳ gian băng Gunz - Mindel, Mindel - Riss, Riss - Wurm1 và Wurm1-Wurm2.

Tài liệu tham khảo

- [1] H. Fontain, G. Delibrias (1972), "Các mực biển cổ thuộc kỷ thứ 4 ở Việt Nam", *Tạp chí Khảo cổ*, **Vol1**, Hongkong.
- [2] H. Fontaine (1964), "Anciens niveaux marins dans la region de Ninh Hoa (province Nha Trang)", *Vietnam DCKL*, **6**, pp.5-11, Sai Gon.
- [3] E. Saurin (1965), "Terrasses littorales de Son Hai (Province de Ninh Thuan)", *Vietnam DCKL*, **7**, pp.20-24, Sai Gon.
- [4] R.G. Kulinhic (1994), *Quá trình hình thành và phát triển vỏ Trái đất biển Nam Trung Hoa và các biển Đông Nam Á*, NXB khoa học, Mockova (tiếng Nga), pp.145-160.
- [5] Nguyễn Biểu, Mai Thanh Tân, nnk (2008) "Sequence (phân tập) địa tầng phân giải cao biển Nam Trung Bộ", *Tóm tắt báo cáo Hội nghị khoa học Địa chất biển Việt Nam lần I*, Hạ Long, tr.199-210.
- [6] Nguyễn Thế Tiệp, Nguyễn Biểu, nnk (2011), *Đặc điểm địa chất và tiềm năng khoáng sản vùng biển nước sâu Biển Đông*, Sách chuyên khảo, NXB Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội, 221 tr.
- [7] Nguyễn Thế Tiệp (1997), "Liên hệ các bậc địa hình với các thời kỳ biển dừng trên thềm lục địa Việt Nam", *Địa chất - Địa vật lý biển*, **tập 3**, tr.50-54.
- [8] Trần Nghi, Đinh Xuân Thành, Nguyễn Thanh Lan, Mai Thanh Tân (2004), "Nhìn lại sự thay đổi mực nước biển trong Đệ tứ trên cơ sở nghiên cứu trầm tích vùng ven biển và biển nông ven bờ từ Nha Trang đến Bạc Liêu", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ biển*, **4(3)**, tr.1-9.
- [9] S. Jalgersma, A.J. Pannekoek (1960), "Post glacial rise of sea level in the Netherlands (a priliminary report)", *Geologie en Mijnbouw*, **39**, pp.201-207.

Nghiên cứu sự làm việc của kết cấu có tầng cứng và nút liên kết tầng cứng - cột biên chịu tải trọng động đất

Nguyễn Hồng Hải*, Nguyễn Hồng Hà

Viện Khoa học Công nghệ Xây dựng, Bộ Xây dựng

Ngày nhận bài 14/10/2015, ngày chuyển phản biện 21/10/2015, ngày nhận phản biện 30/3/2016, ngày chấp nhận đăng 7/4/2016

Tính toán lý thuyết và thí nghiệm kiểm chứng, từ đó đưa ra những khuyến nghị trong thực hành thiết kế là phương pháp phổ biến và quan trọng đối với nghiên cứu kết cấu chịu tải trọng động đất trên thế giới, nhưng hiện tại vẫn còn hiếm tại Việt Nam. Bài báo trình bày các vấn đề liên quan đến sự làm việc của nút liên kết cột - dầm cứng và thí nghiệm nút này chịu tải trọng ngang lặp đổi chiều được thực hiện tại Phòng thí nghiệm động đất của Viện Khoa học Công nghệ Xây dựng. Một số nhận xét và kiến nghị rút ra từ kết quả thí nghiệm cũng được trình bày trong bài báo.

Từ khóa: kháng chấn, liên kết cột - dầm cứng, thí nghiệm.

Chỉ số phân loại 2.1

Research on the behavior of structure with outriggers and column - outrigger joints under seismic load

Summary

Theoretical analysis and experimental verification which help make recommendations in design practice are common and important methods for researching structures under earthquake in the world, but still rare in Vietnam currently. This paper presents the issues related to the column - outrigger joint experiment under cyclic loading in the earthquake laboratory of Institute for Building Science and Technology. Some comments and recommendations drawn from the experimental results are also presented in the paper.

Keywords: experiment, outrigger - column joint, seismic resistance.

Classification number 2.1

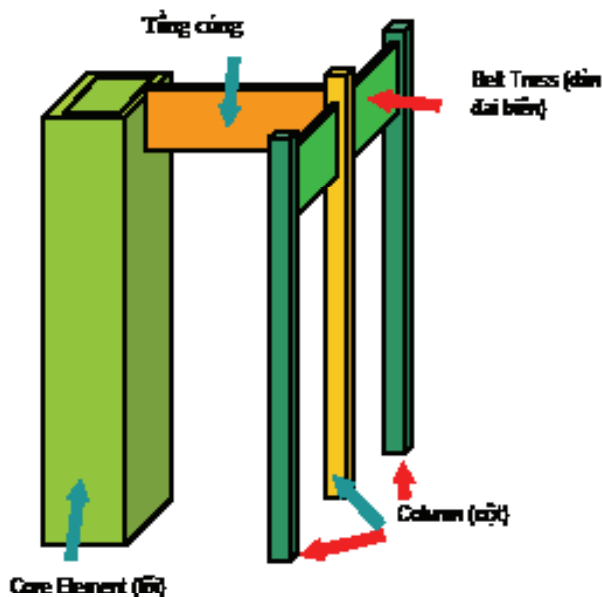
Đặt vấn đề

Trong tính toán thiết kế công trình cao tầng chịu tác động của động đất, sự làm việc của nút liên kết giữa dầm và cột giữ vai trò quan trọng đối với sự làm việc tổng thể của kết cấu. Đối với hệ kết cấu thông thường, khi tính toán thiết kế công trình chịu tác động của động đất, cần ngăn ngừa sự hình thành cơ cấu dẻo ở tầng mềm trong nhà nhiều tầng [1], do vậy, một khái niệm thường được quan tâm và sử dụng rộng rãi trên thế giới trong thiết kế kháng chấn là cột khỏe - dầm yếu [2], theo đó cột được thiết kế với tổng khả năng chịu uốn lớn hơn tổng khả năng chịu uốn của các dầm tại nút liên kết một lượng nhất định tùy thuộc vào các tiêu chuẩn. Tuy nhiên, đối với kết cấu có tầng cứng, khái niệm cột khỏe - dầm yếu không còn được áp dụng [1], kết quả phân tích đối với hệ kết cấu này [3, 4] đã chỉ ra, khớp dẻo được hình thành ở cột trước. Đây là vấn đề cần được đào sâu nghiên cứu cả về lý thuyết và thực nghiệm.

Vấn đề nút liên kết tầng cứng - cột biên cần được quan tâm đối với các công trình nhà cao tầng có sử dụng tầng cứng. Theo các tài liệu kỹ thuật, tầng cứng trong nhà cao tầng thông thường được thiết kế như một hệ dầm ngang, rất cứng [1] (thường gọi là dầm cứng hay tầng cứng) kết nối với các tường và cột ở phía ngoài (hình 1). Theo đó, lõi thường được bố trí ở giữa các cột và dầm cứng phát triển ra các hướng để liên kết lõi và cột. Khi có tải trọng ngang tác dụng vào công trình, các cột được liên kết với tầng cứng có thể ngăn cản góc xoay của lõi làm giảm đáng kể chuyển vị ngang trên đỉnh của lõi [1] so với trường hợp lõi đứng tự do. Nguyên lý làm việc của hệ thống này là sử dụng lõi để

*Tác giả liên hệ: Email: haiibst@gmail.com

chịu hầu hết tải trọng ngang, đồng thời phân khả năng chịu cắt theo phương đứng từ lõi ra cột ngoài thông qua cánh đòn của tầng cứng. Những dầm cứng này liên kết với dàn đai biên (belt truss) kết hợp các cột biên tham gia vào chịu mômen lật. Do đó, khi tải trọng ngang tác động lên công trình, tầng cứng, các cột biên kết hợp cùng với đai biên ngăn cản góc xoay và làm giảm chuyển vị theo phương ngang của kết cấu [1]. Hệ tầng cứng trong nhà cao tầng làm tăng độ cứng của công trình so với hệ kết cấu không dùng tầng cứng. Hệ thống này còn có tác dụng hạn chế sự khác nhau về biến dạng co giãn giữa cột và lõi do tác động môi trường và lực dọc gây ra [1].



Hình 1: hệ kết cấu được bố trí tầng cứng

Căn cứ vào nguyên lý làm việc của hệ kết cấu cao tầng có tầng cứng, nút liên kết tầng cứng - cột biên (dầm cứng, cột mềm) giữ vai trò quyết định đến khả năng làm việc của hệ kết cấu này, do đó cần có nghiên cứu sâu về sự làm việc của các cấu kiện xung quanh tầng cứng, đặc biệt là nút liên kết tầng cứng - cột biên.

Viện Khoa học Công nghệ Xây dựng đang thực hiện đề tài nghiên cứu sự làm việc của kết cấu nhà siêu cao bằng bê tông cốt thép có tầng cứng chịu tải trọng gió và động đất ở Việt Nam. Thông qua việc tra cứu tài liệu, nhóm đề tài nhận thấy hiện tại đã có khá nhiều nghiên cứu về hệ kết cấu có tầng cứng, cũng đã có những nghiên cứu lý thuyết và cả thiết kế hệ tầng cứng cả trong và ngoài nước nhưng chưa có các nghiên cứu thực nghiệm liên quan đến ứng xử của nút liên kết giữa dầm cứng với cột và lõi. Tại các vị trí này, nội lực

của cột và lõi có sự thay đổi đột ngột khi chịu tác động của tải trọng động đất [3]. Trong khuôn khổ của bài báo này, chúng tôi trình bày các vấn đề liên quan đến ảnh hưởng của tầng cứng đến sự gia tăng đột biến của nội lực đối với các cấu kiện xung quanh tầng cứng, đặc biệt là các cột biên ngay phía trên và dưới tầng cứng và thí nghiệm kiểm chứng liên kết cột - dầm cứng dưới tác dụng của tải trọng ngang lặp đổi chiều. Mục đích của thí nghiệm là nghiên cứu ứng xử (cường độ, độ cứng và độ dẻo) của liên kết cột - dầm cứng khi chịu tác động của động đất, xem xét dạng phá hoại của nút liên kết này nhằm đánh giá sự phù hợp của tiêu chuẩn thiết kế áp dụng với kết cấu có tầng cứng chịu tải trọng động đất theo các tiêu chí về cường độ, độ dẻo và đặc biệt là cấu tạo chi tiết giữa cột biên với dầm cứng.

Phân tích phi tuyến kết cấu có tầng cứng

Trong thực hành, kết cấu thường được thiết kế chịu tải trọng động đất theo những phương nhất định, thường là hai phương vuông góc, tùy thuộc vào hướng bố trí cấu kiện chịu lực chính trên mặt bằng. Trừ trường hợp đặc biệt, nhà cao tầng thường có kết cấu đối xứng theo mặt bằng, cấu kiện được bố trí với tư duy chịu lực (ngang) theo hướng rõ rệt và bố trí sao cho giảm tối đa ảnh hưởng do xoắn. Với những kết cấu có mặt bằng đối xứng, việc phân tích nghiên cứu ứng xử tổng thể có thể được thực hiện thông qua mô hình đơn giản hóa - mô hình phẳng 2D. Trong trường hợp này, những đặc trưng ứng xử quan trọng của loại kết cấu áp dụng cho công trình đang xét (như đường truyền lực, phân bố biến dạng theo chiều cao, quá trình hình thành khớp dẻo và dạng cơ cấu...) hoàn toàn có thể được đánh giá thông qua mô hình đơn giản 2D. Để nắm rõ cơ chế làm việc của nhà cao tầng có tầng cứng, tác giả đã khảo sát mô hình nhà 55 tầng có 1 tầng cứng ở tầng 34. Kích thước kết cấu đã được thiết kế theo tiêu chuẩn ACI 318-05 với các thông số điều kiện tự nhiên phù hợp với tiêu chuẩn Việt Nam (QCVN 02:2009/BXD). Tính toán ảnh hưởng của vị trí và độ lớn của tầng cứng đối với công trình chịu tác động của động đất dựa theo các tiêu chí về chuyển vị đỉnh và chuyển vị lệch tầng [3] cho thấy, đối với nhà cao tầng có 1 tầng cứng thì tầng cứng ở khoảng giữa công trình cho các giá trị về chuyển vị đỉnh và chuyển vị lệch tầng nhỏ nhất. Khi xem xét tiêu chí về độ lớn của tầng cứng [3], kết quả nghiên cứu cho thấy, tầng cứng có độ cứng chống uốn

càng lớn thì ảnh hưởng của nó đối với chuyển vị đỉnh và chuyển vị lệch tầng càng lớn. Tuy nhiên, do điều kiện thực tế cùng với việc ảnh hưởng đối với cấu kiện xung quanh tầng cứng, đối với từng công trình cụ thể độ lớn và vị trí của tầng cứng cần được thiết kế sơ bộ để hài hòa các tiêu chí mỹ quan và kỹ thuật. Trong kết quả nghiên cứu đối với công trình cụ thể, độ lớn và vị trí của tầng cứng được lựa chọn theo hình 2.

Các thông số thiết kế cơ bản được trình bày dưới đây:

Cấu tạo khung (hình 2)

- Lưới nhịp kết cấu 13 m, 12 m và 13 m; vách giữa $t = 1200$ mm; cột biên 1500×2500 mm, 1500×1800 mm (khu vực tầng cứng) và 1200×1500 mm ở phía trên; dầm các tầng $b \times h = 2000 \times 500$ mm; dầm cứng 800×6500 mm.

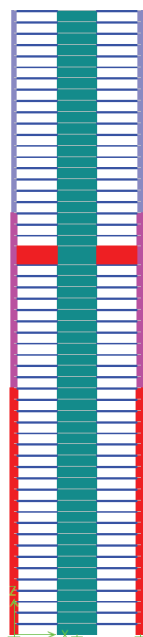
- Tiêu chuẩn thiết kế: ACI 318-05.

- Vật liệu: bê tông $f'c = 28$ MPa; cốt thép $f_y = 490$ MPa.

- Tải trọng: tĩnh tải bao gồm trọng lượng kết cấu và tải trọng lớp hoàn thiện $1,1$ kN/m² ứng với bước khung 9 m; hoạt tải: 2 kN/m²; gió vùng IIB, chuyển sang gió 3 s, 50 năm theo ASCE 7-05 là $96,5$ mph.

- Động đất $agR = 0,103$ g chuyển sang hệ số S_s và S_1 theo ASCE 7-05, $S_s = 0,45$; $S_1 = 0,18$; loại đất nền D; hệ số tầm quan trọng $= 1,0$.

- Tổ hợp tải trọng: $1,4D$; $1,2D + 1,6L$; $1,2D + 1,0L + 1,6W$; $1,2D + 1,0L + 1,0E$.



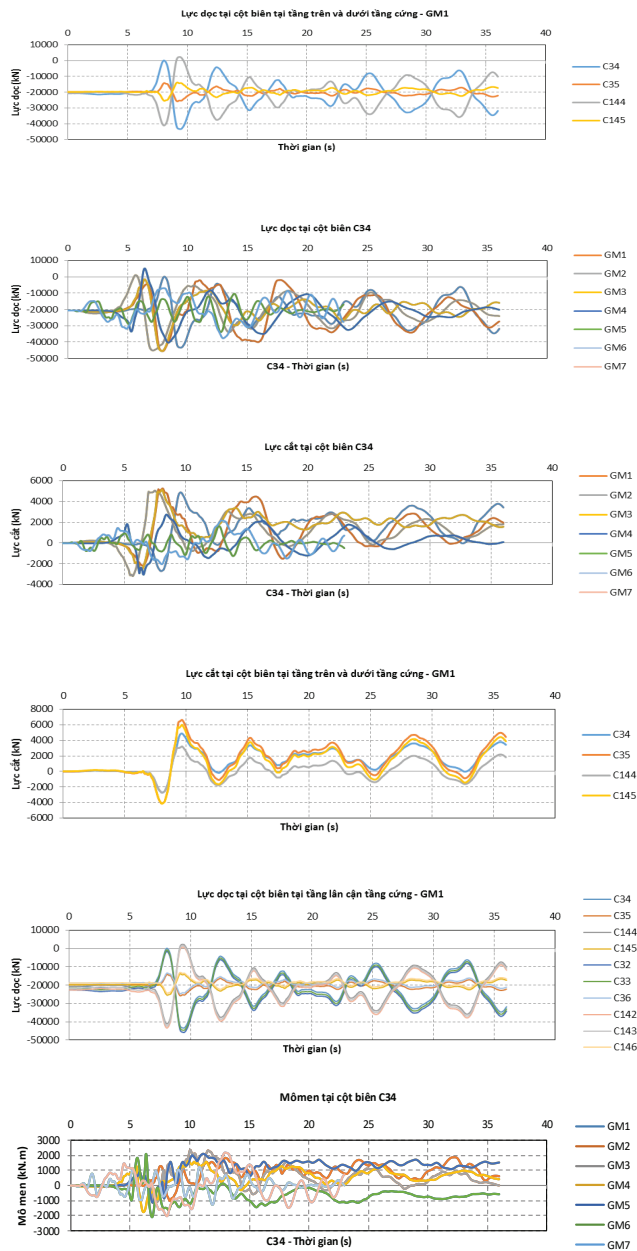
Hình 2: mô hình khảo sát

Trên cơ sở thiết kế sơ bộ, tác giả nghiên cứu sự làm việc của nút khung thông qua phân tích phi tuyến theo lịch sử thời gian dưới tác động của 7 sóng động đất (bảng 1) trong đó có 5 sóng được điều chỉnh từ sóng thực (được lấy từ cơ sở dữ liệu về động đất mạnh PEER - Trung tâm Nghiên cứu về động đất Thái Bình Dương) và 2 sóng nhân tạo (được tạo bởi phần mềm Shake91 [5], có xét đến các đặc trưng nền đất tại Hà Nội). Tất cả các giản đồ gia tốc này được điều chỉnh để phù hợp với phổ thiết kế theo tiêu chuẩn ASCE 7 [6, 7].

Bảng 1: giản đồ gia tốc dùng trong phân tích

TT	Tên (địa điểm)	Giản đồ gia tốc	Phổ phản ứng
1	GM1 Brawley Airport		
2	GM2 El Centro Array #10		
3	GM3 El Centro Array #4		
4	GM4 Holtville Post Office		
5	GM5 Duzce		
6	GM6 Sóng nhân tạo		
7	GM7 Sóng nhân tạo		

Kết quả phân tích bằng phần mềm RUAUMOKO [8, 9] cho thấy, nội lực của các cấu kiện thay đổi theo thời gian và thay đổi theo từng sóng động đất, mỗi sóng động đất tác động cho giá trị khác nhau về nội lực tại từng thời điểm. Đây được cho là sự khác nhau giữa phân tích tĩnh và động, đặc biệt là trong khoảng thời gian đầu khi tác động của động đất là lớn nhất. Hình 3 là kết quả phân tích nội lực (lực dọc, mô men, lực cắt) của cột xung quanh tầng cứng dưới tác động của 7 sóng động đất.



Hình 3: nội lực của cột xung quanh tầng cứng

Lực dọc của cột phía dưới tầng cứng thay đổi với biên độ lớn hơn nhiều so với cột phía trên tầng cứng. Điều này cho thấy ảnh hưởng của tầng cứng đối với lực dọc trong cột là rất lớn, đồng thời việc thay đổi lớn của lực dọc của các cột biên xung quanh tầng cứng trên hình 3 đối xứng nhau qua giá trị lực dọc tĩnh tạo nên hiệu ứng kéo đẩy ngăn cản chuyển vị xoay của lõi, làm giảm chuyển vị đỉnh của công trình. Giá trị lực cắt tại các cột phía trên tầng cứng (hình 3) thường cho giá trị rất lớn (C35, C145) so với các cột khác, tăng đột biến so với các cột phía dưới tầng cứng, đồng thời lực cắt tại các cột gần tầng cứng lớn hơn nhiều so với các cột còn lại. Tương tự như vậy, đối với mômen (hình 3) của cột

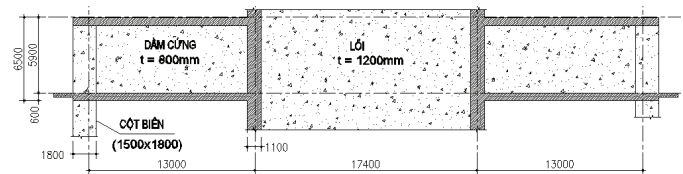
biên ở vị trí sát tầng cứng có sự thay đổi đột ngột so với tầng khác. Đây là sự khác nhau chính giữa hệ kết cấu thông thường so với kết cấu có tầng cứng. Phân tích riêng đối với sóng GM1 tại thời điểm 8 s và 10,2 s, giá trị mô men tại các cột C35 và C145 (cột ngay trên tầng cứng) có giá trị mô men rất lớn so với các cột còn lại (-20340 kN.m của cột C35 so với -288 của cột C34). Phân tích với các sóng khác cũng cho thấy sự gia tăng đột biến về nội lực đối với các cột ngay sát tầng cứng.

Với những kết quả phân tích trên cho thấy, cần có nghiên cứu sâu, thiết kế chi tiết, đặc biệt nghiên cứu thực nghiệm về ứng xử của nút liên kết này nhằm đưa ra được những khuyến nghị đối với việc thực hành thiết kế các cấu kiện xung quang tầng cứng nói chung và nút liên kết tầng cứng cột biên nói riêng.

Thí nghiệm nút liên kết cột - dầm cứng

Thiết kế mẫu thí nghiệm

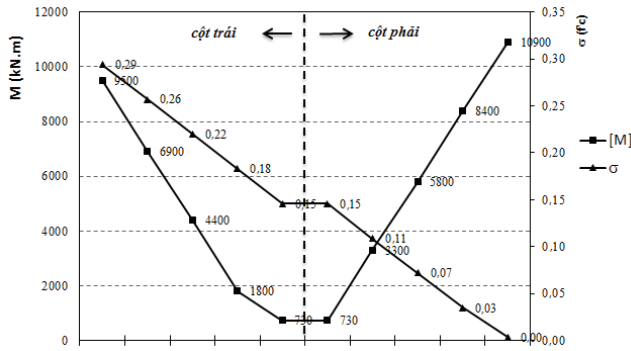
Đối tượng thí nghiệm là nút liên kết cột - dầm cứng được xây dựng dựa trên tham khảo mô hình kết cấu của công trình 55 tầng được điều chỉnh để phù hợp với năng lực Phòng thí nghiệm động đất của Viện Khoa học Công nghệ Xây dựng. Hình 4 thể hiện kích thước hình học của kết cấu khung tại vị trí tầng cứng.



Hình 4: kích thước hình học của kết cấu khung tại vị trí tầng cứng

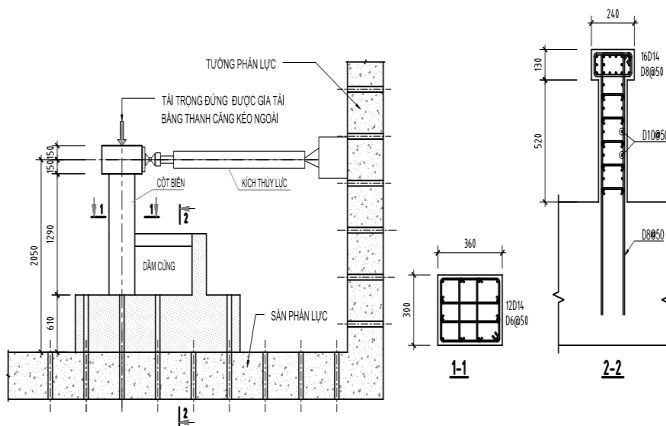
Công trình được thiết kế theo tiêu chuẩn Mỹ ACI 318 [10], dưới tác động của tải trọng động đất, kết cấu có dầm cứng làm việc thông qua cặp ngẫu lực, chuyển mômen lật thành lực dọc tác dụng lên cột biên. Phân tích lý thuyết cho thấy, dầm cứng và cột biên chịu lực đối chiều (hình 5). Ứng suất nén do lực dọc của cột trong trường hợp chỉ có tải trọng đứng khoảng $0,15f'_c$ (f'_c là cường độ chịu nén của mẫu trụ tròn). Với phân tích tĩnh phi tuyến, ứng với điểm tính năng (performance point), ứng suất trong cột ở một phía khoảng $0,25f'_c$, trong khi ứng suất của cột phía còn lại giảm về gần bằng không. Mômen trong 2 cột biên tương đương nhau, khi chịu động đất sẽ đổi chiều từ giá trị bé (khoảng 700 kN.m) tới giá trị lớn (khoảng 10.000

kN.m) và ngược lại. Giá trị ứng suất nén trong cột khoảng từ $0,05f_c'$ đến $0,2f_c'$ thường được áp dụng trong các thí nghiệm cột hoặc liên kết dầm - cột chịu tải trọng động đất ở các nước [11-13].



Hình 5: biến thiên mômen và ứng suất do lực dọc trong cột biên khi chịu động đất

Đối tượng thí nghiệm gồm hai mẫu C1 và C2 với tỷ lệ mô hình 1/5, sử dụng phương pháp gia tải ngang giống nhau, nhưng lực dọc duy trì khác nhau. Ứng suất nén do lực dọc gây ra ở mẫu C1 và C2 lần lượt là $0,1f'_c$ và $0,2f'_c$. Vật liệu mẫu thí nghiệm giống như của mô hình nguyên mẫu, sử dụng bê tông có cường độ $f'_c = 28 \text{ MPa}$ và cốt thép có cường độ chảy dẻo $f_y = 490 \text{ MPa}$. Sơ đồ và cấu tạo của mẫu thí nghiệm xem hình 6.



Hình 6: sơ đồ và cấu tạo của mẫu thí nghiệm

Hệ thống gia tải và quy trình gia tải ngang

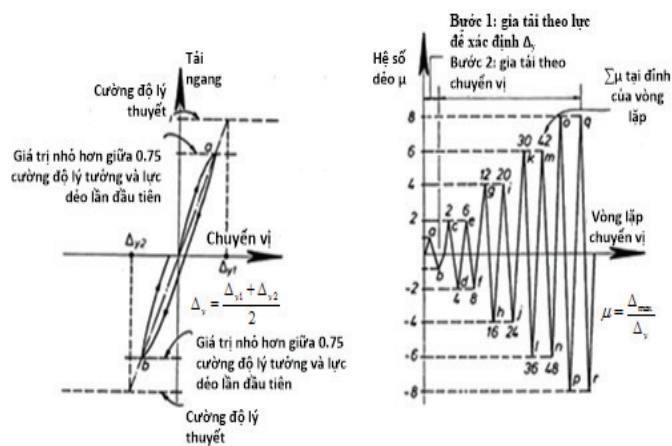
Hệ thống gia tải đứng: tải trọng đứng tác dụng lên cột được chất thông qua thanh bu lông neo kéo trước để tạo lực nén trong cột, lực nén trước trong mẫu C1 và C2 lần lượt là 300 kN và 600 kN.

Hệ thống gia tải ngang: tải trọng ngang tác dụng lên mẫu thí nghiệm thông qua kích thủy lực loại 250 kN (cho mẫu C1) và 500 kN (cho mẫu C2).

Quy trình gia tải ngang: quy trình gia tải mẫu thí nghiệm C1 và C2 được tiến hành theo quy trình đề xuất bởi Park [14] (hình 7), có thể tóm lược như sau:

- Mẫu C1 được duy trì lực dọc không đổi ở mức $0,1f'_cA_g$ (trong đó A_g là diện tích tiết diện nguyên của cốt) trong suốt quá trình gia tải tạo chuyển vị ngang theo chu kỳ có độ lớn tăng dần. Quy trình gia tải ngang sẽ gồm 2 chu kỳ đàn hồi (kiểm soát bằng lực) ứng với 75% cường độ chảy. Các chu kỳ sau (kiểm soát bằng chuyển vị) ứng với 2, 4, 6, 8 lần chuyển vị chảy.

- Mẫu C2 có quy trình gia tải ngang tương tự như đối với mẫu thứ nhất, nhưng lực dọc được giữ ở mức tải bằng $0,2f'_cA_g$



Hình 7: quy trình gia tải của Park

Hệ thống điều khiển và thu nhận số liệu

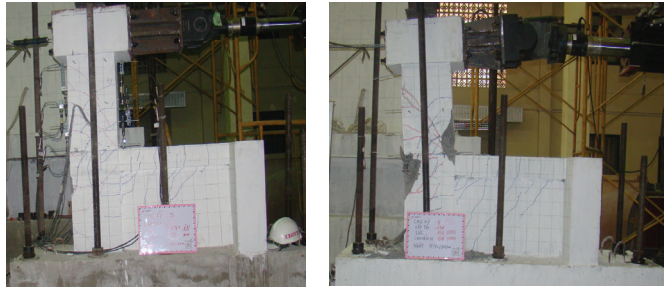
Toàn bộ quá trình gia tải và ghi số liệu được thực hiện từ phòng điều khiển thông qua máy tính. Số liệu từ các phiên đo biến dạng cốt thép (16 phiên đo biến dạng cốt thép dọc và 8 phiên đo biến dạng cốt đai) và đầu đo LVTD (Linear variable displacement transducer) được thu nhận bởi bộ thu tín hiệu (data logger) 50 kênh. Ngoài ra trong quá trình thí nghiệm, đặc biệt là đối với các bước gia tải quan trọng, sự hình thành vết nứt của mẫu thí nghiệm đều được chụp ảnh và đo vẽ khi dừng tải.

Kết quả thí nghiệm

Ứng xử tổng thể của liên kết cột - dầm cứng

Mặc dù các vết nứt mở xuất hiện từ sớm, nhưng mẫu thí nghiệm có ứng xử đàn hồi cho tới mức chuyển vị ứng với độ lệch tầng khoảng 0,7%. Độ cứng ban đầu

của mẫu C2 lớn hơn mẫu C1, do ảnh hưởng của lực dọc làm tăng cường độ của cốt. Các vết nứt xuất hiện nhiều và độ cứng bắt đầu giảm từ mức độ lệch tăng 1%, cho tới 1,5% thì các vết nứt mở rộng và nhiều vết phân bố rộng trên bề mặt nút liên kết (hình 8).



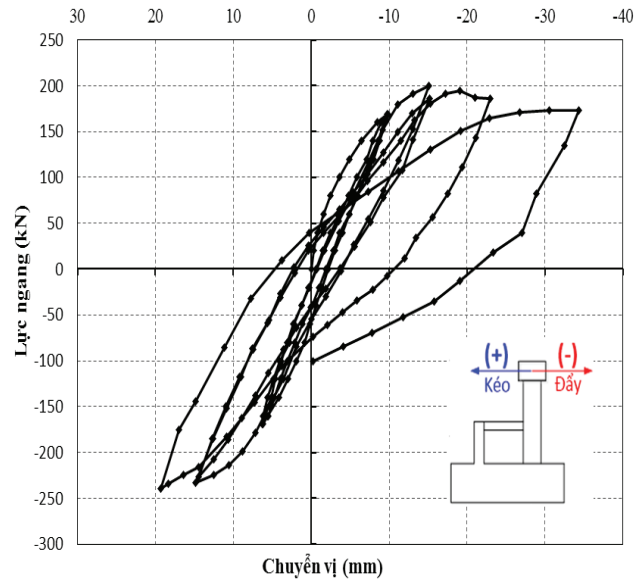
(a) mẫu C1
(b) mẫu C2
Hình 8: hình ảnh hình thành vết nứt của mẫu thí nghiệm

Thép dọc bắt đầu xuất hiện chảy dẻo ở mức độ lệch tăng 1,5%, các vết nứt kéo sâu vào phía trong phạm vi phần dầm cứng, kết cấu làm việc ổn định cho tới chuyển vị ở mức độ lệch tăng 2% thì bê tông bắt đầu vỡ. Tại mức chuyển vị 2,5-2,7%, bê tông chân cột bị nén vỡ hoàn toàn và bong tách để lộ cốt thép. Tuy nhiên, cho tới thời điểm này đường cong trễ vẫn ổn định, mặc dù độ cứng và cường độ có sự suy giảm.

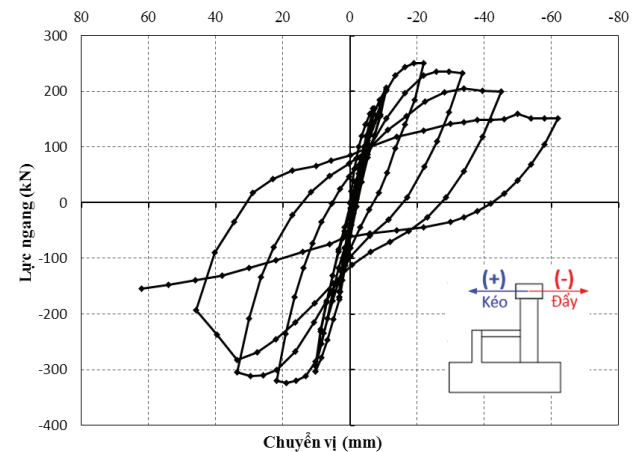
Tại mức chuyển vị lớn nhất 4,4% (mẫu C1) và 5,4% (mẫu C2), sự phá hoại bê tông chân cột phát triển lên phía trên cột và sâu bên dưới liên kết dầm cứng, đặc biệt là với mẫu C2. Tại thời điểm dừng thí nghiệm, các vết nứt chéo hình thành rõ rệt, do ảnh hưởng của ứng suất cắt.

Ứng xử trễ, sự suy giảm cường độ và độ cứng

Đường cong trễ của mẫu thí nghiệm liên kết cột - dầm cứng thể hiện đặc trưng hấp thụ phân tán năng lượng tốt và ổn định (hình 9, 10). Riêng đối với mẫu thí nghiệm C1, phần bên trái đường cong (ứng với trạng thái gia tải kéo vào phía trong dầm cứng) thể hiện sự khác biệt trong ứng xử. Hiện tượng này xảy ra do ảnh hưởng của năng lực kích yếu đối với chiều gia tải kéo mẫu, dẫn đến không xem xét được hoàn toàn khả năng biến dạng của chiều kéo mẫu. Hiện tượng này không xảy ra ở mẫu C2 khi kích 500 kN được thay cho kích 250 kN.



Hình 9: đường cong ứng xử trễ của mẫu thí nghiệm C1



Hình 10: đường cong ứng xử trễ của mẫu thí nghiệm C2

Ảnh hưởng của lực dọc đối với cường độ của liên kết được thể hiện rõ qua kết quả thí nghiệm. Cường độ lớn nhất của mẫu C2 và C1 đạt 315 kN và 247 kN, ứng với lực nén duy trì $0,1f_c'$ (300 kN) và $0,2f_c'$ (600 kN) trong các mẫu. Hiện tượng này phù hợp với tính toán lý thuyết theo tiêu chuẩn. Bên cạnh đó, do đặc điểm cấu tạo không đối xứng của liên kết cột - dầm cứng, từ đường cong thí nghiệm có thể thấy cường độ của liên kết theo chiều đẩy thấp hơn cường độ ứng với chiều kéo, 200 kN so với 247 kN của mẫu C1 và 250 kN so với 315 kN của mẫu C2. Ảnh hưởng ngăn cản của dầm cứng đối với biến dạng của khu vực chân cột đã gây ra hiện tượng trên. Bên cạnh đó, kết quả thí nghiệm cũng cho thấy ảnh hưởng bất lợi của lực nén lớn.

Liên kết ứng xử cơ bản là đàn hồi khi chuyển vị tương đương với độ lệch tầng ở mức $\pm 0,25\%$. Khi độ lệch tầng tăng lên, sự giảm độ cứng được biểu hiện ở các chu kỳ hồi tải. Sự suy giảm mạnh về cường độ và độ cứng xảy ra ở các chu kỳ ứng với độ lệch tầng ở mức $\pm 1,5\%$ trở lên. Với mẫu C1, cường độ giảm 13% giữa giá trị lớn nhất đạt được ứng với độ lệch tầng 1,9% và giá trị cường độ tại mức độ lệch tầng 4,3%. Đối với mẫu C2, mức độ suy giảm cường độ lớn hơn 40%, khi so sánh giá trị cường độ ứng với mức độ lệch tầng 2,6% và 7,7%. Mặc dù vậy, khi cường độ suy giảm quá 20% [14] thì kết cấu đã được xem là phá hoại, trong trường hợp này là ứng với độ lệch tầng 5,7%. Xu hướng suy giảm cường độ nhanh hơn ở mẫu C2 so với mẫu C1 là do ảnh hưởng của lực dọc (mẫu C2 chịu nén ở mức $0,2f'_c$ so với $0,1f'_c$ của mẫu C1).

Vùng nén lớn hơn trong mặt cắt tiết diện cột, đồng thời yêu cầu biến dạng bê tông lớn hơn ở cùng mức tải. Do vậy, bê tông đạt biến dạng cực hạn sớm hơn kéo theo sự suy giảm cường độ.

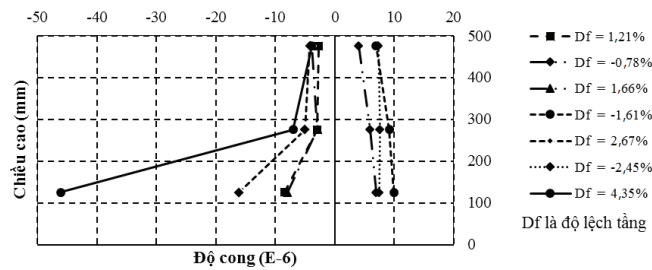
Độ dẻo

Độ dẻo của cấu kiện được xác định bằng tỷ số giữa chuyển vị lớn nhất tại thời điểm phá hoại và chuyển vị ứng với lúc cốt thép đạt giới hạn chảy. Theo kết quả thí nghiệm, độ dẻo của liên kết cột - dầm cứng trong khoảng từ 2,5-2,9. Trong đó chuyển vị lớn nhất và chuyển vị chảy bằng 35 mm và 12 mm, 42 mm và 17 mm, tương ứng với mẫu C1 và C2, cho thấy ảnh hưởng của lực dọc tới độ dẻo của liên kết. Liên kết sẽ có độ dẻo cao hơn khi ứng suất nén thấp, và ngược lại độ dẻo sẽ giảm khi cột chịu lực nén lớn hơn.

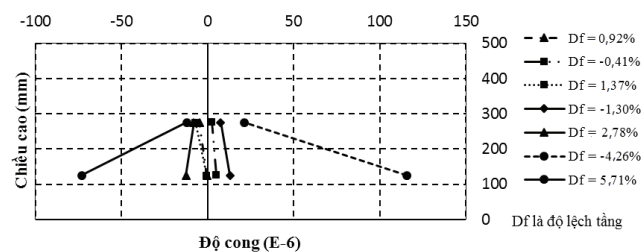
Đánh giá kết cấu dựa trên tính năng

Biểu đồ biến thiên độ cong của mẫu cột C1 và C2 được thể hiện trên hình 11 và hình 12. Với mẫu C2, do không bố trí được đầu đo cho phần trên của cột, nên biểu đồ độ cong chỉ thể hiện được phần chân cột. Có thể nhận thấy sự không đối xứng của phân bố độ cong phía đẩy và kéo của mẫu do tính không đối xứng của liên kết. Nhìn chung, độ cong ở phía kéo lớn hơn phía đẩy. Với mẫu C2 có điểm dị biệt tại chiều đẩy độ cong tăng đột biến ứng với mức độ lệch tầng 4,26%, có thể do ảnh hưởng của việc bê tông bị nén vỡ mạnh tại mức

chuyển vị này. Chiều cao đoạn hình thành khớp dẻo của cột khoảng 200 mm dưới chân cột, bằng $0,25H$, trong đó H là chiều cao của cột.

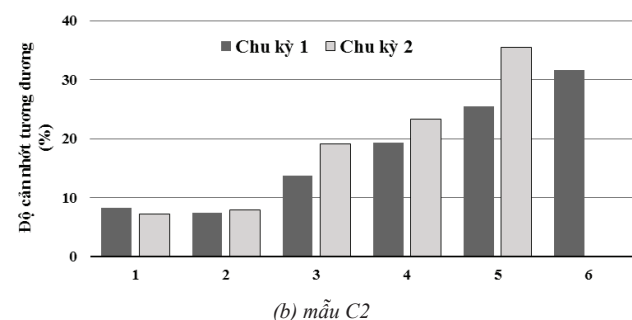
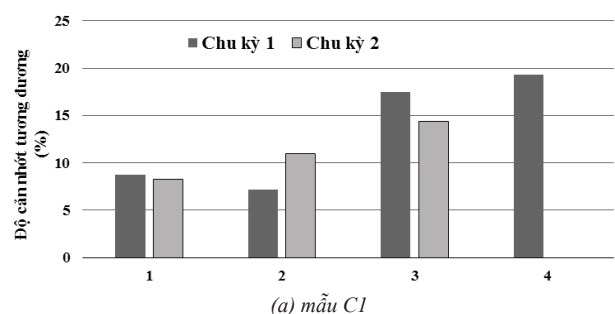


Hình 11: biểu đồ biến thiên độ cong theo chiều cao mẫu thí nghiệm C1



Hình 12: biểu đồ biến thiên độ cong theo chiều cao mẫu thí nghiệm C2

Đặc tính phân tán năng lượng của mẫu liên kết có thể được đánh giá thông qua độ cản nhót tương đương của mỗi chu kỳ gia tải. Các chu kỳ sau có mức tiêu tán năng lượng cao hơn. So sánh độ cản nhót của chu kỳ đầu của 4 vòng gia tải đầu tiên cho thấy, ảnh hưởng của lực dọc tới khả năng tiêu tán năng lượng của liên kết là không đáng kể.



Hình 13: độ cản nhót tương đương mẫu thí nghiệm

Kết luận và kiến nghị

Bài báo đã trình bày các nội dung liên quan đến phân tích tính toán và thí nghiệm liên kết nút cột - dầm cứng của hai mẫu thí nghiệm được thực hiện tại Phòng thí nghiệm động đất Viện Khoa học Công nghệ Xây dựng. Qua đó, có thể rút ra một số nhận xét và kiến nghị sau:

- Thiết kế liên kết cột - dầm cứng tuân thủ tiêu chuẩn đã cho thấy sự đáp ứng tốt của liên kết về mặt hấp thụ, tiêu tán năng lượng. Bê tông chỉ bắt đầu bị vỡ tách lớp bảo vệ khi chuyển vị ở mức tương đương với độ lệch tầng từ 2% trở lên.

- Dạng phá hoại của liên kết là do uốn kết hợp cắt. Khi nút dầm cứng - cột biên bị phá hoại, bê tông phần đầu dầm cứng (mặt ngoài) và của cột (góc phía trong) bị nén vỡ. Khi thiết kế cần bố trí cốt đai đảm bảo ổn định của thép dọc, tránh suy giảm cường độ của liên kết. Đặc biệt là cốt đai đầu cột ở vùng đi vào dầm cứng.

- Mẫu thí nghiệm có tỷ số nhịp chịu cắt bằng 2,2, ảnh hưởng của biến dạng cắt là đáng kể và dạng phá hoại có sự tham gia rõ rệt của các vết nứt chéo. Việc thiết kế cốt thép chịu cắt của cột tại vị trí tầng cứng là rất quan trọng và cần phải lưu ý đối với các kết cấu cột - dầm cứng có tỷ số nhịp chịu cắt thấp hơn.

- Trong thí nghiệm này, độ dẻo của cột (liên kết cột - dầm cứng) khoảng 2,5, trong khi đó phân tích lý thuyết tổng thể công trình có hệ số ứng xử tổng thể là 3,17. Kiến nghị điều chỉnh hệ số ứng xử phù hợp khi thiết kế cột và dầm cứng, và thiết kế sao cho kết cấu khu vực này dư khả năng chịu cắt và đáp ứng độ dẻo kỳ vọng.

- Không nên thiết kế cột ngay sát tầng cứng có nội lực do lực dọc gây ra lớn nhằm tránh suy giảm sớm khả năng làm việc của nút liên kết dầm cứng - cột biên khi chịu động đất mạnh.

Tài liệu tham khảo

- [1] Outrigger Design for High-Rise Buildings (2012), Council on Tall Buildings and Urban Habitat.
- [2] TCVN 9386-1:2012: Thiết kế công trình chịu động đất, Phần 1: Quy định chung, tác động động đất và quy định đối với kết cấu nhà, Nhà xuất bản Xây dựng.
- [3] Nguyễn Hồng Hải (2015), *Nghiên cứu sự làm việc của nhà cao tầng bê tông cốt thép có tầng cứng chịu tác động của động đất ở Việt Nam*, Luận án Tiến sĩ kỹ thuật.
- [4] Herath Nilupa (2011), *Behaviour of outrigger braced tall buildings subjected to earthquake loads*, PhD thesis, Dept. of Infrastructure Engineering, The University of Melbourne.
- [5] I.M. Idriss, J.I. Sun (1992), *User Manual for SHAKE91*, Center for Geotechnical Modelling, Dept. of Civil & Environ. Eng., University of California, Davis, California.
- [6] ASCE 7-05: Minimum Design Load for Buildings and Other Structures. American Society of Civil Engineers.
- [7] ASCE 7-10: Minimum Design Load for Buildings and Other Structures. American Society of Civil Engineers.
- [8] J. Athol Carr (2007), *Ruaumoko - Volume 1: Theory*, Department of Civil Engineering, University of Canterbury, Christchurch, New Zealand.
- [9] Athol J. Carr (2007), *Ruaumoko - Volume 2: User Manual for the 2-Dimensional Version*, Department of Civil Engineering, University of Canterbury, Christchurch, New Zealand.
- [10] ACI 318: Building code requirements for structural concrete and commentary, ACI Committee 318.
- [11] Bing Li, Tso - Chien Pan, Cao Thanh Ngoc Tran (2009), "Effects of Axial Compression Load and Eccentricity on Seismic Behavior of Nonseismically Detailed Interior Beam-Wide Column Joints", *ASCE*.
- [12] N. Laura Lowes, E. Dawn Lehman, C. Anna Birely, A. Daniel Kuchma, R. Christopher Hart, P. Kenneth Marley (2012), "Behavior, Analysis, and Design of Complex Wall Systems", *NEESR*.
- [13] H. Rodrigues, H. Varum, A. Arêde (2012), "A comparative analysis of energy dissipation and equivalent viscous damping of RC columns subjected to uniaxial and biaxial loading", *Engineering Structures*, **35**, pp.149-164, Elsevier.
- [14] R. Park (1988), "Ductility evaluation from laboratory and analytical testing", *Proceedings of the 9th world conference on earthquake engineering*, vol.3.

Ổn định phi tuyến của tấm E-FGM có gân gia cường trên nền đàn hồi trong môi trường nhiệt độ

Nguyễn Đình Đức*, Phạm Hồng Công, Hồ Xuân Tính

Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 11/12/2015, ngày chuyển phản biện 21/12/2015, ngày nhận phản biện 22/1/2016, ngày chấp nhận đăng 11/3/2016

Bài báo nghiên cứu ổn định phi tuyến và trạng thái sau ổn định của tấm E-FGM không hoàn hảo có gân gia cường dưới tác dụng của nhiệt độ và đặt trên nền đàn hồi, trong đó mô đun đàn hồi của vật liệu được biến đổi liên tục theo chiều dày và được giả thiết phân bố theo quy luật hàm siêu việt (hàm e mũ). Cả tấm E-FGM và gân đều bị biến dạng dưới tác dụng của tải nhiệt. Sử dụng lý thuyết tấm cổ điển, trong đó có kể đến yếu tố phi tuyến về hình học, không hoàn hảo về hình dáng ban đầu, tính chất phụ thuộc vào nhiệt độ và kỹ thuật san gân Lekhnitsky với mô hình nền đàn hồi Pasternak. Bài báo sử dụng phương pháp Galerkin và hàm ứng suất để phân tích ảnh hưởng của yếu tố hình học, nhiệt độ, nền đàn hồi và gân gia cường lên trạng thái vòng và sau vòng của tấm E-FGM có gân gia cường trong trường nhiệt độ.

Từ khóa: gân gia cường, lý thuyết tấm cổ điển, môi trường nhiệt độ, nền đàn hồi, quy luật hàm siêu việt (hàm e mũ), vật liệu chức năng (vật liệu có cơ tính biến đổi).

Chỉ số phân loại 2.2

Nonlinear buckling and postbuckling analysis of an eccentrically stiffened E-FGM plate on elastic foundation in the thermal environment

Summary

This paper presents the nonlinear buckling and postbuckling analysis of imperfect eccentrically stiffened FGM plates under the effect of temperature and resting on elastic foundation using a exponential distribution law (E-FGM). Both the E-FGM plate and stiffeners are deformed under thermal loads. The formulations are based on the classical plate theory taking into account geometrical nonlinearity, initial geometrical imperfection, temperature-dependent properties and the Lekhnitsky's smeared stiffeners technique with the Pasternak type elastic foundation. By applying Galerkin method and using stress function, the effects of geometrical properties, temperature, elastic foundation and eccentrically stiffeners on the buckling and postbuckling loading capacity of the eccentrically stiffened E-FGM plate in the thermal environment are analysed and discussed.

Keywords: eccentrically stiffened, elastic foundation, exponential distribution law, functionally graded materials (FGM), the classical plate theory, thermal environment.

Classification number 2.2

Đặt vấn đề

Vật liệu composite là loại vật liệu được chế tạo từ hai hay nhiều loại vật liệu thành phần khác nhau. Mỗi thành phần lại có những đặc trưng cơ - lý - hóa riêng biệt và khi tổng hợp chúng lại sẽ tạo ra một vật liệu mới nhằm đạt được các tính chất ưu việt như khối lượng nhẹ, độ cứng và độ bền cao, khả năng kháng nhiệt, chống ăn mòn hoá học tốt... Tuy nhiên, tại bề mặt tiếp xúc giữa hai lớp vật liệu có sự không liên tục về ứng suất. Đặc biệt, trong trường nhiệt độ cao, sự chênh lệch lớn giữa các hằng số giãn nở nhiệt của vật liệu sẽ gây ra ứng suất lớn; sẽ xuất hiện vết nứt, sự bong tách. Vật liệu có cơ tính biến thiên còn gọi là vật liệu biến đổi chức năng (Functionally graded materials - FGM) được một nhóm các nhà khoa học Nhật Bản phát minh lần đầu tiên vào năm 1984 để khắc phục những hạn chế đó.

Ngày nay, nghiên cứu về ổn định tĩnh như phân tích trạng thái vòng và sau vòng của kết cấu FGM rất cần được quan tâm và là mối quan tâm chính vì

*Tác giả liên hệ: Email: ducnd@vnu.edu.vn

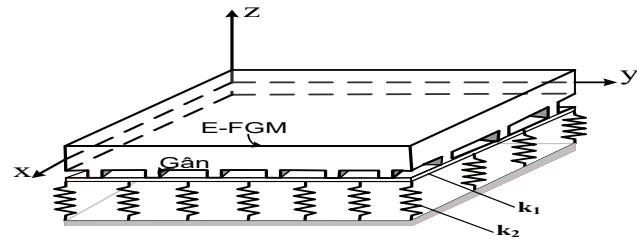
sự an toàn trong sử dụng và tối ưu kết cấu. Javaheri và Eslami [1-3], Shariat và Eslami [4] đã nghiên cứu trạng thái vòng của tấm FGM sử dụng lý thuyết tấm cổ điển [1, 2] và lý thuyết biến dạng trượt bậc cao [3, 4]. Trong [5-7], Shariat có nghiên cứu ảnh hưởng của yếu tố không hoàn hảo ban đầu. Trong [8, 9], Duc và Tung đã nghiên cứu ứng xử vòng và sau vòng của tấm FGM, sử dụng lý thuyết cổ điển [8], biến dạng trượt [9]. Để tăng khả năng chịu tải trọng đặc biệt trong trường nhiệt độ, nhiều tác giả đã nghiên cứu tấm FGM có gân gia cường. Bich [10], đã đề xuất và nghiên cứu tấm có gân gia cường theo kỹ thuật san gân Lekhnitsky để nghiên cứu ổn định... Gia cường có kể đến ảnh hưởng của nhiệt độ được nghiên cứu trong [11, 12], trong [11, 12] Duc và các cộng sự đã nghiên cứu ổn định tĩnh của tấm và vỏ hai độ cong có gân gia cường trên nền đàn hồi, trong đó kể đến ảnh hưởng của nhiệt độ đồng thời lên tấm và gân. Tuy nhiên, những nghiên cứu trên mới cho vật liệu P-FGM (hàm mật độ khối lượng được giả thiết phân bố theo quy luật hàm số mũ, Power-law function) và S-FGM (hàm mật độ khối lượng được giả thiết tuân theo quy luật hàm Sigmoid). Theo hiểu biết của chúng tôi, hiện chưa có công bố nghiên cứu về ổn định tĩnh và động của tấm làm bằng vật liệu E-FGM (mô đun đàn hồi của vật liệu chức năng này được giả thiết theo quy luật hàm siêu việt, hàm e mũ) có gân trên nền đàn hồi.

Chính vì vậy, mục tiêu của bài báo này là nghiên cứu ổn định tĩnh phi tuyến của tấm E-FGM có gân gia cường trong trường nhiệt độ, trong đó tính chất hiệu dụng của vật liệu được giả thiết phân bố theo quy luật hàm siêu việt (hàm e mũ) và là hàm phi tuyến của nhiệt độ. Lý thuyết tấm cổ điển, kỹ thuật san gân của Lekhnitsky được sử dụng để đưa ra các phương trình cơ bản biểu diễn mối quan hệ giữa độ võng - tải trọng. Ảnh hưởng của tham số hình học, yếu tố không hoàn hảo, nền đàn hồi và nhiệt độ lên ứng xử vòng và sau vòng của tấm E-FGM có gân gia cường được nghiên cứu và thảo luận.

Nội dung nghiên cứu

Mô hình tấm E-FGM có gân trên nền đàn hồi

Xét tấm hình chữ nhật được làm từ vật liệu biến đổi chức năng và được gia cường bởi gân. Tấm có chiều dài, chiều rộng, chiều dày tương ứng là a , b , h được đặt trong hệ tọa độ đề các (x, y, z) , mặt phẳng (x, y) trùng với mặt giữa của tấm và z hướng theo chiều dày của tấm (hình 1).



Hình 1: tấm E-FGM trên nền đàn hồi

Tỷ lệ thể tích các thành phần kim loại và ceramic biến đổi theo chiều dày của vật liệu và được giả thiết tuân theo quy luật hàm siêu việt (hàm e mũ):

$$E(z) = E_c e^{\frac{1}{2} \ln \left(\frac{E_c}{E_m} \right) \left(1 - \frac{2z}{h} \right)}, \alpha(z) = \alpha_c e^{\frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha_c}{\alpha_m} \right) \left(1 - \frac{2z}{h} \right)} \quad (1)$$

trong đó E , α lần lượt là mô đun đàn hồi và hệ số dẫn nở nhiệt, chỉ số dưới (x, y, z) để chỉ hai thành phần gốm (ceramic) và kim loại (metal).

Trong môi trường nhiệt độ, các hằng số vật liệu được giả thiết là hàm phi tuyến của nhiệt độ tuyệt đối T (K):

$$P_r = P_0 \left(P_{-1} T^{-1} + 1 + P_1 T^1 + P_2 T^2 + P_3 T^3 \right) \quad (2)$$

trong đó $T = T_0 + \Delta T$ (K) với $T_0 = 300K$ (nhiệt độ phòng), và các hệ số được cho như trong bảng 1.

Phương trình cơ bản

Lý thuyết tấm cổ điển được sử dụng để dẫn ra các phương trình cân bằng và tương thích biến dạng cũng như các biểu thức hiệu của các tải tới hạn và đường cong liên hệ độ võng - tải trọng.

Thành phần biến dạng của tấm ở một điểm cách mặt giữa một đoạn z được xác định bởi [8]:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 \\ \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 \\ \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial y} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \\ -\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \\ -\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{pmatrix} + z \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ 2k_{xy} \end{pmatrix} \quad (4)$$

trong đó $\varepsilon_{ox}, \varepsilon_{oy}$ là các thành phần biến dạng pháp ở mặt giữa tương ứng theo các hướng trục Ox, Oy; γ_{oxy} là biến dạng trượt ở mặt giữa của tấm; k_x, k_y là các thành phần biểu thị độ cong của tấm và k_{xy} là thành phần biểu thị độ xoắn của tấm.

Phương trình tương thích biến dạng của tấm chữ nhật không hoàn hảo [8]:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_x^0}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon_y^0}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \gamma_{xy}^0}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)^2 - \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + 2 \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 w^*}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w^*}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \frac{\partial^2 w^*}{\partial x^2} \quad (5)$$

Các biểu thức của định luật Hooke cho tấm được xác định như sau [8]:

$$\begin{aligned} (\sigma_x, \sigma_y) &= \frac{E}{1-\nu^2} [(\varepsilon_x, \varepsilon_y) + \nu(\varepsilon_y, \varepsilon_x) - (1+\nu)\alpha \Delta T(1,1)] \\ \sigma_{xy} &= \frac{E}{2(1+\nu)} \gamma_{xy} \end{aligned} \quad (6)$$

cho gân gia cường [11, 12]:

$$(\sigma_x^{st}, \sigma_y^{st}) = E_0 (\varepsilon_x, \varepsilon_y) - \frac{E_0}{1-2\nu_0} \alpha_0(T) \Delta T(1,1) \quad (7)$$

trong đó E_0, ν_0, α_0 lần lượt là mô đun đàn hồi, hệ số Poisson, hệ số dẫn nở nhiệt của gân.

Sử dụng kỹ thuật san gân của Lekhnitsky như đã được áp dụng trong [10], trong bài này, các thành phần nội lực và momen trong tấm có gân trong môi trường nhiệt được chúng tôi áp dụng tương tự như trong [11,12] và có dạng sau:

$$\begin{aligned} N_x &= \left(P_{11} + \frac{E_0^T A_1^T}{S_1^T} \right) \varepsilon_x^0 + P_{12} \varepsilon_y^0 + (J_{11} + F_1^T) k_x + J_{12} k_y + \phi_1 \\ N_y &= P_{12} \varepsilon_x^0 + \left(P_{22} + \frac{E_0^T A_2^T}{S_2^T} \right) \varepsilon_y^0 + J_{12} k_x + (J_{22} + F_2^T) k_y + \phi_1 \\ N_{xy} &= P_{66} \gamma_{xy}^0 + 2J_{66} k_{xy} \\ M_x &= (J_{11} + F_1^T) \varepsilon_x^0 + J_{12} \varepsilon_y^0 + \left(H_{11} + \frac{E_0^T I_1^T}{S_1^T} \right) k_x + H_{12} k_y + \phi_2 \\ M_y &= J_{12} \varepsilon_x^0 + (J_{22} + F_2^T) \varepsilon_y^0 + H_{12} k_x + \left(H_{22} + \frac{E_0^T I_2^T}{S_2^T} \right) k_y + \phi_2 \\ M_{xy} &= J_{66} \gamma_{xy}^0 + 2H_{66} k_{xy} \end{aligned} \quad (8)$$

trong đó:

$$\begin{aligned} P_{11} &= P_{22} = \frac{E_1}{1-\nu^2}, P_{12} = \frac{E_1 \nu}{1-\nu^2}, P_{66} = \frac{E_1}{2(1+\nu)}, J_{11} = J_{22} = \frac{E_2}{1-\nu^2}, J_{12} = \frac{E_2 \nu}{1-\nu^2}, J_{66} = \frac{E_2}{2(1+\nu)} \\ H_{11} &= H_{22} = \frac{E_3 \nu}{1-\nu^2}, H_{12} = \frac{E_3 \nu}{1-\nu^2}, H_{66} = \frac{E_3}{2(1+\nu)} \\ E_1 &= \int_{-h/2}^{h/2} E(z) dz = \frac{h(E_c - E_m)}{\ln \left(\frac{E_c}{E_m} \right)} \\ E_2 &= \int_{-h/2}^{h/2} E(z) z dz = \frac{h^2}{\left(\ln \left(\frac{E_c}{E_m} \right) \right)^2} \left(E_c \left(\frac{1}{2} \ln \left(\frac{E_c}{E_m} \right) - 1 \right) + E_m \left(\frac{1}{2} \ln \left(\frac{E_c}{E_m} \right) + 1 \right) \right) \\ E_3 &= \int_{-h/2}^{h/2} E(z) z^2 dz = \frac{h^3}{\left(\ln \left(\frac{E_c}{E_m} \right) \right)^3} \left(E_c \left(\frac{\left(\ln \left(\frac{E_c}{E_m} \right) \right)^2}{4} - \ln \left(\frac{E_c}{E_m} \right) + 2 \right) - E_m \left(\frac{\left(\ln \left(\frac{E_c}{E_m} \right) \right)^2}{4} + \ln \left(\frac{E_c}{E_m} \right) + 2 \right) \right) \end{aligned}$$

$$\phi_1 = \int_{-h/2}^{h/2} \frac{E(z) \alpha(z) \Delta T(z)}{1-\nu} dz, \phi_2 = \int_{-h/2}^{h/2} \frac{E(z) \alpha(z) z \Delta T(z)}{1-\nu} dz$$

$$\begin{aligned} I_1^T &= \frac{d_1^T (h_1^T)^3}{12} + A_1^T (z_1^T)^2, I_2^T = \frac{d_2^T (h_2^T)^3}{12} + A_2^T (z_2^T)^2 \\ F_1^T &= \frac{E_0 A_1^T z_1^T}{S_1^T}, F_2^T = \frac{E_0 A_2^T z_2^T}{S_2^T}, z_1^T = \frac{h_1^T + h^T}{2}, z_2^T = \frac{h_2^T + h^T}{2} \end{aligned}$$

Trong đó, các đại lượng và giá trị với chỉ số trên “T” được hiểu là đã tính đến sự biến dạng hình dáng do nhiệt gây ra và được xác định như sau:

$$\begin{aligned} d_1^T &= d_1(1 + \alpha_m \Delta T(z)), d_2^T = d_2(1 + \alpha_m \Delta T(z)), z_1^T = z_1(1 + \alpha_m \Delta T(z)), z_2^T = z_2(1 + \alpha_m \Delta T(z)) \\ S_1^T &= S_1(1 + \alpha_m \Delta T(z)), S_2^T = S_2(1 + \alpha_m \Delta T(z)), h_1^T = h_1(1 + \alpha_m \Delta T(z)), h_2^T = h_2(1 + \alpha_m \Delta T(z)) \end{aligned}$$

Hệ phương trình cân bằng của tấm chữ nhật hoàn hảo trên nền đàn hồi có dạng [6]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_x}{\partial x} + \frac{\partial N_{xy}}{\partial y} &= 0 \\ \frac{\partial N_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial N_y}{\partial y} &= 0 \\ \frac{\partial^2 M_x}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 M_{xy}}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 M_y}{\partial y^2} + \frac{N_x \partial^2 w}{\partial x^2} + 2 \frac{N_{xy} \partial^2 w}{\partial x \partial y} + \frac{N_y \partial^2 w}{\partial y^2} - k_1 w + k_2 \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Để giải hệ phương trình, ta dùng phương pháp hàm ứng suất thỏa mãn hai phương trình đầu của (9) như sau:

$$N_x = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}, N_y = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}, N_{xy} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} \quad (10)$$

Thay (3) và (8) vào phương trình cân bằng (9) ta thu được:

$$\begin{aligned} &J_{21}^* \frac{\partial^4 \varphi}{\partial x^4} + J_{12}^* \frac{\partial^4 \varphi}{\partial y^4} + (J_{11}^* + J_{22}^* - 2J_{66}^*) \frac{\partial^4 \varphi}{\partial x^2 \partial y^2} \\ &+ \left((J_{11} + F_1^T) J_{11}^* + J_{12} J_{21}^* - \left(H_{11} + \frac{E_0^T I_1^T}{S_1^T} \right) \right) \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} \\ &+ \left((J_{11} + F_1^T) J_{12}^* + J_{12} J_{22}^* + 4J_{66} J_{66}^* - 4H_{66} + J_{12} J_{11}^* + (J_{22} + F_2^T) J_{21}^* - 2H_{12} \right) \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial y^2} \\ &+ \left(J_{12} J_{12}^* + (J_{22} + F_2^T) J_{22}^* - \left(H_{22} + \frac{E_0^T I_2^T}{S_2^T} \right) \right) \frac{\partial^4 w}{\partial y^4} \\ &+ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - k_1 w + k_2 \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

Rút $\varepsilon_x^0, \varepsilon_y^0, \gamma_{xy}^0$ ở (8) sau đó thay vào phương trình tương thích biến dạng (5) ta được:

$$\begin{aligned} &P_{11}^* \frac{\partial^4 \varphi}{\partial x^4} + P_{22}^* \frac{\partial^4 \varphi}{\partial y^4} + (P_{66}^* - 2P_{12}^*) \frac{\partial^4 \varphi}{\partial x^2 \partial y^2} + J_{21}^* \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + J_{12}^* \frac{\partial^4 w}{\partial y^4} + (J_{11}^* + J_{22}^* - 2J_{66}^*) \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial y^2} \\ &- \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)^2 - \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + 2 \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 w^*}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w^*}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \frac{\partial^2 w^*}{\partial x^2} = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

trong đó:

$$\Delta = \left(P_{11} + \frac{E_0^T A_1^T}{S_1^T} \right) \left(P_{22} + \frac{E_0^T A_2^T}{S_2^T} \right) - P_{12}^2, P_{11}^* = \frac{1}{\Delta} \left(P_{11} + \frac{E_0^T A_1^T}{S_1^T} \right); P_{22}^* = \frac{1}{\Delta} \left(P_{22} + \frac{E_0^T A_2^T}{S_2^T} \right)$$

$$P_{12}^* = \frac{P_{12}}{\Delta}; P_{66}^* = \frac{1}{P_{66}}, J_{11}^* = P_{22}^* (J_{11} + F_1^T) - P_{12}^* J_{12}$$

$$J_{22}^* = P_{11}^* (J_{22} + F_2^T) - P_{12}^* J_{12}, J_{12}^* = P_{22}^* J_{12} - P_{12}^* (J_{22} + F_2^T)$$

$$J_{21}^* = P_{11}^* J_{12} - P_{12}^* (J_{11} + F_1^T), J_{66}^* = \frac{J_{66}}{P_{66}}$$

Phân tích ổn định phi tuyến của tấm E-FGM có gân trên nền đàn hồi

Trong mục này, phương pháp giải tích được sử dụng để nghiên cứu ổn định phi tuyến của tấm chữ nhật E-FGM có gân trên nền đàn hồi chịu tác dụng của tải cơ và nhiệt. Xét hai trường hợp điều kiện biên như sau:

Trường hợp 1: tất cả bốn cạnh của tấm tựa bản lề và có thể tự do dịch chuyển trong mặt phẳng tấm:

$$w = N_{xy} = M_x = 0, N_x = N_{x0} \text{ tại } x = 0, a$$

$$w = N_{xy} = M_y = 0, N_y = N_{y0} \text{ tại } y = 0, b$$
(13)

Trường hợp 2: tất cả 4 cạnh của tấm tựa bản lề và không thể dịch chuyển trong mặt phẳng tấm:

$$w = u = M_x = 0, N_x = N_{x0} \text{ tại } x = 0, a$$

$$w = v = M_y = 0, N_y = N_{y0} \text{ tại } y = 0, b$$
(14)

trong đó, N_{x0}, N_{y0} là các lực tác dụng lên cạnh của tấm trong trường hợp các cạnh có thể tự do dịch chuyển và là các phản lực trong trường hợp tấm không thể dịch chuyển trên các cạnh.

Dạng nghiệm được chọn thỏa mãn điều kiện biên (13, 14) như sau [5, 7-9]:

$$w = W \sin \lambda_m x \sin \delta_n y, w^* = \mu h \sin \lambda_m x \sin \delta_n y$$

$$\varphi = A_1 \cos 2\lambda_m x + A_2 \cos 2\delta_n y + A_3 \sin \lambda_m x \sin \delta_n y + A_4 \cos 2\lambda_m x \cos 2\delta_n y$$

$$+ \frac{1}{2} N_{x0} y^2 + \frac{1}{2} N_{y0} x^2$$
(15)

với $\lambda_m = \frac{m\pi}{a}; \delta_n = \frac{n\pi}{b}$; $m, n = 1, 2, 3, \dots$ là các số tự

nhiên biểu diễn số nửa sóng trong các hướng x, y tương ứng; A_i ($i = 1, 2, 3, 4$) là các hệ số cần xác định và W là biên độ của độ võng; μ là tham số mô tả tính không hoàn hảo của tấm.

Thay các dạng nghiệm ở (15) vào phương trình tương thích biến dạng (12), ta xác định được các hệ số như sau:

$$A_1 = \frac{\delta_n^2}{32P_{11}^* \lambda_m^2} W (W + 2\mu h); A_2 = \frac{\lambda_m^2}{32P_{22}^* \delta_n^2} W (W + 2\mu h)$$

$$A_3 = -\frac{J_{21}^* \lambda_m^4 + J_{12}^* \delta_n^4 + (J_{11}^* + J_{22}^* - 2J_{66}^*) \lambda_m^2 \delta_n^2}{P_{11}^* \lambda_m^4 - (2P_{12}^* - P_{66}^*) \lambda_m^2 \delta_n^2 + P_{22}^* \delta_n^4} W$$

$$A_4 = 0$$
(16)

Thay các biểu thức (15) và (16) vào phương trình cân bằng (11) và áp dụng phương pháp Bubnov-Galerkin cho phương trình kết quả:

$$\left(\frac{-2J_{21}^*}{3P_{11}^*} + \frac{-2J_{12}^*}{3P_{22}^*} \right) \lambda_m \delta_n W (W + 2\mu h) - \frac{[J_{21}^* \lambda_m^4 + J_{12}^* \delta_n^4 + (J_{11}^* + J_{22}^* - 2J_{66}^*) \lambda_m^2 \delta_n^2]}{4(P_{11}^* \lambda_m^4 - (2P_{12}^* - P_{66}^*) \lambda_m^2 \delta_n^2 + P_{22}^* \delta_n^4)} Wab$$

$$+ (A_1 \lambda_m^4 + B_1 \lambda_m^2 \delta_n^2 + C \delta_n^4) \left(\frac{Wab}{4} \right) - \left(\frac{\lambda_m^4}{64P_{22}^*} + \frac{\delta_n^4}{64P_{11}^*} \right) W (W + \mu h) (W + 2\mu h) ab$$

$$+ \frac{8A_3 (W + \mu h) \lambda_m \delta_n}{3} - (N_{x0} \lambda_m^2 + N_{y0} \delta_n^2) \frac{(W + \mu h) ab}{4} - \frac{k_1 Wab}{4} - (\lambda_m^2 + \delta_n^2) k_2 \frac{Wab}{4} = 0$$
(17)

Thực hiện các bước tính toán tương tự như trong bài báo [11], ta thu được các biểu thức biểu diễn mối quan hệ giữa tải trọng (tải cơ, tải nhiệt) và độ võng như bên dưới:

Biểu thức mối quan hệ giữa tải cơ - độ võng:

$$P_x = -b_1^1 \bar{W} - b_1^2 \frac{\bar{W}}{W + \mu} + b_1^3 \frac{\bar{W}(\bar{W} + 2\mu)}{W + \mu} + b_1^4 \bar{W}(\bar{W} + 2\mu) \quad (18)$$

trong đó:

$$b_1^1 = \frac{32mn B_a^2}{3 B_h^2} \left[\frac{B_a^4 m^4 \bar{J}_{21} + n^4 \bar{J}_{12} + (\bar{J}_{11} + \bar{J}_{22} - 2\bar{J}_{66}) B_a^2 m^2 n^2}{B_a^4 m^4 \bar{P}_{11} + n^4 \bar{P}_{22} + (\bar{P}_{66} - 2\bar{P}_{12}) B_a^2 m^2 n^2} \right] \frac{1}{m^2 B_a^2 + n^2 \beta}$$

$$b_1^2 = \frac{\left[\frac{(B_a^4 m^4 \bar{J}_{21} + n^4 \bar{J}_{12} + (\bar{J}_{11} + \bar{J}_{22} - 2\bar{J}_{66}) B_a^2 m^2 n^2)^2}{B_a^4 m^4 \bar{P}_{11} + \bar{P}_{22} n^4 + (\bar{P}_{66} - 2\bar{P}_{12}) B_a^2 m^2 n^2} + \frac{\pi^2}{B_h^2 (B_a^2 m^2 + \beta n^2)} \right]}{\left[\frac{AB_a^4 m^4 + \bar{C} n^4 + \bar{B} B_a^2 m^2 n^2}{\pi^4} + \frac{\bar{A} K_2 B_a^2}{\pi^2} (B_a^2 m^2 + n^2) \right]}$$

$$b_1^3 = \frac{8mn B_a^2}{3 B_h^2} \left(\frac{\bar{J}_{21}}{P_{11}} + \frac{\bar{J}_{12}}{P_{22}} \right) \frac{1}{m^2 B_a^2 + \beta n^2}$$

$$b_1^4 = \frac{\pi^2}{16 B_h^2} \left(\frac{m^4 B_a^4}{P_{22}} + \frac{n^4}{P_{11}} \right) \frac{1}{m^2 B_a^2 + \beta n^2}$$

Biểu thức mối quan hệ giữa tải nhiệt - độ võng:

$$\Delta T = \frac{1}{L} \left(b_2^1 \bar{W} + b_2^2 \frac{\bar{W}}{W + \mu} - b_2^3 \frac{\bar{W}(\bar{W} + 2\mu)}{W + \mu} - b_2^4 \bar{W}(\bar{W} + 2\mu) \right) \quad (19)$$

$$b_2^1 = \frac{B_h^2}{(B_a^2 m^2 + n^2)} \left[\frac{32mnB_a^2 \left(B_a^4 m^4 \overline{J_{21}} + n^4 \overline{J_{12}} + (\overline{J_{11}} + \overline{J_{22}} - 2\overline{J_{66}}) m^2 n^2 B_a^2 \right)}{3B_h^4 \left(\overline{P_{11}} B_a^4 m^4 + \overline{P_{22}} n^4 + (\overline{P_{66}} - 2\overline{P_{12}}) m^2 n^2 B_a^2 \right)} - \frac{4nmB_a^2 \left(\frac{(\overline{J_{12}} \overline{P_{11}} + \overline{P_{12}} \overline{J_{22}})}{(\overline{P_{22}} \overline{P_{11}} - \overline{P_{12}}^2)} - \frac{B_a^4 m^4 \overline{J_{21}} + n^4 \overline{J_{12}} + (\overline{J_{11}} + \overline{J_{22}} - 2\overline{J_{66}}) m^2 n^2 B_a^2}{\overline{P_{11}} B_a^4 m^4 + \overline{P_{22}} n^4 + (\overline{P_{66}} - 2\overline{P_{12}}) m^2 n^2 B_a^2} \right)}{B_h^4} - \frac{4m^3 B_a^4}{n B_h^4} \frac{(\overline{J_{11}} \overline{P_{11}} + \overline{P_{12}} \overline{J_{21}})}{(\overline{P_{22}} \overline{P_{11}} - \overline{P_{12}}^2)} - \frac{4mnB_a^2 \left(\frac{(\overline{P_{22}} \overline{J_{21}} + \overline{P_{12}} \overline{J_{11}})}{(\overline{P_{22}} \overline{P_{11}} - \overline{P_{12}}^2)} - \frac{B_a^4 m^4 \overline{J_{21}} + n^4 \overline{J_{12}} + (\overline{J_{11}} + \overline{J_{22}} - 2\overline{J_{66}}) m^2 n^2 B_a^2}{\overline{P_{11}} B_a^4 m^4 + \overline{P_{22}} n^4 + (\overline{P_{66}} - 2\overline{P_{12}}) m^2 n^2 B_a^2} \right)}{B_h^4} - \frac{4(\overline{P_{12}} \overline{J_{12}} + \overline{P_{22}} \overline{J_{22}})}{(\overline{P_{22}} \overline{P_{11}} - \overline{P_{12}}^2)} \frac{n^3}{m B_h^4} \right]$$

$$b_2^2 = \left[\frac{(B_a^4 m^4 \overline{J_{21}} + n^4 \overline{J_{12}} + (\overline{J_{11}} + \overline{J_{22}} - 2\overline{J_{66}}) B_a^2 m^2 n^2) \pi^4}{\overline{P_{11}} B_a^4 m^4 + \overline{P_{22}} n^4 + (\overline{P_{66}} - 2\overline{P_{12}}) B_a^2 m^2 n^2} + \frac{1}{(B_a^2 m^2 + n^2) B_h^2 \pi^2} \right] \left[\overline{AB}_a^4 m^4 \pi^4 + \overline{C} n^4 \pi^4 + \overline{BB}_a^2 m^2 n^2 \pi^4 - B_a^2 K_1 \overline{A} - B_a^2 K_2 \pi^2 \overline{A} (B_a^2 m^2 + n^2) \right]$$

$$b_2^3 = \frac{8mnB_a^2}{3(B_a^2 m^2 + n^2) B_h^2} \left(\frac{\overline{J_{21}}}{\overline{P_{11}}} + \frac{\overline{J_{12}}}{\overline{P_{22}}} \right)$$

$$b_2^4 = \frac{\pi^2}{(B_a^2 m^2 + n^2)} \left[\frac{1}{16B_h^2} \left(\frac{B_a^4 m^4}{\overline{P_{22}}} + \frac{n^4}{\overline{P_{11}}} \right) + \frac{m^2 B_a^2}{8B_h^2 (\overline{P_{22}} \overline{P_{11}} - \overline{P_{12}}^2)} (m^2 B_a^2 \overline{P_{11}} + n^2 \overline{P_{12}}) \right] + \frac{n^2}{8B_h^2 (\overline{P_{22}} \overline{P_{11}} - \overline{P_{12}}^2)} (\overline{P_{12}} m^2 B_a^2 + \overline{P_{22}} n^2)$$

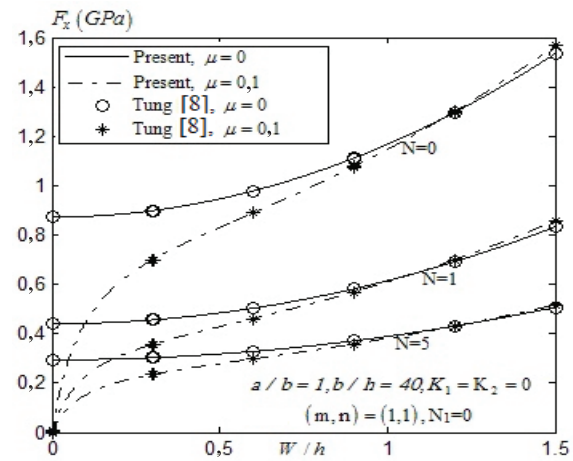
$$\begin{aligned} \overline{P_{11}} &= hP_{11}^*, \overline{P_{12}} = hP_{12}^*, \overline{P_{22}} = hP_{22}^*, \overline{P_{66}} = hP_{66}^* \\ \overline{J_{11}} &= \frac{J_{11}^*}{h}, \overline{J_{12}} = \frac{J_{12}^*}{h}, \overline{J_{21}} = \frac{J_{21}^*}{h}, \overline{J_{22}} = \frac{J_{22}^*}{h}, \overline{J_{66}} = \frac{J_{66}^*}{h} \\ \overline{A} &= -\frac{A}{h^3}, \overline{C} = -\frac{C}{h^3}, \overline{B} = -\frac{B}{h^3}, K_1 = -\frac{k_1 a^4}{A}, K_2 = -\frac{k_2 a^2}{A}, \overline{W} = \frac{W}{h}, B_a = \frac{b}{a}, B_h = \frac{b}{h}, \beta = \frac{F_x}{F_z} \end{aligned}$$

$$A = \left((J_{11} + F_1^T) J_{11}^* + J_{12} J_{21}^* - \left(H_{11} + \frac{E_0^T I_1^T}{S_1^T} \right) \right), C = \left(J_{12} J_{12}^* + (J_{22} + F_2^T) J_{22}^* - \left(H_{22} + \frac{E_0^T I_2^T}{S_2^T} \right) \right)$$

$$B = (J_{12} J_{22}^* - H_{12} + (J_{11} + F_1^T) J_{12}^* + J_{12} J_{11}^* + (J_{22} + F_2^T) J_{21}^* - H_{12} + 4J_{66} J_{66}^* - 4H_{66})$$

Kết quả

Để kiểm tra độ tin cậy của phương pháp được sử dụng trong bài báo này, chúng tôi sử dụng đầu vào là mô hình tấm P-FGM (hàm mật độ khối lượng được giả thiết phân bố theo quy luật hàm số mũ, Power-law function). Cụ thể đầu vào là các hệ số E_1, E_2, E_3 như trong bài báo [8], kết quả giải số được so sánh với bài báo [8] trong trường hợp không có gân gia cường (hình 2).



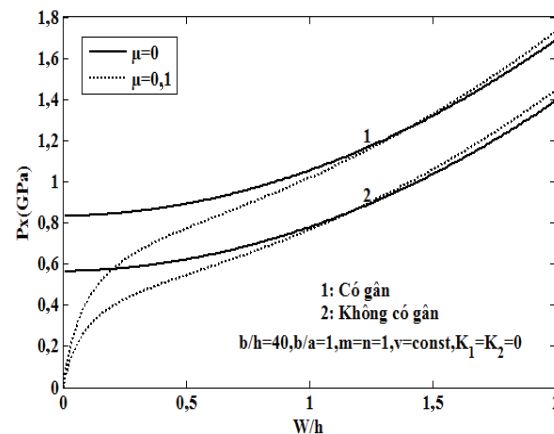
Hình 2: so sánh đường cong - độ võng của tấm FGM trong trường hợp không có gân gia cường

Trong mục này, một vài ví dụ số được trình bày cho cả tấm hoàn hảo và không hoàn hảo. Các thành phần vật liệu là silicon nitride Si_3N_4 (ceramic) và thép không gỉ SUS304 (stainless steelinoc) được cho trong bảng 1.

Bảng 1: các hệ số phụ thuộc nhiệt độ của silicon nitride và thép không gỉ

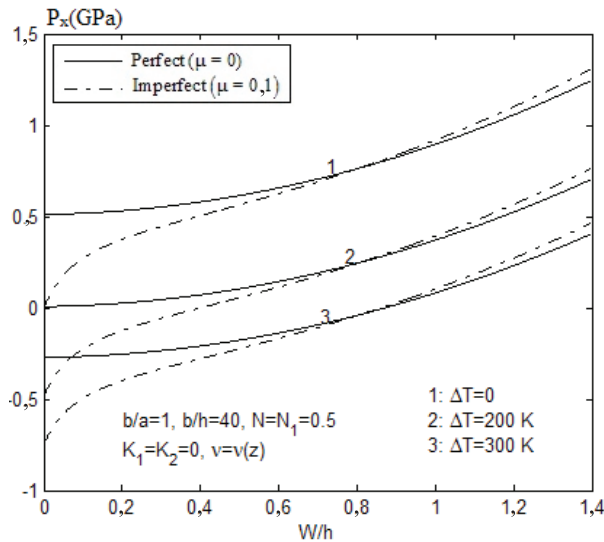
Tính chất	Vật liệu	P_1	P_0	P_1	P_2	P_3
$E(Pa)$	Si_3N_4	0	348.43×10^9	-3.070×10^{-4}	2.160×10^{-7}	-8.946×10^{-11}
	SUS304	0	201.04×10^9	3.079×10^{-4}	-6.534×10^{-7}	0
$\alpha(1/K)$	Si_3N_4	0	5.8732×10^{-6}	9.095×10^{-4}	0	0
	SUS304	0	12.330×10^{-6}	8.086×10^{-4}	0	0

Hình 3 so sánh ảnh hưởng của gân gia cường lên đường cong độ võng của tấm E-FGM, đường (1) có gân và đường (2) không có gân gia cường. Từ hình vẽ, có thể thấy rằng, tấm E-FGM có gân có đường cong độ võng cao hơn so với trường hợp không có gân gia cường, hay khả năng mang tải của tấm E-FGM có gân gia cường tốt hơn.



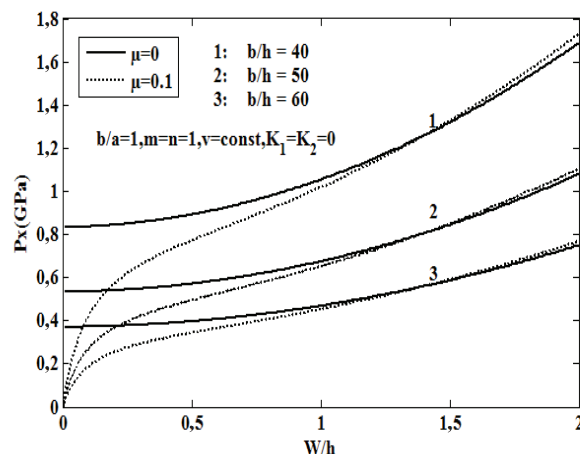
Hình 3: ảnh hưởng của gân gia cường lên ứng xử võng và sau võng của tấm E-FGM

Hình 4 chỉ ra ảnh hưởng của sự biến thiên nhiệt độ lên ứng xử của tấm E-FGM có gân chịu tải cơ. Có thể thấy rằng, sự có mặt của nhiệt độ làm cho khả năng mang tải của cả tấm phẳng và tấm không hoàn hảo trở nên kém hơn. Đồng thời, khi có sự biến thiên nhiệt độ $\Delta T \neq 0$, các tấm không hoàn hảo đã bắt đầu võng thêm ngay cả khi chưa tác dụng lực cơ học. Điều này được thể hiện bằng giao điểm của các đường nét đứt với trục W/h .



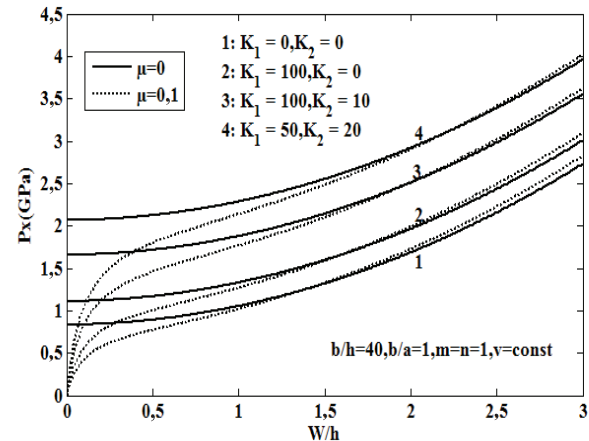
Hình 4: ảnh hưởng của nhiệt độ lên sự ổn định của tấm E-FGM có gân chịu nén

Hình 5 cho thấy ảnh hưởng của tỷ số chiều rộng trên chiều dày lên khả năng chịu tải cơ của tấm E-FGM với các trường hợp $b/h = (40, 50, 60)$ và tấm được xét là hình vuông ($a/b = 1$). Ta thấy khả năng chịu tải cơ của tấm tỷ lệ nghịch với tỷ lệ chiều rộng/độ dày. Tức là tấm càng lớn và càng mỏng thì khả năng chịu nén sẽ càng thấp và ngược lại.



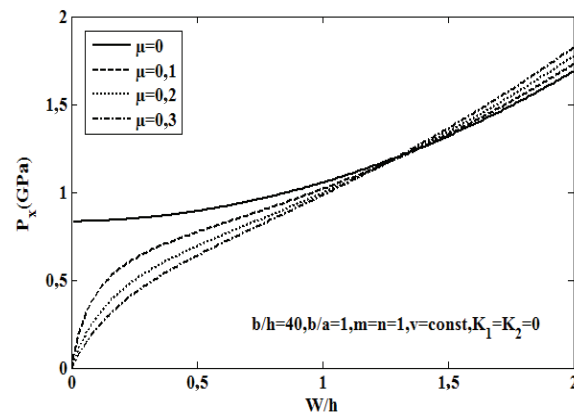
Hình 5: ảnh hưởng của hệ số b/h lên sự ổn định của tấm E-FGM chịu nén

Hình 6 cho thấy ảnh hưởng của hệ số nền đàn hồi lên ứng xử vòng và sau vòng của tấm E-FGM chịu tải cơ khi ta thay đổi giá trị của hệ số nền đàn hồi K_1 và K_2 . Ta thấy rằng, khả năng chịu tải vòng và sau vòng của tấm E-FGM tốt hơn khi tăng hệ số nền đàn hồi. Đặc biệt, ảnh hưởng tích cực của hệ số nền K_2 lớn hơn so với hệ số nền K_1 .



Hình 6: ảnh hưởng của hệ số nền đàn hồi lên sự ổn định của tấm E-FGM chịu tải cơ

Hình 7 xét ảnh hưởng của tính không hoàn hảo lên sự ổn định của các tấm E-FGM chịu tải cơ. Từ hình vẽ có thể thấy rằng, khi độ võng còn nhỏ khả năng mang tải cơ của tấm giảm khi tăng các giá trị của μ . Tuy nhiên, một xu hướng biến đổi ngược lại diễn ra khi độ võng đủ lớn, tức là khi độ võng lớn thì các đường cân bằng độ võng - tải trọng trở nên cao hơn (khả năng mang tải của tấm tốt hơn) với các giá trị μ lớn hơn.



Hình 7: ảnh hưởng của tính không hoàn hảo lên sự ổn định của tấm E-FGM chịu tải cơ

Kết luận

Bài báo đã nghiên cứu ổn định tĩnh phi tuyến hình học (phân tích trạng thái vòng và sau vòng) của tấm E-FGM có gân trên nền đàn hồi, một số kết quả chủ

yếu thu được như sau:

- Xây dựng được biểu thức mối quan hệ giữa độ võng - tải trọng để phân tích ứng xử vòng và sau vòng của tấm E-FGM có gân gia cường trên nền đàn hồi trong trường nhiệt độ.

- Phân tích ứng xử của vật liệu khi có gân và không có gân gia cường. Kết quả cho thấy, khi tấm có gân gia cường thì khả năng mang tải sẽ tốt hơn.

- Phân tích ảnh hưởng của các tham số hình học, nhiệt độ, nền đàn hồi, yếu tố không hoàn hảo lên ứng xử vòng và sau vòng của tấm E-FGM.

Tài liệu tham khảo

- [1] R. Javaheri, M.R. Eslami (2002), "Buckling of functionally graded plates under in-plane compressive loading", *ZAMM*, **82**(4), pp.277-283.
- [2] R. Javaheri, M.R. Eslami (2002), "Thermal buckling of functionally graded plates", *AIAA J*, **40**(1), pp.162-169.
- [3] R. Javaheri, M.R. Eslami (2002), "Thermal buckling of functionally graded plates based on higher order theory", *J Therm Stress*, **25**(1), pp.603-625.
- [4] B.A. Samsam Shariat, M.R. Eslami (2007), "Buckling of thick functionally graded plates under mechanical and thermal loads",

Compos Struct, **78**, pp.433-439.

[5] B.A. Samsam Shariat, R. Javaheri, M.R. Eslami (2005), "Buckling of imperfect functionally graded plates under in-plane compressive loading", *Thin-Wall Struct*, **43**, pp.1020-1036.

[6] B.A. Samsam Shariat, M.R. Eslami, (2006), Thermal buckling of imperfect functionally graded plates, *Int J Solids Struct*, **43**, pp.4082-4096.

[7] B.A. Samsam Shariat, M.R. Eslami (2005), "Effect of initial imperfection on thermal buckling of functionally graded plates", *J Therm Stress*, **28**, pp.1183-1198.

[8] H.V. Tung, N.D. Duc (2010), "Nonlinear analysis of stability for functionally graded plates under mechanical and thermal loads", *Composite Structures*, **92**, pp.1184-1191.

[9] N.D. Duc, H.V. Tung (2011), "Mechanical and thermal postbuckling of higher order shear deformable functionally graded plates on elastic foundations", *Composite Structures*, **93**, pp.2874-2881.

[10] D.H. Bich, V.H. Nam, N.T. Phuong (2011), "Nonlinear postbuckling of eccentrically stiffened functionally graded plates and shallow shells", *Vietnam J Mech*, **33**(3), pp.131-147.

[11] N.D. Duc, P.H. Cong (2014), "Nonlinear postbuckling of an eccentrically stiffened thin FGM plate resting on elastic foundation in thermal environments", *J. Thin Walled Structures*, **75**, pp.103-112.

[12] N.D. Duc, T.Q. Quan (2013), "Nonlinear postbuckling of imperfect double curved thin FGM shallow shells on elastic foundations subjected to mechanical loads". *J.Mechanics of Composite Materials*, **49**(5), pp.493-506.

Ứng dụng công nghệ gia công lỗ sâu chính xác trong chế tạo nòng súng bằng phương pháp khoan gundrill

Nguyễn Văn Bình*, Nguyễn Đức Thành, Nguyễn Anh Tiến

Viện Công nghệ, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng

Ngày nhận bài 12/10/2015, ngày chuyển phản biện 19/10/2015, ngày nhận phản biện 18/11/2015, ngày chấp nhận đăng 18/2/2016

Bài báo trình bày và phân tích đặc điểm công nghệ gia công lỗ sâu chính xác theo phương pháp khoan gundrill. Xuất phát từ đặc điểm công nghệ gia công lỗ sâu đặc thù trong chế tạo nòng súng, các tác giả đã tính toán lựa chọn chế độ công nghệ gia công lỗ sâu phù hợp, đảm bảo độ chính xác gia công và chất lượng bề mặt tốt nhất, đáp ứng bài toán công nghệ gia công lỗ trong chế tạo nòng súng.

Từ khóa: công nghệ gia công lỗ sâu, khoan nòng súng, lỗ sâu, lỗ sâu chính xác, phương pháp gundrill.

Chỉ số phân loại 2.3

Application of the precision deep hole drilling technology for manufacturing barrel by the gundrill process

Summary

In the paper, some features of precision deep hole processing technology by the gundrill process have been presented and analysed. The technological conditions of deep hole drilling are preferred to ensure the best surface quality and accuracy due to the particular requirements in manufacturing barrel, resolving the problem of precision deep hole drilling for the barrel.

Keywords: deep hole, deep hole drilling technology, gundrill, gundrill process, precision deep hole.

Classification number 2.3

Đặt vấn đề

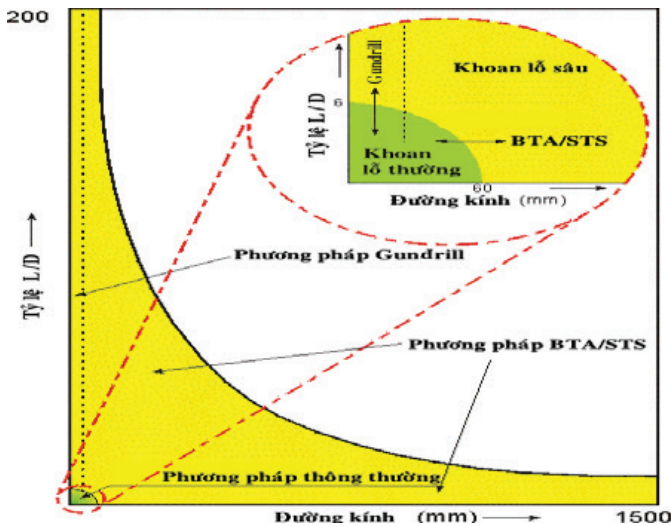
Lỗ sâu là những lỗ có tỷ lệ giữa chiều dài L và đường kính D trên 20 lần ($L/D > 20$, một số tài liệu đưa ra là $L/D > 5$), với các nòng súng pháo tỷ lệ này từ 20 đến 100, thậm chí có thể đến 150. Phương pháp khoan gundrill được sử dụng để gia công các lỗ sâu có đường kính đến 25 mm trên thiết bị khoan theo nguyên lý gundrill bằng các mũi khoan và điều kiện gia công đặc biệt. Trong công nghiệp quốc phòng nước ta, đã ứng dụng công nghệ khoan sâu từ những năm 60 của thế kỷ trước, chủ yếu để chế tạo các nòng súng pháo có cỡ nòng 5,56÷25 mm. Ngoài vấn đề nâng cao chất lượng và tuổi thọ của vũ khí, việc chế tạo các vũ khí thế hệ mới đòi hỏi sự đổi mới về thiết bị, công nghệ chế tạo và trang bị công nghệ. Do vậy, rất cần có những nghiên cứu ứng dụng công nghệ khoan lỗ sâu trên các máy khoan sâu điều khiển công nghệ cao theo phương pháp gundrill. Nhóm đề tài đã nghiên cứu ứng dụng công nghệ khoan lỗ sâu gundrill để khoan các lỗ sâu có đường kính từ 5÷25 mm, tỷ lệ L/D từ 80÷100, dung sai đường kính đạt cấp chính xác IT7÷IT8, độ bóng bề mặt cấp Ra 0,63 đến 0,16 μm trên máy khoan gundrill 4 trục, đáp ứng yêu cầu phát triển công nghệ khoan sâu trong công nghiệp quốc phòng và công nghiệp dân dụng trong nước.

Phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm

Đặc điểm công nghệ khoan sâu gundrill

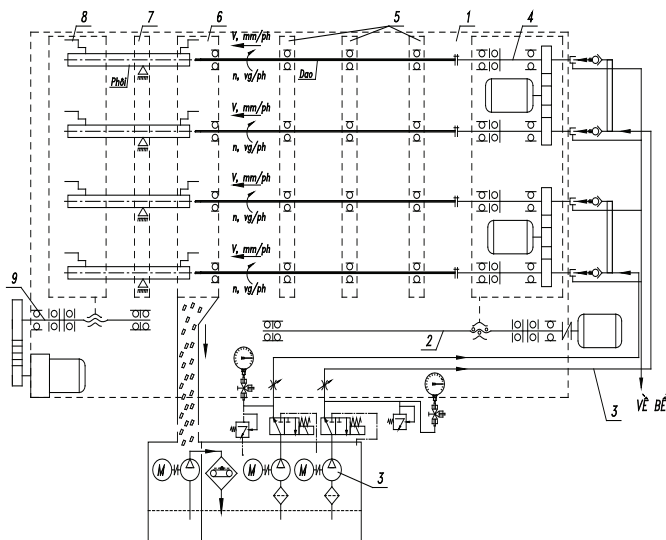
Phụ thuộc vào đường kính lỗ khoan, vật liệu và chất lượng bề mặt, trên thế giới sử dụng 3 phương pháp khoan sâu phổ biến là: Gundrill, BTA/STS hoặc Ejector. Trên hình 1 mô tả các miền ứng dụng của các phương pháp khoan lỗ sâu do Công ty Sanvik (Thụy Điển) nghiên cứu ứng dụng trong công nghệ khoan lỗ sâu [1-3].

*Tác giả liên hệ: Email: binhktm@gmail.com



Hình 1: phạm vi ứng dụng của các phương pháp khoan

Từ đồ thị ta thấy, phương pháp khoan sâu gundrill chỉ dùng cho các lỗ sâu có đường kính đến 25 mm. Thiết bị khoan gundrill bao gồm nhiều bộ phận: trục kẹp mũi khoan, bạc dẫn khoan, hệ giảm rung, hệ thống cấp dầu cắt cao áp, dụng cụ khoan... Dung dịch cắt được bơm vào vùng gia công qua một lỗ nhỏ nằm trong mũi khoan và phoi được dung dịch cắt cao áp chuyển ra ngoài qua một rãnh chữ V trên thân dao tới thùng chứa phoi, ở đó dung dịch cắt và phoi sẽ được tách riêng, dầu cắt được lọc và làm mát rồi đưa tới bơm cấp dầu cao áp. Hình 2 và hình 3 mô tả nguyên lý và máy khoan lỗ sâu 4 trục điều khiển công nghệ cao theo phương pháp gundrill do đề tài lựa chọn, thiết kế chế tạo.



Hình 2: sơ đồ nguyên lý máy khoan lỗ sâu gundrill 4 trục

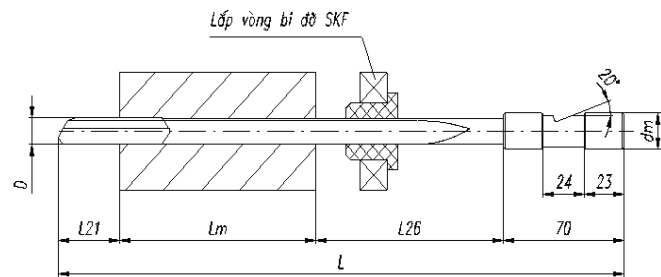
1. Thân máy, 2. Cụm tịnh tiến cần khoan, 3. Cụm cấp dung dịch cắt,
4. Cụm trục chính, 5. Cụm giảm rung động cần khoan,
6. Cụm dẫn hướng cần khoan, 7. Giá đỡ phôi,
8. Cụm kẹp phôi, 9. Cụm tịnh tiến, cụm kẹp phôi



Hình 3: máy khoan lỗ sâu gundrill 4 trục

Dụng cụ khoan gundrill

Trong công nghệ khoan lỗ sâu hiện nay, do nhiều hạn chế về công nghệ vật liệu và công nghệ gia công cơ khí chính xác... nên chúng ta chưa chế tạo được dụng cụ khoan lỗ sâu gundrill, phải nhập khẩu mũi khoan từ nước ngoài. Có nhiều công ty của nước ngoài chế tạo dụng cụ khoan lỗ sâu, điển hình là các công ty: Sanvik (Thụy Điển), Dixi (Pháp), Polytool (Thụy Sĩ), Botek (Đức)... Kết cấu dụng cụ khoan lỗ sâu theo công nghệ khoan gundrill (đường kính mũi khoan từ 5÷25 mm) như hình 4.



Hình 4: dụng cụ khoan gundrill

Xác định chế độ công nghệ khoan lỗ sâu có đường kính 5 đến 25 mm theo phương pháp gundrill

Chế độ công nghệ khoan lỗ sâu bao gồm: chiều sâu cắt t, lượng chạy dao S, tốc độ cắt vòng V_c , và một số thông số khác như áp suất P và lưu lượng Q của dung dịch cắt.

Chế độ công nghệ khoan lỗ sâu được xác định dựa vào các yếu tố chính: kích thước lỗ, yêu cầu kỹ thuật (độ chính xác, độ bóng bề mặt), độ cứng vật liệu, đặc tính và tính công nghệ gia công cắt gọt của vật liệu. Chiều sâu cắt trong trường hợp này (khoan lỗ sâu theo phương pháp gundrill) là $t = D/2$.

Tốc độ cắt V_c được xác định theo công thức sau [4, 5]:

$$V_c = \pi \cdot D_c \cdot n \quad (1)$$

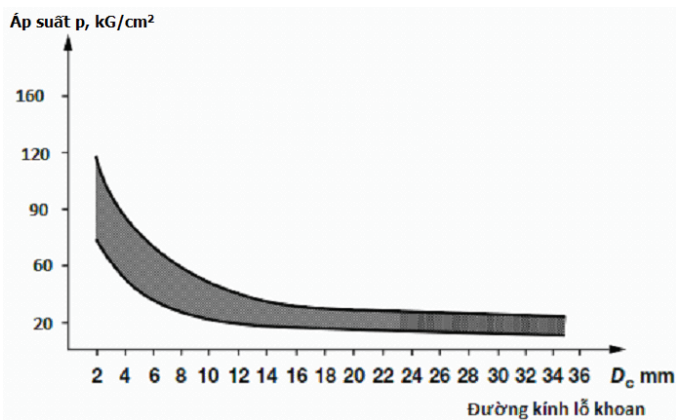
Với D_c là đường kính lỗ khoan, n là tốc độ quay của trục chính

Tốc độ tiến dao F_c được xác định theo công thức sau [4, 5]:

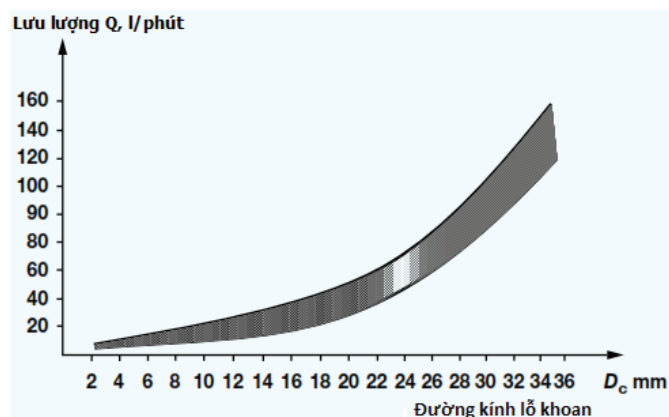
$$F_c = S \cdot n \quad (2)$$

Trong đó, S là lượng chạy dao (mm/vg).

Dung dịch cắt khi khoan lỗ sâu theo phương pháp gundrill là loại dung dịch cắt không pha nước (cutting oil) có độ nhớt 9-16 Cts ở 40°C. Áp suất và lưu lượng dung dịch cắt được xác định theo đồ thị hình 5 và hình 6 [1, 3].



Hình 5: áp suất P dung dịch cắt khi khoan lỗ sâu theo phương pháp gundrill



Hình 6: lưu lượng Q dung dịch cắt khi khoan lỗ sâu theo phương pháp gundrill

Với mục tiêu khoan 3 loại lỗ sâu có $L/D = 80 \div 100$ là: $\Phi 5 \times 500$ mm, $\Phi 14 \times 1330$ mm và $\Phi 22 \times 1800$ mm, chuẩn bị cho các bước công nghệ tiếp theo khi chế tạo các loại nòng súng 5,56 mm, 14,5 mm và nòng pháo 23 mm, với vật liệu khoan là thép chế tạo nòng súng, pháo 35XMHPA, đã nhiệt luyện có độ cứng 32÷36

HRC, giới hạn chảy đến 900 MPa, giới hạn bền đến 1100 MPa, sau khi khoan lỗ sâu, được gia công tinh qua một số nguyên công (doa) với lượng dư tổng $0,3 \div 0,8$ mm và đạt độ bóng Ra 0,3 đến 8 μ m. Trên cơ sở vật liệu khoan, độ cứng của vật liệu, đường kính lỗ khoan, nhóm đề tài đã tính toán lựa chọn được chế độ công nghệ (lượng chạy dao S , tốc độ cắt V_c) và tiến hành thí nghiệm khoan ở các chế độ khác nhau, hình 7 là dạng phoi khoan khi khoan lỗ $\Phi 14$ ở các chế độ công nghệ khoan.



Hình 7: dạng phoi khoan khi khoan lỗ $\Phi 14$ ở các chế độ phoi mịn và phoi thô

Trên hình 7, phoi mịn tương ứng $n = 1200$ vg/phút, $S = 0,02$ mm/vg, $P = 40$ kG/cm², $Q = 25$ l/phút; phoi thô tương ứng $n = 800$ vg/phút, $S = 0,05$ mm/vg, $P = 20$ kG/cm², $Q = 20$ l/phút.

Từ các tính toán và thực nghiệm khoan trên máy khoan lỗ sâu 4 trục do đề tài thiết kế chế tạo, nhóm đề tài đã xác định được chế độ công nghệ:

- Khi khoan lỗ sâu $\Phi 5$: lượng chạy $S_{05} = 0,004 \div 0,025$ mm/vg, tốc độ tiến dao $F_{C05} = 10 \div 62,5$ mm/phút, tốc độ quay của trục chính $n = 2000 \div 2500$ vg/phút, áp suất dung dịch cắt $P_{05} = 50 \div 70$ bar, lưu lượng dung dịch cắt $Q_{05} = 10 \div 15$ l/phút.

- Khi khoan lỗ sâu $\Phi 14$: lượng chạy dao $S_{14} = 0,015 \div 0,05$ mm/vg, tốc độ tiến dao $F_{14} = 15 \div 75$ mm/phút, tốc độ quay của trục chính $n = 1000 \div 1500$ vg/phút, áp suất dung dịch cắt $P_{14} = 30 \div 50$ bar, lưu lượng dung dịch cắt $Q_{14} = 15 \div 30$ l/phút.

- Khi khoan lỗ sâu $\Phi 22$: lượng chạy dao $S_{22} = 0,015 \div 0,05$ mm/vg, tốc độ tiến dao $F_{C22} = 9 \div 45$ mm/phút, tốc độ quay của trục chính $n = 600 \div 900$ vg/phút, áp suất dung dịch cắt $P_{22} = 25 \div 35$ bar, lưu lượng dung dịch cắt $Q_{22} = 25 \div 40$ l/phút.

Quá trình khoan được thực hiện trong chương trình nghiên cứu bao gồm 3 giai đoạn như sau: khoan môi,

khoan ổn định và khoan thùng. Tốc độ trục chính và lượng chạy dao trong các giai đoạn khoan mũi và khoan thùng bằng khoảng 60-70% tốc độ n và lượng chạy dao S của giai đoạn khoan ổn định, chiều sâu khoan trong các giai đoạn này khoảng $3 \div 5D_c$. Hình ảnh các lỗ khoan $\Phi 5$, $\Phi 14$ và $\Phi 22$ được thể hiện hình 8.



Hình 8: các lỗ khoan $\Phi 5$, $\Phi 14$ và $\Phi 22$

Kết quả và bàn luận

Nhóm đề tài đã nghiên cứu thiết kế chế tạo được 1 máy khoan lỗ sâu gundrill 4 trục, từ đó khảo sát khoan 3 nhóm mẫu (mỗi nhóm mẫu 12 phôi), sau khoan thử nghiệm đã tiến hành đo độ chính xác kích thước đạt IT8, độ bóng đạt cấp 7 đến cấp 8, độ lệch tâm như bảng 1.

Bảng 1: độ lệch tâm của các mẫu sau khoan

Nhóm mẫu	Chiều sâu lỗ khoan L, mm	Đường kính lỗ khoan D, mm	Độ lệch tâm s, mm	Độ thẳng %, %
1	500	5	$0,2 \div 0,5$	0,1
2	1330	14	$0,7 \div 1,2$	0,09
3	1800	22	$1 \div 1,8$	0,08

Dựa vào kết quả khoan một số mẫu khoan ta thấy:

- Chất lượng bề mặt và độ chính xác gia công rất tốt: độ bóng cấp 7 đến cấp 8, độ chính xác lỗ khoan IT8.

- Độ thẳng của lỗ khoan trong bảng 1 nằm trong mức cho phép (dưới 0,1%), phù hợp với yêu cầu công nghệ khoan lỗ sâu.

- Khi áp suất và lưu lượng dung dịch cắt càng cao, khả năng bề phoi và thoát phoi càng tốt, nhờ đó độ bóng bề mặt lỗ khoan tăng lên.

- Lượng chạy dao S càng nhỏ, tốc độ quay n của trục chính càng lớn thì khả năng bề phoi càng tốt và ngược lại.

- Phương pháp khoan gundrill phù hợp sử dụng được cho các lỗ khoan có đường kính đến 25 mm.

Kết luận

Đề tài đã nghiên cứu, phân tích lựa chọn chế độ công nghệ khoan lỗ sâu theo phương pháp khoan gundrill, xây dựng quy trình và khoan thực nghiệm trên thiết bị khoan gundrill 4 trục do đề tài thiết kế chế tạo cho 3 nhóm mẫu có lỗ sâu $\Phi 5$, $\Phi 14$ và $\Phi 22$ với tỷ lệ L/D tương ứng là 100, 95 và 82, để chế tạo các loại nòng súng 5,56 mm, 14,5 mm và nòng pháo 23 mm, với vật liệu khoan là thép chế tạo nòng súng, pháo 35XMHΦA, có độ cứng 32÷36 HRC, giới hạn chảy đến 900 MPa, giới hạn bền đến 1100 Mpa. Kết quả đạt độ chính xác kích thước IT8 và độ bóng cấp 7÷8, độ thẳng lỗ khoan dưới 0,1%.

Tài liệu tham khảo

- [1] McGraw-Hill Offices, *Tài liệu kỹ thuật của các hãng Micromat, Auerback*.
- [2] Dinhgerman Dsr.P (2004), "Gundrilling An Overview of its theory and an Analysis of its Performance as compared to Spiraldrilling Advans Hogescholl Breda", *Department of Mechanical Engineering*.
- [3] Sand Vik Coromant (2004), *Metalworking Products, Deep hole drilling, Product catalogue and application guide*.
- [4] Nguyễn Đắc Lộc, Ninh Đức Tồn, Lê Văn Tiến (2000), *Sổ tay Công nghệ chế tạo máy*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật,
- [5] Lê Hoàng Phú (2005), *Công nghệ gia công lỗ sâu chính xác*, Viện Công nghệ/Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng.

Nghiên cứu sự chọn lọc khí của vật liệu nanocomposite polyaniline

Chu Văn Tuấn^{1*}, Hoàng Thị Hiến^{1,2}, Trần Trung¹, Nguyễn Khắc Thông³

¹Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

²Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

³Vụ Khoa học Công nghệ và Môi trường, Bộ Giáo dục và Đào tạo

Ngày nhận bài 10/11/2015, ngày chuyển phản biện 17/11/2015, ngày nhận phản biện 16/12/2015, ngày chấp nhận đăng 23/12/2015

Vật liệu polyaniline composite có cấu trúc nano trên vi điện cực Pt đã được chế tạo bằng phương pháp điện hóa định hướng ứng dụng cho cảm biến khí. Kết quả phân tích cấu trúc bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét và truyền qua (SEM/TEM) cho thấy, polyaniline composite tổng hợp được có dạng dây nano đường kính 50÷100 nm. Cấu trúc thành phần hóa học của polyaniline composite được nghiên cứu bằng phổ Raman và EDX để xác định thành phần chất biến tính Pd có trên bề mặt polyaniline composite. Các kết quả thu được cho thấy khả năng ứng dụng polyaniline composite đã cải thiện được độ nhạy, thời gian đáp ứng, thời gian hồi phục và đặc biệt là độ chọn lọc với cảm biến khí NH₃.

Từ khóa: cảm biến khí, điện hóa, nanocomposite, polyaniline.

Chỉ số phân loại 2.5

Research on gas selection of polyaniline nanocomposites

Summary

The paper provides the research results of in-situ synthesis of nanostructured polyaniline (PANI) composites on platinum microelectrodes by electrochemical polymerization method and the potential application for gas sensors. Analysis results of the surface structures by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) show that synthesized polyaniline nanowires have diameters in range of 50÷100 nm. Chemical composition structures of polyaniline composites were studied by Raman and Energy-Dispersive X-ray (EDX) spectra for identification of the modified Panadium (Pd) composition available on the surface of polyaniline composites. The obtained results show a good applicability of polyaniline composites to improve sensitivity, response time and recovery time of NH₃ gas sensor.

Keywords: electrochemical, gas sensor, nanocomposite, polyaniline.

Classification number 2.5

Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu tổng hợp vật liệu polymer dẫn với nhiều tính chất mới về độ bền trong môi trường, độ dẫn điện tốt, dễ tổng hợp, dễ liên kết và tích hợp với các linh kiện điện tử đã được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm [1, 2]. Các công trình nghiên cứu đã phát hiện ra rằng, vật liệu nano là vật liệu lý tưởng để chế tạo các loại cảm biến hóa học, xem như là vật liệu tiềm năng đầy hứa hẹn cho ứng dụng trong khoa học công nghệ như vi điện tử, y sinh... và đã đạt được nhiều thành tựu [2, 3]. Trong họ vật liệu polyme dẫn, phải kể đến polyaniline composite có cấu trúc nano vì khả năng ứng dụng đa dạng làm lớp nhạy cảm cho cảm biến khí và cảm biến sinh học, nhằm cải thiện 3 tính chất còn hạn chế của các loại cảm biến trước đây, đó là: độ nhạy, độ chọn lọc và độ bền thấp (sensitivity, selectivity and stability). Có nhiều phương pháp khác nhau để tổng hợp vật liệu có cấu trúc nano, nhưng điều quan trọng là đưa ra quy trình ổn định, có độ lặp lại cao, với số lượng đủ lớn, đồng thời có thể tạo ra hàng loạt cảm biến có độ đồng nhất cao với giá thành sản xuất thấp.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu tổng hợp trực tiếp vật liệu polyaniline composite cấu trúc nano lên vi điện cực Pt bằng phương pháp điện hóa, với định

*Tác giả liên hệ: Email: chuantuan@utehy.edu.vn

hướng ứng dụng trong chế tạo cảm biến khí. Để cải thiện được độ nhạy, thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến khí, một lượng nhỏ kim loại đắt hiếm được thêm vào vật liệu cảm biến ở dạng phân tán hạt mịn kích thước nm [4]. Trong nghiên cứu này, hạt nano Pd được sử dụng như là một chất xúc tác làm tăng khả năng đáp ứng của cảm biến.

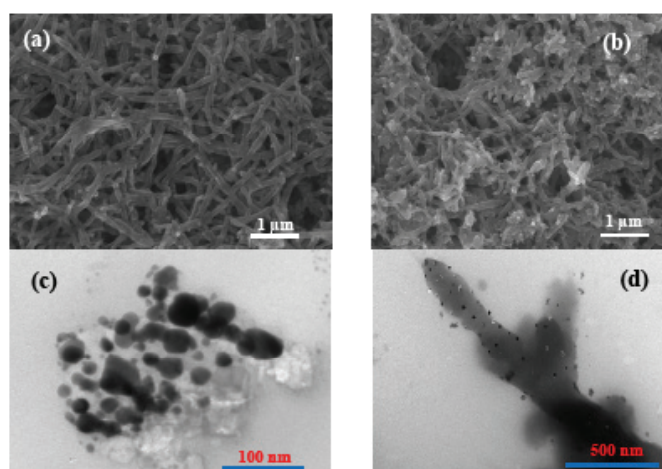
Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Polyaniline composite được sử dụng làm vật liệu nhạy khí, được tổng hợp trực tiếp trên vi điện cực Pt bằng phương pháp điện hóa cyclic voltammetry (CV) trên hệ điện hóa AutoLab PGS302 (Metrohm AutoLab). Điện cực sử dụng để chế tạo cảm biến là vi điện cực Pt trên đế Si/SiO₂ có cấu tạo kiểu răng lược được chế tạo bằng công nghệ vi điện tử truyền thống [5]. Quá trình điện hóa được thực hiện trong dung dịch H₂SO₄ 1 M; aniline 0,1M; khoảng quét 0,0÷1,1 V; tốc độ quét 25 mV/s. Các hóa chất được thực hiện trong nghiên cứu này là aniline 98% (Merck); H₂SO₄ 99,5%; axeton 99,5%. Sau khi tổng hợp trực tiếp polyaniline lên vi điện cực Pt, ta sử dụng phương pháp nhỏ phủ 2.10⁻³ ml dung dịch chứa hạt nano Pd có chứa chất hoạt động bề mặt copolymer p123, dung dịch sẽ lan ra và thấm dần lên toàn bộ vật liệu. Sau khi nhỏ phủ xong, điện cực được để khô ở nhiệt độ phòng. Để xác định được chính xác sự xuất hiện hạt nano Pd bám trên bề mặt dây nano polyaniline sau biến tính như thế nào, đồng thời xác định thành phần cấu trúc, hình thái bề mặt vật liệu tổng hợp được, chúng tôi sử dụng các phương pháp phân tích sau: phương pháp kính hiển vi điện tử quét và truyền qua (SEM, TEM), phương pháp phổ tán xạ điện tử (EDS), phổ Raman. Thu thập và xử lý số liệu nhạy khí được thực hiện nhờ máy đo điện trở Keithley 6487 trên phần mềm VEE Pro.

Kết quả và thảo luận

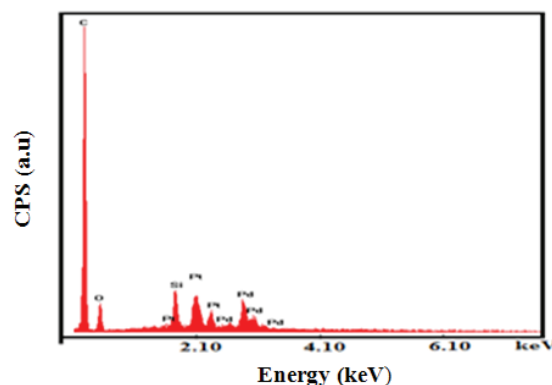
Hình 1 cho thấy hình thái bề mặt của vật liệu polyaniline composite khi tổng hợp bằng phương pháp điện hóa cyclic voltammetry trực tiếp trên vi điện cực Pt trước và sau khi biến tính với hạt nano Pd. Từ kết quả quan sát ảnh SEM hình 1 cho thấy, các dây nano PANi đã được chế tạo và liên kết với nhau tạo thành mạng các dây nano. Các dây nano sắp xếp không theo trật tự, mà phân bố một cách ngẫu nhiên, tạo ra một màng xốp với bề mặt riêng lớn. Đường kính dây đồng đều từ 50 đến 100 nm, chiều dài dây cỡ micromét. Các dây nano bám dính tốt vào vi điện cực Pt. Kích thước dây có thể được điều khiển tùy thuộc vào nồng độ aniline, tốc độ quét thế tuần hoàn và số vòng quét CV. Trong nghiên cứu này,

nhóm nghiên cứu định hướng ứng dụng dây nano tổng hợp được cho việc chế tạo cảm biến khí, nên đã lựa chọn tổng hợp dây nano PANi trong điều kiện là: nồng độ aniline 0,1M; H₂SO₄ 1M; số vòng quét 10; tốc độ quét 25 mV/s (hình 1a). Cấu trúc dây nano này được cho là thuận lợi cho quá trình truyền dẫn ở miền phân cực nhỏ, do đó có khả năng ứng dụng tốt cho các loại cảm biến hóa học. Sau quá trình biến tính với Pd trên toàn bề mặt dây nano PANi, chúng ta cũng có thể thấy được các phần tử dạng hạt Pd xen kẽ với các phần tử dây nano (hình 1b). Kết quả ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM cho thấy, các hạt Pd bám rõ ràng trên bề mặt của dây nano PANi (hình 1d).



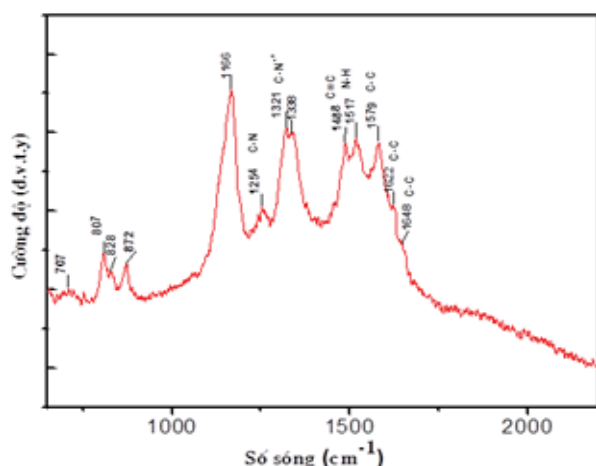
Hình 1: ảnh SEM của dây nano PANi (a); nanocomposite PANi/Pd (b); ảnh TEM chụp bề mặt của hạt Pd (c); bề mặt của dây nano PANi/Pd (d)

Kết quả phân tích thành phần hóa học bằng phổ EDX trên hình 2, sau khi cho bám các hạt Pd trên dây nano PANi, các số liệu cho thấy sự có mặt của nguyên tố Pd, nguyên tố C trong thành phần của PANi/Pd. Các pic đặc trưng cho nguyên tố H, N không xuất hiện rõ rệt trên phổ EDX.



Hình 2: phổ EDX của nanocomposite PANi/Pd

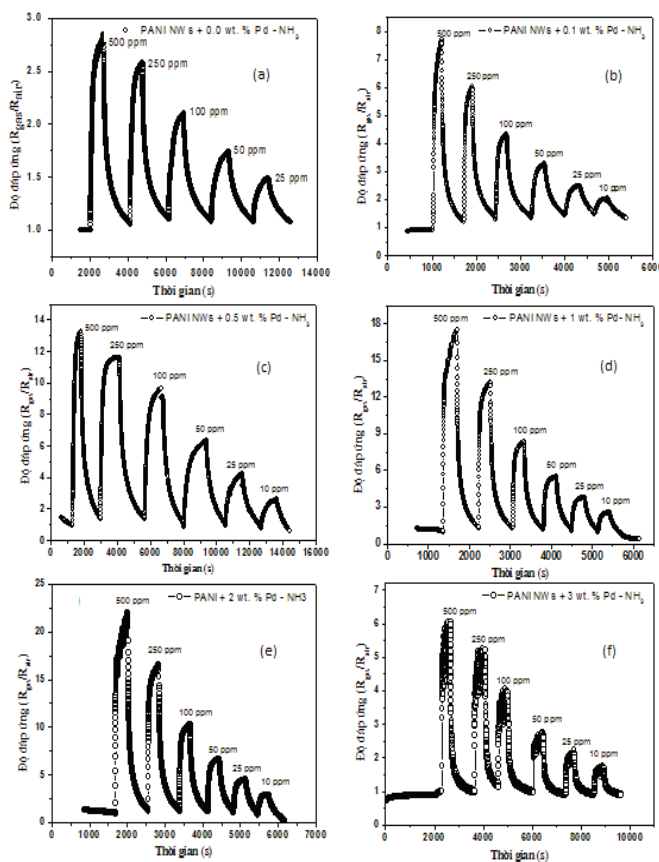
Từ phổ Raman, chúng ta xác định được các tín hiệu đặc trưng cấu trúc điện tử của dây nano PANi [6]. Phổ tán xạ Raman được tiến hành đo ở bước sóng 613 nm, năng lượng chùm tia Laser 1 mW, phù hợp với bước sóng trong khoảng từ 650 đến 2200 cm^{-1} (hình 3). Pic 1166 cm^{-1} trong phổ của PANi NWs có cường độ mạnh ứng với dao động biến dạng của C-H trong vòng benzen của dạng semiquinoid. Các pic 1579, 1622 và 1648 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của C-C trong vòng thơm của dạng semiquinoid. Trên phổ PANi có pic 1517 cm^{-1} tương ứng với dao động của nhóm N-H trong vòng benzen [7, 8].



Hình 3: phổ Raman của nanocomposite PANi/Pd

Ta nhận thấy, pic này không được sắc nét và cân đối vì C-C dao động biến dạng của sự chồng chéo các vòng thơm [9]. Pic 1488 cm^{-1} trên phổ Raman của dây nano PANi tương ứng với dao động biến dạng của nhóm C=C của cấu trúc dạng semiquinoid [10]. Pic ở 1338 cm^{-1} và 1321 cm^{-1} ứng với dao động biến dạng của liên kết C-N⁺ đặc trưng cho sự hình thành polaron trong suốt quá trình hình thành dây nano PANi. Ngoài ra, còn có pic tại 1254 cm^{-1} ứng với dao động biến dạng của liên kết C-N trong khi hình thành dây PANi chứa polaron [11]. Cuối cùng, các pic dao động mạnh tại 872, 828, 807 và 707 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của vòng semiquinone trong cấu trúc semiquinoid. Kết quả phân tích phổ Raman cho thấy, sự có mặt của PANi trong mẫu và trạng thái tồn tại của vật liệu tổng hợp được là trạng thái oxy hoá ở dạng muối emeraldine, là dạng dẫn điện tốt nhất của cấu trúc PANi.

Hình 4 cho thấy, độ đáp ứng của cảm biến khí dây nano PANi biến tính Pd sử dụng dung dịch hạt Pd phân tán ở các nồng độ khác nhau (0,1; 0,5; 1; 2; 3 wt.% Pd có trong vật liệu đã biến tính PANi/Pd) với các nồng độ khí NH₃ lần lượt là 10, 25, 50, 100, 250 và 500 ppm. Các hình 4(b-f) cho thấy, độ đáp ứng của dây nano PANi biến tính hạt nano Pd lớn nhất ứng với 2 wt.% Pd.



Hình 4: độ đáp ứng của cảm biến khí NH₃ trên cơ sở vật liệu nano composite với các hàm lượng Pd khác nhau: (a) 0,0 wt.%; (b) 0,1 wt.%; (c) 0,5 wt.%; (d) 1,0 wt.%; (e) 2,0 wt.%; (f) 3,0 wt.%

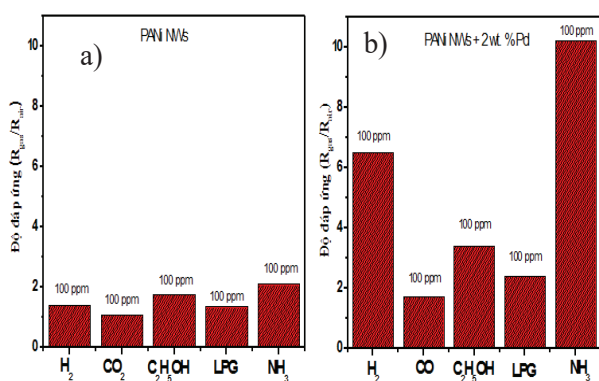
Do vật liệu là bán dẫn và khí NH₃ là khí khử nên đáp ứng của cảm biến đã tăng và ổn định rồi giảm, tạo thành từng xung tương ứng với sự có mặt và không có mặt của khí đo. Dải nồng độ NH₃ khảo sát thay đổi từ 10, 25, 50, 100, 250 và 500 ppm, điều này cho thấy khả năng phát hiện ở nồng độ tương đối thấp nằm trong giới hạn mùi khó chịu. Tín hiệu của cảm biến được sử dụng rất ổn định và có độ lặp lại, độ tin cậy cao. Như vậy, cảm biến khí trên cơ sở dây nano PANi biến tính hạt nano Pd có thể ứng dụng tốt để phát hiện khí NH₃ với ngưỡng giới hạn phát hiện nồng độ khí thấp dưới 10 ppm.

Hình 4 cho thấy, độ đáp ứng của cảm biến khí NH₃ có sự khác biệt rõ ràng giữa vật liệu dây nano PANi (hình 4a) và vật liệu dây nano PANi biến tính bề mặt bằng hạt nano Pd (hình 4b-f), khả năng đáp ứng với khí NH₃ trở nên tăng mạnh khi nồng độ khí NH₃ từ 10 đến 500 ppm, độ đáp ứng thay đổi từ 2,89 đến 21,89 khi pha tạp với 2% Pd về khối lượng của PANi/Pd được đánh giá là tối ưu cho cảm biến khí NH₃. Khi biến tính bề mặt hạt kim loại đắt hiếm Pd, nó như một chất xúc tác để tăng khả năng nhạy khí lên nhiều lần. Điều này chứng tỏ rằng, nhờ có hạt nano Pd tác động mạnh đến nguyên tử N⁺ trong mạch PANi làm tăng khả năng dịch chuyển điện tử của mạch PANi hoặc giữa các

mạch PANi với nhau, dẫn tới độ nhạy tăng lên [4].

Đặc tính chọn lọc khí là một đặc tính rất quan trọng đối với các vật liệu nhạy khí. Khi nghiên cứu chế tạo các vật liệu nhạy khí, nhà sản xuất luôn quan tâm đến việc nâng cao đặc tính chọn lọc khí của vật liệu. Về mặt lý thuyết, cảm biến có độ chọn lọc tốt với một khí nghĩa là nó có độ nhạy cao đối với chất khí đó và kém nhạy với các khí khác cùng tồn tại trong môi trường kiểm tra.

Cảm biến trên cơ sở sử dụng dây nano PANi và dây nano PANi đã biến tính với hạt nano Pd làm lớp vật liệu nhạy khí đã được khảo sát với các khí như: NH_3 , H_2 , Ethanol, LPG, CO_2 (các khí này đều đo ở nhiệt độ phòng). Kết quả thu được trên hình 5 cho thấy, cảm biến đáp ứng tốt với khí NH_3 khi có biến tính bề mặt bằng hạt nano Pd.



Hình 5: độ đáp ứng của cảm biến sử dụng dây nano PANi với khí H_2 , CO_2 , ethanol, LPG, NH_3 : (a) chưa biến tính bề mặt; (b) sau khi biến tính bề mặt với hạt nano Pd

Hình 5b cho thấy, độ đáp ứng của cảm biến khi biến tính bề mặt hạt nano Pd vào màng PANi có sự thay đổi. Khi đó, độ đáp ứng của khí NH_3 là cao nhất, cho thấy khả năng chọn lọc với khí NH_3 của dây nano PANi biến tính bề mặt hạt nano Pd. Nhưng trong thực tế, để chế tạo cảm biến khí thì còn cần những bộ lọc khí kèm theo để đảm bảo độ chọn lọc cao với khí cần đo [12]. Khi thực hiện phép động học ở các nồng độ khí khác nhau, cảm biến cho độ đáp ứng và độ hồi phục nhanh. Khi thử nghiệm với 100 ppm khí NH_3 ở 0,1M aniline khi pha tạp với 2% Pd về khối lượng, kết quả thu được cho thấy, thời gian đáp ứng là 19 giây trong khi thời gian hồi phục của cảm biến là 120 giây.

Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo được vật liệu polyaniline composite có cấu trúc dây nano làm lớp nhạy khí cho độ nhạy khí NH_3 hoạt động ở nhiệt độ phòng. Kết quả nghiên cứu cho thấy, ở điều kiện tổng hợp dây nano PANi với H_2SO_4 1M; aniline 0,1M; số vòng quét 10 vòng, tốc độ quét 25 mV/s, 2% Pd về khối lượng được coi là phù hợp với mục đích chế tạo. Khi biến tính bề mặt dây nano PANi

bằng hạt nano Pd thì độ đáp ứng tăng lên nhiều lần, kết quả khảo sát cho thấy tỷ lệ biến tính bề mặt hạt nano Pd 2% về khối lượng sẽ cho độ đáp ứng cao nhất, đạt đến 16,2 ở nồng độ 250 ppm khí NH_3 , trong khi chưa biến tính bề mặt thì độ đáp ứng chỉ đạt 2,41. Kết quả cũng đã chỉ ra sự chọn lọc tốt nhất với khí NH_3 , điều này rất cần thiết trong chế tạo cảm biến khí.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của Bộ KH&CN thông qua đề tài nghiên cứu cơ bản trong khoa học tự nhiên Nafosted, mã số 103.02-2014.59; cảm ơn nhóm cảm biến khí Viện ITIMS, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã hỗ trợ hạt nano Pd.

Tài liệu tham khảo

- [1] U. Lange, N.V. Roznyatovskaya, V.M. Mirsky (2008), "Conducting polymers in chemical sensors and arrays", *Analytica Chimica Acta*, **614**, pp.1-26.
- [2] Andre Moliton, C. Roger Hiorns (2004), "Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics", *Polymer International*, **53**, pp.1397-1412.
- [3] Dominique Nicolas-Debarnot, Fabienne Poncin-Epaillard (2003), "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors", *Analytica Chimica Acta*, **475**, pp.1-15.
- [4] Hua Bai, Gaoquan Shi (2007), "Gas sensors based on conducting polymers", *Sensors*, **7**, pp.267-307.
- [5] Phương Đình Tâm (2008), *Nghiên cứu chế tạo cảm biến DNA nhằm ứng dụng trong y học và thực phẩm*, Luận án tiến sĩ khoa học vật liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
- [6] H. Neugebauer (1995), "In situ vibrational spectroscopy of conducting polymer electrodes", *Macromolecular Symposia*, **94**, pp.61-73.
- [7] G. Louarm, M. Lapkowski, S. Quillard, A. Pron, J.P. Buisson, S. Lefrant (1996), "Vibrational properties of polyaniline-isotope effects", *Journal of Physical Chemistry*, **100**, pp.6998-7006.
- [8] Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima, T. Kawagoe (1988), "Vibrational spectra and structure of polyaniline", *Macromolecules*, **21**, pp.1297-1305.
- [9] X.B. Yan, Z.J. Han, Y. Yang, B.K. Tay (2007), " NO_2 gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **123**, pp.107-113.
- [10] Vandana Singh, Swati Mohan, G. Singh, P.C. Pandey, Rajiv Prakash (2008), "Synthesis and characterization of polyaniline-carboxylated PVC composites: application in development of ammonia sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **132**, pp.99-106.
- [11] Magdalena Tagowska, Barbara Palys, Krystyna Jackowska (2004), "Polyaniline nanotubes-anion effect on conformation and oxidation state of polyaniline studied by Raman spectroscopy", *Synthetic Metals*, **142**, pp.223-229.
- [12] Wei Li, Dong Mi Jang, Sea Yong An, Dojin Kim, Soon-Ku Hong, Hyojin Kim (2011), "Polyaniline - chitosan nanocomposite: High performance hydrogen sensor from new principle", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **160**, pp.1020-1025.

Nghiên cứu đánh giá một số tính chất hóa lý của dầu dừa tinh khiết sản xuất bằng công nghệ không gia nhiệt

Nguyễn Trịnh Hoàng Anh^{1*}, Nguyễn Phương¹, Mã Thị Bích Thảo¹,
Bùi Xuân Phương¹, Phạm Tuấn Đạt¹, Lê Minh Tùng¹, Nguyễn Mai Dương²

¹Viện Ứng dụng Công nghệ

²Bộ Khoa học và Công nghệ

Ngày nhận bài 9/11/2015, ngày chuyển phản biện 12/11/2015, ngày nhận phản biện 18/12/2015, ngày chấp nhận đăng 24/12/2015

Các chỉ tiêu hóa lý đóng vai trò quan trọng trong đánh giá chất lượng dầu dừa tinh khiết (VCO - Virgin Coconut Oil). Trong bài báo này, các chỉ số: độ ẩm, axit béo, chỉ số Peroxit, độ xà phòng hóa, chỉ số Iot... đã được phân tích và sử dụng để đánh giá chất lượng của VCO sản xuất bằng công nghệ không gia nhiệt. Bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ đã xác định được 9 loại axit béo trong mẫu VCO, trong đó tổng axit béo no là 93,55%, tổng axit béo không no một nối đôi là 5,51%, tổng axit béo không no đa nối đôi là 0,94%. Kết quả cho thấy, các chỉ số hóa lý của VCO trong nghiên cứu này nằm trong giới hạn cho phép so với tiêu chuẩn của Hiệp hội dừa châu Á - Thái Bình Dương (APCC).

Từ khóa: axit béo, dầu dừa tinh khiết, sắc ký khí ghép khối phổ.

Chỉ số phân loại 2.8

Evaluation on physicochemical properties of virgin coconut oil obtained by non-thermal processing technology

Summary

For evaluating virgin coconut oil (VCO) quality, the physicochemical properties are commonly used as key parameters. In this study, several parameters such as humidity, fatty acids, peroxidation index, saponification, iodine index were analyzed. Using Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS), 9 fatty acids were identified, quantified and classified as: total saturated fatty acids (93.55%), total double bond unsaturated fatty acids (5.51%), total polyunsaturated fatty acids (0.94%). The obtained analytical data shows that the quality of VCO produced from this study meets APCC standard.

Keywords: fatty acids, Gas Chromatography Mass Spectrometry, virgin coconut oil.

Classification number 2.8

Đặt vấn đề

VCO là một loại dầu thiên nhiên được chiết xuất từ quả dừa già bằng các công nghệ khác nhau để làm nguyên liệu chính trong các ngành thực phẩm, mỹ phẩm, dược phẩm, thực phẩm chức năng...

Các nghiên cứu về VCO cho thấy, thành phần hóa học có thể thay đổi tùy theo giống, tuổi, điều kiện trồng trọt và địa canh tác của cây dừa. Trong dầu dừa chủ yếu chứa các chất béo bão hòa có mạch carbon trung bình (C8-C12) khi vào cơ thể sẽ giúp cho quá trình chuyển đổi từ cholesterol có hại sang cholesterol có lợi, tốt cho tim mạch. So sánh các chất béo trong dầu dừa với sữa người, các nhà khoa học khẳng định có sự tương đồng. Ngoài ra, trong dầu dừa có chứa tới 45-52% (tổng hàm lượng chất béo) là axit lauric, loại axit này có tính kháng khuẩn cao. Khi vào cơ thể, axit lauric biến thành hợp chất monolaurin có tác dụng chống các loại virus có lớp vỏ lipid như SARS, HIV [1].

Nghiên cứu về VCO, các nhà khoa học đã tìm thấy nhiều chất có tính dược lý đặc thù như: Phytonutrient, Tocopherol (Vitamin E) và

*Tác giả liên hệ: Email: hoanganhbio@gmail.com

Phytosterol vốn là chất bảo vệ tim, chống ung thư... Theo đánh giá của các nhà khoa học, chất béo mạch carbon trung bình trong dầu dừa có cấu trúc tương tự như chất béo tìm thấy trong sữa mẹ, giúp tăng cường sức đề kháng cho trẻ. VCO giúp kháng viêm, kháng khuẩn và chống oxy hóa, bảo vệ con người tránh xơ vữa động mạch và bệnh tim mạch [2].

Bên cạnh đó, các chỉ số tính chất hóa lý (độ ẩm, axit béo tự do, chỉ số Peroxyt, chỉ số Iot...) cũng đóng vai trò quan trọng trong việc đánh giá chất lượng của VCO. Các chỉ số này tùy vào chất lượng sản phẩm thu được từ thiết bị và công nghệ khác nhau mà cho các chỉ tiêu khác nhau. Các chỉ tiêu hóa lý của VCO là bắt buộc đối với các quốc gia xuất khẩu sản phẩm. Chính vì thế, thông qua các chỉ tiêu hóa lý có thể đánh giá được đẳng cấp sản phẩm cũng như trình độ công nghệ, giá trị thiết bị. Vì vậy chúng tôi thực hiện nghiên cứu đánh giá chất lượng của VCO sản xuất bằng công nghệ không gia nhiệt thông qua việc phân tích một số chỉ tiêu hóa lý cơ bản và quan trọng của sản phẩm.

Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Nguyên liệu gồm 3 mẫu VCO:

Mẫu VCO1: VCO được chiết tách từ giống dừa ta trồng tại Bến Tre bằng công nghệ không gia nhiệt.

Mẫu VCO2: VCO sản xuất bằng công nghệ ép lạnh từ cơm dừa khô (compa).

Mẫu VCO3: VCO của Philipines mua tại Philipines.

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp xác định độ ẩm của dầu dừa: độ ẩm (hàm ẩm) trong dầu dừa được xác định theo phương pháp của TCVN 6120:1996 [3]. Độ ẩm (W) của dầu dừa tính theo công thức:

$$W (\%) = \frac{G_1 - G_2}{G_1} \times 100$$

Trong đó, G_1 là khối lượng mẫu (dầu) trước khi sấy, G_2 là khối lượng mẫu sau khi sấy và làm nguội.

Xác định thành phần và hàm lượng axit béo trong dầu dừa bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC/MS - Gas Chromatography Mass Spectrometry) [4].

Xác định các chỉ tiêu hóa lý của dầu dừa: hợp chất dễ bay hơi (%), tỷ trọng tương đối, chỉ số khúc xạ ở 40°C, phương pháp xác định chỉ số Peroxit và Iot theo các phương pháp TCVN [3, 5].

Phương pháp xử lý số liệu: các số liệu được xử lý thống kê trên phần mềm *GraphPad Prism 5.0*.

Kết quả và thảo luận

Xác định một số chỉ tiêu hóa lý của dầu dừa

3 mẫu dầu dừa nghiên cứu được tiến hành phân tích các chỉ tiêu hóa lý quan trọng theo các phương pháp TCVN. Kết quả phân tích các chỉ tiêu hóa lý của VCO1, VCO2, VCO3 được so sánh với tiêu chuẩn của APCC và Philipines được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1: so sánh đánh giá chất lượng của các mẫu VCO

Tên chỉ tiêu	Kết quả			Hàm lượng (%) (theo tiêu chuẩn hiện hành)	
	VCO1	VCO2	VCO3	APCC [6]	PHILIPPINES [7]
Độ ẩm (%)	0,037	0,08	0,05	Max 0,1	≤ 0,1
Hợp chất dễ bay hơi (%)	0,15	0,12	0,14	Max 0,2	0,12-0,20
Axit béo tự do (%)	0,13	0,22	0,14	Max 0,2	0,2
Chỉ số Peroxyt (meq/kg)	0,7	3,1	0,9	Max 3,0	Max 3,0
Tỷ trọng tương đối	0,918	0,937	0,918	0,915-0,920	-
Chỉ số khúc xạ ở 40°C	1,4486	1,4495	1,4482	1,448-1,4492	-
Tạp chất không tan (%)	0,04	0,06	0,03	Max 0,05	-
Độ xà phòng hóa	250	260	250	250-260	-
Chỉ số Iot	8,3	6,5	7,9	4,1-11	-
% các chất không xà phòng hóa bởi khối lượng	0,32	0,37	0,34	0,2-0,5	-
Trọng lượng riêng	0,916	0,929	0,915	0,915-0,920	-
Chỉ số polenske (phút)	11	13	13	13	-

Từ kết quả bảng 1 cho thấy:

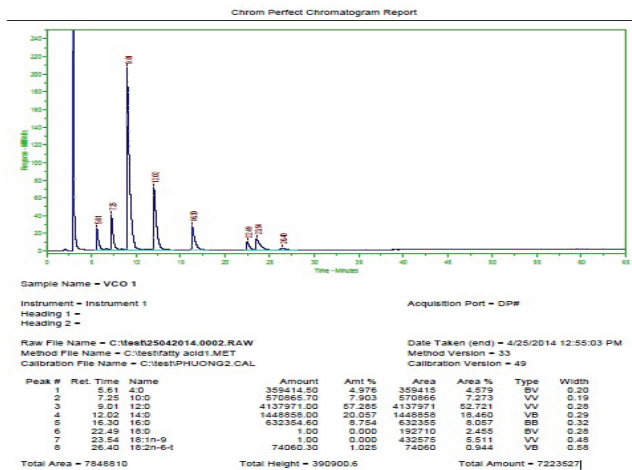
Các chỉ tiêu độ ẩm, hợp chất dễ bay hơi, độ xà phòng hóa, chỉ số Iot, % các chất không xà phòng hóa bởi khối lượng, chỉ số polenske của 3 mẫu VCO phân tích đều thấp hơn hoặc trong khoảng tiêu chuẩn cho phép của APCC và Philipines.

Ở các chỉ tiêu khác: axit béo tự do, chỉ số Peroxyt, tỷ trọng tương đối, chỉ số khúc xạ ở 40°C, tạp chất không tan, trọng lượng riêng, các mẫu VCO1 và VCO3 có chỉ số phân tích thấp hơn hoặc tương đương tiêu chuẩn so sánh, trong khi đó mẫu VCO2 lại có chỉ số cao hơn cả tiêu chuẩn cho phép của APCC và Philipines.

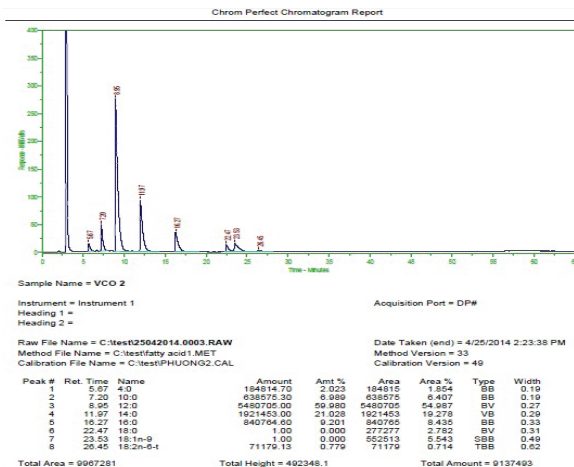
Như vậy, mẫu VCO được chiết tách bằng công nghệ không gia nhiệt có chất lượng tương đương chất lượng mẫu VCO của Philipines và nằm trong khoảng cho phép của các tiêu chuẩn hiện hành.

Xác định thành phần và hàm lượng axit béo của các mẫu VCO bằng phương pháp sắc ký khối phổ (GC/MS)

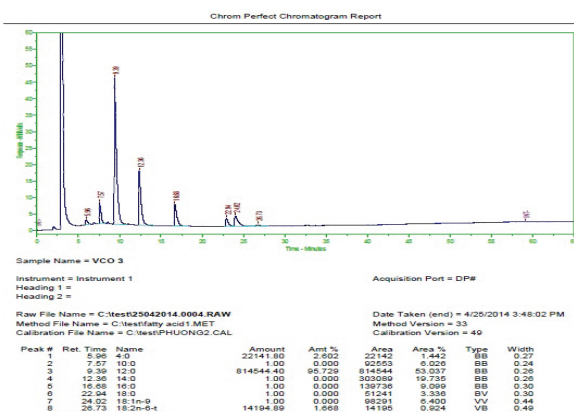
Kết quả xác định thành phần và hàm lượng các axit béo trong các mẫu VCO nghiên cứu được đưa ra trong các hình 1, 2 và 3. Kết quả đọc qua thư viện phổ khối: WILEY275.L và NIST 98.L được trình bày trong bảng 2.



Hình 1: sắc ký đồ mẫu VCO1



Hình 2: sắc ký đồ mẫu VCO2



Hình 3: sắc ký đồ mẫu VCO3

Bảng 2: thành phần và hàm lượng axit béo trong các mẫu VCO

TTT	Tên thường gọi	Hàm lượng %		
		VCO1	VCO2	VCO3
1	Axit caproic (C6:0)	0,3	-	0,4
2	Axit caprylic (C8:0)	4,58	1,85	4,44
3	Axit capric (C10:0)	6,90	6,41	6,03
4	Axit lauric (C12:0)	52,72	54,99	52,64
5	Axit myristic (C14:0)	18,46	19,28	18,74
6	Axit palmitic (C16:0)	8,06	8,44	8,10
7	Axit stearic (C18:0)	2,46	2,78	3,21
8	Axit oleic (C18:1)	5,51	5,54	5,40
9	Axit linoleic (C18:2)	1,01	0,71	1,05
Tổng		100,00	100,00	100,00
Tổng axit béo no		93,55	93,74	92,68
Tổng axit béo không no một nối đôi		5,51	5,54	6,40
Tổng axit béo không no đa nối đôi		0,94	0,72	0,92
Khác		0	0	0

Từ kết quả bảng 2 cho thấy: tổng các axit béo no trong VCO chiếm trên 92%; tổng axit béo không no một nối đôi chiếm trên 5%; tổng axit béo không no đa nối đôi (chủ yếu là hai nối đôi) chiếm tỷ lệ thấp, nhỏ hơn 1%.

VCO chủ yếu là các axit béo no, chứa mạch carbon ngắn C6 đến C18, đây là sự khác biệt lớn so với các mỡ động vật (chủ yếu là các axit béo no mạch carbon dài). Đặc biệt trong dầu dừa, axit lauric chiếm tỷ lệ khá cao (từ 52,64-54,99% tổng lượng axit béo có trong dầu dừa). Những nghiên cứu gần đây đã khẳng định giá trị y sinh của axit lauric trong phòng và kháng khuẩn. Hàm lượng axit lauric cao là một trong những giá trị đặc biệt của dầu dừa.

So sánh đánh giá thành phần và hàm lượng axit béo của 3 mẫu VCO với tiêu chuẩn của APCC và Philippines

Từ kết quả trong bảng 2 tiến hành so sánh đánh giá thành phần và hàm lượng axit béo của các mẫu VCO nghiên cứu với tiêu chuẩn của APCC [6] và Philippines [7]. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3: so sánh, đánh giá thành phần và hàm lượng axit béo của 3 mẫu VCO với tiêu chuẩn của APCC và Philippines

TT	Tên thường gọi	Hàm lượng (%)			Hàm lượng (%) (theo tiêu chuẩn hiện hành)	
		VCO1	VCO2	VCO3	APCC	PHILIPPINES
1	Axit caproic (C6:0)	0,3	-	0,4	0,10-0,95	0,1-0,7
2	Axit caprylic (C8:0)	4,58	1,85	4,44	4,0-10,0	4,0-10,0
3	Axit capric (C10:0)	6,90	6,41	6,03	4,0-8,0	4,0-8,0
4	Axit lauric (C12:0)	52,72	54,99	52,64	45,0-56,0	45,1-56,0
5	Axit myristic (C14:0)	18,46	19,28	18,74	16,0-21,0	16,0-21,0
6	Axit palmitic (C16:0)	8,06	8,44	8,10	7,5-10,2	7,5-10,2
7	Axit stearic (C18:0)	2,46	2,78	3,21	2,0-4,0	2,0-5,0
8	Axit oleic (C18:1)	5,51	5,54	5,40	4,5-10,0	5,0-10,0
9	Axit linoleic (C18:2)	1,01	0,71	1,05	0,7-2,5	1,0-2,5

Từ bảng 3 cho thấy:

- VCO chủ yếu gồm 9 loại axit béo có cấu trúc mạch carbon từ C6 đến C18, trong đó chủ yếu là axit lauric (C12) chiếm 52,64-54,99% tổng lượng các axit béo trong dầu dừa, tiếp đến là axit myristic (C14) 18-19% và axit palmitic trên 8%, 6 axit béo còn lại chiếm tỷ lệ thấp, từ 0,3-6%.

- Trong các axit béo có trong VCO thì axit caproic (C6) chiếm tỷ lệ thấp nhất, từ không phát hiện (KPH) đến 0,4%. Axit linoleic (C18:2) là axit béo không no hai nối đôi chiếm tỷ lệ thấp (0,71-1,05%).

- Mẫu VCO2 là mẫu VCO được sản xuất theo công nghệ ép lạnh từ cơm dừa khô (compa), hai chỉ tiêu axit caproic (KPH) và axit caprylic (C8:0) (1,85%) đều thấp hơn so với tiêu chuẩn của APCC 0,1-0,95% và 4,0-8,0% và của Philippines theo thứ tự 0,1-0,7% và 4,0-8,0%.

- Mẫu VCO1 là VCO được chiết tách bằng công nghệ không gia nhiệt, so sánh các chỉ tiêu về các axit béo với mẫu VCO3 (mẫu của Philippines) thì các chỉ tiêu này là tương đương và nằm trong giới hạn cho phép theo tiêu chuẩn APCC và Philippines.

Điều này cho thấy chất lượng dầu dừa của Việt

Nam tương đương với dầu dừa của Philippines, vẫn đề là công nghệ chế biến phải đáp ứng được các yêu cầu chung về chỉ tiêu chất lượng được quy định theo APCC.

Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy:

Các chỉ tiêu độ ẩm, hợp chất dễ bay hơi, độ xà phòng hóa, chỉ số Iot, % các chất không xà phòng hóa bởi khối lượng, chỉ số polenske của 3 mẫu VCO phân tích đều thấp hơn hoặc trong khoảng tiêu chuẩn cho phép của APCC và Philippines.

Thành phần và hàm lượng axit béo của các mẫu VCO được xác định bằng phương pháp GC/MS đã tìm ra được 9 loại axit béo khác nhau. Trong đó, mẫu VCO1 cho tổng axit béo no là 93,55%; tổng axit béo không no một nối đôi là 5,51%; tổng axit béo không no đa nối đôi là 0,94%.

Kết quả so sánh các chỉ tiêu hoá lý các mẫu VCO1, VCO2 và VCO3 với tiêu chuẩn của APCC và Philippines cho thấy, mẫu VCO1 (VCO sản xuất bằng công nghệ không gia nhiệt) đảm bảo các chỉ tiêu hoá lý đạt theo tiêu chuẩn của APCC và Philippines.

Tài liệu tham khảo

- [1] Trần Tiến Khai (2011), *Báo cáo nghiên cứu phân tích chuỗi giá trị dừa Bến Tre*. Dự án DBRP Bến Tre.
- [2] M.A. Manaf, Y.B. Che Man, N.S.A. Hamid, A. Ismail, S.Z. Abidin (2007), "Analysis of adulteration of virgin coconut oil by palm kernel olein using Fourier transform infrared spectroscopy", *Journal of Food Lipids*, **14**, pp.111-121.
- [3] TCVN 6120:1996.
- [4] ISO/FDIS 5590:1998.
- [5] TCVN 7597: 2007 - Codex Stan 210-2005 - *Dầu thực vật*.
- [6] APCC Standards For Virgin Coconut Oil.
- [7] Philippines Standard For VCO (PNS/BAFPS 22:2007/ICS 67.200.10)

Ảnh hưởng của rỉ đường lên sự tăng trưởng và tích lũy PHB của một số chủng vi khuẩn phân lập tại TP Hồ Chí Minh

Huỳnh Văn Hiếu^{1*}, Trần Hoàng Dũng², Lê Tuấn Lộc²
Chung Anh Dũng³, Phạm Công Hoạt⁴

¹Khoa Khoa học nông nghiệp - Công nghệ sinh học, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

²Viện Kỹ thuật công nghệ cao NTT, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

³Phòng Công nghệ sinh học, Viện Khoa học kỹ thuật nông nghiệp miền Nam

⁴Bộ Khoa học và Công nghệ

Ngày nhận bài 29/3/2016, ngày chuyển phản biện 8/4/2016, ngày nhận phản biện 29/5/2016, ngày chấp nhận đăng 27/6/2016

Trong nghiên cứu này, các tác giả đánh giá khả năng sinh tổng hợp polyhydroxybutyrate (PHB) của vi khuẩn (VK) *Pseudomonas stutzeri* strain H6, *Enterobacter cloacae* strain H62 và *Bacillus* sp. strain H37 (đây là các VK do các tác giả phân lập trước đó) và ảnh hưởng của rỉ đường lên khả năng sinh trưởng và tổng hợp PHB của chúng. Kết quả cho thấy, ở nồng độ 20 g/l, mật rỉ đường chưa tác động mạnh đến sinh tổng hợp PHB bằng nồng độ 40 g/l. Nồng độ 60 g/l rỉ đường ức chế khả năng tổng hợp PHB của các chủng VK nghiên cứu. Chủng *Bacillus* sp. strain H37 tích lũy PHB ở ngưỡng 86% sinh khối khô với nồng độ rỉ đường 40 g/l sau 48 giờ nuôi. Tương tự, chủng *E. cloacae* strain H62 cũng cho PHB cao nhất ở mức 85,6% sinh khối khô sau 48 giờ nuôi ở nồng độ 40 g/l. Chủng *P. stutzeri* strain H6 có khả năng tích lũy PHB hơn hẳn 2 chủng nêu trên, sau 28 giờ nuôi cấy ở nồng độ mật rỉ 40 g/l, chúng tích lũy PHB lên đến 82%. Bên cạnh đó, chủng *Alcaligenes eutrophus* cũng được xem xét như chủng đối chứng.

Từ khóa: *cacillus, Enterobacter, Polyhydroxybutyrate (PHB), Pseudomonas, rỉ đường.*

Chỉ số phân loại 2.8

Đặt vấn đề

PHB là một polymer hữu cơ đã và đang được ứng dụng thương mại do đặc tính tự phân hủy sinh học cũng như vật liệu y sinh đầy tiềm năng. Trong tế bào vi sinh vật (VSV), PHB là chất dự trữ C và năng lượng, nó được tổng hợp và dự trữ trong tế bào dưới dạng các hạt nhỏ và có thể chiếm đến 90% khối lượng khô tế bào (Refe). Việc tích lũy PHB trong tế bào chất được xem là một chiến lược khôn ngoan của VSV để chống chịu với điều kiện thay đổi của môi trường. Quá trình tích lũy PHB thường diễn trong pha sinh trưởng tĩnh khi các tế bào bị giới hạn bởi một hoặc nhiều nhân tố cần thiết của môi trường như: N, P, S, Mg, K, Fe hoặc O₂ nhưng lại dư thừa nguồn C [1].

Một trong những yếu tố làm hạn chế việc sản xuất thương mại của PHB (cũng như các thành viên họ PHA khác) là do giá thành của nguồn C quá cao. Theo đó, nguồn C thường dùng để sản xuất PHB là đường và cứ 3 tấn glucose mới cho ra 1 tấn PHB. Do vậy, từ những năm 80 của thế kỷ trước, nhiều nghiên cứu đã tìm cách sử dụng nguồn cơ chất rẻ tiền như methanol, ethanol và rỉ đường [2].

Rỉ đường là chất thải phổ biến của ngành công

ng nghiệp đường, nguồn C trong rỉ đường chính là sucrose, vài loại đường khác và một số yếu tố trung vi lượng. Thành phần hóa học trong rỉ đường biến thiên phụ thuộc vào các điều kiện như thổ nhưỡng, thời tiết, giống mía, giai đoạn thu hoạch cũng như quy trình sản xuất tại mỗi nhà máy. Tuy nhiên, vitamin và biotin có trong rỉ đường đóng vai trò như là yếu tố kích thích sự tăng trưởng của VSV. Hiện nay, 2 loại rỉ đường được sử dụng phổ biến trong sản xuất PHB là mật rỉ mía và mật rỉ củ cải đường [2].

Ở Việt Nam, hướng nghiên cứu sản xuất PHB từ VSV đã được quan tâm từ 10 năm qua. Lê Lý Thùy Trâm và cs (2006) sử dụng chủng *Methylobacterium* sp., được phân lập từ môi trường nuôi cấy mô cây chanh dây tạp nhiễm VK để lên men tạo PHB chiếm 31,37% tổng lượng sinh khối khô sau 4 ngày nuôi cấy trên môi trường khoáng căn bản chứa 1% methanol là nguồn C [3]. Nhóm tác giả Phạm Thanh Hà và cs (2008) đã sử dụng bột sản công nghiệp làm cơ chất cho chủng VK đột biến *Alcaligenes latus* VN1-20 sinh tổng hợp PHB trong điều kiện lên men 2 giai đoạn có điều khiển, cho hàm lượng PHB tại thời điểm kết thúc lên men đạt ~15 g/l, với năng suất tích lũy PHB đạt ~75% khối lượng

*Tác giả liên hệ: Email: hieuhv@hoidoanhnghiep.vn; Tel: 0913758542

Influence of molasses on the growth and polyhydroxybutyrate accumulation of native bacteria isolated in Ho Chi Minh city

Summary

In this research, the authors evaluated the PHB biosynthesis and the effect of molasses on growth and PHB accumulation of the three bacterial strains which had been previously isolated: *Pseudomonas stutzeri* strain H6, *Enterobacter cloacae* strain H61 and *Bacillus* sp. strain H37. The results showed that molasses at concentration of 20 g/l was less effective than at 40 g/l in inducing PHB accumulation. However, raising the concentration to 60 g/l conferred the inhibitory effect on the PHB biosynthesis of the strains in this study. The *Bacillus* sp. strain H37 accumulated 86% (w/w) PHB at 40 g/l molasses after 48 hours of incubation. *Enterobacter cloacae* strain H61 also produced 85.6% (w/w) PHB at the same molasses concentration and incubation time. Meanwhile, *Pseudomonas stutzeri* strain H6 surpassed the above two strains to produce 82% (w/w) PHB at 40 g/l of molasses within 28 hours of incubation. *Alcaligenes* sp. was used in this experiment as the control strain.

Keywords: *Bacillus*, *Enterobacter*, molasses, Polyhydroxybutyrate (PHB), *Pseudomonas*.

Classification number 2.8

khô tế bào [4]. Tuy nhiên, chưa có công trình nghiên cứu nào ở Việt Nam báo cáo việc sử dụng rỉ đường để nuôi cấy lên men VSV có khả năng tổng hợp PHB. Trong nghiên cứu này, chúng tôi muốn đánh giá khả năng sinh trưởng và tích lũy PHB của *P. stutzeri* strain H6, *E. cloacae* strain H62 và *Bacillus* sp. strain H37 phân lập tại khu vực TP Hồ Chí Minh trên cơ chất là rỉ đường. Chúng *Alcaligenes eutrophus* strain H16 được sử dụng như chủng hoang dại đối chứng.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Chủng VK dùng trong thí nghiệm: gồm các chủng *P. stutzeri* strain H6, *E. cloacae* strain H62 và *Bacillus* sp. strain H37 được tuyển chọn từ các VK được phân lập trong nghiên cứu trước đó [5]. Chủng *A. eutrophus*

strain H16 (NBRC 102504, National Institute of Technology and Evaluation) được sử dụng như chủng hoang dại đối chứng.

Phương pháp xử lý rỉ đường: rỉ đường thu tại cơ sở sản xuất đường mía Thiên Hòa, quận 8, TP Hồ Chí Minh. Trước khi bổ sung vào môi trường lên men, rỉ đường mía được xử lý để loại bỏ một số tạp chất. Hòa tan rỉ đường với nước theo tỷ lệ 1:1 rồi chuẩn độ pH dung dịch đến 1,5 bằng H_2SO_4 98%. Sau đó, đun sôi dung dịch trong 30 phút để thủy phân các chất bã hữu cơ. Để nguội dung dịch và dùng $Ca(OH)_2$ để chuẩn độ pH dung dịch đến 7,5. Sau đó, để yên dung dịch trong 12 giờ để lắng tủa. Cuối cùng, lọc bỏ tủa và đưa đi hấp khử trùng ở $121^\circ C$ trong 15 phút [6].

Phương pháp thiết lập đường cong sinh trưởng: đường cong sinh trưởng của VK được xây dựng dựa trên mối tương quan giữa mật độ tế bào và OD_{600} của dịch huyền phù tế bào. Mật độ tế bào sẽ được suy ra từ độ đục của dịch nuôi cấy dựa vào đồ thị tương quan đã được thiết lập trước đó [3].

Phương pháp phân tích khối lượng khô tế bào: lấy mẫu ở các mốc thời gian khác nhau (20, 24, 28, 44, 48, 52, 68, 72 giờ sau khi nuôi cấy), cho dịch nuôi cấy vào ống eppendorf 1,5 ml và ly tâm ở tốc độ 10.000 vòng/phút trong 15 phút. Dịch nổi được loại bỏ, phần tủa bên dưới được rửa lại với acetone/ethanol (tỷ lệ 1/1) để loại bỏ hơi nước, sau đó sấy khô ở $80^\circ C$ trong 16 giờ. Để yên ống eppendorf có sinh khối trong 30 phút cho nguội lại và đem cân được $m_{\text{ống+mẫu}}$ (g). Khối lượng khô của tế bào (CDW) được xác định bằng cách lấy $m_{\text{ống+mẫu}}$ trừ cho $m_{\text{ống}}$ [3].

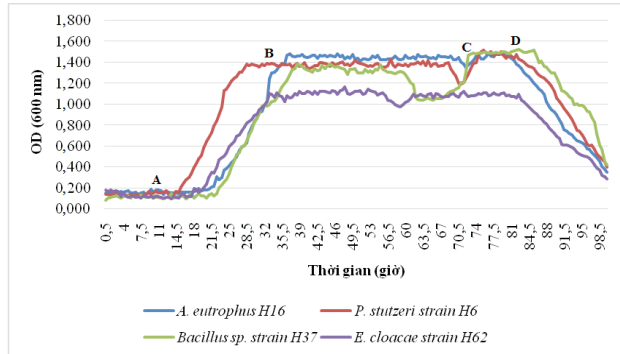
Phương pháp xác định hàm lượng PHB trong sinh khối tế bào: sau khi thu nhận được bột PHB, tiến hành cân và xác định % PHB/CDW [7]. Sinh khối khô tế bào được xử lý với NaClO 30% và chloroform (tỷ lệ 1/1). Hỗn hợp được đem đi vortex và ủ ở $30^\circ C$ trong 90 phút, sau đó đem đi ly tâm trong 15 phút, 4.000 vòng/phút ở $30^\circ C$. Thu nhận pha chloroform và xử lý với dung dịch methanol (7 methanol/3 nước), trong đó tỷ lệ methanol bằng 10% lượng chloroform đã sử dụng. Để khô mẫu trong điều kiện tự nhiên trong 48 giờ để bay hơi hết các sản phẩm thừa. Phần còn lại trong ống có dạng bột trắng chính là PHB [3].

Kết quả và thảo luận

Thiết lập đường cong sinh trưởng

Các chủng VK được cấy vào môi trường dinh dưỡng nuôi lắc 140 vòng/phút ở $37^\circ C$. Dịch huyền phù

được thu sau mỗi 30 phút nuôi cấy để đo OD_{600} xác định chỉ số hấp thụ và số lượng tế bào tại thời điểm lấy mẫu. Thực hiện lặp lại công việc trên trong vòng 100 giờ. Đường cong sinh trưởng của các chủng VK được thể hiện trên hình 1.



Hình 1: đường cong sinh trưởng của 4 chủng VK
A: 10 giờ sau nuôi cấy; B: 33 giờ sau nuôi cấy; C: 72 giờ sau nuôi cấy;
D: 82 giờ sau nuôi cấy

Kết quả ở hình 1 cho thấy sự khác biệt của các chủng VK có khả năng tổng hợp PHB so với các chủng VK khác. Đó chính là sự suy vong và tăng sinh lần 2 ở khoảng cuối pha cân bằng. Hiện tượng này thể hiện rõ ràng ở 2 chủng *Bacillus sp.* strain H37 (trong khoảng giờ thứ 68 và giờ thứ 74) và *E. cloacae* strain H62 (trong khoảng giờ thứ 61 và 73). Ở 2 chủng *A. eutrophus* H16 và *P. stutzeri* strain H6 cũng có hiện tượng trên, tuy nhiên lại diễn ra nhanh hơn và ít biến động hơn.

Ở giai đoạn cuối pha cân bằng, mật độ tế bào giảm nhanh rồi lại phát triển theo lũy thừa, sau đó lại tiếp tục duy trì ở pha cân bằng một thời gian ngắn rồi đi vào pha suy vong. Hiện tượng này được giải thích dựa vào cơ chế sinh tổng hợp và phân giải PHB của các VK này. Song song với quá trình sinh trưởng của VK là quá trình tổng hợp PHB (khả năng tổng hợp mạnh hay yếu tùy vào chủng loại VK) và dự trữ chúng dưới dạng các hạt nhỏ bên trong tế bào. Khi nguồn dinh dưỡng sẵn có trong môi trường cạn kiệt dần, các hạt PHB này sẽ được phân giải thành acetyl-CoA để VK sử dụng. Với nguồn dinh dưỡng mới vừa được tạo ra, tế bào sẽ tiếp tục tăng sinh. Mật độ tế bào đạt cực đại ở lần tăng sinh này có thể bằng hoặc cao hơn so với lần tăng sinh đầu tiên nhưng hàm lượng PHB thì thấp hơn rất nhiều và khi những hạt PHB dự trữ được sử dụng hết thì VK sẽ đi vào pha suy vong.

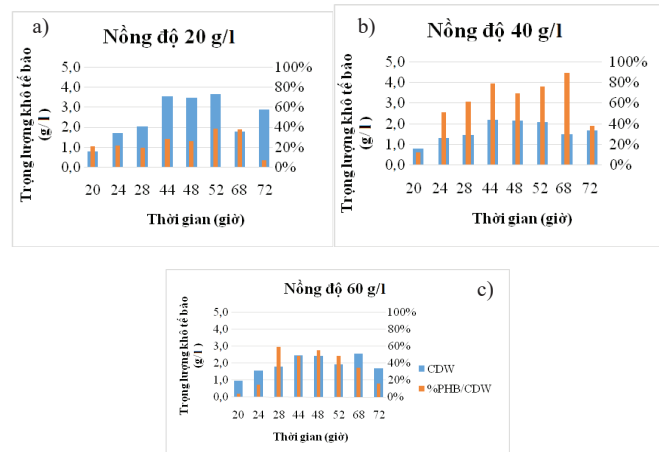
Dựa vào kết quả trên, chúng tôi tiến hành thu dịch huyền phù tại các thời điểm lần lượt như sau: chủng *A. eutrophus* H16 vào giờ thứ 37 ($1,5 OD_{600} - 1,34 \times$

10^7 CFU/ml), chủng *Bacillus sp.* strain H37 vào giờ thứ 29 ($1,4 OD_{600} - 1,23 \times 10^7$ CFU/ml), và chủng *E. cloacae* strain H62 giờ thứ 39 ($1,4 OD_{600} - 1,24 \times 10^7$ CFU/ml), chủng *P. stutzeri* strain H6 vào giờ thứ 33 ($1,1 OD_{600} - 0,10 \times 10^7$ CFU/ml). Tuy mật độ tế bào ở pha cân bằng thứ 2 đa số đều cao hơn so với lần thứ nhất nhưng tại thời điểm đó, trong môi trường nuôi cấy tồn tại nhiều xác tế bào chết cũng như các sản phẩm của quá trình phân rã của tế bào. Vì thế, việc lấy dịch huyền phù tại thời điểm này sẽ gây ảnh hưởng đến quá trình lên men.

Ảnh hưởng của nồng độ rỉ đường lên sự sinh trưởng và khả năng tích lũy PHB của 3 chủng VK phân lập

Dịch huyền phù tế bào của từng chủng VK chứa mật độ tế bào cao nhất sẽ được sử dụng để nuôi cấy lên men mẻ hiếu khí không bổ sung cơ chất. Nồng độ rỉ đường sử dụng khảo sát lần lượt là 20, 40 và 60 g/l. Mẫu được lấy tại 8 thời điểm: 20, 24, 28, 44, 48, 52, 68 và 72 giờ sau nuôi cấy. Biểu đồ được phân tích dựa trên 2 dữ liệu là CDW và hàm lượng PHB trong tế bào.

Khả năng sinh trưởng và tích lũy PHB của chủng *A. eutrophus* H16:

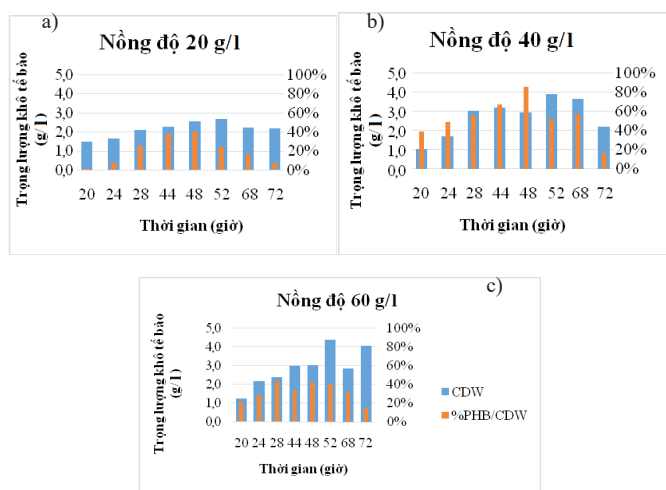


Hình 2: các biểu đồ kết quả CDW và %PHB của chủng VK *A. eutrophus* H16

Hình 2 cho thấy, nồng độ 20 g/l, rỉ đường tác động mạnh mẽ đến khả năng sinh trưởng của VK *A. eutrophus* H16. Giai đoạn đầu, sự tổng hợp các chất dinh dưỡng cho quá trình tăng sinh diễn ra mạnh mẽ khiến CDW tăng lên nhanh chóng, đạt 3,63 g/l sau 52 giờ nuôi cấy. Tuy nhiên, hàm lượng PHB được tổng hợp trong tế bào chỉ nằm vào khoảng 20-30%, cao nhất là 39% vào giờ thứ 52 và duy trì ở mức độ này đến giờ thứ 68. Sau đó, hàm lượng PHB giảm mạnh (chỉ còn 7%) trong khi CDW tăng lên gần 1/3 (giờ thứ 72).

Điều này cho thấy VK đã phân giải PHB để sử dụng vì chất dinh dưỡng sẵn có trong môi trường đã cạn kiệt. Khi nồng độ rỉ đường tăng lên 40 g/l, khả năng sinh tổng hợp PHB của chủng VK *A. eutrophus* H16 tăng lên một cách rõ rệt. Hàm lượng PHB tăng nhanh sau 20 giờ nuôi cấy và đạt giá trị cực đại ở giờ thứ 68 (chiếm 89% CDW). Nồng độ rỉ đường là 60 g/l, khả năng tổng hợp PHB giảm xuống đáng kể so với nghiệm thức 40 g/l rỉ đường. Hàm lượng PHB cao nhất đạt được chỉ vào khoảng 60% (giờ thứ 28). CDW cũng thấp hơn hẳn so với nghiệm thức sử dụng rỉ đường có nồng độ 20 g/l.

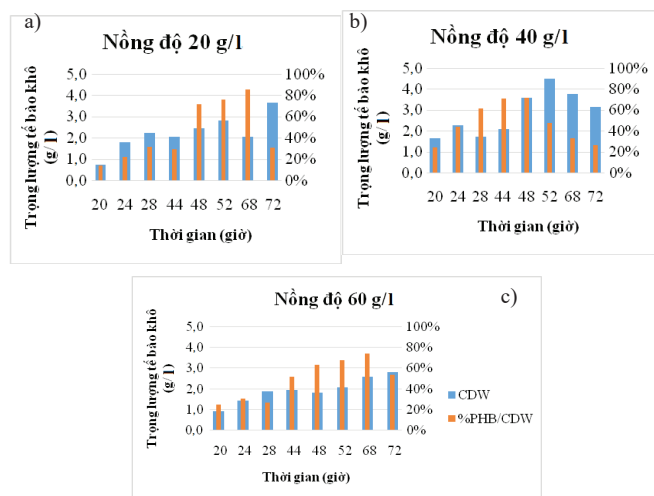
Khả năng sinh trưởng và tích lũy PHB của chủng *Bacillus* sp. strain H37:



Hình 3: các biểu đồ kết quả CDW và % PHB của chủng VK *Bacillus* sp. strain H37

Hình 3 cho thấy, tế bào VK *Bacillus* sp. strain H37 tăng sinh nhanh hơn khi được nuôi cấy lên men trong môi trường có nồng độ rỉ đường cao. Tuy nhiên, khả năng sinh tổng hợp PHB đạt hiệu quả tối ưu ở nồng độ 40 g/l, vượt quá ngưỡng này, khả năng đó sẽ bị ức chế làm cho hàm lượng PHB có trong tế bào đạt tối đa ở mức 44% (giờ thứ 28). Điều này cho thấy, nồng độ rỉ đường càng cao thì càng kích thích sự sinh trưởng của *Bacillus* sp. strain H37. Vào khoảng 68 giờ sau nuôi cấy, hàm lượng này giảm còn 8% do tế bào VK đã phân hủy PHB làm nguồn dinh dưỡng. Biểu đồ (hình 3C) cũng cho thấy khả năng tích lũy PHB của chủng *Bacillus* sp. strain H37 ở nồng độ rỉ đường 40 g/l tốt hơn so với 2 nồng độ còn lại. Hàm lượng PHB luôn đạt giá trị xấp xỉ 50% trong suốt khoảng thời gian từ 28 đến 44 giờ nuôi cấy và đạt giá trị cao nhất tại giờ thứ 48 (85%).

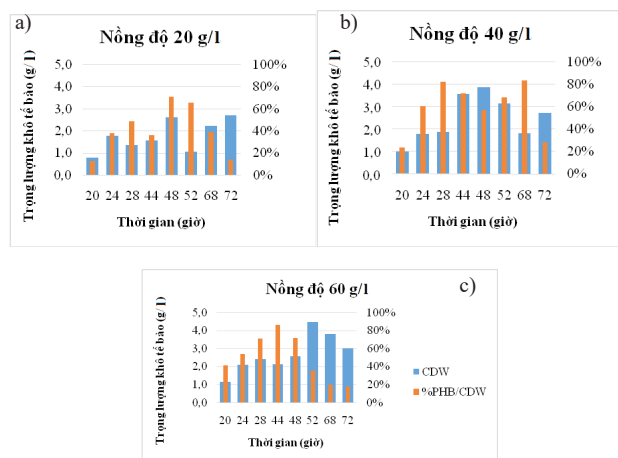
Khả năng sinh trưởng và tích lũy PHB của chủng VK *E. cloacae* strain H62:



Hình 4: các biểu đồ kết quả CDW và % PHB của chủng VK *E. cloacae* strain H62

Hình 4 cho thấy, trong những giờ đầu nuôi cấy, khả năng sinh trưởng của chủng VK *E. cloacae* strain H62 không bị ảnh hưởng nhiều bởi nồng độ rỉ đường nhưng hàm lượng PHB trong sinh khối thì bị ảnh hưởng một cách rõ rệt. Nồng độ 40 g/l cho thấy khả năng tích lũy PHB của tế bào VK tăng nhanh, đều trong suốt 44 giờ đầu nuôi cấy, duy trì cho đến giờ thứ 48 và giảm dần đến giờ thứ 72. Trong khi đó, ở nồng độ 20 g/l, đến giờ thứ 48 thì tế bào mới bắt đầu bước vào giai đoạn tích lũy PHB mạnh mẽ.

Khả năng sinh trưởng và tích lũy PHB của chủng VK *P. stutzeri* strain H6:



Hình 5: các biểu đồ kết quả CDW và % PHB của chủng vi khuẩn *P. stutzeri* strain H6

Nhìn chung, chủng VK *P. stutzeri* strain H6 sinh trưởng tốt trong môi trường có rỉ đường cao (hình 5). Sinh khối tế bào ở nồng độ 60 g/l đạt 4,47 g/l vào thời điểm 52 giờ sau nuôi cấy, trong khi ở nồng độ 20 g/l

chỉ đạt 2,6 g/l. Dựa vào hàm lượng PHB tích lũy cũng có thể thấy tốc độ tăng sinh của tế bào đạt được là nhờ vào khả năng tích lũy và phân giải PHB mạnh mẽ của chủng VK này khi môi trường có nguồn C dồi dào. Ở 2 nồng độ 40 và 60 g/l, sau 28 giờ nuôi cấy hàm lượng PHB tích lũy trong tế bào đạt được lần lượt là 82 và 71%. Đặc biệt, ở nồng độ 40 g/l, bên cạnh khả năng tích lũy PHB, khả năng sinh trưởng của chủng *P. stutzeri* strain H6 cũng vượt trội hơn so với 2 nồng độ còn lại. Khoảng giờ thứ 44 đến 52, sinh khối tế bào duy trì ở khoảng 3,52 g/l. Trong khi đó, ở nồng độ 60 g/l, trọng lượng khô tế bào tăng gấp đôi từ giờ thứ 48 đến giờ thứ 52 nhưng hàm lượng PHB lại giảm gần 1/2.

Với kết quả trên, chúng tôi nhận thấy thời điểm thu sinh khối vào khoảng giờ thứ 44 đến 48 sẽ cho năng suất tổng hợp PHB cao nhất đối với tất cả các chủng VK được nghiên cứu; CDW và hàm lượng PHB của mỗi chủng VK ở các nồng độ rỉ đường được so sánh dựa trên số liệu thống kê ở bảng 1.

Bảng 1: so sánh CDW và hàm lượng PHB của các chủng VK các nồng độ rỉ đường

Chủng VK	CDW (g/l)			PHB/CDW (%)		
	A	B	C	A	B	C
<i>A. eutrophus</i> H16	3,63	2,20	2,43	38,53	78,79	54,79
<i>Bacillus</i> sp. strain H37	2,57	2,93	4,36	40,26	85,23	40,46
<i>E. cloacae</i> strain H62	2,57	2,80	3,57	74,03	76,19	71,86
<i>P. stutzeri</i> strain H6	2,60	3,57	2,13	70,51	71,96	86,41

A: rỉ đường nồng độ 20 g/l; B: 40 g/l; C: 60 g/l

Đối với chủng VK *A. eutrophus* H16, nồng độ rỉ đường là 40 g/l cho kết quả thu sinh khối tuy không cao nhưng khối lượng PHB tổng hợp được là cao nhất (chiếm 78,79% CDW). Đối với chủng VK *Bacillus* sp. strain H37, nồng độ rỉ đường 40 g/l cho năng suất cao nhất với hàm lượng 85,23% CDW sau 48 giờ nuôi cấy. Đối với chủng VK *E. cloacae* strain H62, khả năng sinh trưởng cơ chất rỉ đường tỷ lệ thuận với nồng độ rỉ đường. Sinh khối đạt được cao nhất ở nồng độ 60 g/l. Bên cạnh đó, năng suất tổng hợp PHB ở nồng độ này cũng đạt giá trị cao nhất với 71,96%. Đối với chủng VK *P. stutzeri* strain H6, nồng độ rỉ đường cho kết quả tốt nhất tại thời điểm 44 giờ sau nuôi cấy cho hàm lượng PHB chiếm 71,96%.

Ngoài nhóm *Alcaligenes* thì *Bacillus* là nhóm được ứng dụng rộng rãi trong sản xuất PHB. Wu Q và cs (2001) [8] đã phân lập VK *Bacillus* sp. JMa5 từ đất nhiễm rỉ đường dùng cho sản xuất PHB bằng mật rỉ mía. Chủng này sinh trưởng trong môi trường nhiệt độ tăng dần đến 47°C. Trong điều kiện nuôi cấy mẻ bổ sung, kết quả thu được ~70 g/l sinh khối khô và

tích lũy 25% PHB theo khối lượng. S. Chaijamrus và Uduyay N (2008) khảo sát chủng *Bacillus megaterium* ATCC 6748 cho thấy, nồng độ tích lũy PHB tối đa là 43% sinh khối khô trong môi trường 4% mật rỉ mía làm nguồn C và 4% CSL (Corn Steep Liquor) làm nguồn nitrogen [9]. Tuy nhiên, sinh khối khô chỉ đạt 5 g/l. Nghiên cứu khác về *B. megaterium* BA-019 ghi nhận năng suất đạt 1,27 g/l và tỷ lệ PHB là 42% trong tổng sinh khối khô là 72,6 g.

Nhóm *Pseudomonas* mặc dù được sử dụng nhiều trong sản xuất PHB nhưng rất ít công trình đề cập đến việc sử dụng mật rỉ đường cho *Pseudomonas* lên men tạo PHB. Mặc dù vậy, A.D. Tripathi và cs (2012) cho thấy, khi nuôi cấy mẻ *P. aeruginosa* trên môi trường có bổ sung 0,8 và 4% urea sẽ cho sinh khối tích lũy cao nhất ở mức xấp xỉ 7,32 g/l và PHB thu được khoảng 5,6 g/l [10]. Ngược lại với các nhóm VK trên, nhóm *Enterobacter* ít được chú ý trong sản xuất PHB. A.V. Samrot và cs (2010) lần đầu tiên báo cáo việc đánh giá chủng *E. cloacae* SU-1 sản xuất PHA trên môi trường có glucose là nguồn C [11]. Tuy nhiên, chỉ có báo cáo của N. Naheed và cs (2012) về việc sử dụng rỉ đường làm nguồn cơ chất cho hai chủng *Enterobacter* sp. SEL2 và *Enterobacteriaceae bacterium* PFW1 lên men sinh tổng hợp PHB [12]. Kết quả cho thấy, 2 chủng *Enterobacter* sp. SEL2 và *Enterobacteriaceae bacterium* PFW1 lần lượt có PHB tích lũy ở mức $57,61 \pm 0,57\%$ và $58,07 \pm 0,25\%$ trong điều kiện pH = 7,0, nhiệt độ nuôi 37°C và lắc ở 150 vòng/phút. Thời gian tối ưu cho chủng SEL2 là 24 tới 48 giờ, còn ở chủng PFW1 là 48 tới 72 giờ. Môi trường thích hợp cho 2 chủng này là môi trường khoáng có bổ sung rỉ đường tối ưu là 2 và 0,2% ammonium sulphate.

Các kết quả của chúng tôi trong nghiên cứu này tương thích với các nghiên cứu của thế giới, điều này tạo đà cho việc sử dụng nguồn rỉ đường làm cơ chất chính cho việc nuôi cấy VSV có khả năng sản xuất PHB trong tương lai.

Kết luận

Từ các VSV được phân lập, sàng lọc và định danh trong các mẫu nước thải tại khu vực TP Hồ Chí Minh, chúng tôi tuyển chọn 3 chủng VK là *P. stutzeri* strain H6, *E. cloacae* strain H62 và *Bacillus* sp. H37 để xem xét mức độ tăng trưởng và tích lũy PHB trong môi trường có chứa rỉ đường. *A. eutrophus* H16 được sử dụng như VK hoang dại đối chứng. Chúng tôi nhận thấy, nồng độ rỉ đường được sử dụng làm nguồn C thay thế trong môi trường lên men có ảnh hưởng nhiều đến

khối lượng khô cũng như hàm lượng PHB mà VSV tổng hợp được: nồng độ 20 g/l rỉ đường có thể kích thích hầu hết các chủng VSV tổng hợp PHB nhưng với hàm lượng thấp và không ổn định; nồng độ 40 g/l rỉ đường kích thích mạnh mẽ khả năng tổng hợp PHB ở tất cả các chủng VSV và hàm lượng PHB tích lũy ổn định trong một khoảng thời gian dài; nồng độ 60 g/l rỉ đường ức chế khả năng tổng hợp PHB của các chủng VK, và ức chế cả về khả năng sinh trưởng đối với chủng *A. eutrophus* H16 và *E. cloacae* strain H62.

Lời cảm ơn

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã tài trợ cho đề tài độc lập cấp nhà nước “Nghiên cứu tạo màng polymer sinh học từ chủng vi khuẩn *E.coli* tái tổ hợp và bước đầu thử nghiệm làm giá đỡ nuôi cấy mô trong y dược” (mã số ĐTĐL.2012.G/35) để thực hiện công trình này.

Tài liệu tham khảo

- [1] Q. Chen, Q. Wang, G. Wei, Q. Liang, Q. Qi (2011), “Production in *Escherichia coli* of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with differing monomer compositions from unrelated carbon sources”, *Applied and Environmental Microbiology*, **77**(14), pp.4886-4893.
- [2] E.Z. Gomaa (2014), “Production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) by *Bacillus subtilis* and *Escherichia coli* grown on cane molasses fortified with ethanol”, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, **57**(1), pp.145-154.
- [3] Lê Lý Thùy Trâm, Bùi Văn Lê, Kiều Phương Nam (2006), “Thu nhận Poly- β -hydroxybutyrate, một loại nhựa sinh học dễ phân hủy từ VK *Methylobacterium* sp. phân lập tại Việt Nam”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, Đại học Đà Nẵng, **1**(13), tr.47-52.
- [4] Phạm Thanh Hà, Trần Đình Mẫn, Yutaka Tokiwa (2008), “Tạo đột biến nâng cao hoạt tính sinh tổng hợp Poly- β -hydroxybutyrate của VK *Alcaligenes latus* VNI”, *Tạp chí Công nghệ sinh học*, **6**(4), tr.489-496.
- [5] Huỳnh Văn Hiếu, Trần Hoàng Dũng, Chung Anh Dũng, Phạm Công Hoạt (2016), “Định danh phân tử một số chủng VK có khả năng sinh tổng hợp PHB phân lập tại TP Hồ Chí Minh”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **5**(6), tr.54-58.
- [6] Phạm Thị Thùy Trang (2012), *Nghiên cứu quá trình lên men axit gluconic từ rỉ đường bằng *Aspergillus niger**, Luận văn thạc sỹ, Đại học Đà Nẵng.
- [7] R.Z. Sayyed, N.S. Gangurde (2010), “Poly-hydroxybutyrate production by *Pseudomonas* sp. RZS 1 under aerobic and semi-aerobic condition”, *Indian Journal of Experimental Biology*, **48**(9), pp.942-947.
- [8] Q. Wu, H. Huang, G. Hu, J. Chen, K.P. Ho, G.Q. Chen (2001), “Production of poly-3-hydroxybutyrate by *Bacillus* sp. JMa5 cultivated in molasses media”, *Antonie van Leeuwenhoek*, **80**(2), pp.111-118.
- [9] S. Chaijamrus, N. Udpuay (2008), “Production and characterization of polyhydroxybutyrate from molasses and corn steep liquor produced by *Bacillus megaterium* ATCC 6748”, *CIGR Journal*, **10**, pp.1-12.
- [10] A.D. Tripathi, A. Yadav, A. Jha, S.K. Srivastava (2012), “Utilizing of Sugar Refinery Waste (Cane Molasses) for Production of Bio-Plastic Under Submerged Fermentation Process”, *Journal of Polymers and the Environment*, **20**(2), pp.446-453.
- [11] A.V. Samrot, R.B. Avinesh, S.D. Sukeetha, P. Senthilkumar (2010), “Accumulation of poly[(R)-3-hydroxyalkanoates] in *Enterobacter cloacae* SU-1 during growth with two different carbon sources in batch culture”, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **163**(1), pp.195-203.
- [12] N. Naheed, N. Jamil, S. Hasnain, G. Abbas (2012), “Biosynthesis of polyhydroxybutyrate in *Enterobacter* sp. SEL2 and *Enterobacteriaceae bacterium* sp. PFW1 using sugar cane molasses as media”, *African Journal of Biotechnology*, **11**(16), pp.3321-3332.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI VIẾT ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài viết gửi đăng trên Tạp chí phải là bài viết nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài viết trên các tạp chí khác cho đến khi có quyết định xét duyệt của Ban Biên tập.

Bài báo dài không quá 10 trang (bao gồm cả bảng biểu, ghi chú, tài liệu tham khảo và phụ lục); font chữ: Times New Roman; cỡ chữ 13; khổ giấy A4, lề trên 2 cm, lề dưới 2 cm, lề trái 3 cm, lề phải 2 cm.

Bài viết gửi về Tòa soạn dưới dạng file mềm và bản in; có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, Cầu Giấy, Hà Nội) hoặc qua hòm thư điện tử, địa chỉ: khcnvn@most.gov.vn.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, không gạch chân hay viết nghiêng.

- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.

- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số (^{1,2...}) ở phía trên. Dấu hoa thị (*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh. Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khoá bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet. Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

Dẫn nhập/đặt vấn đề

Định nghĩa vấn đề, tóm lược vấn đề nghiên cứu đã được công bố trong và ngoài nước, nêu mục tiêu nghiên cứu và giải thích sự lựa chọn đề tài và mục tiêu nghiên cứu để thấy được tính thời sự, tính khoa học và sự cần thiết của vấn đề nghiên cứu.

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu cần trình bày tiêu chuẩn lựa chọn, đặc điểm đối tượng nghiên cứu.

Phương pháp nghiên cứu cần nêu rõ cách tiếp cận nghiên cứu, loại hình nghiên cứu, phương pháp đo lường, công thức tính cỡ mẫu, phương pháp xử lý số liệu, mô tả kỹ các kỹ thuật tiến hành trong nghiên cứu; các quan điểm, lập luận, ý kiến tranh luận, các dẫn chứng...

Kết quả

Trình bày đầy đủ, khách quan các kết quả thu được sau nghiên cứu, các kết quả này phải phục vụ cho mục tiêu nghiên cứu. Các số liệu phải chính xác và khớp với nhau.

Phần kết quả nghiên cứu chỉ trình bày các kết quả nghiên cứu của đề tài, không giải thích, so sánh và bàn luận.

Bàn luận

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài.

Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài.

Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

Kết luận

Nêu kết quả nghiên cứu chủ yếu của đề tài có tính khái quát liên quan đến mục tiêu nghiên cứu, đề xuất các vấn đề tiếp tục nghiên cứu.

Chú thích và tài liệu tham khảo

Chú thích được đánh số theo thứ tự xuất hiện (^{1,2,3...}) và được trình bày ngay ở cuối trang viết (footnote). Các tài liệu tham khảo được đánh số theo thứ tự xuất hiện để chỉ dẫn chúng được trích dẫn ở đâu trong bài báo. Số thứ tự được đánh trong ngoặc vuông, ví dụ: [3] với 1 hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập (số)**, pp<trang đầu-trang cuối>

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Năm xuất bản: năm xuất bản của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách...

Tên nguồn có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được in nghiêng).

Tập (số): dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này in đậm).

Trang đầu-trang cuối là số thứ tự các trang phản ánh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

Chú ý: nếu có ≥ 2 tài liệu tham khảo do cùng 1 tác giả/nhóm tác giả, cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a).

Nếu có một số tài liệu tham khảo trong cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: Kitchen (1982, p 39).

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Tòa soạn không trả lại bản thảo.

- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.

- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

- 1.1. Toán học và thống kê
- 1.2. Khoa học máy tính và thông tin
- 1.3. Vật lý
- 1.4. Hóa học
- 1.5. Khoa học trái đất và môi trường
- 1.6. Khoa học sự sống
- 1.7. Khoa học nano
- 1.8. Khoa học tính toán
- 1.9. Các lĩnh vực khác của khoa học tự nhiên

2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

- 2.1. Kỹ thuật dân dụng: kỹ thuật kiến trúc; kỹ thuật xây dựng; kỹ thuật kết cấu và đô thị; kỹ thuật giao thông vận tải; kỹ thuật thủy lợi; kỹ thuật địa chất công trình
- 2.2. Kỹ thuật điện, kỹ thuật điện tử, kỹ thuật thông tin
- 2.3. Kỹ thuật cơ khí, chế tạo máy
- 2.4. Kỹ thuật hóa học
- 2.5. Kỹ thuật vật liệu và luyện kim
- 2.6. Kỹ thuật y học
- 2.7. Kỹ thuật môi trường
- 2.8. Công nghệ sinh học công nghiệp
- 2.9. Công nghệ nano
- 2.10. Kỹ thuật thực phẩm và đồ uống
- 2.11. Các lĩnh vực khác của khoa học kỹ thuật và công nghệ

3. Khoa học y - dược

- 3.1. Y học cơ sở
- 3.2. Y học lâm sàng
- 3.3. Y học dự phòng
- 3.4. Dược học
- 3.5. Các lĩnh vực khác của Y - dược học

4. Khoa học nông nghiệp

- 4.1. Trồng trọt
- 4.2. Chăn nuôi
- 4.3. Thú y
- 4.4. Lâm nghiệp
- 4.5. Thủy sản
- 4.6. Công nghệ sinh học trong nông nghiệp, thủy sản
- 4.7. Các lĩnh vực khác của khoa học nông nghiệp

5. Khoa học xã hội và nhân văn

- 5.1. Tâm lý học
- 5.2. Kinh tế và kinh doanh
- 5.3. Khoa học giáo dục
- 5.4. Xã hội học
- 5.5. Pháp luật
- 5.6. Khoa học chính trị
- 5.7. Địa lý kinh tế và xã hội
- 5.8. Thông tin đại chúng và truyền thông
- 5.9. Lịch sử và khảo cổ học
- 5.10. Ngôn ngữ học và văn học
- 5.11. Triết học, đạo đức và tôn giáo
- 5.12. Nghiên cứu về khu vực và quốc tế
- 5.13. Các lĩnh vực khác của khoa học xã hội và nhân văn

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

Volume 58 - Number 9 - September 2016

Tính năng lượng tự do gắn kết giữa LUSH và etanol bằng phương pháp động lực phân tử.

Nguyễn Hòa Mi, Đặng Ứng Vận

Nghiên cứu mối liên hệ giữa thành phần hóa học của nước ngầm và ô nhiễm asen tại khu vực tây bắc Hà Nội.

Phạm Hùng Việt, Trần Thị Mai, Phạm Thị Kim Trang, Vi Thị Mai Lan, Vũ Thị Duyên, Đào Mạnh Phú, Dieke Postma

Xác định đồng thời COD và Nitrat trong nước thải sinh hoạt bằng phương pháp trắc quang kết hợp với thuật toán hồi quy đa biến.

Nguyễn Thị Ngọc Anh, Tạ Thị Thảo, Trần Mạnh Đạt

Tổng quan các công nghệ thu hồi sắt từ bùn đỏ.

Vũ Đức Lợi, Dương Tuấn Hưng, Nguyễn Văn Tuyền, Phạm Sơn Lâm, Đặng Quốc Trung

Lịch sử phát triển địa hình thềm lục địa và dải ven biển khu vực từ Đà Nẵng đến Phan Thiết.

Nguyễn Thế Tiệp, Ngô Quang Toàn, Nguyễn Biều, Nguyễn Tứ Dân, Trần Anh Tuấn, Đoàn Thị Mai Khanh

Nghiên cứu sự làm việc của kết cấu có tầng cứng và nút liên kết tầng cứng - cột biên chịu tải trọng động đất.

Nguyễn Hồng Hải, Nguyễn Hồng Hà

Ổn định phi tuyến của tấm E-FGM có gân gia cường trên nền đàn hồi trong môi trường nhiệt độ.

Nguyễn Đình Đức, Phạm Hồng Công, Hồ Xuân Tính

Ứng dụng công nghệ gia công lỗ sâu chính xác trong chế tạo nòng súng bằng phương pháp khoan gundrill.

Nguyễn Văn Bình, Nguyễn Đức Thành, Nguyễn Anh Tiến

Nghiên cứu sự chọn lọc khí của vật liệu nanocomposite polyaniline.

Chu Văn Tuấn, Hoàng Thị Hiền, Trần Trung, Nguyễn Khắc Thông

Nghiên cứu đánh giá một số tính chất hóa lý của dầu dừa tinh khiết sản xuất bằng công nghệ không gia nhiệt.

Nguyễn Trịnh Hoàng Anh, Nguyễn Phương, Mã Thị Bích Thảo, Bùi Xuân Phương, Phạm Tuấn Đạt, Lê Minh Tùng, Nguyễn Mai Dương

Ảnh hưởng của rỉ đường lên sự tăng trưởng và tích lũy PHB của một số chủng vi khuẩn phân lập tại TP Hồ Chí Minh.

Huỳnh Văn Hiếu, Trần Hoàng Dũng, Lê Tuấn Lộc, Chung Anh Dũng, Phạm Công Hoat

1 Binding free-energy calculation of ethanol on protein LUSH in water by molecular dynamics.

Nguyen Hoa Mi, Dang Ung Van

5 The correlation between chemical composition and arsenic contamination in groundwater of the northwest Hanoi.

Pham Hung Viet, Tran Thi Mai, Pham Thi Kim Trang, Vi Thi Mai Lan, Vu Thi Duyen, Dao Manh Phu, Dieke Postma

10 Simultaneous determination of COD and Nitrate in waste water by spectrophotometric method combined with multivariate regression algorithm.

Nguyen Thi Ngoc Anh, Ta Thi Thao, Tran Manh Dat

15 Overview of the current techniques for iron recovery from red mud.

Vu Duc Loi, Duong Tuan Hung, Nguyen Van Tuyen, Pham Son Lam, Dang Quoc Trung

24 The topographical development history of the continental shelf and coastal zone in the South Central Vietnam from Da Nang to Phan Thiet.

Nguyen The Tiep, Ngo Quang Toan, Nguyen Bieu, Nguyen Tu Dan, Tran Anh Tuan, Doan Thi Mai Khanh

32 Research on the behavior of structure with outriggers and column - outrigger joints under seismic load.

Nguyen Hong Hai, Nguyen Hong Ha

40 Nonlinear buckling and postbuckling analysis of an eccentrically stiffened E-FGM plate on elastic foundation in the thermal environment.

Nguyen Dinh Duc, Pham Hong Cong, Ho Xuan Tinh

47 Application of the precision deep hole drilling technology for manufacturing barrel by the gundrill process.

Nguyen Van Binh, Nguyen Duc Thanh, Nguyen Anh Tien

51 Research on gas selection of polyaniline nanocomposites.

Chu Van Tuan, Hoang Thi Hien, Tran Trung, Nguyen Khac Thong

55 Evaluation on physicochemical properties of virgin coconut oil obtained by non-thermal processing technology.

Nguyen Trinh Hoang Anh, Nguyen Phuong, Ma Thi Bich Thao, Bui Xuan Phuong, Pham Tuan Dat, Le Minh Tung, Nguyen Mai Duong

59 Influence of molasses on the growth and polyhydroxybutyrate accumulation of native bacteria isolated in Ho Chi Minh city.

Huynh Van Hieu, Tran Hoang Dung, Le Tuan Loc, Chung Anh Dung, Pham Cong Hoat