



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

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

B

Tập 59 - Số 1 - Tháng 1 năm 2017

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
Số 592/GP-BTTTT ngày 28/12/2016
Giá: 18000^d

PUBLICATION LICENCE

No.1153/GP-BTTTT 26th July 2011
No.2528/GP-BTTTT 26th December 2012
No.592/GP-BTTTT 28th December 2016

Vấn đề nhận giá trị và duy nhất đối với đa thức vi phân của hàm phân hình P-ADIC

Nguyễn Xuân Lai*

Trường Cao đẳng Hải Dương

Ngày nhận bài 30/9/2016, ngày chuyển phản biện 6/10/2016, ngày nhận phản biện 7/11/2016, ngày chấp nhận đăng 15/11/2016

Trong bài báo này, bằng việc sử dụng Định lý cơ bản thứ hai, tác giả nghiên cứu vấn đề nhận giá trị và duy nhất cho hàm phân hình p-adic, chứng minh kết quả tương tự Định lý Yang-Hua cho hàm phân hình p-adic trong trường hợp không tính bội.

Từ khóa: Giả thuyết Hayman, hàm đếm, hàm phân hình p-adic, phân bố giá trị, trường không Archimedean.

Chỉ số phân loại 1.1

Value sharing problem and uniqueness for differential polynomials of p-adic meromorphic functions

Summary

In this paper, by using the second main Theorem, the author discusses the uniqueness problem for p-adic meromorphic functions, and proves a version of Yang and Hua's Theorem for p-adic meromorphic functions within the cases ignoring multiplicities.

Keywords: counting function, Hayman Conjecture, non-Archimedean field, p-adic Meromorphic functions, Value distribution.

Classification number 1.1

1. Mở đầu

Vấn đề nhận giá trị và duy nhất đối với đạo hàm phân hình p-adic là vấn đề được nhiều nhà toán học trong nước và trên thế giới nghiên cứu. Vấn đề này có liên quan với đạo hàm của hàm phân hình và ảnh ngược của các điểm phân biệt. Người khởi xướng hướng nghiên cứu này là Hayman. Năm 1967, Hayman đưa ra giả thuyết sau đây:

Giả thuyết Hayman [1]. Nếu một hàm nguyên f thỏa mãn $f^n(z)f'(z) \neq 1$ với n là một số nguyên dương nào đó và với mọi $z \in \mathbb{C}$, thì f là hằng.

Các kết quả liên quan đến Giả thuyết Hayman đã hình thành và phát triển hướng nghiên cứu: Sự lựa chọn Hayman. Giả thuyết Hayman đối với hàm phân hình được giải quyết năm 2005. Từ năm 2008, Giả thuyết Hayman được nghiên cứu trong trường hợp p-adic. Ojeda là người đầu tiên đã xét phân bố giá trị của $f^n f'$ với f là hàm phân hình p-adic.

Năm 1997, Yang và Hu đã chứng minh được kết quả dưới đây:

Định lý A [2]. Cho f và g là hai hàm phân hình khác hằng, $n \geq 11$ là một số nguyên và $a \in \mathbb{C} - \{0\}$. Nếu $f^n f'$ và $g^n g'$ nhận giá trị a CM thì hoặc $f = dg$ với $d^{n+1} = 1$ hoặc $f(z) = c_1 e^{az}$ và $g(z) = c_2 e^{-az}$, ở đó c_1, c_2 là các hằng số và thỏa mãn $(c_1 c_2)^{n+1} e^2 = -a^2$.

Năm 2012, Hà Huy Khôi, Vũ Hoài An và Nguyễn Xuân Lai [3] đã xét phân bố giá trị và vấn đề duy nhất đối với hàm phân hình p-adic dạng $(f^n)^{(k)}$, $(g^n)^{(k)}$. Họ đã thu được kết quả tương tự của Yang - Hua (Định lý A) đối với hàm phân hình p-adic.

*Email: laicdhd@gmail.com

Trong bài báo này, chúng tôi đưa ra kết quả tương tự Định lý Yang - Hua cho hàm phân hình p -adik trong trường hợp không tính bộ. Cụ thể chúng tôi chứng minh được định lý sau:

Định lý 1. *Cho số f và g là hai hàm phân hình khác hằng trên $\mathbb{K}$ và $\overline{E}_{f-g}(a) = \overline{E}_{g-f}(a)$, $a \in \mathbb{K}$, $a \neq 0$, $n \geq 22$. Khi đó $f \equiv dg$, với $d^{n+1} = 1$, $d \in \mathbb{K}$.*

Công cụ chính để chứng minh là định lý Nevanlinna p -adik trong trường không Archimed, các khái niệm, tính chất và ký hiệu cơ bản trong bài báo theo [4].

2. Vấn đề nhận giá trị và duy nhất cho hàm phân hình p -adik

Trước hết ta cần các bổ đề sau:

Bổ đề 2.1 [4]. *Cho f là hàm phân hình khác hằng trên $\mathbb{K}$ và giả sử $a_1, a_2, \dots, a_q$ là các giá trị phân biệt của $\mathbb{K}$. Khi đó*

$$(q-1)T(r, f) \leq N_1(r, f) + \sum_{i=1}^q N_1(r, \frac{1}{f-a_i}) - \log r + O(1)$$

Bổ đề 2.2. *Cho f và g là các hàm phân hình trên*

$\mathbb{K}$ và

$$F = \frac{1}{f-1}, G = \frac{1}{g-1}, L = \frac{F'}{F} - \frac{G'}{G}$$

1. Nếu $E_f(1) = E_g(1)$ và $L \neq 0$, khi đó

$$T(r, f) \leq N_2(r, f) + N_2(r, \frac{1}{f}) + N_2(r, g) + N_2(r, \frac{1}{g}) - \log r + O(1)$$

và tương tự bất đẳng thức đối với $T(r, g)$.

2. Nếu $\overline{E}_f(1) = \overline{E}_g(1)$ và $L \equiv 0$, thì một trong ba trường hợp dưới đây xảy ra:

$$i) T(r, f) \leq N_1(r, f) + N_1(r, \frac{1}{f}) + N_1(r, g) + N_1(r, \frac{1}{g}) - \log r + O(1)$$

và tương tự bất đẳng thức đối với $T(r, g)$.

$$ii) fg \equiv 1.$$

$$iii) f \equiv g.$$

Chứng minh 1. Được suy ra trực tiếp từ chứng minh Bổ đề 3.5 của [6].

2. Do $L \equiv 0$ ta có

$$\frac{F''}{F'} = \frac{G''}{G'}$$

Do đó

$$f \equiv \frac{ag+b}{cg+d},$$

ở đó $a, b, c, d \in \mathbb{K}$ thỏa mãn $ad-bc \neq 0$. Khi đó $T(r, f) = T(r, g) + O(1)$

Tiếp theo ta xét các trường hợp nhỏ dưới đây:

Trường hợp nhỏ 1. $ac \neq 0$. Khi đó

$$f - \frac{a}{c} = \frac{b - \frac{ad}{c}}{cg + d}$$

Do Bổ đề 2.1

$$T(r, f) \leq N_1(r, f) + N_1(r, \frac{1}{f - \frac{a}{c}}) + N_1(r, f) - \log r + O(1)$$

$$= N_1(r, f) + N_1(r, g) + N_1(r, \frac{1}{f}) - \log r + O(1)$$

Ta được i).

Trường hợp nhỏ 2. $a \neq 0, c = 0$. Khi đó $f \equiv \frac{ag+b}{d}$.

Nếu $b \neq 0$, thì theo Bổ đề 2.1 ta có

$$T(r, f) \leq N_1(r, f) + N_1(r, \frac{1}{f - \frac{b}{d}}) + N_1(r, \frac{1}{f}) - \log r + O(1)$$

$$= N_1(r, f) + N_1(r, \frac{1}{g}) + N_1(r, \frac{1}{f}) - \log r + O(1)$$

Ta được i).

Nếu $b = 0$, thì $f \equiv \frac{ag}{d}$. Nếu $\frac{a}{d} = 1$, khi đó $f \equiv g$. Ta nhận được ii).

Nếu $\frac{a}{d} \neq 1$, thì theo $\overline{E}_f(1) = \overline{E}_g(1)$ ta có $f \neq 1, f \neq \frac{a}{d}$. Chú ý rằng nếu f là hàm phân hình trên $\mathbb{K}$ là không bao giờ lấy trên hai điểm trong $\mathbb{K}$, khi đó f là hằng số (xem [6, 7]). Từ điều này và $f \neq 1, f \neq \frac{a}{d}$ ta nhận được mâu thuẫn.

Trường hợp nhỏ 3. $a = 0, c \neq 0$. Khi đó $f \equiv \frac{b}{cg+d}$. Nếu $d \neq 0$, theo Bổ đề 2.1 ta có

$$T(r, f) \leq N_1(r, f) + N_1(r, \frac{1}{f - \frac{b}{d}}) + N_1(r, \frac{1}{f}) - \log r + O(1)$$

$$= N_1(r, f) + N_1(r, \frac{1}{g}) + N_1(r, \frac{1}{f}) - \log r + O(1)$$

Ta nhận được i).

Nếu $d = 0$, thì $f \equiv \frac{b}{cg}$. Nếu $\frac{b}{c} = 1$, thì $fg \equiv 1$. Ta nhận được ii).

Nếu $\frac{b}{c} \neq 1$, thì theo $\overline{E}_f(1) = \overline{E}_g(1)$ ta có $f \neq 1, f \neq \frac{b}{c}$. Bằng lý lẽ tương tự như trong trường hợp nhỏ 2 ta

nhận được mẫu thuẫn.

Bổ đề 2.2 được chứng minh hoàn toàn.

Bổ đề 2.3. Cho f và g là các hàm phân hình khác hằng trên $\mathbb{K}$. Nếu $E_f(1) = E_g(1)$ thì một trong ba trường hợp sau đây là đúng.

- i) $T(r, f) \leq N_2(r, f) + N_2(r, \frac{1}{f}) + N_2(r, g) + N_2(r, \frac{1}{g}) + 2(N_1(r, f) + N_1(r, \frac{1}{f})) + N_1(r, g) + N_1(r, \frac{1}{g}) - 2\log r + O(1)$.
- Bất đẳng thức tương tự cũng đúng cho $T(r, g)$;
- ii) $fg = 1$.
- iii) $f \equiv g$.

Chứng minh. Đặt

$$F = \frac{1}{f-1}, G = \frac{1}{g-1}, L = \frac{F''}{F'} - 2\frac{F''}{F-1} - \frac{g''}{g'} + 2\frac{g''}{g-1}$$

Khi đó

$$L = \frac{F''}{F'} - \frac{G''}{G'} \quad (2.1)$$

Bây giờ ta xét hai trường hợp sau:

Trường hợp 1. $L \neq 0$. Do (2.1) nên tất cả các cực điểm

của L đều có bậc 1. Viết $f = \frac{f_1}{f_2}$ (tương ứng $g = \frac{g_1}{g_2}$), ở đó f_1, f_2 (tương ứng g_1, g_2) là các hàm chỉnh hình trên $\mathbb{K}$ và không có không điểm chung. Khi đó

$$f' = \frac{f_1 f_2' - f_1' f_2}{f_2^2}, f'' = \frac{(f_1'' f_2 - f_1' f_2') f_2 - 2f_1'(f_1 f_2' - f_1' f_2)}{f_2^3}$$

$$\frac{f''}{f'} = \frac{(f_1'' f_2 - f_1' f_2') f_2 - 2f_1'(f_1 f_2' - f_1' f_2)}{f_2(f_1 f_2' - f_1' f_2)}, \frac{f''}{f-1} = \frac{(f_1 f_2' - f_1' f_2)}{f_2(f_1 f_2' - f_1' f_2)} \quad (2.2)$$

Tương tự

$$\frac{g''}{g'} = \frac{(g_1'' g_2 - g_1' g_2') g_2 - 2g_1'(g_1 g_2' - g_1' g_2)}{g_2(g_1 g_2' - g_1' g_2)}, \frac{g''}{g-1} = \frac{(g_1 g_2' - g_1' g_2)}{g_2(g_1 g_2' - g_1' g_2)} \quad (2.3)$$

Từ (2.1), (2.2), (2.3) chúng ta có, nếu a là một cực điểm nào đó của L , thì $f(a) = \infty$ hoặc $f'(a) = 0$ hoặc $f(a) = 1$ hoặc $g(a) = \infty$ hoặc $g'(a) = 0$ hoặc $g(a) = 1$. Bây giờ xét a là một cực điểm nào đó của L với $\mu_f^\infty(a) = 1$. Viết $f = \frac{f_1}{f_2}$, $f_2(a) \neq 0$, $f_2(a) \neq \infty$. Khi đó

$$F = \frac{1}{f-1} = \frac{z-a}{f_2 - (z-a)}; F' = \frac{f_2 - f_2'(z-a)}{(f_2 - (z-a))^2}$$

$$F'' = \frac{-f_2''(z-a)(f_2 - (z-a)) - 2(f_2' - 1)(f_2 - f_2'(z-a))}{(f_2 - (z-a))^3}$$

$$\frac{F''}{F'} = \frac{-f_2''(z-a)(f_2 - (z-a)) - 2(f_2' - 1)(f_2 - f_2'(z-a))}{(f_2 - (z-a))(f_2 - f_2'(z-a))} \quad (2.4)$$

Từ (2.4) ta suy ra $\frac{F''}{F'}(a) \neq \infty$. Do đó nếu a là một cực điểm nào đó của f hoặc g với $\mu_f^\infty(a) = \mu_g^\infty(a) = 1$, thì

$$L(a) = \left[\frac{F''}{F'}(a) - \frac{G''}{G'}(a) \right] \neq \infty \quad (2.5)$$

Bây giờ xét a là một không điểm của $f-1$ với $\mu_f^1(a) = m$. Do $E_f(1) = E_g(1)$ nên $g(a) = 1$ và $\mu_g^1(a) = n$. Viết

$$F = \frac{F_1}{(z-a)^m}, F_1(a) \neq 0, F_1(a) \neq \infty; G = \frac{G_1}{(z-a)^n}, G_1(a) \neq 0, G_1(a) \neq \infty$$

Khi đó

$$F' = \frac{F_1'(z-a) - mF_1}{(z-a)^{m+1}}$$

$$F'' = \frac{[F_1''(z-a) + (1-m)F_1'](z-a) - (m+1)(F_1'(z-a) - mF_1)}{(z-a)^{m+2}}$$

Tương tự cho G', G'' . Từ đó suy ra

$$\frac{F''}{F'} - \frac{G''}{G'} =$$

$$\frac{1}{z-a} \left[\frac{[F_1''(z-a) + (1-m)F_1'](z-a) - (m+1)(F_1'(z-a) - mF_1)}{F_1'(z-a)^{m+2}} - \frac{[G_1''(z-a) + (1-n)G_1'](z-a) - (n+1)(G_1'(z-a) - nG_1)}{G_1'(z-a)^{n+2}} \right]$$

Nếu $m = n = 1$ thì

$$\frac{F''}{F'} - \frac{G''}{G'} = \frac{1}{z-a} \frac{F_2(z-a)^2}{(F_1'(z-a) - F_1)(G_1'(z-a) - G_1)}$$

$$= \frac{F_2(z-a)}{(F_1'(z-a) - F_1)(G_1'(z-a) - G_1)}$$

và nếu $m = n \geq 2$ thì

$$\frac{F''}{F'} - \frac{G''}{G'} =$$

$$\frac{1}{z-a} \left[\frac{[F_1''(z-a) + (1-m)F_1'](z-a) - (m+1)(F_1'(z-a) - mF_1)}{F_1'(z-a)^{m+2}} - \frac{[G_1''(z-a) + (1-m)G_1'](z-a) - (m+1)(G_1'(z-a) - mG_1)}{G_1'(z-a)^{m+2}} \right]$$

Từ các đẳng thức trên và L không đồng nhất 0, ta nhận được nếu $m = 1$ thì $L(a) = 0$ và nếu $m = n \geq 2$ thì $L(a) \neq \infty$. Từ điều này và (2.1)-(2.5) ta thấy rằng, nếu a là một cực điểm nào đó của L thì

$$f(a) = \infty \text{ với } \mu_f^\infty(a) \geq 2, \text{ hoặc } f(a) = 0, \mu_f^0(a) \geq 2, \text{ hoặc } f'(a) = 0$$

$$\text{hoặc } f(a) = 1, \text{ với } \mu_f^1(a) > \mu_g^1(a), \text{ hoặc } g(a) = \infty \text{ với } \mu_g^\infty(a) \geq 2,$$

$$\text{hoặc } g(a) = 0, \mu_g^0(a) \geq 2, \text{ hoặc } g'(a) = 0, \text{ hoặc } g(a) = 1, \text{ với } \mu_g^1(a) > \mu_f^1(a) \quad (2.6)$$

Từ (2.1) ta có

$$m(r, L) = O(1) \text{ và}$$

$$N^{\leq 1}(r, \frac{1}{f-1}) = N^{\leq 1}(r, \frac{1}{g-1}) \leq N(r, \frac{1}{L}) \leq T(r, L) + O(1) \leq N(r, L) \quad (2.7)$$

Theo Định lý chính thứ hai ta có

$$T(r, f) \leq N_1(r, f) + N_1(r, \frac{1}{f}) + N_1(r, \frac{1}{f-1}) - N_0(r, \frac{1}{f}) - \log r + O(1) \quad (2.8)$$

Ở đó $N_0(r, \frac{1}{f})$ là hàm đếm các không điểm của f' nhưng các không điểm này không phải của $f(f-1)$.

Cũng định nghĩa tương tự $N_1(r, \frac{1}{f'})$, ở đó mỗi không điểm của f' được tính với bội 1. Tương tự

$$T(r, g) \leq N_1(r, g) + N_1(r, \frac{1}{g}) + N_1(r, \frac{1}{g-1}) - N_0(r, \frac{1}{g}) - \log r + O(1) \quad (2.9)$$

Từ (2.8) và (2.9) ta có

$$\begin{aligned} & T(r, f) + T(r, g) \leq \\ & N_1(r, f) + N_1(r, \frac{1}{f}) + N_1(r, \frac{1}{f-1}) - N_0(r, \frac{1}{f}) + N_1(r, g) + N_1(r, \frac{1}{g}) \\ & + N_1(r, \frac{1}{g-1}) - N_0(r, \frac{1}{g}) - 2 \log r + O(1) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Từ $\overline{E}_f(1) = \overline{E}_g(1)$ và $N_1(r, \frac{1}{f-1}) = N^{\leq 1}(r, \frac{1}{f-1}) + N_1^{\geq 2}(r, \frac{1}{f-1})$ ta có

$$\begin{aligned} N_1^{\geq 2}(r, \frac{1}{f-1}) & \leq N_1(r, \frac{1}{f-1}; \mu_f^1(a) > \mu_g^1(a)) + N_1(r, \frac{1}{g-1}; \mu_g^1(a) > \mu_f^1(a)) \\ & + N_1^{\geq 2}(r, \frac{1}{g-1}; \mu_g^1(a) = \mu_f^1(a)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_1(r, \frac{1}{f-1}) + N_1(r, \frac{1}{g-1}) & \leq N^{\leq 1}(r, \frac{1}{f-1}) + N_1(r, \frac{1}{f-1}; \mu_f^1(a) > \mu_g^1(a)) \\ & + N_1(r, \frac{1}{g-1}; \mu_g^1(a) > \mu_f^1(a)) \\ & + N_1^{\geq 2}(r, \frac{1}{g-1}; \mu_g^1(a) = \mu_f^1(a)) + N_1(r, \frac{1}{g-1}) \\ & \leq N^{\leq 1}(r, \frac{1}{f-1}) + N_1(r, \frac{1}{f-1}; \mu_f^1(a) > \mu_g^1(a)) + N(r, \frac{1}{g-1}) \\ & \leq N^{\leq 1}(r, \frac{1}{f-1}) + N_1(r, \frac{1}{f-1}; \mu_f^1(a) > \mu_g^1(a)) + T(r, g) \end{aligned}$$

Từ đây và (2.10) ta có

$$\begin{aligned} T(r, f) & \leq N_1(r, f) + N_1(r, \frac{1}{f}) N^{\leq 1}(r, \frac{1}{f-1}) - \\ & N_0(r, \frac{1}{f}) + N_1(r, g) + N_1(r, \frac{1}{g}) \\ & + N_1(r, \frac{1}{f-1}; \mu_f^1(a) > \mu_g^1(a)) - N_0(r, \frac{1}{g}) - 2 \log r + O(1) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Từ (2.6) và (2.7) ta có

$$\begin{aligned} N^{\leq 1}(r, \frac{1}{f-1}) & \leq N(r, L) \leq N_1^{\geq 2}(r, f) + N_1^{\geq 2}(r, g) + N_{1,0}(r, \frac{1}{f}) + N_{1,0}(r, \frac{1}{g}) \\ & + N_1^{\geq 2}(r, \frac{1}{f}) + N_1^{\geq 2}(r, \frac{1}{g}) + N_1(r, \frac{1}{f-1}; \mu_f^1(a) > \mu_g^1(a)) \\ & + N_1(r, \frac{1}{g-1}; \mu_g^1(a) > \mu_f^1(a)) + O(1) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Kết hợp (2.12) với (2.11) ta có

$$\begin{aligned} T(r, f) & \leq N_1(r, f) + N_2(r, \frac{1}{f}) + N_{2,0}(r, g) + N_2(r, \frac{1}{g}) + N_1(r, \frac{1}{f-1}; \mu_f^1(a) > \mu_g^1(a)) + \\ & + N_{1,0}(r, \frac{1}{g-1}; \mu_g^1(a) > \mu_f^1(a)) - 2 \log r + O(1) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Mặt khác ta thấy

$$\begin{aligned} N(r, \frac{1}{f-1}) - N_1(r, \frac{1}{f-1}) + N(r, \frac{1}{f}) - N_1(r, \frac{1}{f}) & \leq \\ N_1(r, \frac{1}{f}), \\ N(r, \frac{1}{f}) & \leq N_1(r, f) + N(r, \frac{1}{f}) + O(1) \end{aligned}$$

Chú ý rằng

$$\begin{aligned} N_1(r, \frac{1}{f-1}; \mu_f^1(a) > \mu_g^1(a)) & \leq \\ N(r, \frac{1}{f-1}) - N_1(r, \frac{1}{f-1}) \end{aligned}$$

Vì vậy

$$N_1(r, \frac{1}{f-1}; \mu_f^1(a) > \mu_g^1(a)) \leq N_1(r, f) - N_1(r, \frac{1}{f}) + O(1)$$

Tương tự ta có

$$N_1(r, \frac{1}{g-1}; \mu_g^1(a) > \mu_f^1(a)) \leq N_1(r, g) - N_1(r, \frac{1}{g}) + O(1)$$

Kết hợp với (2.13) ta nhận được Trường hợp 1.

Trường hợp 2. $L \equiv 0$. Chứng minh tương tự 2 của Bổ đề 2.2

Chứng minh Định lý 1

Đặt

$$F = \frac{f^{n+1}}{a(n+1)}, G = \frac{g^{n+1}}{a(n+1)}$$

Khi đó

$$F^* = \frac{f^n f'}{a}, G^* = \frac{g^n g'}{a}$$

Ta có

$$\begin{aligned}
 N_2\left(r, \frac{1}{F}\right) &\leq 2N_1\left(r, \frac{1}{f}\right) + N\left(r, \frac{1}{f}\right) \leq \\
 2T\left(r, f\right) + N\left(r, \frac{1}{f}\right) + O(1), \quad N_2\left(r, F\right) &= 2N_1\left(r, f\right) \\
 N_2\left(r, \frac{1}{G}\right) &\leq 2N_1\left(r, \frac{1}{g}\right) + N\left(r, \frac{1}{g}\right) \leq \\
 2T\left(r, g\right) + N\left(r, \frac{1}{g}\right) + O(1), \quad N_2\left(r, G\right) &= 2N_1\left(r, g\right) \\
 2N_1\left(r, \frac{1}{F}\right) &\leq 2N_1\left(r, \frac{1}{f}\right) + N\left(r, \frac{1}{f}\right) \leq \\
 2T\left(r, f\right) + N\left(r, \frac{1}{f}\right) + O(1), \quad 2N\left(r, F\right) &= 2N_1\left(r, f\right) \\
 N_1\left(r, \frac{1}{G}\right) &\leq N_1\left(r, \frac{1}{g}\right) + N\left(r, \frac{1}{g}\right) \leq \\
 T\left(r, g\right) + N\left(r, \frac{1}{g}\right) + O(1), \quad N_1\left(r, G\right) &= N_1\left(r, g\right) \\
 N\left(r, \frac{1}{f}\right) &\leq T\left(r, f\right) + N_1\left(r, f\right) + O(1) \\
 N\left(r, \frac{1}{g}\right) &\leq T\left(r, g\right) + N_1\left(r, g\right) + O(1) \quad (2.14)
 \end{aligned}$$

$$\text{Từ } E_{f, F'}(a) = E_{g, G'}(a) \text{ dẫn đến } E_{F'}(1) = E_{G'}(1)$$

$$(n-1)T(r, f) + N\left(r, \frac{1}{f}\right) + N(r, f) \leq T(r, F') + O(1) \quad (2.15)$$

Áp dụng Bổ đề 2.3, Bổ đề 2.2 ta xét các trường hợp sau:

Trường hợp 1.

$$\begin{aligned}
 T(r, F') &\leq N_2\left(r, F'\right) + N_2\left(r, \frac{1}{F}\right) + N_2(r, G) + N_2\left(r, \frac{1}{G}\right) + \\
 2\left(N_1\left(r, F'\right) + N_1\left(r, \frac{1}{F}\right)\right) &+ N_1(r, G) + N_1\left(r, \frac{1}{G}\right) - 2 \log r + \\
 O(1)
 \end{aligned}$$

Kết hợp với (2.14) và (2.15) ta có

$$\begin{aligned}
 (n-1)T(r, f) &\leq 6T(r, f) + 5T(r, g) + 6N_1(r, f) + 5N_1(r, g) - \\
 N(r, f) - 2 \log r &+ O(1) \\
 (n-1)T(r, g) &\leq 6T(r, g) + 5T(r, f) + 6N_1(r, g) + 5N_1(r, f) - \\
 N(r, g) - 2 \log r &+ O(1)
 \end{aligned}$$

Vì vậy

$$\begin{aligned}
 (n-1)(T(r, f) + T(r, g)) &\leq 11(T(r, f) + T(r, g)) + 10(N_1(r, f) + \\
 N_1(r, g)) - 4 \log r &+ O(1) \\
 (n-1)(T(r, f) + T(r, g)) &\leq 21(T(r, f) + T(r, g)) - 4 \log r + \\
 O(1)
 \end{aligned}$$

Khi đó

$$(n-22)(T(r, f) + T(r, g)) + 4 \log r \leq O(1)$$

Khi $n \geq 22$ ta thấy mâu thuẫn.

Trường hợp 2. $F'G' = f^n g^n g' \equiv 1$.

Ta sẽ chứng minh $f \neq 0$ và $g \neq 0$. Giả sử rằng f có một không điểm a với $\mu_f^0(a) = m$. Khi đó a là một cực điểm của g với $\mu_g^0(a) = p$ do $f^n f' g^n g' \equiv 1$. Vì vậy $nm + m - 1 = np + p + 1$.

Do đó ta có $(m-p)(n+1) = 2$. Điều này là không thể xảy ra vì $n \geq 22$ và m, p là các số nguyên. Vì vậy $f \neq 0$ và $g \neq 0$. Do đó $f = \frac{1}{f_1}$, $g = \frac{1}{g_1}$, ở đó f_1, g_1 là các hàm nguyên khác hằng. Do $f^n f' g^n g' \equiv 1$, nên ta có

$$f_1' g_1' \equiv f_1^{n+3} g_1^{n+3} \quad (2.16)$$

Do $n \geq 22$, nên ta có

$$\begin{aligned}
 T(r, f_1' g_1') &= T(r, f_1') + T(r, g_1') \leq T(r, f_1) + T(r, g_1) + O(1) \\
 &< T(r, f_1^{n+3}) + T(r, g_1^{n+3}) + O(1) \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

cho mọi r đủ lớn.

Từ (2.16) và (2.17), ta nhận được điều mâu thuẫn.

Trường hợp 2. $f^n f' \equiv g^n g'$.

Do đó ta có $f^{n+1} = g^{n+1} + c$. Ta sẽ chứng minh $c = 0$.

Giả sử ngược lại $c \neq 0$. Ta có phương trình $z^{n+1} + c = 0$ có $n+1$ nghiệm phân biệt $z_1, z_2, \dots, z_{n+1}$. Với mỗi $i = 1, 2, \dots, n+1$, tất cả các không điểm của $g - z_i$ có bội ít nhất là $n+1$. Từ Định lý Quan hệ số khuyết ta có $(n+1)\left(1 - \frac{1}{n+1}\right) < 2$. Từ đây suy ra $n < 2$. Do $n \geq 22$ ta có mâu thuẫn. Vậy $c = 0$. Do đó $f^{n+1} \equiv g^{n+1}$. Nên $f = dg$ với $d^{n+1} = 1$. Định lý 1 được chứng minh.

Tài liệu tham khảo

- [1] W.K. Hayman (1967), "Research Problems in Function Theory", The Athlone Press University of London.
- [2] C.C. Yang and X.H. Hua (1997), "Uniqueness and value-sharing of meromorphic functions", *Ann. Acad. Sci. Fenn. Math.*, pp.395-406.
- [3] Ha Huy Khoai, Vu Hoa An and Nguyen Xuan Lai (2012), "Value sharing problem and Uniqueness for p-adic meromorphic functions", *Annales Univ. Sci. Budapest. Sect. Comp.*, 38, pp.71-92.
- [4] P.C. Hu and C.C. Yang (2000), "Meromorphic functions over non-Archimedean fields", *Kluwer*, pp.33-46.
- [5] Ha Huy Khoai (1983), "On p-adic meromorphic functions", *Duke Math. J.*, 50, pp.695-711.
- [6] Ha Huy Khoai and Vu Hoa An (2003), "Value distribution for p-adic hyper-surfaces", *Taiwanese Journal of Mathematics*, 7(1), pp.51-67.
- [7] M. Ru (2001), "A note on p-adic Nevanlinna theory", *Proc. Amer. Math. Soc.*, 129, pp.1263-1269.

Nghiên cứu phương pháp so sánh độ tương đồng văn bản bằng độ đo cosine

Phạm Thị Hải Vân*, Phạm Hữu Lợi

Trường Đại học Mở - Địa chất

Ngày nhận bài 12/9/2016, ngày chuyển phản biện 15/9/2016, ngày nhận phản biện 15/11/2016, ngày chấp nhận đăng 25/11/2016

Hiện tại đã có một số giải pháp cho việc phát hiện sao chép và một vài công cụ phần mềm cho phép phát hiện một tài liệu (gọi là văn bản kiểm tra) có sao chép từ một tập hợp các tài liệu nguồn hay không. Các phương pháp này chủ yếu dựa trên tìm kiếm và so khớp chuỗi, chỉ thực sự có hiệu quả nếu việc sao chép là “nguyên văn”. Bài báo đề xuất phương pháp so sánh độ tương đồng văn bản bằng độ đo cosine, là một phương pháp hiệu quả để phát hiện việc sao chép văn bản, góp phần hạn chế tình trạng xâm phạm quyền sở hữu trí tuệ về công bố khoa học hiện nay.

Từ khóa: độ đo cosine, tương đồng, văn bản.

Chỉ số phân loại 1.2

A research on the text comparison method using cosine similarity

Summary

Currently, there are a number of solutions for detection of copy and a few software tools that allow detecting whether a document (called writing checks) has copied from a set of source materials or not. These methods are mainly based on the string search and matching, only really effective if the copy is “verbatim”. This paper proposes the method of text similarity comparison with cosine measure, an effective method to detect copying document, contributing to limit the infringement of intellectual property rights on scientific publications at present.

Keywords: cosine measure, similarities, text.

Classification number 1.2

Mở đầu

Trong thời đại công nghệ số như hiện nay, các nguồn tài liệu là vô cùng phong phú. Việc “sao chép tài liệu” theo nghĩa tiêu cực như đạo văn, sao chép các luận án, luận văn, đồ án trở nên phổ biến và là một vấn nạn. Làm thế nào để phát hiện sự sao chép tài liệu theo nghĩa tiêu cực? Làm thế nào ngăn chặn việc sao chép trái phép, đạo văn, đạo nhạc, đạo luận văn, đồ án? Chủ đề này đã được nghiên cứu từ hơn 10 năm qua. Hiện tại, đã có một số giải pháp cho việc phát hiện sao chép và một vài công cụ phần mềm cho phép phát hiện một tài liệu (gọi là văn bản kiểm tra) có sao chép từ một tập hợp các tài liệu nguồn hay không [1, 2]. Đã có một số nghiên cứu đề xuất các phương pháp khác nhau để xác định xem một đoạn văn bản của một số tài liệu có nằm trong một tài liệu nào đó hay không. Các phương pháp này chủ yếu dựa trên tìm kiếm và so khớp chuỗi (string matching). Tuy nhiên, các phương pháp so khớp chuỗi chỉ có hiệu quả nếu việc sao chép là “nguyên văn”. Nó không thể phát hiện các sao chép có sửa đổi đôi chút như thay thế một số từ bằng từ đồng nghĩa hay thay đổi thứ tự các câu trong văn bản. Phương pháp độ đo cosine được sử dụng trong bài toán so sánh độ tương đồng văn bản, trong lĩnh vực xử lý ngôn ngữ tự nhiên và có nhiều kết quả khả quan. Với các văn bản tiếng Việt đặt dấu cách giữa các âm tiết chứ không phải giữa các từ. Một từ có thể có 1, 2 hoặc nhiều âm tiết nên có nhiều cách phân chia các âm tiết thành các từ, gây ra nhập nhằng. Vì vậy để so sánh độ tương đồng giữa 2 văn bản tiếng Việt sẽ khó khăn hơn so với các văn bản bằng tiếng nước ngoài. Tiếng Việt là một sinh ngữ, có sự biến đổi, các từ mới thuần Việt cũng như từ vay mượn được tạo ra thường xuyên. Nếu một ứng dụng không xử lý được vấn đề này thì hiệu năng sẽ bị giảm dần theo thời gian. Do đó, vấn đề nghiên cứu trong

*Tác giả liên hệ: Email: phamhaivan1979@gmail.com

bài báo chỉ tập trung vào so sánh độ tương đồng giữa 2 văn bản bằng tiếng Việt.

Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

Độ tương đồng

Trong toán học, một độ đo là một hàm số cho tương ứng với một “chiều dài”, một “thể tích” hoặc một “xác suất” với một phần nào đó của một tập hợp cho sẵn, là một khái niệm quan trọng trong giải tích và trong lý thuyết xác suất. Ví dụ, độ đo đếm được định nghĩa bởi $\mu(S)$ = số phần tử của S . Tuy nhiên, rất khó để đo sự giống nhau, sự tương đồng. Sự tương đồng là một đại lượng (con số) phản ánh cường độ của mối quan hệ giữa 2 đối tượng hoặc 2 đặc trưng. Đại lượng này thường ở trong phạm vi từ -1 đến 1 hoặc từ 0 đến 1. Như vậy, độ đo tương đồng có thể coi là một loại scoring function (hàm tính điểm). Ví dụ, trong mô hình không gian véc-tơ, sử dụng độ đo cosine để tính độ tương đồng giữa 2 văn bản, mỗi văn bản được biểu diễn bởi một véc-tơ.

Độ tương đồng văn bản

Phát biểu bài toán tính độ tương đồng văn bản như sau: xét một tài liệu d gồm có n câu: $d = s_1, s_2, \dots, s_n$. Mục tiêu của bài toán là tìm ra một giá trị của hàm $S(s_i, s_j)$ với $S(0,1)$, và $i, j = 1, \dots, n$. Hàm $S(s_i, s_j)$ được gọi là độ đo tương đồng giữa 2 văn bản s_i và s_j . Giá trị càng cao thì sự giống nhau về nghĩa của 2 văn bản càng nhiều [3, 4].

Ví dụ, xét 2 câu “Tôi là nam” và “Tôi là nữ”, bằng trực giác có thể thấy rằng 2 câu trên có sự tương đồng khá cao.

Độ tương đồng ngữ nghĩa là một giá trị tin cậy phản ánh mối quan hệ ngữ nghĩa giữa 2 câu. Trên thực tế, khó có thể lấy một giá trị chính xác bởi vì ngữ nghĩa chỉ được hiểu đầy đủ trong một ngữ cảnh cụ thể [5].

Thuật toán tách từ (Tokenizer) [2]

Tiếng Việt không sử dụng các hình thái (morpheme) để tạo ra các ý nghĩa của từ (trong tiếng Anh, cup => cups thì ‘s’ là hình thái số nhiều). Vì thế trong tiếng Việt, các từ không bị thay đổi. Để tạo ra các sắc thái ý nghĩa khác nhau, tiếng Việt phụ thuộc vào trật tự của từ.

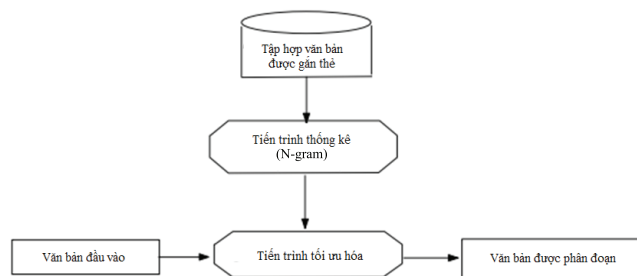
Ví dụ, với 5 âm tiết (năm từ đơn): “sao, Tuấn, bảo, không, đến” khi sắp xếp theo các trật tự khác nhau sẽ cho ra các nghĩa khác nhau. Cụ thể như: “Sao Tuấn bảo đến không?” “Sao Tuấn không đến bảo?” “Sao? Tuấn

bảo đến không?”, “Sao Tuấn đến không bảo?”, “Sao bảo Tuấn không đến?”, “Sao? bảo Tuấn đến không?”, “Sao bảo không đến, Tuấn?”, “Sao? đến bảo Tuấn không?”, “Sao đến không bảo Tuấn?”, “Sao đến Tuấn bảo không?”, “Sao không đến bảo Tuấn?”, “Sao không bảo Tuấn đến?”.

Mặt khác, dấu cách (space) trong tiếng Việt không có tác dụng phân tách các từ như tiếng Anh mà chỉ có tác dụng phân tách các âm tiết. Vì thế, việc phân tách từ trong tiếng Việt là một việc không thể thiếu trong so sánh độ tương đồng văn bản. Tách từ là một quá trình xử lý nhằm mục đích xác định ranh giới của các từ trong câu văn, cũng có thể hiểu đơn giản rằng tách từ là quá trình xác định các từ đơn, từ ghép... có trong câu. Trong các mô hình được sử dụng để tách từ có mô hình N-gram là mô hình thể hiện mối quan hệ khá tốt theo ngữ cảnh của từ. Trong mô hình đó, mỗi từ thứ n được coi như phụ thuộc xác suất vào $(n-1)$ từ trước nó.

$$P(W) = P(w_1 w_2 \dots w_n) = \prod_{i=1}^n P(w_i | w_{i-n+1} \dots w_{i-1}).$$

Mô hình N-gram được ứng dụng để phân đoạn từ trong đó với mỗi câu thì phân đoạn tốt nhất theo mô hình này là phân đoạn có xác suất $P(W)$ được tính theo công thức là lớn nhất. Trong đó, các xác suất về sự phụ thuộc của một từ vào n từ trước đó được thống kê dựa trên một tập hợp văn bản, ngôn ngữ đã được số hóa (corpus) đủ lớn. Tùy vào giả thiết về tính phụ thuộc mà sẽ có các mô hình 2-gram hoặc 3-gram tương ứng. Phương pháp này là một trong những phương pháp thống kê chính để giải quyết bài toán phân đoạn từ khi không có thông tin từ điển và dữ liệu gán nhãn. Mô hình phân đoạn từ sử dụng N-gram được biểu diễn như hình 1.



Hình 1: mô hình phân đoạn từ sử dụng N-gram

Ví dụ, Maosong Sun và cộng sự [6] đã sử dụng độ đo mutual information và t-scores và một số kỹ thuật khác để xác định từ cho tiếng Trung và đã thu được kết quả khá cao (> 90%). Đối với tiếng Việt, tác giả Lê An

Hà [7] đơn giản sử dụng tần suất N-gram để tối ưu xác suất của mỗi chunk. Kết quả thực nghiệm tuy không cao nhưng đã chứng tỏ rằng N-gram là một phương pháp phù hợp có thể ứng dụng cho bài toán phân đoạn từ tiếng Việt nói riêng.

Phương pháp tính độ tương đồng văn bản cosine

Trong phương pháp này, các văn bản sẽ được biểu diễn theo mô hình không gian véc-tơ [8, 9]. Mỗi thành phần trong véc-tơ chỉ đến một từ tương ứng trong danh sách mục từ chính. Danh sách mục từ chính thu được từ quá trình tiền xử lý văn bản đầu vào, các bước tiền xử lý gồm: tách câu, tách từ, gán nhãn từ loại, loại bỏ những câu không hợp lệ (không phải là câu thực sự) và biểu diễn câu trên không gian véc-tơ [10, 11].

Không gian véc-tơ có kích thước bằng số mục từ trong danh sách mục từ chính. Mỗi phần tử là độ quan trọng của mục từ tương ứng trong câu. Độ quan trọng của từ thứ i được tính bằng công thức sau:

$$w_{i,j} = \frac{tf_{i,j}}{\sqrt{\sum_j tf_{i,j}^2}} \quad (1)$$

Trong đó, $tf_{i,j}$ là tần số xuất hiện của từ thứ i trong câu thứ j .

Với không gian biểu diễn tài liệu được chọn là không gian véc-tơ và trọng số TF (term frequency), độ đo tương đồng được chọn là cosine của góc giữa 2 véc-tơ tương ứng của 2 văn bản S_i và S_k . Véc-tơ biểu diễn 2 văn bản lần lượt có dạng:

$S_i = \langle W_1^i, \dots, W_t^i \rangle$, với W_t^i là trọng số của từ thứ t trong văn bản i

$S_k = \langle W_1^k, \dots, W_t^k \rangle$, với W_t^k là trọng số của từ thứ t trong văn bản k

Độ tương tự giữa chúng được tính theo công thức như sau:

$$Sim(S_i, S_k) = \frac{\sum_{k=1}^t W_k^i W_k^k}{\sqrt{\sum_{k=1}^t (W_k^i)^2 \cdot \sum_{k=1}^t (W_k^k)^2}} \quad (2)$$

Trên các véc-tơ biểu diễn cho các văn bản lúc này chưa xét đến các quan hệ ngữ nghĩa giữa các mục từ, do đó các từ đồng nghĩa sẽ không được phát hiện, dẫn

đến kết quả xét độ tương tự giữa các câu chưa tốt. Ví dụ như cho 2 văn bản ngắn như sau:

S_1 : Cần trao đổi ý kiến trước khi lấy biểu quyết

S_2 : Hội đàm đã diễn ra trong bầu không khí thân mật và hiểu biết lẫn nhau.

Nếu không xét đến quan hệ ngữ nghĩa giữa các từ thì 2 văn bản trên không có mối liên hệ gì cả và độ tương đồng bằng 0. Nhưng thực chất, 2 câu trên đều nói về hoạt động hội họp, trao đổi ý kiến, do đó giữa 2 văn bản có một sự liên quan nhất định và với công thức tính độ tương tự như trên thì độ tương tự giữa 2 câu này phải khác 0.

Công thức tính tương đồng cosine (cosine similarity):

$$\cos(\vec{q}, \vec{d}) = \frac{\vec{q} \cdot \vec{d}}{|\vec{q}| |\vec{d}|} = \frac{\vec{q}}{|\vec{q}|} \cdot \frac{\vec{d}}{|\vec{d}|} = \frac{\sum_{i=1}^{|\vec{q}|} q_i d_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^{|\vec{q}|} q_i^2} \sqrt{\sum_{i=1}^{|\vec{d}|} d_i^2}} \quad (3)$$

Trong đó, q_i là trọng số tf-idf (term frequency - inverse document frequency) của từ i trong văn bản truy vấn; d_i là trọng số tf-idf của văn bản trong tập tài liệu; $\cos(\vec{q}, \vec{d})$ là sự tương đồng cosine giữa $\vec{q}$ và $\vec{d}$ hay là cosine giữa $\vec{q}$ và $\vec{d}$.

Đối với những véc-tơ đã được chuẩn hóa về độ dài, sự tương đồng cosine chỉ đơn giản là tích vô hướng của 2 véc-tơ (scalar product).

$$\cos(\vec{q}, \vec{d}) = \vec{q} \cdot \vec{d} = \sum_{i=1}^{|\vec{q}|} q_i d_i \quad (4)$$

Mục đích là cung cấp định nghĩa chính thức về khái niệm độ tương tự, đầu tiên là trực giác về độ tương tự:

- Trực giác 1: độ tương tự giữa A và B có liên quan đến sự tương đồng của chúng. Sự tương đồng càng nhiều, độ tương tự càng lớn.

- Trực giác 2: độ tương tự giữa A và B liên quan đến những sự khác biệt giữa chúng. Càng nhiều sự khác biệt, độ tương tự càng thấp.

- Trực giác 3: độ tương tự lớn nhất giữa A và B đạt được khi A và B giống hệt nhau.

Xuất phát từ trực giác về độ tương tự, kết hợp với sự logic của toán học, chương trình áp dụng lý thuyết

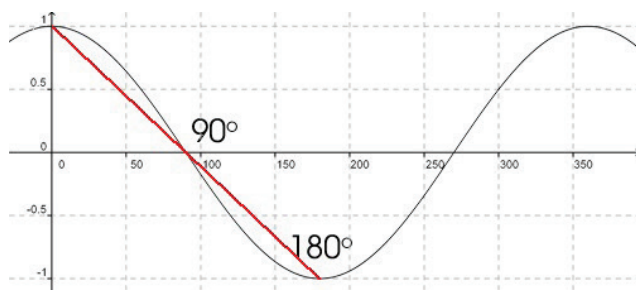
đó để giải quyết vấn đề của bài toán trùng lặp văn bản. Để phát hiện một tài liệu có phải là tài liệu đi sao chép hay không, đơn giản nhất là so sánh tài liệu cần kiểm tra đó với các tài liệu khác trong cơ sở dữ liệu. Ý tưởng là coi tài liệu kiểm tra như một véc-tơ và xếp hạng các tài liệu dựa vào sự tương đồng với tài liệu cần kiểm tra. Để so sánh 2 véc-tơ có thể tính khoảng cách giữa 2 véc-tơ hoặc tính góc tạo ra bởi 2 véc-tơ. Tuy nhiên, cách tính khoảng cách có nhược điểm là không chính xác, bởi khoảng cách lớn với các véc-tơ có chiều dài khác nhau. Do vậy, thường dựa vào góc trong không gian véc-tơ hơn là so sánh về khoảng cách.

Từ những phân tích trên, chương trình áp dụng độ đo cosine làm độ đo sự tương đồng giữa các văn bản. Có thể thấy, góc giữa 2 véc-tơ càng lớn thì cosine hay điểm xếp hạng sẽ càng thấp, khi góc giữa 2 véc-tơ bằng 0 thì điểm sẽ lớn nhất (= 1).

Có 2 cách ghi tương đồng nhau:

- Xếp hạng văn bản theo tứ tự giảm dần dựa trên góc giữa văn bản cần kiểm tra với tập văn bản có sẵn (hình 2).

- Xếp hạng tài liệu theo thứ tự tăng dần dựa trên cosine giữa văn bản cần kiểm tra với tập văn bản có sẵn.



Hình 2: tài liệu được xếp hạng bởi giá trị cosine giảm dần

Theo hình 2, $\cos(d, q) = 1$ khi $d = q$; $\cos(d, q) = 0$ khi tài liệu d và tài liệu kiểm tra q không có bất kỳ từ chung nào.

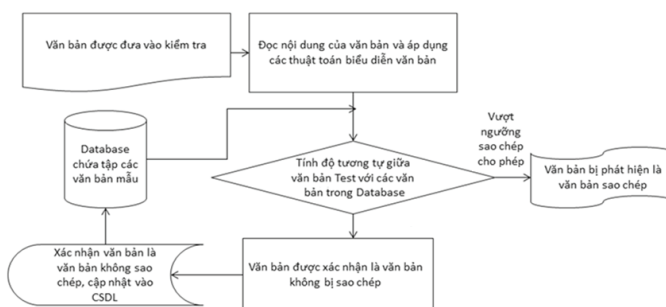
Sau khi biểu diễn véc-tơ đặc trưng của từng văn bản, áp dụng thuật toán tính độ đo cosine để tính độ tương tự của 2 văn bản. Theo như thuật toán này thì coi 2 văn bản là 2 véc-tơ, độ tương tự của 2 văn bản sẽ là góc tạo bởi 2 véc-tơ đó. Khi góc tạo bởi 2 véc-tơ càng lớn tức là 2 văn bản càng khác nhau và cosine giữa véc-tơ 1 và véc-tơ 2 càng nhỏ, ngược lại, nếu cosine càng lớn, càng tiến gần về 1 thì góc tạo bởi giữa 2 véc-tơ đặc trưng của văn bản càng nhỏ, tức là 2 văn bản càng giống nhau.

Module này có mã như sau:

```
Input vector1, vector2
Set tu, mau, sqrt1 and sqrt2 to
zero
While grade counter is less than
the size of Vector1
    Tu is set to sum of its value and
    product of vector1 at this offset and
    vector2 at this offset.
    Sqrt1 is set to sum of its value
    and product of vector1 at this offset
    and vector2 at this offset.
    Sqrt2 is set to sum of its value
    and product of vector1 at this offset
    and vector2 at this offset.
Set mau to the product of square
root of sqrt1 and square root of
sqrt2.
Output the division of tu and mau;
```

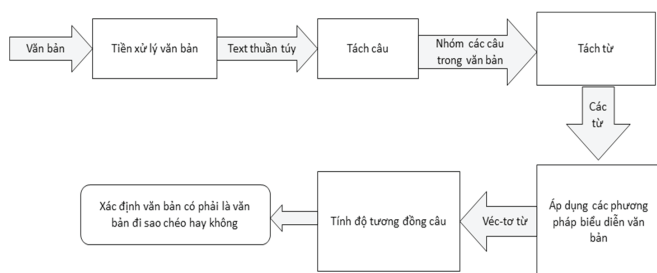
Cài đặt và thử nghiệm chương trình tính độ tương đồng văn bản sử dụng độ đo cosine

Yêu cầu chính của việc phát hiện trùng lặp văn bản đó là việc xác định một văn bản sau khi xử lý sẽ xác định được văn bản đó có trùng với văn bản nào đó đã được xác định trước (hình 3). Đối với các văn bản có sao chép nhưng áp dụng việc sao chép có sử dụng tính “nhập nhằng” của ngôn ngữ thì chương trình không thể vét cạn các trường hợp và đòi hỏi người sử dụng phải xác định thủ công xem văn bản đó được sao chép từ văn bản nào, bao nhiêu phần trăm. Sau khi xác định được sự trùng lặp này, nếu sự trùng lặp, sao chép ở ngưỡng cho phép thì văn bản đó phải được cập nhật vào hệ thống lưu trữ văn bản để tăng quy mô dữ liệu mẫu cho chương trình và áp dụng việc kiểm tra trùng lặp cho văn bản trong lần tiếp theo.



Hình 3: các yêu cầu đối với việc sao chép văn bản

Dựa vào phân tích yêu cầu và bài toán, có thể thấy rằng việc nhận dạng một văn bản là văn bản sao chép hay không, cần phải thực hiện các bước như trong hình 4.



Hình 4: cấu trúc chương trình

Chương trình sử dụng công nghệ .NET của Microsoft do vậy hỗ trợ hoàn toàn Unicode tiếng Việt và được viết trên nền Window (Winform) với ngôn ngữ lập trình là C#. Chương trình sử dụng công cụ tách từ của dự án “Nghiên cứu phát triển một số sản phẩm thiết yếu về xử lý tiếng nói và văn bản tiếng Việt”, do đó yêu cầu máy tính phải hỗ trợ môi trường để chạy file Java.

Các cơ sở dữ liệu sử dụng trong chương trình bao gồm: bộ từ điển cho chức năng tách từ, sử dụng bộ từ điển trong dự án bộ dữ liệu huấn luyện được dùng là các file văn bản được lưu trữ trên SQL Server.

Để chương trình có thể thực hiện được thì yêu cầu tối thiểu để chương trình thực hiện là: máy tính phải cài đặt bộ .NET framework, SQL Server và môi trường JRE, hỗ trợ chạy Java. Các dữ liệu kiểm thử cần phải tạo thành tệp tin trên máy sử dụng phần mở rộng “.txt”. Để kiểm tra thuật toán, tiến hành so sánh độ tương đồng văn bản với một số mẫu sau:

Ví dụ 1:

Văn bản 1 (Text1): Tuần bảo sao cậu không đến?

Văn bản 2 (Text2): Tuần đến sao cậu không bảo?

Kết quả $\text{Cosine}(\text{Text1}, \text{Text2}) = 0,9137256$ cho thấy, 2 văn bản trên dù giống nhau hoàn toàn về từ, nhưng cách sắp xếp khác nhau, nên ngữ nghĩa khác nhau, do đó độ tương đồng < 1 .

Ví dụ 2:

Văn bản 1 (Text1):

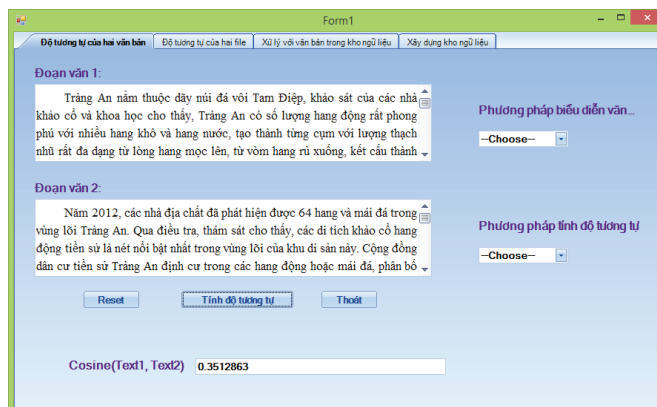
Tràng An nằm thuộc dãy núi đá vôi Tam Điệp, khảo sát của các nhà khảo cổ và khoa học cho thấy, Tràng An có số lượng hang động rất phong phú với nhiều hang khô và hang nước, tạo thành từng cụm với lượng thạch nhũ rất đa dạng từ lòng hang mọc lên, từ vòm hang rủ xuống, kết cấu thành nhiều hình thù kỳ lạ tùy theo sức tưởng tượng của mỗi du khách. Tại đây còn có khoảng 30 thung, mỗi thung là một bức tranh thủy mặc. Sự nguyên sơ của vùng đất này cùng với kiến tạo của địa chất đã tạo nên một thảm thực vật đa dạng về chủng loại là nơi

trú ngụ, cư trú của các loài chim thú, là “mái nhà” chung cho các loài động vật sinh sống và phát triển.

Văn bản 2 (Text2):

Năm 2012, các nhà địa chất đã phát hiện được 64 hang và mái đá trong vùng lõi Tràng An. Qua điều tra, thám sát cho thấy, các di tích khảo cổ hang động tiền sử là nét nổi bật nhất trong vùng lõi của khu di sản này. Cộng đồng dân cư tiền sử Tràng An định cư trong các hang động hoặc mái đá, phân bố tập trung trong thung lũng đầm lầy núi đá vôi, chịu sự tác động to lớn của biến đổi cảnh quan môi trường do các đợt biển tiến, biển thoái. Cư dân tiền sử nơi đây là những người tiếp cận và khai thác biển đầu tiên ở Việt Nam, sáng tạo ra tổ hợp công cụ lao động bằng đá vôi, duy trì lâu dài kỹ nghệ ghè đẽo, sớm nảy sinh kỹ thuật cưa, mài; chế tạo và sử dụng phổ biến đồ gốm.

Kết quả, 2 văn bản trên có nội dung không hoàn toàn giống nhau nhưng có một số từ bị lặp lại ở cả 2 văn bản. Theo thực nghiệm trên máy độ tương tự tính theo độ đo cosine giữa 2 văn bản, nếu biểu diễn 2 văn bản trên theo phương pháp Boolean Cosine($\text{Text1}, \text{Text2}$) = 0,3512863 (hình 5). Tức là, 2 bản này có 1 số điểm chung nhất định.



Hình 5: kết quả thử nghiệm tính độ đo cosine giữa 2 đoạn văn

Kết luận

Phương pháp tính độ tương đồng văn bản dựa trên độ đo cosine là phương pháp đơn giản, dễ cài đặt và thử nghiệm, với độ chính xác tương đối cao.

Sau khi tiến hành thử nghiệm chương trình trên một số ví dụ cụ thể, có thể rút ra được một số nhận xét sau:

- Trường hợp 1: độ đo cosine càng lớn (tiến gần tới 1), nghĩa là 2 văn bản có nhiều điểm giống nhau.
- Trường hợp 2: độ đo cosine càng nhỏ (tiến gần về 0), 2 văn bản khác nhau hoàn toàn.

Chương trình hiệu quả hơn với những cặp văn bản hoặc là giống nhau nhiều, hoặc là khác nhau nhiều. Độ đo cosine còn có thể sử dụng để đánh giá độ tương

đồng với các ngôn ngữ khác như tiếng Anh, Pháp... do đó hoàn toàn có thể phát triển và ứng dụng để kiểm tra độ tương đồng của văn bản có nhiều ngôn ngữ khác nhau, đây là hướng để phát triển trong các nghiên cứu tiếp theo.

Tài liệu tham khảo

[1] Trần Cao Đệ (2013), *Đo độ tương tự ngữ nghĩa tiềm ẩn để phát hiện sao chép tài liệu*, Khoa Công nghệ Thông tin và Truyền thông, Đại học Cần Thơ.

[2] Nguyễn Thanh Hùng (2006), *Hướng tiếp cận mới trong việc tách từ để phân loại văn bản tiếng Việt sử dụng giải thuật di truyền và thống kê trên Internet*, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.

[3] Trần Mai Vũ (2009), “Tóm tắt văn bản dựa vào trích xuất câu”, *Luận văn cao học*, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội.

[4] Trần Thị Oanh (2013), “Mô hình tách từ, gán nhãn từ loại và hướng tích hợp cho tiếng Việt”, *Luận văn cao học*, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội.

[5] Đoàn Sơn (2002), *Phương pháp biểu diễn văn bản sử dụng tập mờ và ứng dụng khai phá dữ liệu văn bản*, Khoa Công nghệ thông tin, Đại học Quốc gia Hà Nội.

[6] Maosong Sun, D. Shen, B.K. Tsou (1998), “Chinese word segmentation without using lexicon”, *Proceedings of the Joint Conference of ACL and COLING*, Montreal, Quebec, Canada, pp.1265-1271.

[7] L.A. Ha (2003), “A method for word segmentation in Vietnamese”, *Proceedings of Corpus Linguistics*, Lancaster, UK.

[8] Lê Hương Thanh, Nguyễn Thái Phương (2009), *Nghiên cứu phát triển một số sản phẩm thiết yếu về xử lý tiếng nói và văn bản tiếng Việt*, Viện Công nghệ thông tin.

[9] Nguyễn Kiên Trường (2005), *Tiếp xúc ngôn ngữ ở Việt Nam*, Nhà xuất bản Khoa học xã hội.

[10] D. Hand, H. Mannila, P. Smyth (2001), “Principles of Data Mining”, *MIT Press*, Cambridge, MA.

[11] Phạm Thị Thu Uyên, Hoàng Minh Hiền (2008), “Độ tương đồng ngữ nghĩa giữa hai câu và ứng dụng trong tóm tắt văn bản tiếng Việt”, *Hội nghị khoa học Đại học Huế*.

Nghiên cứu sự phân bố arsen trong trầm tích tại khu vực tây bắc Hà Nội bằng phương pháp chiết đơn

Vũ Thị Duyên¹, Phạm Thị Kim Trang¹, Vi Thị Mai Lan¹, Đào Việt Nga¹,
Trần Thị Mai¹, Dieke Postma², Phạm Hùng Việt^{1*}

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

²Viện Khảo sát Địa chất Đan Mạch và Greenland (GEUS)

Ngày nhận bài 3/12/2016, ngày chuyển phản biện 7/12/2016, ngày nhận phản biện 26/12/2016, ngày chấp nhận đăng 30/12/2016

Trong nghiên cứu này, các tác giả sử dụng phương pháp chiết đơn với các tác nhân chiết khác nhau để chiết arsen (As) liên kết trên các pha khoáng sắt trong trầm tích tại khu vực tây bắc Hà Nội. Năm tác nhân chiết được sử dụng là: 1) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 50mM; 2) Axit formic 0,5M, pH 3; 3) Axit formic 0,5M + axit ascorbic 10mM, pH 3; 4) Amoni oxalat 0,2M + axit ascorbic 0,1M, pH 3 và 5) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ kết hợp lò vi sóng, tương ứng với 5 pha khoáng: (1) pha hấp phụ ion; (2) pha khoáng dễ hòa tan; (3) pha khoáng sắt hoạt động; (4) pha khoáng oxyhydroxit sắt tinh thể và (5) pha khoáng bền vững. Kết quả nghiên cứu cho thấy nồng độ As trong trầm tích ở khu vực nghiên cứu trong khoảng 1-6 mg/kg (trung bình 2 mg/kg). Trong đó, hầu hết As liên kết với các pha khoáng oxit sắt và lượng As trên pha khoáng hấp phụ ion cũng chiếm một phần đáng kể (10-25%) trong tổng số As chiết được. Sự có mặt của As trên pha khoáng dễ hòa tan là không đáng kể (<10%), đồng thời rất ít thấy sự có mặt của pha khoáng sắt hoạt động trong trầm tích cũng như As liên kết với pha khoáng này. Từ sự phân bố của As trên các pha khoáng trong trầm tích có thể thấy rằng, As có mối tương quan chặt chẽ với các pha khoáng sắt, đặc biệt là các oxyhydroxit sắt.

Từ khóa: arsen, chiết đơn, trầm tích.

Chỉ số phân loại 1.4

Mở đầu

Nước ngầm bị ô nhiễm As đã trở thành vấn đề đáng quan tâm liên quan đến sức khỏe con người với quy mô trên toàn thế giới. Ô nhiễm As trong nước ngầm thường được phát hiện thấy tại các vùng đồng bằng gần các con sông lớn [1]. Trong đó tầng chứa nước ở vùng châu thổ Bangladesh và Tây Bengal có mức độ ô nhiễm bởi As được coi là nghiêm trọng nhất và có lẽ đây là trường hợp nhiễm độc hàng loạt lớn nhất trong lịch sử [2, 3]. Một tình trạng tương tự cũng đã được phát hiện ở tầng chứa nước thuộc vùng Đồng bằng sông Hồng, Việt Nam. Tại đây, trong khoảng 11 triệu người có tới 3 triệu người có thể bị phơi nhiễm với As bởi việc sử dụng nước ngầm có nồng độ As cao làm nước ăn uống [2, 4].

Mặc dù có nhiều nghiên cứu được tiến hành trong vài thập kỷ gần đây, nhưng nguyên nhân dẫn đến sự có mặt của As trong nước ngầm vẫn chưa được nghiên cứu kỹ và hiểu rõ. Giả thuyết phổ biến nhất được cho

là do As giải phóng từ trầm tích vào nước ngầm thông qua cơ chế khử hòa tan các khoáng sắt dưới điều kiện khử [5, 6].

Theo cơ chế này, As càng có mặt nhiều trên các khoáng sắt có thể bị hòa tan thì khả năng nước ngầm bị ô nhiễm As càng cao. Nếu gặp môi trường càng thuận lợi cho quá trình khử hòa tan khoáng sắt diễn ra thì nguy cơ ô nhiễm As càng tăng. Điều này cho thấy, quá trình giải phóng As phụ thuộc vào đặc tính khoáng học của trầm tích tầng chứa nước, sự phân bố của As trên các pha khoáng và điều kiện môi trường. Các khoáng sắt phổ biến thường gặp trong trầm tích tự nhiên là: pyrite (FeS_2) - khoáng sắt bền vững, hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) - khoáng oxyhydroxit sắt tinh thể, ferrihydrite ($\text{Fe}^{+3}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$), lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - khoáng sắt hoạt động và siderite (FeCO_3), vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) - khoáng sắt dễ hòa tan [7]. As dễ dàng bị rửa trôi vào nước ngầm thường ở dạng hấp phụ trên bề mặt, liên kết với khoáng dễ hòa tan hoặc As liên kết trên các

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

Study on the distribution of arsenic in sediment at the Northwest Hanoi by single-step extraction procedure

Summary

In this study, the authors used the single-step extraction procedure with different extractants to extract arsenic (As) associated with iron phases in the sediment at the Northwest Hanoi. Five extraction steps, including 1) 50mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 2) 0.5M Formic acid, pH 3; 3) 0.5M Formic acid + 10mM Ascorbic acid, pH 3; 4) 0.2M NH_4 -oxalate + 0.1M Ascorbic acid, pH 3; and 5) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ microwave digestion, corresponded to five phases: (1) Adsorbed ions; (2) Acid extractable; (3) Reactive iron; (4) Crystalline oxyhydroxide iron; and (5) Residual phase, respectively. The results showed that the range of As concentration in the sediment was 1-6 mg/kg (2 mg/kg at average). Among them, most of the As in the sediment was bound to Fe oxides fractions, and the content of As in adsorbed ions phase also accounted for a significant fraction of the total extracted arsenic (10-25%). The presence of As in acid extractable phase only constituted a small part of the extracted As (less than 10%), and the fraction of As derived from reactive iron phase was negligible. These results indicated that As has a strong association with iron minerals, particularly, iron oxyhydroxides.

Keywords: arsenic, sediment, single-step extractions.

Classification number 1.4

khoáng sắt oxit nếu xảy ra quá trình khử hòa tan các khoáng này. Trong khi đó, As liên kết trên pha khoáng pyrite lại rất bền vững và khó bị rửa trôi ra nước ngầm dưới các điều kiện tự nhiên. Vậy để nghiên cứu khả năng giải phóng As từ trầm tích vào nước ngầm thì việc nghiên cứu sự phân bố của As trên các pha khoáng, đặc biệt là các khoáng sắt là điều cần thiết.

Hiện nay có khá nhiều phương pháp có thể nghiên cứu pha rắn của As trong trầm tích như các phương

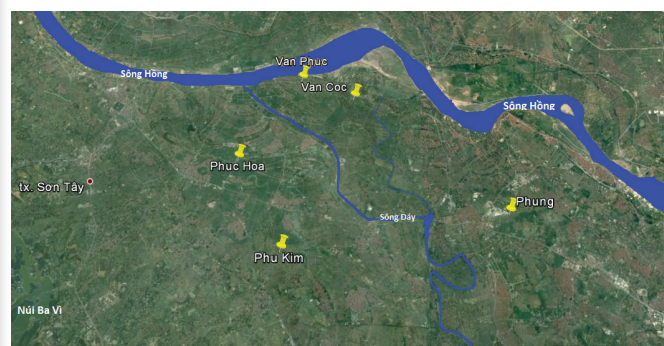
pháp dựa trên kỹ thuật tia X, hay các phương pháp phổ dao động [8]. Tuy nhiên, các phương pháp thường áp dụng rất hạn chế đối với các mẫu trầm tích tự nhiên do hàm lượng As trong trầm tích là quá nhỏ [1]. Do vậy mà phương pháp chiết chọn lọc được ứng dụng rộng rãi để nghiên cứu sự phân bố, kiểu liên kết của As trên từng pha khoáng rắn khác nhau trong trầm tích bằng việc dựa vào các đặc tính hóa lý của các pha liên kết đó.

Trong nghiên cứu này, một quy trình chiết đơn được sử dụng để nghiên cứu sự phân bố của As trên các pha khoáng trong trầm tích thuộc vùng Đồng bằng sông Hồng, cụ thể tại khu vực tây bắc Hà Nội. Các pha rắn mục tiêu trong nghiên cứu này là: 1) Pha hấp phụ ion, 2) Pha khoáng dễ hòa tan, 3) Pha khoáng sắt hoạt động, 4) Pha khoáng oxyhydroxit sắt tinh thể và 5) Pha khoáng bền vững.

Địa điểm và phương pháp nghiên cứu

Địa điểm và đối tượng nghiên cứu

Địa điểm nghiên cứu nằm bên bờ phải sông Hồng, cách Hà Nội khoảng 30 km về phía thượng nguồn, với vị trí nằm giữa núi Ba Vì và sông Hồng và phần thượng nguồn sông Đáy. Các vị trí lấy mẫu trầm tích được thể hiện trong hình 1.



Hình 1: sơ đồ vị trí lấy mẫu trầm tích tại khu vực tây bắc Hà Nội

Hai mươi mẫu trầm tích ở độ sâu khác nhau trong khu vực nghiên cứu bao gồm Vân Cốc (10 mẫu có độ sâu từ 3,5 m đến -9,2 m), Vân Phúc (2 mẫu có độ sâu -0,25 m và -7,5 m), Phúc Hòa (2 mẫu có độ sâu -1,3 m và -13,3 m), Phùng (2 mẫu có độ sâu ở -15,3 m và -28 m) và Phú Kim (4 mẫu ở độ sâu từ 0,7 m đến -1,4 m). Tất cả các mẫu trầm tích thu được đều là trầm tích dạng cát có màu xám đen, hạt mịn đến trung bình, ngoại trừ tại Phùng ở độ sâu -15 m là trầm tích sét pha cát. Các mẫu này sau khi lấy được bảo quản nguyên trạng ở -20°C cho tới khi phân tích.

Phương pháp nghiên cứu

Để nghiên cứu sự phân bố As trên các pha rắn khác nhau trong trầm tích, một quá trình chiết đơn kế thừa từ phép chiết của Wenzel và một số nhóm tác giả đã thực hiện nghiên cứu tại Việt Nam và trên thế giới được tiến hành trong nghiên cứu này [5, 9-11]. Tuy nhiên, quy trình được áp dụng trong nghiên cứu này cũng có những cải tiến để phù hợp với đặc điểm trầm tích địa phương, điều kiện phòng thí nghiệm và chọn lọc cho mối liên kết của As với các pha rắn trong trầm tích.

Các thao tác được thực hiện trong điều kiện kín, không có oxy để hạn chế sự thay đổi môi trường yếm khí của đất, bằng cách sử dụng glovebox với dòng khí nitơ thổi liên tục. Mẫu trầm tích được chiết trong các lọ thủy tinh 100 ml, có nắp cao su kín và được lắc đều bằng máy lắc ngang ở nhiệt độ phòng. Riêng As liên kết trên pha khoáng bền vững được thực hiện trong lò vi sóng. Các dịch chiết và điều kiện tiến hành thí nghiệm được liệt kê cụ thể trong bảng 1.

Bảng 1: tóm tắt quy trình chiết đơn gồm 5 bước cho trầm tích tầng chứa nước [5, 9-11]

Tác nhân chiết	Điều kiện chiết	Tỷ lệ rắn:lỏng (g/ml)	Pha khoáng mục tiêu	Cơ chế
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 50mM	18 giờ, nhiệt độ phòng	1:25	Hấp phụ ion	Cạnh tranh vị trí hấp phụ
Axit formic 0,5M	pH 3, 18 giờ, nhiệt độ phòng	1:25	Khoáng dễ hòa tan	Hòa tan bởi axit
Axit ascorbic 10mM + axit formic 0,5M	pH 3, 18 giờ, nhiệt độ phòng	1:25	Khoáng sắt hoạt động	Khử hòa tan
Amoni oxalat 0,2M + axit ascorbic 0,1M	pH 3, 18 giờ, nhiệt độ phòng	1:25	Khoáng oxyhydroxit sắt tinh thể	Khử hòa tan kết hợp tạo phức
HNO_3 65% + H_2O_2 30%	Phá mẫu 30 phút trong lò vi sóng	1:50	Khoáng bền vững	Oxy hóa khử

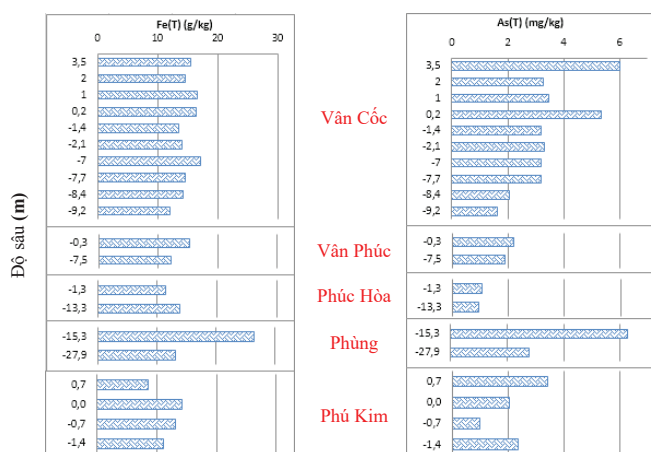
Sau khi phản ứng kết thúc, dịch chiết được hút bằng xylanh và lọc qua màng lọc 0,2 μm vào lọ PE cho các phép phân tích tiếp theo.

Kết quả và thảo luận

Từ hình 2 có thể thấy tổng lượng Fe chiết được ở cả 4 vị trí Vân Cốc, Vân Phúc, Phúc Hòa, Phú Kim là tương đương nhau và có giá trị trong khoảng 10-15 g/kg, và sự tăng giảm Fe tổng theo độ sâu ở các điểm này

là không lớn. Tại Phùng, hàm lượng Fe tổng này lại có sự chênh lệch lớn ở hai độ sâu (ở -15 m lượng Fe tổng là 25 g/kg, trong khi tại độ sâu -28 m lượng Fe chiết được chỉ là 12 g/kg, tương đương với các vị trí khác). Không giống như Fe, tổng hàm lượng As chiết được ở 5 vị trí này lại có sự khác biệt lớn. Cụ thể, ở Vân Cốc và Phùng hàm lượng As chiết được là lớn nhất, lần lượt trong khoảng 2-6 mg/kg và 3-6 mg/kg. As tổng tại Phùng cũng có sự chênh lệch lớn giữa hai độ sâu. Ở Phú Kim và Vân Phúc, lượng As nằm ở khoảng 2 mg/kg và cuối cùng, tại Phúc Hòa lượng As tổng là ít nhất (chỉ khoảng 1 mg/kg). Tuy hàm lượng As tổng là không giống nhau ở các vị trí nhưng nhìn chung lượng As tổng này ở cả 5 vị trí đều có xu hướng giảm theo độ sâu.

Hình 2: hàm lượng Fe tổng và As tổng chiết được ở 5 vị trí nghiên cứu

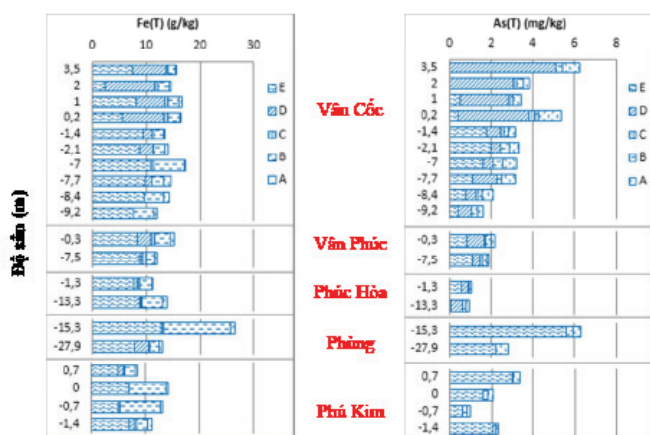


Việc hàm lượng Fe và As tổng ở Phùng tại độ sâu -15 m là lớn nhất có vẻ phù hợp với sự có mặt của lớp sét pha tại độ sâu này. Hàm lượng As trong sét nhiều là do sét cũng có thể hấp thụ As bởi chúng có đặc tính tương tự như các oxit kim loại [1]. Hàm lượng Fe tổng và As tổng thu được nhiều nhất trong trầm tích sét cũng được báo cáo bởi Postma, et al (2007) tại Đan Phượng và Berg, et al (2008) tại Thượng Cát [5, 10]. Mặc dù hàm lượng As tổng ở cả 5 vị trí có sự khác nhau, nhưng có thể kết luận rằng lượng As trong trầm tích ở cả 5 vị trí đều nằm trong khoảng nồng độ phổ biến trong trầm tích như được báo cáo ở một số nơi trên thế giới. Ví dụ, trầm tích đặc trưng cho vùng đồng bằng bồi tích và đồng bằng châu thổ ở Bangladesh có hàm lượng As nằm trong khoảng 0,4-10 mg/kg, trung bình 4 mg/kg. Trầm tích sông Gangers có hàm lượng As trung bình khoảng 2 mg/kg. Nồng độ As trung bình trong trầm tích suối ở Anh và Xứ Wales thường dao động trong

khoảng 5-8 mg/kg [1]. Khoảng nồng độ tương tự của Fe và As cũng được báo cáo bởi một số nhà nghiên cứu thực hiện với trầm tích tầng chứa nước thuộc vùng Đồng bằng sông Hồng như Postma, et al (2007) Fe 15-20 g/kg và As 5-10 mg/kg; Berg, et al (2008) Fe khoảng 20 g/kg và As chủ yếu trong khoảng 5-10 mg/kg; Mai N.T.H, et al (2012) với lượng As trong khoảng 1,5-4,5 mg/kg [5, 10, 11].

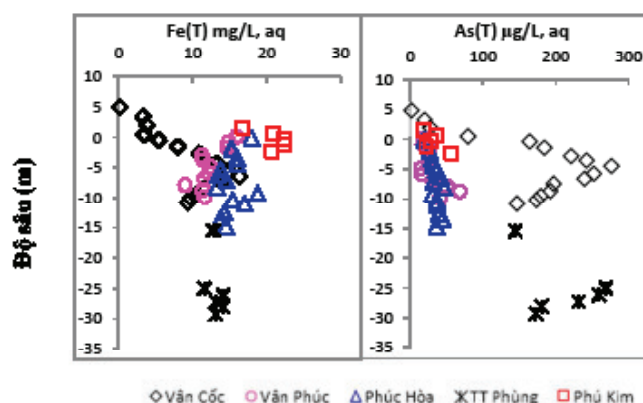
Tuy hàm lượng As và Fe tổng trong trầm tích tại cả 5 vị trí trên đều nằm trong khoảng nồng độ phổ biến nhưng không phải toàn bộ lượng As và Fe này đều bị rửa trôi vào nước ngầm mà chỉ có dạng linh động mới có khả năng ảnh hưởng tới tầng chứa nước. Khi nghiên cứu sâu hơn vào thành phần cấu trúc khoáng học cho thấy, trong trầm tích tồn tại các dạng khoáng khác nhau, đồng thời sự phân bố của cả Fe và As trên các pha khoáng đó cũng khác nhau.

Từ hình 3 có thể thấy Fe phân bố phần lớn trên pha khoáng bền vững, chủ yếu trong khoảng 50-70%; lượng As trên pha này hầu hết cũng chiếm một phần lớn như ở Vân Phúc, Phùng, Phú Kim chiếm tới 40-90%, Vân Cốc ở độ sâu dưới -1,4 m chiếm 30-60%, Phúc Hòa ở độ sâu -1,3 m chiếm 50% tổng số As chiết được. Trong khi đó cũng tại Vân Cốc ở độ sâu nông (trên 0,2 m) và ở Phúc Hòa tại độ sâu -13 m thì lượng As trên pha khoáng bền vững chỉ chiếm một phần rất nhỏ (dưới 15%). Và sự phân bố của cả Fe và As trên pha này càng lớn đối với trầm tích càng xa sông hay trầm tích ở độ sâu lớn. Tuy nhiên, như đã đề cập ở trên, pha khoáng này rất bền vững, dưới điều kiện khử tự nhiên của tầng chứa nước thì As và Fe trên pha khoáng này khó có khả năng giải phóng vào nước ngầm.



Hình 3: sự phân bố Fe và As chiết được từ 5 pha khoáng trong trầm tích (A: pha hấp phụ ion; B: pha khoáng dễ hòa tan; C: pha khoáng sắt hoạt động; D: pha khoáng oxyhydroxit sắt tinh thể; E: pha khoáng bền vững)

Ngoài lượng As và Fe ở pha khoáng bền vững thì phần còn lại tồn tại ở các dạng linh động bao gồm các dạng hấp phụ ion, liên kết với các khoáng dễ hòa tan, khoáng sắt hoạt động và oxyhydroxit sắt tinh thể. Fe ở dạng linh động chủ yếu phân bố trên các pha khoáng dễ hòa tan như siderite, vivianite và ở pha khoáng oxyhydroxit sắt tinh thể. Lượng sắt trên hai pha hấp phụ và khoáng sắt hoạt động chiếm rất ít (lần lượt nhỏ hơn 9% và 3%) (hình 3). Điều này có thể giải thích là do dưới điều kiện tự nhiên của tầng chứa nước hai pha khoáng này trải qua các quá trình hòa tan và giả hóa trước tiên, sau đó tái kết tủa lại dưới dạng khoáng thứ cấp hoặc chuyển sang dạng tinh thể bền hơn và đồng thời cũng chuyển As liên kết trên đó vào pha khoáng bền vững hơn. Fe ở dạng linh động được tìm thấy nhiều nhất tại Vân Cốc ở độ sâu nông (trên 0,2 m) và Phú Kim; ít hơn tại Vân Phúc, Phúc Hòa và Phùng. Với sự khác biệt về hàm lượng Fe ở dạng linh động này theo lý thuyết thì hàm lượng Fe trong nước cũng phải biến đổi tương tự (tức là Fe trong nước cao ở Vân Cốc, Phú Kim và thấp ở Vân Phúc, Phúc Hòa, Phùng). Tuy nhiên, trên thực tế, khi nghiên cứu hàm lượng Fe trong nước ngầm tại các vị trí này thì thấy có sự tương đương nhau, ít thấy sự khác biệt giữa các vị trí (hình 4). Điều này có thể là do trong thực tế, quá trình khử hòa tan và vận chuyển của Fe trong tầng chứa nước diễn ra khá phức tạp và chịu tác động của nhiều yếu tố khác làm cho sự chênh lệch hàm lượng Fe trong nước ngầm không còn đúng với lý thuyết.



Hình 4: hàm lượng Fe và As trong nước ngầm tại 5 vị trí nghiên cứu

Đối với As ở dạng linh động có sự khác biệt lớn và không giống như ở Fe. Có thể thấy lượng As ở dạng linh động được tìm thấy nhiều nhất tại Vân Cốc và giảm dần theo độ sâu; ít hơn một chút so với Vân Cốc là ở Vân Phúc và Phúc Hòa. Tại ba vị trí này, As lại phân bố chủ yếu trên pha sắt oxyhydroxit (30-80%)

và pha khoáng hấp phụ ion (10-25%). Lượng As dạng này được tìm thấy ít nhất tại Phùng và Phú Kim, và chỉ phân bố trên pha hấp phụ ion và pha khoáng Fe dễ hòa tan, tại 2 vị trí này không thấy sự có mặt của As trên pha sắt oxyhydroxit tinh thể. Riêng với pha khoáng Fe hoạt động, lượng As trên pha này ở cả 5 vị trí đều không đáng kể (nhỏ hơn 5%). Từ sự phân bố As trên các pha khoáng trong trầm tích có thể nói trong khu vực nghiên cứu As ở dạng linh động này phân bố chủ yếu hoặc trên pha oxyhydroxit sắt tinh thể hoặc trên pha hấp phụ ion.

Nếu theo giả thuyết As giải phóng từ quá trình khử hòa tan các khoáng Fe oxit thì càng nhiều As ở dạng linh động, đặc biệt là trên pha oxyhydroxit sắt tinh thể thì nồng độ As trong nước càng cao. Ngược lại, nếu không có hoặc có ít As ở dạng linh động thì hàm lượng As trong nước ngầm sẽ thấp do không có quá trình giải phóng As từ trầm tích. Một nghiên cứu được thực hiện tại Việt Nam bởi tác giả E. Eiche, et al (2008) đối với trầm tích già và trẻ cho thấy ở khu vực trầm tích trẻ nồng độ As trong nước ngầm cao hơn ở khu vực trầm tích già mặc dù tổng As trong trầm tích ở cả hai khu vực này là tương đương nhau [6]. Tuy nhiên, khi xét với khu vực nghiên cứu này thì có vẻ giả thiết trên không còn đúng với tất cả các vị trí. Nồng độ As trong nước ngầm cao được bắt gặp ở Vân Cốc và Phùng (>200 µg/l), còn các vị trí còn lại có nồng độ As trong nước ngầm tương tự nhau (<100 µg/l) (hình 4). Có thể thấy giả thuyết trên có vẻ đúng đối với trường hợp nước ngầm ở Vân Cốc, Phú Kim, Vân Phúc và Phúc Hòa nhưng ở Phùng thì lại đi ngược giả thiết trên. Điều này có thể do trong thực tế, sau khi giải phóng vào nước ngầm lượng As này không nằm lại tại đó mà có thể đã bị vận chuyển đi xa bởi các dòng chảy ngầm. Ngoài ra, điều cần thiết nữa để giải phóng As từ trầm tích vào nước ngầm là môi trường chứa trầm tích trong các tầng chứa nước cần phải có điều kiện khử đủ mạnh để diễn ra quá trình khử hòa tan khoáng sắt chứa As.

Nhìn chung, có thể nói lượng As liên kết trên các pha Fe linh động (dễ hòa tan, Fe hoạt động, oxyhydroxit tinh thể) và trên pha hấp phụ ion đóng vai trò quyết định hàm lượng As bị hòa tan vào nước ngầm, chứ không phải lượng As tổng có trong trầm tích. Điều đó cho thấy khả năng ô nhiễm As trong các tầng chứa nước phụ thuộc vào cấu trúc khoáng của các hạt trầm tích và việc nghiên cứu cấu trúc khoáng này là điều cần thiết khi xem xét nguyên nhân gây ô nhiễm tầng chứa nước bởi As. Ngoài ra, các yếu tố thủy văn

có liên quan đến dòng chảy nước ngầm cũng nên được xem xét nghiên cứu.

Kết luận

Các kết quả nghiên cứu trên đây cho thấy, hàm lượng As trong trầm tích ở khu vực nghiên cứu nằm trong khoảng nồng độ As phổ biến trong trầm tích trên thế giới. Tuy nhiên, sự phân bố của As trên các pha khoáng trong trầm tích là khác nhau. Cụ thể: As phân bố chủ yếu trên pha khoáng pyrit và khoáng oxyhydroxit sắt tinh thể (chiếm 50-90%), lượng As trên pha hấp phụ ion chiếm một phần đáng kể (10-25%), và lượng As liên kết với pha khoáng dễ hòa tan và khoáng Fe hoạt động là không đáng kể. Sự phân bố As trên các pha khoáng cũng khác nhau theo vị trí địa lý: đối với trầm tích gần sông As chủ yếu tập trung trên pha oxyhydroxit sắt tinh thể, còn với trầm tích xa sông As lại phân bố chủ yếu trên pha khoáng bền vững (pyrit).

Từ sự phân bố của As trên trầm tích có thể kết luận rằng, có mối liên hệ giữa lượng As trong trầm tích và nước ngầm. Và As được giải phóng ra nước ngầm từ nguồn chính là As dạng linh động trong trầm tích.

Lời cảm ơn

Các tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ về thiết bị và kinh phí của dự án hợp tác quốc tế “Dự đoán ô nhiễm As trong nước ngầm ở vùng đồng bằng bồi tích Đông Nam Á (PREAS)” giữa Viện Khảo sát Địa chất Đan Mạch và Greenland (GEUS), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (VNU-HUS) và Trường Đại học Mỏ - Địa chất (HUMG) do EU tài trợ.

Tài liệu tham khảo

- [1] P.L. Smedley and D.G. Kinniburgh (2002), “A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters”, *Applied Geochemistry*, **17**, pp.517-568.
- [2] Michael Berg, Hong Con Tran, Thi Chuyen Nguyen, Hung Viet Pham, Roland Schertenleib and Walter Giger (2001), “Arsenic Contamination of Groundwater and Drinking Water in Vietnam: A Human Health Threat”, *Environmental Science & Technology*, **35**(13), pp.2621-2626.
- [3] Shiv Shankar, Uma Shanker and Shikha (2014), “Arsenic Contamination of Groundwater: A Review of Sources, Prevalence, Health Risks, and Strategies for Mitigation”, *The Scientific World Journal*, 2014, doi: 10.1155/2014/304524.

- [4] H.E. Lenny Winkel, Pham Thi Kim Trang, Vi Mai Lan, Caroline Stengel, ManouchehrAmini, Nguyen Thi Ha, Pham Hung Viet, Michael Berg (2011), “Arsenic pollution of groundwater in Vietnam exacerbated by deep aquifer exploitation for more than a century”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **108**(4), pp.1246-1251.
- [5] Dieke Postma, Flemming Lasen, Nguyen Thi Minh Hue, Mai Thanh Duc, Pham Hung Viet, Pham Quy Nhan, Soren Jessen (2007), “Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: Controlling geochemical processes and reactive transport modeling”, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **71**, pp.5054-5071.
- [6] Elisabeth Eiche, Thomas Neumann, Michael Berg, Beth Weinman, Alexander van Geen, Stefan Norra, Zsolt Berner, Pham Thi Kim Trang, Pham Hung Viet and Doris Stuben (2008), “Geochemical processes underlying a sharp contrast in groundwater arsenic concentration in a village on Red River delta, Viet Nam”, *Applied Geochemistry*, **23**, pp.3143-3154.
- [7] C.A.J. Appelo and D. Postma (2005), *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd edition, A.A. Balkema Publishers, The Netherlands.
- [8] Suiling Wang, Catherine N. Mulligan (2008), “Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review”, *Environmental International*, **34**, pp. 867-879.
- [9] Walter W. Wenzel, Natalie Kirchbaumer, Thomas Prohaska, Gerhard Stingeder, Enzo Lombi, Domy C. Adriano (2001), “Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure”, *Analytica Chimica Acta*, **436**, pp.309-323.
- [10] Michael Berg, Pham Thi Kim Trang, Caroline Stengel, Johanna Buschmann, Pham Hung Viet, Nguyen Van Dan, Walter Giger and Doris Stuben (2008), “Hydrological and sedimentary controls leading to arsenic contamination of groundwater in the Hanoi area, Vietnam: The impact of iron-arsenic ratios, peat, river bank deposits, and excessive groundwater abstraction”, *Chemical Geology*, **249**, pp.91-112.
- [11] Nguyễn Thị Hoa Mai, Phạm Thị Kim Trang, Cao Thị Mai Trang, Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Như Khuê, Hoàng Thị Tươi, Phạm Hùng Việt, Dieke Postma (2012), “Tối ưu quy trình chiết As trong trầm tích”, *Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, **28**, pp.239-246.

Ảnh hưởng của sự thay đổi cấu trúc cation đến tính chất hóa lý và điện hóa của chất lỏng ion nhóm ammonium tứ cấp

Võ Duy Thanh*, Lê Mỹ Loan Phụng, Phùng Quán, Trần Văn Mẫn

Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 11/10/2016, ngày chuyển phản biện 18/10/2016, ngày nhận phản biện 14/11/2016, ngày chấp nhận đăng 18/11/2016

Chất lỏng ion (ILs) trên cơ sở muối ammonium tứ cấp và anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($R_1R_2R_3R_4N^+TFSI$) được tổng hợp và khảo sát tính chất hóa lý và điện hóa để ứng dụng làm chất điện giải trong pin lithi-ion. Sự thay đổi cấu trúc của cation ammonium do chiều dài dây alkyl quanh các nhóm R_1, R_2, R_3, R_4 dẫn đến sự thay đổi tính chất nhiệt (nhiệt độ nóng chảy, thủy tinh hóa, kết tinh, phân hủy), độ nhớt, tỷ trọng, độ dẫn điện và độ bền oxy hóa khử của chất lỏng ion. Trên cơ sở xem xét sự thay đổi cấu trúc - tính chất của chất lỏng ion kết hợp với tính toán HOMO và LUMO về độ bền oxy hóa khử đã giúp xác định cấu trúc tối ưu của cation và chất lỏng ion tổng hợp để đạt được tính năng điện hóa tốt nhất định hướng ứng dụng để thay thế các hệ điện giải trên cơ sở dung môi hữu cơ có nguy cơ gây cháy nổ trong pin sạc lithi-ion.

Từ khóa: cấu trúc cation, chất lỏng ion, dây alkyl, độ bền oxy hóa khử, pin sạc lithi-ion.

Chỉ số phân loại I.4

Mở đầu

Chất lỏng ion là một dạng muối nóng chảy ở nhiệt độ thấp, trong khoảng 25-100°C, hợp chất được cấu tạo chủ yếu bởi anion hữu cơ kết hợp với cation hữu cơ/vô cơ hoặc ngược lại [1, 2]. Chính vì thế, chất lỏng ion khá đa dạng và cũng có thể thiết kế được chất lỏng ion với các tính chất mong muốn dựa trên sự thay đổi cấu trúc của cation hay anion. Điểm nổi bật của chất lỏng ion là có thể sử dụng như dung môi để hòa tan, tách chiết, sử dụng như xúc tác, phụ gia hay chất điện giải trong nguồn điện hóa học (pin nhiên liệu, pin sạc lithi) [3-5]. Chất lỏng ion chủ yếu gồm các ion nên ngoài khả năng có thể hòa tan các hợp chất phân cực thì có thể dẫn điện được dưới tác động của điện trường. Do vậy, chất lỏng ion có thể ứng dụng làm chất điện giải thương mại để thay thế các dung môi hữu cơ phân cực hiện nay đang là nguyên nhân chính dẫn đến gây cháy nổ trong pin sạc lithi-ion.

Chất lỏng ion có thể phân thành các nhóm chính trên cơ sở cation gồm có: pyrrolidinium, piperidinium, ammonium tứ cấp (quaternary ammonium), imidazolium... Các anion thường được sử dụng kết hợp để tạo nên chất lỏng ion ở nhiệt độ phòng như:

anion triflate, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, anion BETI. Trong đó, nhóm chất lỏng ion trên cơ sở ammonium tứ cấp, pyrrolidinium, imidazolium với anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide được nghiên cứu chủ yếu để ứng dụng làm môi trường điện giải. So với chất lỏng ion nhóm pyrrolidinium, imidazolium thì chất lỏng ion nhóm ammonium tứ cấp có độ bền oxy hóa khử tốt nhất, nhưng nhược điểm chính là độ nhớt thường lớn hơn so với chất lỏng ion khác. Để khắc phục nhược điểm lớn về độ nhớt, sự thay đổi cấu trúc cation/anion được xem xét để đạt được tối ưu về độ nhớt, độ dẫn và độ bền oxy hóa khử. Trong nghiên cứu này, sự thay đổi độ dài dây alkyl trên cation ammonium tứ cấp được xem xét ảnh hưởng đến tính chất hóa lý và điện hóa của chất lỏng ion tổng hợp, trên cơ sở kết hợp với các kết quả tính toán lượng tử về năng lượng liên kết HOMO và LUMO để giải thích mối liên hệ giữa cấu trúc và tính chất của chất lỏng ion.

Phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp chất lỏng ion

Chất lỏng ion được tổng hợp qua hai giai đoạn chính là tạo muối halogenur ammonium tứ cấp và tạo chất lỏng ion thông qua phản ứng trao đổi của halogenur

*Tác giả liên hệ: Email: vodthanh@hcmus.edu.vn

The effect of cation structure to the physicochemical and electrochemical properties of quaternary ammonium ionic liquids

Summary

Ionic liquids (ILs) based on aliphatic quaternary ammonium cations and bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur anions ($R_1R_2R_3R_4N^+TFSI$) are synthesized and physicochemically and electrochemically characterized for using as electrolytes in lithium-ion batteries. The alkyl ammonium cation structure was investigated by changing the alkyl chain length of R_1, R_2, R_3, R_4 alkyl substituents. The results of thermal properties (melting point, crystallization, and glass transition temperature), viscosity, ionic conductivity, and electrochemical stability combined with HOMO/LUMO calculation explained the cation structure - properties relation as well as predicted the optimized ionic liquids for replacing the conventional electrolytes in lithium-ion batteries.

***Keywords:* alkyl chain length, cation structure, ionic liquid, lithium-ion batteries, oxidation stability.**

***Classification number* 1.4**

ammonium tứ cấp và muối lithium. Quá trình tổng hợp và làm sạch chất lỏng ion nhóm ammonium tứ cấp được mô tả chi tiết trong nghiên cứu trước đây của M.L.P. Le và cộng sự [6].

Điều kiện phản ứng tốt nhất với hiệu suất tổng hợp chất lỏng ion có thể đạt được khoảng 90%. Chất lỏng ion sau khi tổng hợp sẽ được làm khan trong tủ sấy chân không Buchi ở nhiệt độ 100°C và bảo quản trong buồng chân không đối lưu khí Argon (hàm lượng nước và oxy được kiểm soát nhỏ hơn 5 ppm). Cơ cấu

của chất lỏng ion được xác định bằng phổ 1H -NMR, ^{13}C -NMR trong dung môi DMSO cho thấy chất lỏng ion tổng hợp có cấu trúc và độ tinh khiết đạt yêu cầu để ứng dụng làm chất điện giải trong pin sạc lithium.

Khảo sát tính chất hóa lý và điện hóa

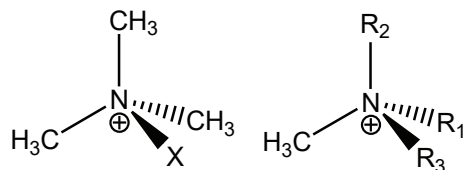
Tính chất nhiệt của chất lỏng ion gồm nhiệt độ nóng chảy (T_m), nhiệt độ kết tinh (T_c), nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g), nhiệt độ phân hủy (T_d) của chất lỏng ion được xác định bằng phương pháp đo nhiệt trọng lượng (TGA) trên thiết bị Q500 TA Instrument (Mỹ) và phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DSC) trên thiết bị 1 STAR METTLER TOLEDO (Thụy Sĩ). Tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút trong môi trường khí Nitơ (N_2).

Độ nhớt của chất lỏng ion được xác định bằng nhớt kế Ostwald CANON I50 ở nhiệt độ phòng. Phép đo độ nhớt được thực hiện trong buồng chân không đối lưu khí argon. Tỷ trọng của chất lỏng ion được xác định bằng phương pháp khối lượng ở nhiệt độ phòng, trên cân phân tích OHAUS (Mỹ) có độ chính xác 1 mg.

Tính chất điện hóa của chất lỏng ion và muối liti bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur ($LiTFSI$) được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic Voltammetry - CV) và phương pháp đo phóng xạ với dòng cố định (Galvanostatic cycling with Potential Limitation). Độ bền oxy hóa khử của chất lỏng ion và hệ điện giải được thực hiện trong hệ đo điện hóa gồm ba điện cực: điện cực làm việc là điện cực khối platin, đường kính 1 mm, điện cực so sánh là $Ag/AgNO_3$ (0,001M)/TPAB (0,01M), dung môi acetonitrile (giá trị thế là 0,548V so với điện cực hydrogen tiêu chuẩn và 3,548 so với điện cực Li^+/Li), điện cực đối là thanh platin. Đo độ dẫn bằng phương pháp tổng trở điện hóa, trong vùng tần số 10 mHz - 10⁵ MHz, trên thiết bị điện hóa VSP 3B Biologic (Pháp) sử dụng phần mềm EC-Lab phiên bản v10.36.

Chất lỏng ion với cấu trúc cation ammonium tứ cấp $[N_{xyz}]^+$ được tính toán lý thuyết về năng lượng HOMO, LUMO bằng cách sử dụng phần mềm Gaussian kết hợp với một số phần mềm hóa học hỗ trợ khác như Gaussview (hình 1). Cấu trúc các cation ammonium tối ưu hóa bằng phương pháp Hartree-Fock (HF) và phương pháp phiếm hàm mật độ DFT cùng với bộ hàm cơ sở B3LYP/6311++G(2d,p). Từ cấu trúc đã được

tối ưu hóa tính năng lượng tổng, năng lượng điểm không (ZPE), mô men lưỡng cực, năng lượng HOMO, LUMO.



R1, R2, R3: có thể là metyl, etyl,...; X có thể là butyl, hexyl hay octyl

Hình 1: cấu trúc của cation ammonium tứ cấp

Kết quả và thảo luận

Tính chất nhiệt của chất lỏng ion

Các chất lỏng ion với cation ammonium tứ cấp mạch thẳng và anion bis(trifluoromethane sulfonyl) imide đã tổng hợp với hiệu suất cao gồm: N_{1123} TFSI (83%); N_{1124} TFSI (87%); N_{1125} TFSI (97,5%); N_{1224} TFSI (96%); N_{1225} TFSI (100%); N_{1334} TFSI (97%); N_{1335} TFSI (98%). Các chất tổng hợp được định danh bằng $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ và phổ LC-MS cho thấy sản phẩm sạch và đạt yêu cầu điện hóa.

Tính chất nhiệt của chất lỏng ion bao gồm nhiệt độ nóng chảy (T_m), nhiệt độ kết tinh (T_c), nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g) và nhiệt độ phân hủy (T_d) được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DSC) và nhiệt trọng lượng (TGA). Nhiệt độ nóng chảy của các chất lỏng ion phụ thuộc vào kích thước của cả cation lẫn anion, năng lượng liên kết liên phân tử, tính đối xứng trong cơ cấu cation, anion và độ tự do trong phân tử chất lỏng. Các chất lỏng có cùng anion, khi dây alkyl trên cation của chất lỏng ion amonium tứ cấp mạch thẳng càng lớn thì nhiệt độ nóng chảy càng giảm (bảng 1).

Bảng 1: các giá trị về nhiệt độ, độ nhớt, khối lượng riêng, độ dẫn ion của các chất lỏng ion nhóm ammonium tứ cấp

ILs	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	Khối lượng riêng g.ml ⁻¹ , 30°C	Độ nhớt η / mPa.s, 35°C	Độ dẫn ion σ / mS.cm ⁻¹ , 35°C
N_{1123} TFSI	-12	452	-66	1,4	55,7	3,3
N_{1124} TFSI	-10	446	-	1,4	70,4	2,6
N_{1125} TFSI	-8	403	-21	1,3	94,9	1,9
N_{1224} TFSI	10	446	-43	1,4	85,0	2,8
N_{1225} TFSI	-15	445	-	1,3	88,4	1,8
N_{1334} TFSI	47	485	-14	1,2	289,0	0,7
N_{1335} TFSI	-9	433	-72	1,2	269,0	0,7
1M LiPF ₆ /EC/DMC	-	-	-	1,2	3,1	4,5
EMITFSI [7]	-16	414	-35	1,5	24,9	2,4
Py ₁₄ TFSI [8]	-5	418	-87	1,4	81	2,6
PP ₁₄ TFSI [9]	-	408	-77	1,3	173	0,6

Chất lỏng amonium tứ cấp mạch thẳng tổng hợp với cation có tính bất đối xứng cao (N_{1123} TFSI, N_{1124} TFSI, N_{1125} TFSI) làm cho nhiệt độ nóng chảy (T_m) thấp hơn đáng kể so với cấu trúc có tính đối xứng (N_{122x} , N_{133x} TFSI). Cụ thể trong kết quả phân tích của M.L.P. Le và các cộng sự [6], các chất ILs có tính đối xứng cao như N_{1112} TFSI ($T_m = 109^\circ\text{C}$); N_{1116} TFSI ($T_m = 32^\circ\text{C}$) hay N_{1222} TFSI ($T_m = 129^\circ\text{C}$) thì nhiệt độ nóng chảy sẽ lớn hơn các ILs khác. Các chất lỏng ion đều bị phân hủy ở nhiệt độ rất cao ($> 350^\circ\text{C}$). Kết quả phân tích nhiệt cho thấy các chất lỏng ion với cation của nhóm amonium tứ cấp mạch thẳng đã tổng hợp đều có nhiệt độ phân hủy rất lý tưởng (lớn hơn 400°C), trong khi các chất điện giải thông thường nhiệt độ phân hủy thấp hơn do sử dụng các dung môi hữu cơ dễ bay hơi và không bền nhiệt.

Khi tăng chiều dài dây alkyl của cùng một cấu trúc cation thì nhiệt độ phân hủy giảm: N_{1123} TFSI ($T_d = 452^\circ\text{C}$); N_{1124} TFSI ($T_d = 446^\circ\text{C}$); N_{1125} TFSI ($T_d = 403^\circ\text{C}$). Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của M.L.P. Le và các cộng sự [6] về các ILs như N_{1114} TFSI ($T_d = 400^\circ\text{C}$); N_{1116} TFSI ($T_d = 395^\circ\text{C}$); N_{1118} TFSI ($T_d = 380^\circ\text{C}$). Khi kích thước cation hoặc anion tăng thì nhiệt độ phân hủy sẽ tăng. So sánh với ILs imidazolium (EMI) hay ILs pyrrolidinium (Py_{1x}) thì ILs amonium tứ cấp bền nhiệt hơn; nhiệt độ phân hủy của EMITFSI ($T_d = 414^\circ\text{C}$) và Py₁₄TFSI ($T_d = 418^\circ\text{C}$).

Độ dẫn và độ nhớt của chất lỏng ion

Nhìn chung độ nhớt của ILs với cation là amonium tứ cấp mạch thẳng đều lớn hơn so với chất điện giải thương mại LiPF₆/EC-DMC (1:1) ($\eta = 3,1$ mPa.s). Độ nhớt chủ yếu bị chi phối bởi lực Vanderwaal và liên kết hydro. Chiều dài dây alkyl trên cation càng tăng hoặc kích thước anion càng lớn dẫn đến tăng độ nhớt của ILs tăng do sự gia tăng khối lượng phân tử và lực tương tác Vanderwaal. Cụ thể như trong cùng nhiệt độ 30°C , ILs N_{1123} TFSI có ($\eta = 55,7$ mPa.s), ILs N_{1124} TFSI có ($\eta = 70,4$ mPa.s) và N_{1125} TFSI có ($\eta = 94,9$ mPa.s).

Ngoài ra độ nhớt còn bị ảnh hưởng bởi tính đối xứng với các ion, nhiệt độ và chất phụ gia. Khi dây alkyl của cation ở dạng càng đối xứng thì độ nhớt càng cao và theo dự đoán là độ nhớt sẽ giảm khi tăng

nhệt độ. Ngoài ra sự biến đổi độ nhớt tương thích với nhiệt độ bắt đầu kết tinh (T_c): cụ thể với N_{1225} TFSI ($T_c = -14,7^\circ\text{C}$) có độ nhớt là 88,4 mPa.s; N_{1124} TFSI ($T_c = -22,1^\circ\text{C}$) có độ nhớt là 70,0 mPa.s.

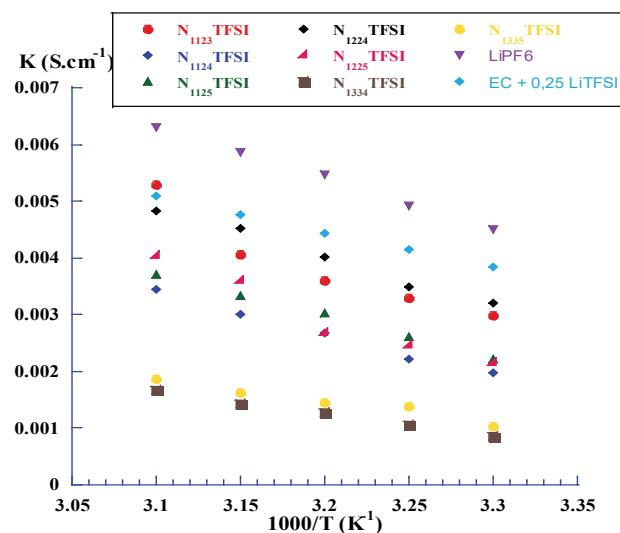
Như đã biết, độ nhớt cao làm hạn chế khả năng di chuyển của các ion trong hệ điện giải. Tuy nhiên, có thể làm giảm độ nhớt bằng việc thay đổi cấu trúc cation hoặc anion, cụ thể là (i) thay đổi chiều dài dây alkyl: theo tham khảo về độ nhớt ở 20°C của một số chất lỏng ion cho thấy N_{1114} TFSI là 148,0 mPa.s; N_{1116} TFSI là 205,0 mPa.s; N_{1118} TFSI là 257,0 mPa.s; N_{1123} TFSI là 82,0 mPa.s [6]; (ii) hòa tan ILs với một lượng nhỏ dung môi phân cực xác định mà không làm ảnh hưởng đến tính chất bền nhiệt của ILs; (iii) phối trộn các chất lỏng ion khác nhau có độ nhớt thấp hơn với tỷ lệ nhất định cũng làm giảm độ nhớt của chất lỏng ion mong muốn.

Độ nhớt và độ dẫn ion có mối liên hệ chặt chẽ với nhau. So với các chất điện giải thương mại thì chất lỏng ion có độ dẫn điện riêng thấp do độ nhớt cao. Yếu tố độ dẫn của chất lỏng ion phụ thuộc lớn vào bản chất của cả cation và anion. Trên cùng cấu trúc cation, dây alkyl trên cation càng dài thì độ dẫn điện càng thấp, điều này do ngoài tương tác tĩnh điện còn có sự tăng về lực Vanderwaals giữa các phân tử lượng với nhau, làm giảm độ tự do và tốc độ di chuyển của các ion mang điện. Kích thước của các cation và anion lớn nên linh độ ion của chúng giảm đi so với các ion có kích thước nhỏ.

Các kết quả về độ dẫn điện của ILs trên hoàn toàn tương thích với các giá trị độ nhớt đã đo, tức là các ILs có độ nhớt thấp thì độ dẫn sẽ cao. Chất lỏng ion N_{1123} TFSI và ILs N_{1124} TFSI có độ dẫn gần với các chất điện giải thông thường, còn các ILs còn lại có độ dẫn điện thấp hơn. Nhìn chung, các ILs amonium tứ cấp mạch thẳng có dây alkyl càng dài, cấu trúc càng đối xứng thì độ dẫn càng thấp so với ILs ammonium tứ cấp mạch vòng (piperidinium hay pyrrolidinium) và chất điện giải thương mại (bảng 1).

Bên cạnh yếu tố độ nhớt, nồng độ ion, độ dẫn còn phụ thuộc đáng kể vào nhiệt độ, nhiệt độ càng cao độ dẫn càng tăng. Nhiệt độ tăng thì độ dẫn điện tăng nhanh do sự giảm độ nhớt và tăng tốc độ chuyển động

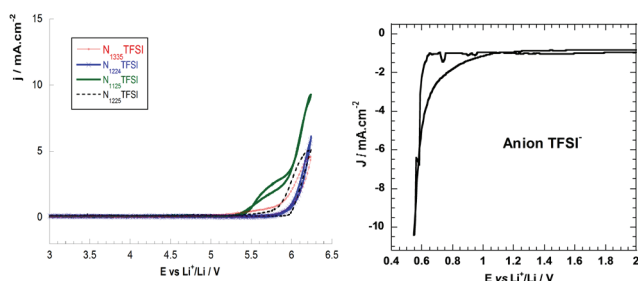
của các ion. Các ion chuyển động nhanh dễ dàng bứt ra khỏi tương tác tĩnh điện để chuyển động về phía của từ trường. Sự phụ thuộc độ dẫn điện vào nhiệt độ của các ILs được thể hiện trong hình 2.



Hình 2: độ dẫn ion theo nhiệt độ của các chất lỏng ion amonium tứ cấp mạch thẳng

Độ bền oxy hóa khử của chất lỏng ion kết hợp với tính toán lượng tử HOMO và LUMO

Độ bền oxy hóa khử của chất điện giải là yếu tố quan trọng quyết định đến vùng thế hoạt động cũng như dung lượng và tuổi thọ của pin. Để chất lỏng ion có thể sử dụng làm chất điện giải trong pin sạc thì cửa sổ điện hóa phải lớn và phù hợp với vùng thế hoạt động của vật liệu điện cực. Cửa sổ điện hóa được xác định là thế giới hạn khử (E_{cathodic}) và thế giới hạn oxy hóa (E_{anodic}) của chất lỏng ion. Thông thường, độ bền khử do anion quyết định, đối với anion TFSI thì độ bền khử trong khoảng $0,9 \pm 0,1$ V với Li^+/Li . Độ bền oxy hóa do cấu trúc cation quyết định. Giới hạn bền oxy hóa của chất lỏng ion (E_{anodic}) được xác định ở mật độ dòng 5 mA.cm^{-2} . Các chất lỏng ion amonium tứ cấp mạch thẳng có độ bền oxy hóa rất lý tưởng, đường thế khá ổn định trong vùng thế từ 3,5 V đến 6,4 V so với thế Li/Li^+ (bảng 2). Đây là vùng thế an toàn cho việc sử dụng các chất lỏng ion làm chất điện giải trong pin sạc. Khi tăng chiều dài dây alkyl của cation thì độ bền oxy hóa có xu hướng giảm đi (hình 3). Hai chất lỏng ion có cửa sổ bền oxy hóa khử cao nhất là N_{1123} TFSI và N_{1124} TFSI.



Hình 3: đường cong quét thế vòng tuần hoàn (CV) trên điện cực làm việc platinum ($d = 25 \text{ mm}$) ở tốc độ quét thế 1 mV.s^{-1} của chất lỏng ion ammonium tứ cấp mạch thẳng và so sánh với chất điện giải thương mại

Bảng 2: thế bền oxy hóa (E_{anodic}) của các chất lỏng ion ammonium tứ cấp so sánh với chất lỏng ion ammonium tứ cấp mạch vòng và chất điện giải thương mại

ILs	E_{anodic} (V) (vs Li^+/Li)
$\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (1:1)	6,2
$\text{N}_{1123}\text{TFSI}$	6,2
$\text{N}_{1124}\text{TFSI}$	6,2
$\text{N}_{1125}\text{TFSI}$	6,1
$\text{N}_{1224}\text{TFSI}$	6,1
$\text{N}_{1225}\text{TFSI}$	6,0
$\text{N}_{1334}\text{TFSI}$	-
$\text{N}_{1335}\text{TFSI}$	5,9
$\text{Py}_{13}\text{TFSI}$ [8]	5,7
$\text{Py}_{14}\text{TFSI}$ [8]	5,7
$\text{PP}_{13}\text{TFSI}$ [9]	6,2
$\text{PP}_{14}\text{TFSI}$ [9]	6,2

So với chất điện giải thương mại LiPF_6 thì độ bền oxy hóa của các ILs ammonium tứ cấp mạch thẳng có giá trị tương đương đến lớn hơn và mật độ dòng thì lại thấp hơn. Nhìn chung các ILs ammonium tứ cấp mạch thẳng có độ bền oxy hóa ổn định, lớn hơn 5,5 V với Li^+/Li , là chất điện giải đầy tiềm năng. Sự ổn định về mặt điện hóa phụ thuộc vào chiều dài dây alkyl và kích thước cation.

Để giải thích độ bền oxy hóa khử của các chất lỏng ion, xác định giá trị HOMO của các chất lỏng ion với cấu trúc hình học thẳng hàng. Kết quả tính toán lượng tử bởi công cụ phần mềm Gaussian, phương pháp Hartree-Fock (HF) và Density Function Theory (DFT) và các bộ hàm cơ sở 6-311++G(3df,2p). Giá trị HOMO và LUMO của chất lỏng ion được trình bày ở bảng 3.

Giá trị năng lượng HOMO có mối quan hệ tương quan với độ bền oxy hóa khử của chất lỏng ion khi thay đổi cấu trúc cation. Sự ổn định về mặt điện hóa sẽ cao khi giá trị HOMO thấp.

Nhận thấy các giá trị HOMO tính toán (bảng 3) phụ thuộc vào chiều dài dây alkyl của cation ammonium. Chất lỏng ion $\text{N}_{1123}\text{TFSI}$, $\text{N}_{1224}\text{TFSI}$ có giá trị HOMO lần lượt là -0,4377, -0,4314 và độ bền oxy hóa phù hợp với kết quả thực nghiệm là 6,2 V và 6,1 V. Như vậy dựa vào kết quả ta có thể dự đoán giá trị HOMO của các ILs phải biến đổi theo quy luật tăng dần từng dây ILs $\text{N}_{1123} < \text{N}_{1124} < \text{N}_{1125}$; $\text{N}_{1124} < \text{N}_{1224} < \text{N}_{1225} < \text{N}_{1335}$; $\text{N}_{1125} < \text{N}_{1225} < \text{N}_{1335}$. Kết quả độ ổn định điện hóa đã đo đối với ILs trên có giá trị tương thích với quy luật biến đổi giá trị năng lượng HOMO.

Bảng 3: giá trị HOMO và LUMO tính toán cho các chất lỏng ion có cấu trúc cation thay đổi về độ dài dây alkyl

Cấu trúc cation	Tên ILs	M (g/mol)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Band gap	HOMO
	$[\text{N}_{1114}]^+$ $\text{N}_{1114}\text{TFSI}$	396,37	-0,4394	-0,0940	0,3454	
	$[\text{N}_{1123}]^+$ $\text{N}_{1123}\text{TFSI}$	396,33	-0,4377	-0,0906	0,3471	
	$[\text{N}_{1233}]^+$ $\text{N}_{1233}\text{TFSI}$	424,43	-0,4323	-0,0896	0,3427	
	$[\text{N}_{1224}]^+$ $\text{N}_{1224}\text{TFSI}$	424,43	-0,4314	-0,0886	0,3428	

Kết luận

Chất lỏng ion trên cơ sở muối ammonium tứ cấp được tổng hợp thành công với hiệu suất cao và đạt yêu cầu về tính chất điện hóa định hướng ứng dụng trong pin lithi-ion. Sự thay đổi chiều dài dây alkyl trên cấu trúc cation cho thấy sự thay đổi về tính chất nhiệt, độ nhớt, độ dẫn, độ bền oxy hóa khử giúp khẳng định mối liên hệ giữa cấu trúc và tính chất của chất lỏng ion. Trên cơ sở tính toán lượng tử về năng lượng liên kết HOMO và LUMO cũng cho thấy sự thay đổi độ dài dây alkyl của cấu trúc cation đến độ bền oxy hóa khử của chất lỏng ion. Như vậy, có thể dự đoán và đưa ra thiết kế về cấu trúc chất lỏng ion để đạt được các tính chất hóa lý và điện hóa như mong muốn dựa trên tính toán lượng tử. Chất lỏng ion có sự bất đối xứng cao và

chiều dài dây alkyl ngắn nhất là N_{1123} TFSI cho kết quả về độ nhớt, độ dẫn và độ bền oxy hóa tốt nhất cho thấy có tiềm năng ứng dụng làm chất điện giải trong pin sạc lithi-ion.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được thực hiện với sự tài trợ kinh phí từ Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh thông qua nhiệm vụ thường xuyên mã số TX2016-18-04. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

Tài liệu tham khảo

- [1] P. Wasserscheid (2010), *Handbook of Green Chemistry: Ionic Liquids*, Wiley, Weinheim, 6.
- [2] Y. Wang, W.H. Zhong (2015), "Development of electrolytes towards achieving safe and high-performance energy storage devices: A review", *Chem. Electro. Chem.*, **2**(1), pp.22-36.
- [3] R.D. MacFarlane, M. Forsyth, C. Patrick, Howlette, J.M. Pringle, S. Jiazeng, G. Annat, W. Neil, E.I. Izgorodina (2007), "Ionic liquids in Electrochemical devices and processes : Managing Interfacial Electrochemistry", *Acc. Chem. Res.*, **40**, pp.1165-1173.
- [4] L. Lombardo, S. Brutti, M.A. Navarra, S. Panero, P. Reale (2013), "Mixtures of ionic liquid e Alkylcarbonates as electrolytes for safe lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, **227**, pp.8-14.
- [5] V. Chakrapani, F. Rusli, M.A. Filler, P.A. Kohl (2011), "Quaternary ammonium ionic liquid electrolyte for a silicon nanowire-based lithium ion battery", *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, pp.22048.22053.
- [6] M.L.P. Le, F. Alloin, P. Strobel, J.C. Lepretre, C.P. Valle, P. Judeinstein (2010), "Structure-properties relationships of lithium electrolytes based on ionic liquid", *Journal of Physical Chemistry B*, **114**, pp.894-903.
- [7] M.L.P. Le, F. Alloin, T.N. Anh, N.H.K. Ngo, T.G. Nguyen, V.M. Tran (2015), "Green innovative electrolyte based on quaternary ammonium ionic liquids for achieving safe and high performance lithium battery", *The 4th Analytical Vietnam Conference, Conference proceeding*, Ho Chi Minh city, pp.15-16.
- [8] M.L.P. Le, F. Alloin, P. Strobel (2011), "Electrolyte base on fluorinated cyclic quaternary ammonium ionic liquids for lithium battery", *Ionics*, **18**, pp.1-9.
- [9] K.V. Phan, V.M. Tran, N.A. Nguyen, T.G. Nguyen, M.L.P. Le (2014), "Tổng hợp và khảo sát tính chất hóa lý điện hóa của chất lỏng ion imidazolium làm hệ điện giải trong pin sạc lithi", *Tạp chí Hóa học*, **52 (6B)**, pp.21-25.

Đa dạng họ Lan (Orchidaceae) ở Vườn Quốc gia Phú Quốc, tỉnh Kiên Giang

Đặng Văn Sơn^{1*}, Trương Bá Vương¹, Nguyễn Thị Mai Hương¹, Hoàng Nghĩa Sơn¹
Mai Trường¹, Nguyễn Hồng Quân², Lê Minh Dũng²

¹Viện Sinh học nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Vườn Quốc gia Phú Quốc, tỉnh Kiên Giang

Ngày nhận bài 5/10/2016, ngày chuyển phản biện 11/10/2016, ngày nhận phản biện 7/11/2016, ngày chấp nhận đăng 14/11/2016

Kết quả nghiên cứu đa dạng họ Lan (Orchidaceae) ở Vườn Quốc gia Phú Quốc, tỉnh Kiên Giang đã xác định được 125 loài thuộc 59 chi. Trong đó, tất cả các loài (trừ lan phụ sinh) đều có giá trị làm cảnh, 10 loài làm thuốc và 3 loài là Vân hài (*Paphiopedilum callosum*), Thạch mộc Việt Nam (*Dendrobium blaoense*) và Cánh sét (*Dendrobium ochraceum*) nằm trong Sách đỏ Việt Nam (2007) và Nghị định 32/2006/NĐ-CP của Chính phủ. Dạng sống của các loài thuộc họ Lan (Orchidaceae) cũng được thống kê, 82 loài Phong lan (Epi); 17 loài Địa lan (Lit); 13 loài vừa Phong lan (Epi) và Thạch lan (Lit); 4 loài Lan hoại sinh (Sap); 4 loài vừa Thạch lan (Lit) và Địa lan (Ter); 3 loài vừa Phong lan (Epi), Thạch lan (Lit) và Địa lan (Ter); 1 loài Thạch lan (Lit); 1 loài vừa Phong lan (Epi) và Địa lan (Ter). Đặc biệt, đã ghi nhận được 3 cá thể Vân hài (*Paphiopedilum callosum*) dạng bạch tạng mọc tự nhiên, đồng thời bổ sung vùng phân bố mới của loài Nhãn điệp đen đỏ (*Liparis atrosanguinea*) cho hệ thực vật Việt Nam.

Từ khóa: đa dạng họ Lan (Orchidaceae), Kiên Giang, Phú Quốc, thực vật một lá mầm.

Chỉ số phân loại 1.6

Diversity of Orchidaceae from Phu Quoc National Park, Kien Giang province

Summary

A study on the diversity of Orchids from Phu Quoc National Park in Kien Giang province was carried out and identified 125 species, 59 genera. Among them, all species (except for saprophytes) were used as ornamental plants; 10 species were used for medicinal herbs; and 3 species *Paphiopedilum callosum*, *Dendrobium blaoense* and *Dendrobium ochraceum* were listed for conservation in Vietnam Red Data Book, Part II, Plants (2007) and the Decree 32/2006/ND-CP of the Government. The life forms of Orchids were divided into groups including (1) epiphytes with 82 species; (2) terrestrials with 17 species; (3) epiphytes and lithophytes with 13 species; (4) saprophytes with 4 species; (5) lithophytes and terrestrials with 4 species; (6) epiphytes and lithophytes and terrestrials with 3 species; (7) lithophytes with 1 species; and (8) epiphytes and terrestrials with 1 species. Especially, three albino individuals of *Paphiopedilum callosum* species were found in the wild nature, and a new distribution of *Liparis atrosanguinea* species was also recorded for the flora of Vietnam.

Keywords: diversity of Orchidaceae, Kien Giang, monocots, Phu Quoc.

Classification number 1.6

Đặt vấn đề

Vườn Quốc gia (VQG) Phú Quốc nằm ở phía đông bắc của đảo Phú Quốc, thuộc địa phận 6 xã gồm: Cửa Dương, Cửa Cạn, Bãi Thơm, Gành Dầu, Hàm Ninh và Dương Tơ của huyện đảo Phú Quốc, tỉnh Kiên Giang; có tọa độ địa lý từ 10°12'07" đến 10°27'02" vĩ độ Bắc và từ 103°50'04" đến 104°04'40" kinh độ Đông; phía bắc, phía đông và phía tây giáp với Biển Đông, phía nam và đông nam giáp xã Cửa Dương và Hàm Ninh, với tổng diện tích tự nhiên 29.625 ha. Các sinh cảnh đặc trưng của VQG là hệ sinh thái rừng thường xanh cây lá rộng, hệ sinh thái rừng úng phèn và hệ sinh thái rừng ngập mặn. Đây được xem là nơi bảo tồn các loài lan quý hiếm và đặc hữu cho khu vực

*Tác giả liên hệ: Email: dvsonitb@yahoo.com.vn

Tây Nam Bộ, phía nam Việt Nam. Theo kết quả nghiên cứu của Phân viện Điều tra quy hoạch rừng Nam Bộ (2002) [1], thì VQG Phú Quốc có khoảng 46 loài thuộc 28 chi, và năm 2009 tác giả Lý Thọ [2] đã cập nhật và phát hiện bổ sung lên đến 99 loài thuộc 53 chi, tuy nhiên năm 2014, tác giả Đặng Minh Quân trong luận án Tiến sĩ của mình [3] chỉ thống kê có 80 loài và nhiều loài công bố trước đó không được cập nhật trong nghiên cứu này; trong đó có nhiều loài không chỉ có giá trị khoa học mà còn có giá trị kinh tế cao. Điều tra, cập nhật tính đa dạng của các loài lan hoang dã là một trong những nhiệm vụ rất quan trọng, giúp Ban quản lý của VQG có cơ sở khoa học trong việc đề xuất các chiến lược phát triển và bảo tồn nguồn tài nguyên thiên nhiên nói chung và nguồn gen của các loài lan hoang dã nói riêng ở hiện tại và trong tương lai.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu

Tất cả các loài thuộc họ Lan (Orchidaceae) phân bố ở VQG Phú Quốc, tỉnh Kiên Giang.

Phương pháp nghiên cứu

Tiến hành điều tra và thu mẫu các loài thuộc họ Lan (Orchidaceae) theo tuyến thông qua các sinh cảnh khác nhau, thời gian điều tra được thực hiện 5 đợt, mỗi đợt từ 7-10 ngày (tháng 12/2013, tháng 4 và 8/2014, tháng 12/2015 và tháng 6/2016); mẫu lan được thu

thập trong quá trình điều tra, xử lý và chụp ảnh ngoài thực địa, và kèm theo lý lịch mẫu.

Xác định tên khoa học và dạng sống các loài thuộc họ Lan (Orchidaceae) theo phương pháp hình thái so sánh trên cơ sở các tài liệu công bố của Phạm Hoàng Hộ (2003) [4], Nguyễn Tiến Bản *et al.* (2005) [5], Gagnepain & Guillaumin (1932-1934) [6], Cribb (1998) [7], Averyanov *et al.* (2003) [8, 9], Averyanov (2013) [10]... Đồng thời việc xác định tên khoa học còn sử dụng phương pháp chuyên gia cũng như đối chiếu so mẫu với bộ mẫu chuẩn được lưu giữ ở Bảo tàng thực vật thuộc Viện Sinh học nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Đánh giá về giá trị sử dụng các loài lan theo phương pháp phỏng vấn có sự tham gia (PRA) và trên cơ sở các tài liệu công bố của Trần Hợp (1998) [11], Nguyễn Thiện Tịch (2001) [12], Đỗ Tất Lợi (2009) [13], Võ Văn Chi (2012) [14]. Đánh giá tình trạng bảo tồn theo Sách đỏ Việt Nam - Phần thực vật (2007) [15] và Nghị định 32 của Chính phủ.

Kết quả và thảo luận

Đa dạng về thành phần loài

Từ kết quả điều tra thực địa kết hợp với các số liệu phân tích trong phòng thí nghiệm, đã xác định được họ Lan (Orchidaceae) ở VQG Phú Quốc, tỉnh Kiên Giang có 125 loài thuộc 59 chi (xem bảng 1).

Bảng 1: Danh lục các loài thuộc họ Lan (Orchidaceae) ở VQG Phú Quốc

STT	Tên khoa học	Tên Việt Nam	Dạng sống
1	<i>Acampe carinata</i> (Griff.) Panigrahi	Phong lan a cam sáng	Epi
2	<i>Acampe ochracea</i> (Lindl.) Hochr.	A cam sét	Epi
3	<i>Acampe rigida</i> (Buch.-Ham. ex Sm.) P.F.Hunt	A cam cứng	Epi
4	<i>Acriopsis indica</i> C.Wright	Tổ yến ấn	Epi
5	<i>Acriopsis liliifolia</i> (J.Koenig) Seidenf.	Tổ yến Java	Epi
6	<i>Adenoncos vesiculosa</i> Carr	Tuyến thư	Epi
7	<i>Aerides falcata</i> Lindl. & Paxton	Giáng hương	Epi, Lit
8	<i>Agrostophyllum planicaule</i> (Wall. ex Lindl.) Rchb.f.	Xích hủ thân đẹp	Epi
9	<i>Aphyllorchis montana</i> Rchb.f.	Âm lan núi	Sap
10	<i>Apostasia nuda</i> R.Br.	Cổ lan lục hùng	Ter
11	<i>Appendicula congesta</i> Ridl.	Vệ lan dày	Epi

12	<i>Appendicula cornuta</i> Blume	Vệ lan móng	Epi, Lit
13	<i>Appendicula hexandra</i> (J.Koenig) J.J.Sm.	Vệ lan lục hùng	Epi, Lit
14	<i>Arachnis labrosa</i> (Lindl. & Paxton) Rchb.f.	Lan nhện môi hẹp	Epi
15	<i>Bromheadia finlaysoniana</i> (Lindl.) Miq.	Lan đầm lầy	Ter
16	<i>Bulbophyllum abbrevilabium</i> Carr	Cầu diệp môi ngắn	Epi
17	<i>Bulbophyllum cf. pardalotum</i> Garay, Hamer & Siegerist	Cầu diệp	Epi
18	<i>Bulbophyllum cf. simplicilabellum</i> Seidenf.	Cầu diệp môi đơn	Epi
19	<i>Bulbophyllum clandestinum</i> Lindl.	Cầu diệp không cọng	Epi
20	<i>Bulbophyllum flabellum-veneris</i> (J.Koenig) Aver.	Cầu diệp thanh	Epi, Lit
21	<i>Bulbophyllum macranthum</i> Lindl.	Cầu diệp hoa ta	Epi
22	<i>Bulbophyllum macrocoleum</i> Seidenf.	Cầu diệp cô lê	Epi, Lit, Ter
23	<i>Bulbophyllum odoratissimum</i> (Sm.) Lindl. ex Wall.	Cầu diệp thơm	Epi, Lit
24	<i>Bulbophyllum rufinum</i> Rchb.f.	Cầu diệp sói	Epi
25	<i>Bulbophyllum stenobulbon</i> E.C.Parish & Rchb.f.	Cầu diệp đỉnh vàng cam	Epi
26	<i>Calanthe chevalieri</i> Gagnep.	Kiều lan	Ter
27	<i>Calanthe lyroglossa</i> Rchb.f.	Kiều lan lưỡi hình đàn	Ter
28	<i>Calanthe triplicata</i> (Willemet) Ames	Kiều lan xếp ba	Ter
29	<i>Cleisostoma striatum</i> (Rchb.f.) N.E.Br.	Mật khẩu sọc	Epi
30	<i>Cleisostoma subulatum</i> Blume	Mật khẩu móng dùi	Epi
31	<i>Coelogyne trinervis</i> Lindl.	Thanh đạm ba gân	Lit
32	<i>Conchidium muscicola</i> (Lindl.) Rauschert	Ni lan râu	Epi
33	<i>Crepidium calophyllum</i> (Rchb.f.) Szlach.	Ái lan mỹ diệp	Lit, Ter
34	<i>Cryptochilus cf. ctenostachyus</i> Gagnep.	Ẩn thiết trâm	Epi
35	<i>Cryptopylos clausus</i> (J.J.Sm.) Garay	Ẩn mao	Epi
36	<i>Cymbidium aloifolium</i> (L.) Sw.	Đoạn kiếm lô hội	Epi, Ter
37	<i>Cymbidium dayanum</i> Rchb.f.	Bích ngọc	Epi
38	<i>Cymbidium finlaysonianum</i> Lindl.	Đoạn kiếm	Epi
39	<i>Cymbidium macrorhizon</i> Lindl.	Hoàng lan hoại sinh	Sap
40	<i>Dendrobium crumenatum</i> Sw.	Tuyết mai	Epi
41	<i>Dendrobium acerosum</i> Lindl.	Hoàng thảo lá kim	Epi
42	<i>Dendrobium acinaciforme</i> Roxb.	Phong lan	Epi
43	<i>Dendrobium albopurpureum</i> (Seidenf.) Schuit. & Peter B. Adams	Phong lan	Epi
44	<i>Dendrobium aloifolium</i> (Blume) Rchb.f.	Móng rồng	Epi
45	<i>Dendrobium bilobulatum</i> Seidenf.	Phiếm đôn hai thùy	Epi

46	<i>Dendrobium cf. aduncum</i> Lindl.	Hồng câu	Epi
47	<i>Dendrobium blaoense</i> Schuit. & Peter B. Adams	Thạch mộc Việt Nam	Epi, Lit
48	<i>Dendrobium comatum</i> (Blume) Lindl.	Thạch mộc ria môi rậm	Epi
49	<i>Dendrobium crumenatum</i> Sw.	Tuyết mai	Epi
50	<i>Dendrobium indivisum</i> (Blume) Miq.	Hoàng thảo không phân	Epi
51	<i>Dendrobium intricatum</i> Gagnep.	Luồn	Epi
52	<i>Dendrobium ochraceum</i> De Wild.	Cánh sét	Epi
53	<i>Dendrobium pachyphyllum</i> (Kuntze) Bakh.f.	Vây rắn	Epi
54	<i>Dendrobium terminale</i> E.C.Parish & Rchb.f.	Lan trăm	Epi
55	<i>Dendrobium truncatum</i> Lindl.	Phong lan	Epi
56	<i>Dendrobium umbonatum</i> Seidenf.	Hoàng thảo môi hình thuẫn	Epi, Lit
57	<i>Dienia ophrydis</i> (J.Koenig) Seidenf.	Ái lan lá rộng	Ter
58	<i>Eria foetida</i> Aver.	Ni lan hôi	Epi
59	<i>Eria globulifera</i> Seidenf.	Ni lan cầu	Epi, Lit
60	<i>Eria lasiopetala</i> (Willd.) Ormerod	Ni lan lông	Epi
61	<i>Eria tomentosa</i> (J.Koenig) Hook.f.	Tuyết nhung	Epi
62	<i>Erythrorchis altissima</i> (Blume) Blume	Xích lan	Sap
63	<i>Eulophia graminea</i> Lindl.	Luân lan hòa bản	Ter
64	<i>Eulophia spectabilis</i> (Dennst.) Suresh	Luân lan lông lầy	Ter
65	<i>Gastrochilus calceolaris</i> (Buch.-Ham. ex Sm.) D. Don	Túi thơ gót	Epi
66	<i>Gastrochilus intermedius</i> (Griff. ex Lindl.) Kuntze	Túi thơ trung gian	Epi
67	<i>Gastrochilus pseudodistichus</i> (King & Pantl.) Schltr.	Túi thơ song đỉnh	Epi
68	<i>Grammatophyllum speciosum</i> Blume	Thanh tuyến	Epi
69	<i>Grosourdyia appendiculata</i> (Blume) Rchb.f.	Chim non	Epi
70	<i>Habenaria diphylla</i> (Nimmo) Dalzell	Hà biện đất	Ter
71	<i>Habenaria rhodocheila</i> Hance	Hà biện lưỡi đỏ	Lit, Ter
72	<i>Habenaria rostellifera</i> Rchb.f.	Hà biện mũi	Ter
73	<i>Habenaria rumphii</i> (Brongn.) Lindl.	Hà biện	Ter
74	<i>Lecanorchis multiflora</i> J.J.Sm.	Lan lê nhiều hoa	Sap
75	<i>Liparis acutissima</i> Reichb. f.	Nhãn điệp rất nhọn	Ter
76	<i>Liparis atosanguinea</i> Ridl.	Nhãn điệp đen đỏ	Lit, Ter
77	<i>Liparis caespitosa</i> (Lam.) Lindl.	Nhãn điệp bụi	Epi
78	<i>Liparis rhodochila</i> Rolfe	Nhãn điệp	Epi, Lit

79	<i>Luisia brachystachys</i> (Lindl.) Blume	Lụi chùm ngắn	Epi
80	<i>Luisia zollingeri</i> Rehb.f.	Lụi lollinger	Epi
81	<i>Macropodanthus alatus</i> (Holtum) Seidenf. & Garay	Đại cước	Epi
82	<i>Micropera pallida</i> (Roxb.) Lindl.	Vĩ túi tái	Epi
83	<i>Micropera thailandica</i> (Seidenf. & Smitinand) Garay	Vĩ túi thái	Epi
84	<i>Microsaccus griffithii</i> (E.C.Parish & Rehb.f.) Seidenf.	Phong lan	Epi
85	<i>Mycaranthes floribunda</i> (D.Don) S.C.Chen & J.J. Wood	Ni lan chùm tụ tán	Epi, Lit
86	<i>Oberonia falcata</i> King & Pantl.	Móng rùa phẳng	Epi
87	<i>Oberonia falconeri</i> Hook.f.	Móng rùa falconer	Epi
88	<i>Oberonia gammiei</i> King & Pantl.	Móng rùa gammi	Epi
89	<i>Oberonia jenkinsiana</i> Griff. ex Lindl.	Móng rùa jenkins	Epi
90	<i>Oberonia nitida</i> Seidenf.	Móng rùa đẹp	Epi
91	<i>Oxystophyllum carnosum</i> Blume	Phong lan	Epi
92	<i>Oxystophyllum excavatum</i> Blume	Phong lan	Epi
93	<i>Panisea cf. albiflora</i> (Ridl.) Seidenf.	Khúc thần hoa trắng	Epi
94	<i>Paphiopedilum callosum</i> (Rehb.f.) Stein	Vân hài	Epi, Lit
95	<i>Peristylus lacertifer</i> (Lindl.) J.J.Sm.	Chu thư môi xẻ	Ter
96	<i>Peristylus tentaculatus</i> (Lindl.) J.J.Sm.	Chu thư vòi	Ter
97	<i>Phalaenopsis pulcherrima</i> (Lindl.) J.J.Sm.	Hồng tuyến	Epi, Lit, Ter
98	<i>Phalaenopsis buyssoniana</i> Rehb.f.	Tiểu hồ điệp hồng	Epi, Lit, Ter
99	<i>Pholidota articulata</i> Lindl.	Trục đoạn kẻ	Epi
100	<i>Pholidota leveilleana</i> Schltr.	Tục đoạn	Epi
101	<i>Pinalia bractescens</i> (Lindl.) Kuntze	Ni lan lá hoa	Epi
102	<i>Pinalia tenuiflora</i> (Ridl.) J.J. Wood	Ni lan hoa nhỏ	Epi
103	<i>Plocoglottis bokorensis</i> (Gagnep.) Seidenf.	Lan lô cô	Ter
104	<i>Podochilus intermedius</i> J.J. Sm.	Túc thiết trung gian	Epi
105	<i>Podochilus microphyllus</i> Lindl.	Túc thiết lá nhỏ	Epi, Lit
106	<i>Polystachya concreta</i> (Jacq.) Garay & H.R. Sweet	Đa phương	Epi
107	<i>Pomatocalpa spicatum</i> Breda, Kuhl & Hasselt	Phong lan	Epi
108	<i>Porpax elwesii</i> (Rehb.f.) Rolfe	Trứng ốc	Epi, Lit
109	<i>Pteroceras teres</i> (Blume) Holtum	Dực giác tròn	Epi
110	<i>Robiquetia spathulata</i> (Blume) J.J.Sm.	Lan Phú Quốc	Epi
111	<i>Smitinandia helferi</i> (Hook.f.) Garay	Lan Mã lai vành	Epi
112	<i>Staurochilus fasciatus</i> (Rehb.f.) Ridl.	Hồ bì	Epi

113	<i>Taeniophyllum pusillum</i> (Willd.) Seidenf. & Ormerod	Đại điệp tù	Epi
114	<i>Thelasis micrantha</i> (Brongn.) J.J. Sm.	Lan củ dẹt nhọn	Epi
115	<i>Thelasis pygmaea</i> (Griff.) Lindl.	Lan củ dẹt lùn	Epi
116	<i>Thrixspermum centipeda</i> Lour.	Mao từ rít	Epi
117	<i>Thrixspermum iodochilus</i> Ridl.	Mao từ đặc biệt	Epi
118	<i>Trichoglottis lanceolaria</i> Blume	Mao thiệt thon	Epi
119	<i>Trichoglottis retusa</i> Blume	Mao thiệt tà	Epi
120	<i>Trichotosia gracilis</i> (Hook.f.) Kraenzl.	Mao hoa mảnh	Epi
121	<i>Trichotosia pulvinata</i> (Lindl.) Kraenzl.	Mao lan gối	Epi
122	<i>Trichotosia velutina</i> (Lodd. ex Lindl.) Kraenzl.	Mao lan lông	Epi
123	<i>Tropidia curculigoides</i> Lindl.	Lan đất bông ngắn	Ter
124	<i>Vanilla aphylla</i> Blume	Vani không lá	Ter
125	<i>Zeuxine affinis</i> (Lindl.) Benth. ex Hook.f.	Thơ sinh to	Ter, Lit

Ghi chú: Epi: Phong lan, Lit: Thạch lan, Ter: Địa lan, Sap: Lan hoại sinh

Từ số liệu bảng 1 cho thấy, thành phần loài thuộc họ Lan (Orchidaceae) ở VQG Phú Quốc khá đa dạng và phong phú với 125 loài, chiếm 13,9% tổng số loài lan hiện có ở Việt Nam (897 loài) [9]. Các chi có số lượng loài nhiều nhất gồm: chi Lan hoàng thảo (*Dendrobium*) có 17 loài, chiếm 13,6% tổng số loài của họ Lan ở khu vực nghiên cứu; kế đến là chi Cầu điệp (*Bulbophyllum*) có 10 loài, chiếm 8,0%; tiếp theo là chi Móng rùa (*Oberonia*) có 5 loài, chiếm 4,0%; và sau cùng là các chi Đoạn kiếm (*Cymbidium*), Nỉ lan (*Eria*), Hà biện (*Habenaria*) và Nhân điệp (*Liparis*), mỗi chi có 4 loài, chiếm 3,2%. Trong số các loài đã biết cũng đã xác định được 3 loài đặc hữu gồm: Thạch mộc Việt Nam (*Dendrobium blaoense*), Cánh sét (*Dendrobium ochraceum*) và Khúc thần hoa trắng (*Panisea cf. albiflora*).

Đa dạng về dạng sống

Dạng sống của các loài thuộc họ Lan (Orchidaceae) ở VQG Phú Quốc rất đa dạng, một loài có thể có một hoặc hai và đôi khi có ba dạng sống khác nhau. Từ bảng 1 cho thấy, nhóm dạng sống Phong lan (Epi) có số lượng loài nhiều nhất với 82 loài, chiếm 65,6% tổng số loài trong khu vực nghiên cứu; kế đến là nhóm Địa lan (Lit) có 17 loài, chiếm 13,6%; nhóm vừa Phong lan (Epi) và Thạch lan (Lit) có 13 loài, chiếm 10,4%; nhóm Lan hoại sinh (Sap) có 4 loài, chiếm 3,2%; nhóm vừa Thạch lan (Lit) và Địa lan (Ter) có 4 loài, chiếm 3,2%;

nhóm vừa Phong lan (Epi), Thạch lan (Lit) và Địa lan (Ter) có 3 loài, chiếm 2,4%; các nhóm Thạch lan (Lit), nhóm vừa Phong lan (Epi) và Địa lan (Ter) mỗi nhóm có 1 loài, chiếm 0,8%. Như vậy, nhóm Phong lan (Epi) chiếm tỷ lệ cao nhất (65,6% tổng số loài) trong số các dạng sống hiện có của họ Lan ở khu vực nghiên cứu, chúng góp phần làm phong phú thêm tính đa dạng sinh học cho họ Lan cũng như của hệ thực vật VQG Phú Quốc.

Đa dạng về giá trị tài nguyên

Giá trị sử dụng: tất cả các loài lan (trừ lan hoại sinh) ở VQG Phú Quốc đều được sử dụng làm cảnh, bởi chúng dễ trồng và dễ thuần hóa, có vẻ đẹp hoang dã, đơn giản về hình dáng và màu sắc. Bên cạnh giá trị làm cảnh, kết quả nghiên cứu cũng đã xác định được 10 loài có giá trị làm thuốc bao gồm: A can cứng (*Acampe rigida*), Tổ yến Java (*Acriopsis liliifolia*), Giáng hương (*Aerides falcata*), Vê lan móng (*Appendicula cornuta*), Cầu điệp thơm (*Bulbophyllum odoratissimum*), Kiều lan xếp ba (*Calanthe triplicata*), Đoạn kiếm lô hội (*Cymbidium aloifolium*), Phong lan (*Dendrobium acinaciforme*), Tuyết mai (*Dendrobium crumenatum*), Hà biện lưỡi đỏ (*Habenaria rhodocheila*) và Lan đất bông ngắn (*Tropidia curculigoides*).

Giá trị về nguồn gen quý hiếm: để có biện pháp ưu tiên bảo vệ thì việc xác định các loài nguy cấp đóng

một vai trò vô cùng quan trọng. Từ bảng 1 cho thấy, ở VQG Phú Quốc có 1 loài là Vân hải (*Paphiopedilum callosum*) nằm trong phụ lục I và 124 loài nằm trong phụ lục II của CITES. Theo Nghị định 32, thì ở VQG Phú Quốc có 1 loài là Vân hải (*Paphiopedilum callosum*) được xếp trong nhóm IA- Nhóm nghiêm cấm khai thác, sử dụng vì mục đích thương mại; còn theo Sách đỏ Việt Nam (2007) thì có 2 loài gồm: Thạch mộc Việt Nam (*Dendrobium blaoense*) và Cánh sét (*Dendrobium ochraceum*) được xếp ở thứ hạng Nguy cấp (EN), đây là những loài có vùng phân bố hẹp nhưng thường bị tác động về môi trường sống bởi yếu tố con người và luôn bị khai thác kiệt.

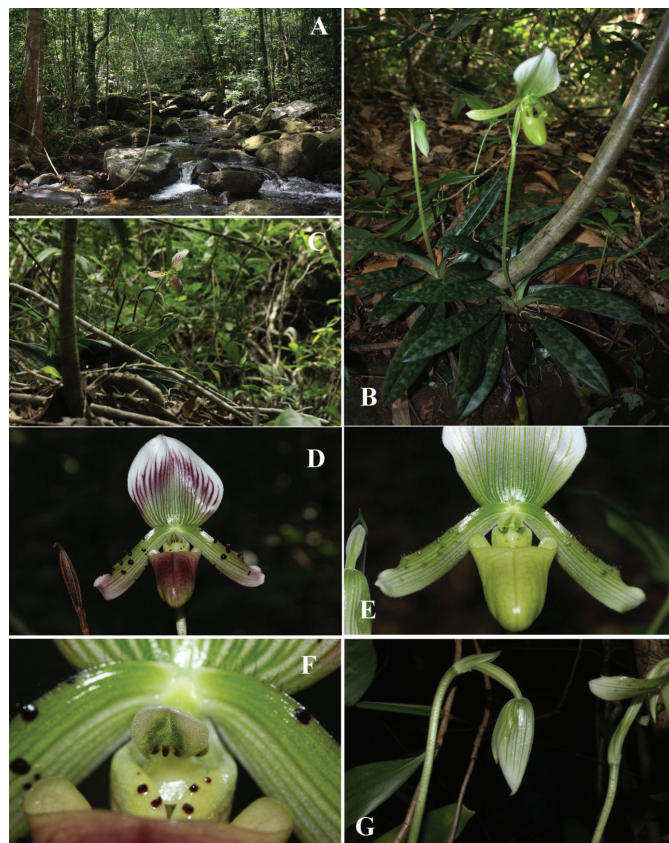
Thảo luận

Nhờ điều kiện khí hậu, địa hình và thổ nhưỡng khá đặc biệt của Phú Quốc, mà họ Lan (Orchidaceae) ở đây rất đa dạng và phong phú về thành phần loài (125 loài), chiếm 13,9% tổng loài lan hiện có của Việt Nam (897) [9] và 9,2% tổng số loài thực vật hiện có của cả VQG Phú Quốc (1.353 loài) [3]. Tuy nhiên, do tình trạng khai thác quá mức của người dân cho mục đích thương mại đã làm cho nguồn tài nguyên này ngày càng bị cạn kiệt, nhiều loài như Vân hải (*Paphiopedilum callosum*), Thạch mộc Việt Nam (*Dendrobium blaoense*), Cánh sét (*Dendrobium ochraceum*) và Hoàng thảo không phân (*Dendrobium indivisum*)... có nguy cơ mất đi. Vì vậy, yêu cầu cấp thiết hiện nay là cần có những chính sách phù hợp để bảo vệ, phát triển và sử dụng bền vững nguồn tài nguyên vô cùng quý giá này.

Trong số các loài lan đã ghi nhận ở VQG Phú Quốc, đặc biệt có Vân hải (*Paphiopedilum callosum*) và Nhãn điệp đen đỏ (*Liparis atrosanguinea*) là hai loài đáng chú ý nhất vì chúng có nhiều điểm thú vị về màu sắc cũng như giá trị khoa học.

Về loài Vân hải (*Paphiopedilum callosum*): đã phát hiện được dạng bạch tạng của loài này ở khu vực nghiên cứu, đây là loài có vùng phân bố rất hiếm ngoài tự nhiên; trong khi đó dạng bình thường của Vân hải thường có phát hoa màu đỏ - tím đậm, lá dài lưng có vân màu xanh tím, cánh hoa màu xanh tím với các nốt sần màu tím thẫm, mỗi hoa màu tím nhạt. Ghi nhận ở VQG Phú Quốc với 3 cá thể mọc cùng nơi với những cá thể còn sót lại của Vân hải dạng thông thường. Hiện nay, Vân hải ở Việt Nam đang suy giảm một cách nghiêm trọng do việc khai thác để thương mại hoặc sưu tập theo thú vui. Chúng thường mọc chung với nhau thành những cụm lớn, độ cao thấp và dễ dàng

bị thu hái đến mức kiệt quệ. Vân hải thường được ghi nhận mọc trên đá Granite, rừng thường xanh núi thấp dọc theo suối (Aver. *et al.* 2003) [8]. Phân bố của loài Vân hải theo Averyanov *et al.* (2003) [9] là loài mọc tự nhiên ở Thái Lan, Lào và Việt Nam. Ở Việt Nam, loài này được ghi nhận có ở Quảng Trị, Huế, Quảng Nam, Gia Lai, Lâm Đồng và Kiên Giang (VQG Phú Quốc) (xem hình 1).



Hình 1: Vân hải (*Paphiopedilum callosum*): A. Sinh cảnh sống; C và D. Vân hải dạng bình thường; B, E, F và G. Vân hải dạng bạch tạng

Về loài Nhãn điệp đen đỏ (*Liparis atrosanguinea*, in J. Straits Branch Roy. Asiat. Soc. 39: 71, 1870): tác giả Seidenfaden (1992) [16] đã mô tả loài *Liparis tixieri* thu ở vùng Đà Lạt, Việt Nam vào năm 1992 (holotype P!), và loài này được xem là loài đồng danh (synonym) của *Liparis atrosanguinea*. Tuy nhiên, theo các công bố mới đây của các tác giả như Averyanov (2013) [10], Wu & Hong (2009) [17] và Tetsana *et al.* (2013) [18] thì loài *L. tixieri* chính là loài tên đồng danh của *Liparis sootenzanensis* chứ không phải là *L. atrosanguinea*. Do đó, sự phân bố của loài *L. atrosanguinea* ở Việt Nam dường như chưa rõ ràng. Trong các đợt khảo sát ở VQG Phú Quốc, chúng tôi đã thu được mẫu của một loài thuộc chi *Liparis* và qua giám định tên thì nó

chính là loài *Liparis atrosanguinea*, một bổ sung vùng phân bố mới của loài này cho hệ thực vật Việt Nam (xem hình 2).



Hình 2: Nhãn điệp đen đỏ (*Liparis atrosanguinea*): A. Toàn cây; B. Hoa nhìn từ phía trên; C. Cột; D. Hoa nhìn từ phía bên; E. Môi hoa

Kết luận

Kết quả nghiên cứu đã xác định được họ Lan (Orchidaceae) ở VQG Phú Quốc, tỉnh Kiên Giang có 125 loài thuộc 59 chi. Trong đó, tất cả các loài (trừ lan phụ sinh) đều có giá trị làm cảnh, 10 loài làm thuốc và 3 loài nằm trong Sách đỏ Việt Nam (2007) và Nghị định 32 của Chính phủ.

Dạng sống của các loài thuộc họ Lan (Orchidaceae) được chia làm các nhóm: Phong lan (Epi) có 82 loài; Địa lan (Lit) có 17 loài; vừa Phong lan (Epi) và Thạch lan (Lit) có 13 loài; Lan hoại sinh (Sap) có 4 loài; vừa Thạch lan (Lit) và Địa lan (Ter) có 4 loài; vừa Phong lan (Epi), Thạch lan (Lit) và Địa lan (Ter) có 3 loài; Thạch lan (Lit) có 1 loài; vừa Phong lan (Epi) và Địa lan (Ter) có 1 loài.

Có 2 loài là Vân hài (*Paphiopedilum callosum*) và Nhãn điệp đen đỏ (*Liparis atrosanguinea*) có nhiều điểm thú vị về màu sắc cũng như giá trị khoa học.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Phòng thí nghiệm trọng điểm thuộc Viện Sinh học nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

Tài liệu tham khảo

- [1] Phân viện Điều tra Quy hoạch rừng Nam Bộ (2002), “Dự án điều tra Danh lục thực vật rừng VQG Phú Quốc”, *Báo cáo khoa học*, 25 trang.
- [2] Lý Thọ (2009), *Hướng dẫn định danh ngoài thực địa Lan hoang dã Phú Quốc*, Tổ chức Wildlife At Risk.
- [3] Đặng Minh Quân, “Nghiên cứu tính đa dạng thực vật theo các hệ sinh thái của VQG Phú Quốc”, *Luận án Tiến sỹ Sinh học*, 195 trang.
- [4] Phạm Hoàng Hộ (2003), *Cây cỏ Việt Nam*, quyển 3, Nxb Trẻ.
- [5] Nguyễn Tiến Bân, L. Averyanov, Dương Đức Huyền (2005), *Danh lục các loài Thực vật Việt Nam, Orchidaceae, tập III*, Nxb Nông nghiệp, Hà Nội, tr.512-666.
- [6] F. Gagnepain & A. Guillaumin (1932-1934), “Orchidaceae & Apostasiaceae”, *Flore Générale de l’Indochine*, Vol 6, pp.142-647.
- [7] P. Cribb (1998), “The Genus Paphiopedilum”, *Royal Botanic Gardens Kew*, 427 p.
- [8] L. Averyanov, P.J. Cribb, K.L. Phan & T.H. Nguyen (2003), “Slipper Orchids of Vietnam: with an Introduction to the Flora of Vietnam”, *Kew: Royal Botanic Gardens*, 308 p.
- [9] L.V. Averyanov, A.L. Averyanova (2003), *Updated Checklist of the Orchids of Vietnam*, Vietnam National University Publishing House, 101 p.
- [10] L.V. Averyanov (2013), “The Orchids Of Vietnam Illustrated Survey”, Part 4. Subfamily Epidendroideae, *Turczaninowia*, pp.5-163.
- [11] Trần Hợp (1998), *Phong lan Việt Nam*, Nxb Nông nghiệp.
- [12] Nguyễn Thiện Tích (2001), *Lan Việt Nam, quyển 1*, Nxb Nông nghiệp TP Hồ Chí Minh, 424 trang.
- [13] Đỗ Tất Lợi (2009), *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*, Nxb Y học, Hà Nội.
- [14] Võ Văn Chi (2012), *Từ điển cây thuốc Việt Nam, tập 1, 2*, Nxb Y học, Hà Nội.
- [15] Bộ Khoa học và Công nghệ (2007), *Sách đỏ Việt Nam - Phần thực vật*, Nxb Khoa học tự nhiên và công nghệ, Hà Nội.
- [16] G. Seidenfaden (1992), “The orchids of Indochina”, *Copenhagen: Council for Nordic Publ. in Botany*, 502 p.
- [17] Z. Wu & D. Hong (2009), “Flora of China 25”, *Missouri Botanical Garden Press, St. Louis*.
- [18] N. Tetsana, H.E. Pedersen, K. Sridith (2013), “Five species of *Liparis* (Orchidaceae) newly recorded for Thailand”, *Thai Forest Bulletin*.

Nghiên cứu thiết kế và chế tạo máy in 3D-FDM

Trần Ngọc Hiền*, Bùi Văn Hưng

Khoa Cơ khí, Trường Đại học Giao thông Vận tải

Ngày nhận bài 28/10/2016, ngày chuyển phân biên 1/11/2016, ngày nhận phân biên 26/11/2016, ngày chấp nhận đăng 30/11/2016

Các máy in 3D đã và đang được ứng dụng rộng rãi trong việc tạo sản phẩm phục vụ đời sống, xã hội. Công nghệ in 3D là một công nghệ tạo mẫu tiên tiến, cùng với các nghiên cứu về vật liệu mới, công nghệ in mới, các sản phẩm của máy in 3D ngày càng được ứng dụng rộng rãi. Trên cơ sở kế thừa các nghiên cứu đã có và với mong muốn làm chủ công nghệ, phục vụ công tác đào tạo trong trường đại học, các tác giả đề xuất thiết kế, chế tạo máy in 3D theo công nghệ FDM (Fused Deposition Modelling). Bài báo trình bày các kết quả tính toán thiết kế, chế tạo máy in 3D. Các kết quả in thử nghiệm đã chứng minh được các tính năng của máy được thiết kế.

Từ khóa: FDM, máy in 3D, nhựa ABS.

Chỉ số phân loại 2.3

Study on the design and manufacture of 3D-FDM printer

Summary

3D printers have been applied in manufacturing from daily products to industrial products. 3D printing technology is an advanced prototyping technology, along with researches on new materials, new printing technologies, 3D printers are more widely applied. On the basis of inheriting the available researches and getting “know-how” of the technology, as well as for training in universities, the authors propose the design and manufacture of 3D printers using FDM printing method. This paper presents the results of designing and fabricating the 3D-FDM printer. The printing test results have demonstrated the functionalities of the designed machine.

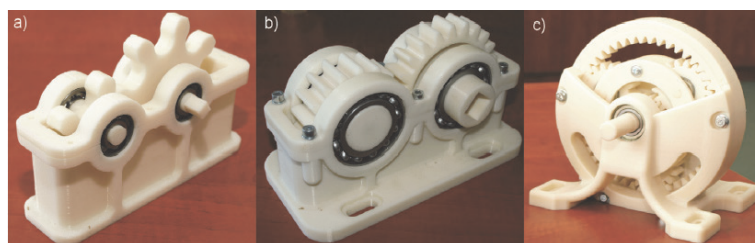
Keywords: ABS plastic, FDM, 3D printers.

Classification number 2.3

Đặt vấn đề

Công nghệ in 3D đang là một trong những xu hướng phát triển mới của khoa học và kỹ thuật hiện đại. Hiện nay trên thế giới, công nghệ in 3D đã được ứng dụng trong việc tạo sản phẩm phục vụ đời sống - xã hội. Một số sản phẩm được tạo bằng công nghệ in 3D trong một số lĩnh vực như thiết kế thời trang, linh kiện thay thế, thực phẩm, công nghiệp, xây dựng và y học [1-3].

Trong các ứng dụng đó thì việc tạo mô hình 3D trực quan để phục vụ đào tạo, tạo mẫu thiết kế được chú trọng, một số mô hình 3D được tạo bằng máy in 3D dùng để phục vụ đào tạo được thể hiện như in các chi tiết hộp giảm tốc (hình 1).



Hình 1: hộp giảm tốc với các chi tiết được tạo bằng công nghệ in 3D

Công nghệ in 3D là một công nghệ tạo mẫu tiên tiến. Các sản phẩm máy in thương mại được sản xuất không những bởi các công ty, tập đoàn như 3D system, Stratasys, Z Corporation [4-6] mà còn bởi các trường đại học như Đại học Cardiff ở nước Anh. Tại Phòng thí nghiệm sản xuất phụ trợ, Đại học Cardiff, các nghiên cứu về máy in cho các sản phẩm bằng nhựa và kim loại đã được nghiên cứu từ những năm 90 của thế kỷ XX [7, 8].

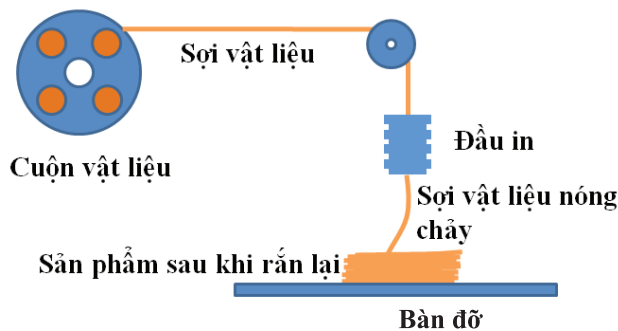
*Tác giả liên hệ: Email: tranhientkm@utc.edu.vn

Tại Việt Nam, các nghiên cứu về tạo mẫu để ứng dụng trong công nghiệp đã được chú trọng, nhiều tác giả, cơ sở sản xuất đã đề xuất nghiên cứu chế tạo máy in 3D như nhóm nghiên cứu thuộc Bộ môn Cơ khí chính xác và quang học (Trường Đại học Bách khoa Hà Nội) đã thiết kế chế tạo thử nghiệm thành công máy in chi tiết nhựa 3D [9]. Máy in 3D 3DMaker® GEM do Công ty cổ phần 3DMaker (TP Hồ Chí Minh) thiết kế và chế tạo dựa theo công nghệ in 3D-DLP [10].

Các kết quả về nghiên cứu thiết kế chế tạo máy in 3D được đề cập ở trên đã đạt được các kết quả bước đầu về giải pháp công nghệ như ứng dụng công nghệ in FDM, DLP. Kế thừa các kết quả nghiên cứu của các nhóm nghiên cứu được trình bày ở trên, các tác giả đề xuất thiết kế và chế tạo máy in 3D chú trọng tới vấn đề chất lượng sản phẩm in, trong đó giải quyết được các vấn đề tồn tại có ảnh hưởng đến chất lượng in như sự tối ưu về chế độ in. Bài báo trình bày phương pháp thiết kế và chế tạo máy in 3D-FDM. Các kết quả thử nghiệm quá trình in trên máy 3D-FDM với vật liệu ABS đạt được các chỉ tiêu về độ chính xác hình học của sản phẩm.

Nội dung nghiên cứu

Quá trình in FDM



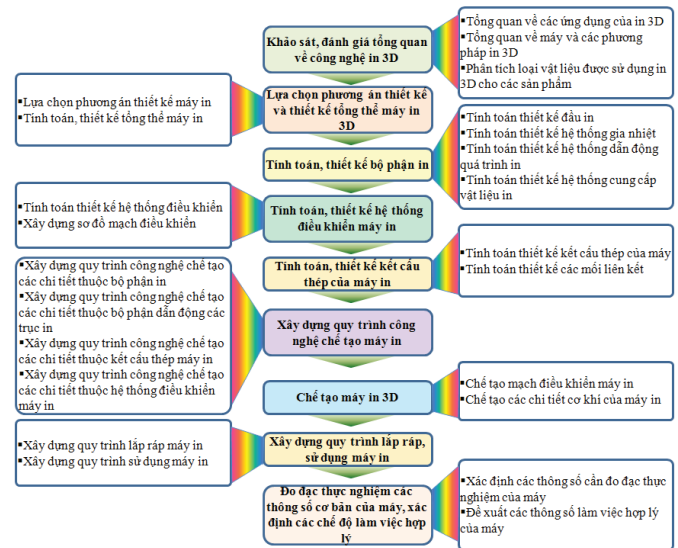
Hình 2: phương pháp in FDM (Fused Deposition Modelling)

Hình 2 thể hiện nguyên lý của quá trình in FDM. Sử dụng phương pháp đùn các vật liệu nhựa nhiệt dẻo dựa trên nguyên tắc làm nóng chảy sợi nhựa được lắng lại thông qua một đầu phun nhiệt trên một bề mặt. Cử động của đầu phun được điều khiển dựa trên số liệu 3D được cung cấp đến máy in. Mỗi lớp sau khi lắng lại sẽ rắn hóa và liên kết với lớp được in trước đó.

Quy trình các bước thiết kế và chế tạo máy in 3D-FDM

Quy trình thiết kế và chế tạo máy in 3D-FDM được

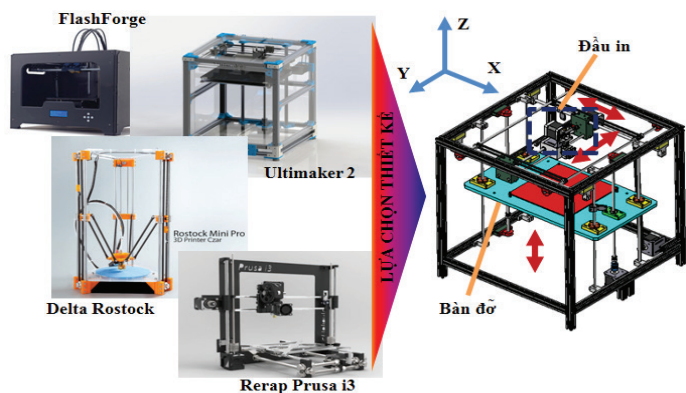
thể hiện ở hình 3. Từ khảo sát, đánh giá tổng quan về công nghệ in 3D, các tác giả lựa chọn được phương án thiết kế và thiết kế tổng thể máy in 3D. Các bộ phận của máy in như bộ phận in, hệ thống điều khiển, kết cấu thép được tính toán thiết kế. Trên cơ sở đó, lập quy trình công nghệ gia công, chế tạo các chi tiết và lắp ráp thành máy. Tiến hành in thử nghiệm để đánh giá tính năng của máy được thiết kế.



Hình 3: quy trình thiết kế, chế tạo máy in 3D-FDM

Lựa chọn phương án thiết kế:

Trên cơ sở phân tích các thiết kế hiện có như máy FlashForge, Ultimaker, DeltaRostock và RerapPrusa, phương án thiết kế được lựa chọn thể hiện trên hình 4.



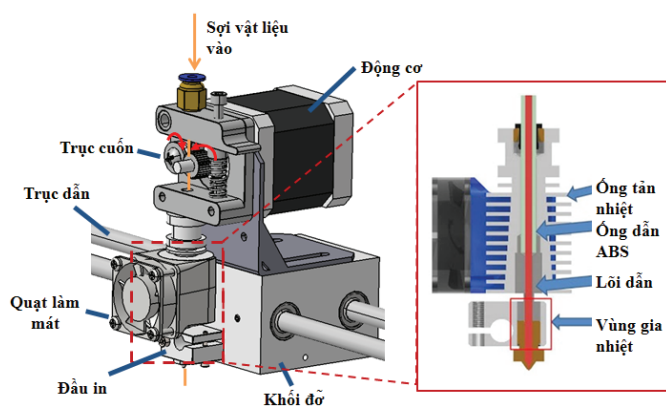
Hình 4: lựa chọn phương án thiết kế

Máy được thiết kế có đầu in chuyển động tịnh tiến theo các trục X, Y. Bàn đỡ có gắn bàn gia nhiệt chuyển động lên xuống theo trục Z. Để tính toán các bộ phận tiếp theo của máy in, các thông số đầu vào cho quá

trình thiết kế bao gồm: vật liệu in ABS, kích thước in lớn nhất 200x200x200 mm, chiều dày lớp in trong khoảng từ 0,2 đến 0,5 mm.

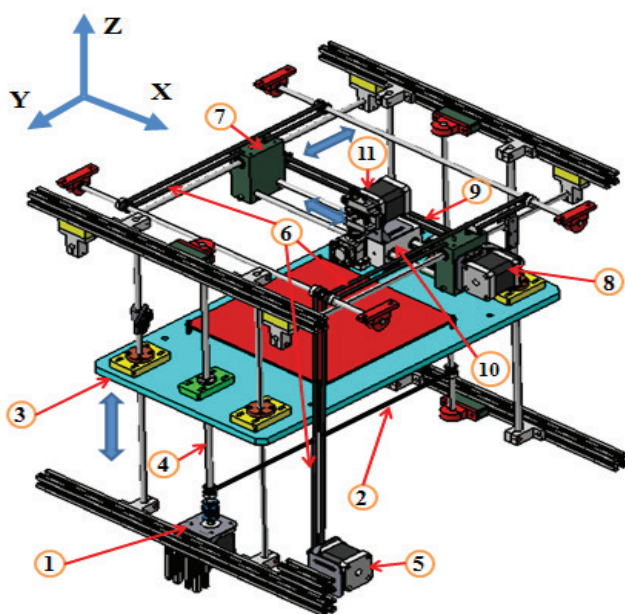
Bộ phận in:

Hình 5 thể hiện cấu tạo bộ phận in bao gồm động cơ dẫn động trục cuộn dây ABS, đầu in, gia nhiệt vật liệu in và bộ phận làm mát để đảm bảo nhiệt độ đầu in. Bộ phận in được gắn trên giá đỡ và trượt trên trục dẫn để thực hiện chuyển động theo trục Y khi in. Động cơ NEMA 17 42H47HM-0504A-18 được sử dụng để dẫn động trục cuộn dây.



Hình 5: cấu tạo bộ phận in

Hệ thống dẫn động quá trình in:



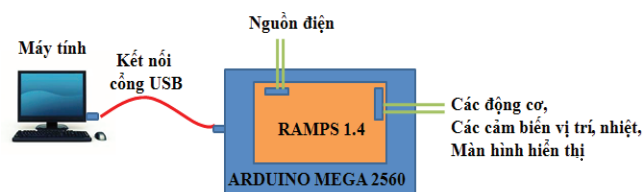
Hình 6: hệ thống dẫn động quá trình in

Hình 6 thể hiện hệ thống dẫn động quá trình in. Động cơ 1 dẫn động bàn đỡ 3 tịnh tiến lên xuống theo trục Z thông qua bộ truyền đai 2 và trục dẫn 4. Bộ phận

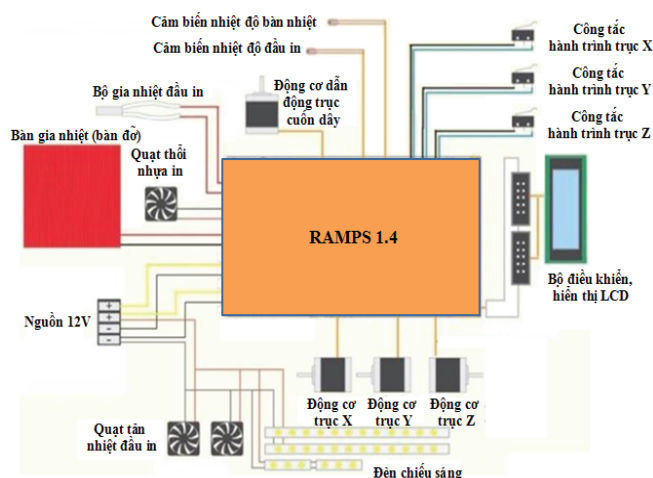
in 10 cùng giá đỡ 7 được dẫn động tịnh tiến theo trục Y bởi động cơ 5 thông qua các bộ truyền đai 6. Bộ phận in 10 chuyển động tịnh tiến theo trục X dọc trục dẫn của giá đỡ 7 bởi động cơ 8 thông qua bộ truyền đai 9. Các động cơ 1, 5, 8 và 11 là các động cơ NEMA 17 42H47HM-0504A-18. Động cơ 11 được sử dụng để dẫn động trục cuộn dây vật liệu nhựa ABS cho đầu in.

Hệ thống điều khiển máy in:

Hình 7 thể hiện hệ thống điều khiển máy in. Chương trình điều khiển từ máy tính được chuyển tới vi điều khiển Arduino Mega2560 thông qua cổng USB. Mạch điều khiển RAMPS 1.4 được kết nối với vi điều khiển Arduino Mega2560. Các động cơ dẫn động các trục X,Y,Z, các cảm biến vị trí, nhiệt độ, màn hình hiển thị được kết nối với mạch điều khiển RAMPS 1.4 như thể hiện trên hình 8.



Hình 7: hệ thống điều khiển máy in



Hình 8: kết nối RAMPS 1.4 tới các thiết bị điều khiển

Kết quả

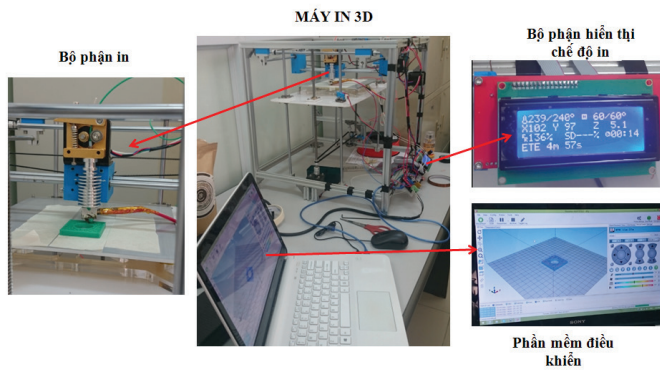
Mô hình máy được thiết kế và chế tạo

Hình 9 thể hiện kết cấu máy in 3D-FDM được thiết kế và chế tạo. Marlin được sử dụng để thiết kế máy in 3D. Marlin là một chương trình được viết trên nền Arduino cho các mạch điều khiển máy in 3D sử dụng vi điều khiển họ AVR của hãng Atmel. Các thiết lập bao gồm: thiết lập thông tin mạch điều khiển; tên máy in; số đầu đùn nhựa; loại nguồn sử dụng; cảm biến

hiệt độ; thiết lập kiểm tra ổn định nhiệt độ đầu đùn; nhiệt độ tối thiểu cho phép; nhiệt độ tối đa cho phép; dòng điện cấp cho bàn nhiệt; thiết lập ngăn chặn sự cố nhiệt độ cho máy in; thiết lập kích thước vùng in; và thiết lập bộ điều khiển LCD. Phần mềm Repetier-Host V1.6.2 được sử dụng để thiết lập thông số in và tạo chương trình G-code cho máy in 3D.

Các thông số kỹ thuật của máy in 3D-FDM như sau:

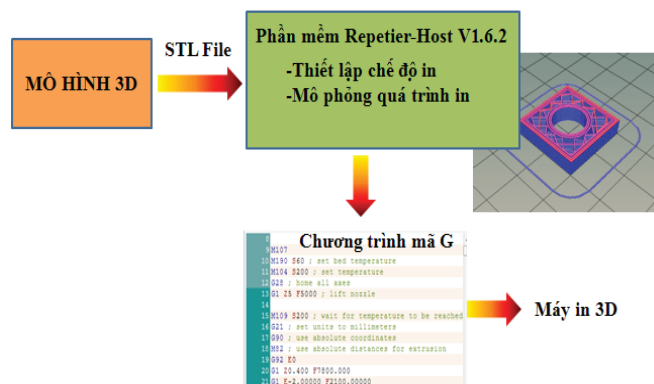
- Máy in 3D theo công nghệ in FDM;
- Vật liệu in: nhựa ABS, PLA;
- Kích thước sản phẩm lớn nhất 200x200x200 mm;
- Chiều dày lớp in: 0,2÷0,5 mm.



Hình 9: máy in 3D-FDM được thiết kế, chế tạo

Thử nghiệm máy

Để đánh giá các tính năng của máy, quá trình in thử nghiệm đã được tiến hành với vật liệu in ABS. Quy trình các bước của một lần in thử nghiệm được thể hiện ở hình 10 [11]. Bảng 1 thể hiện các thông số của chế độ in ứng với 5 lần in khác nhau. Kích thước của mẫu in là 50x50x30 mm. Các kết quả in của 5 lần in thể hiện ở hình 11. Các mẫu in đảm bảo về độ chính xác hình học, độ mịn bề mặt in, không bị cong vênh.



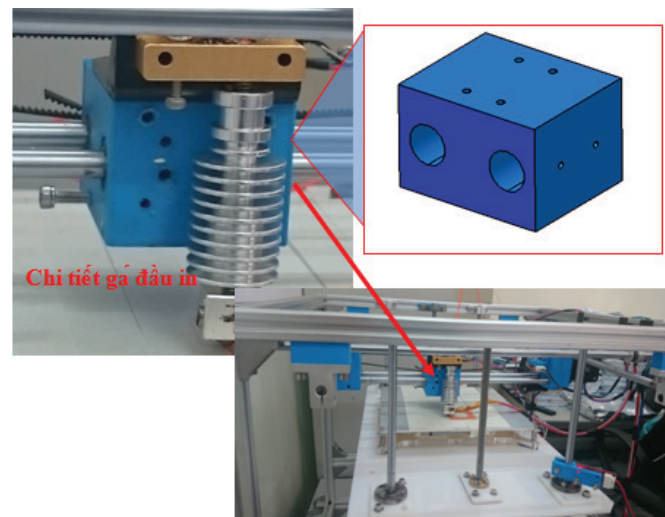
Hình 10: các bước của quá trình in trên máy in 3D-FDM

Bảng 1: thông số chế độ in của 5 mẫu

Thông số	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4	Mẫu 5
- Chiều dày lớp in đầu tiên (mm)	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2
- Chiều dày các lớp in sau đó (mm)	0,3	0,3	0,3	0,15	0,2
- Số nét in ở thành vật in	3	3	6	3	4
- Số nét in ở lớp trên cùng	3	3	10	8	10
- Số nét in ở lớp dưới cùng	3	3	10	8	10
- Phần trăm diện tích vật liệu trong lòng vật in (%)	20	40	5	10	10
- Dạng di chuyển	Zigzag	Zigzag	Zigzag	Zigzag	Zigzag
- Dạng di chuyển kín mặt trên/dưới cùng	Zigzag	Zigzag	Zigzag	Zigzag	Zigzag
- Tốc độ in thành/vách phía trong/ngoài của vật thể (mm/s)	60	60	60	60	30
- Tốc độ in thành/vách khi vật in có kích thước nhỏ (mm/s)	15	15	15	15	15
- Tốc độ di chuyển khi di chuyển vật liệu trong vật in (mm/s)	80	80	80	80	40
- Tốc độ di chuyển khu vực vật in cần làm đặc (mm/s)	20	20	20	20	20
- Tốc độ di chuyển kín mặt trên vật thể (mm/s)	15	15	15	15	15
- Tốc độ in lớp nâng/dỡ (mm/s)	60	60	60	60	60
- Tốc độ khi in qua khe hở (không có lớp đỡ ở dưới) (mm/s)	60	40	40	40	20
- Tốc độ khi di chuyển vật liệu trong những khe hẹp (mm/s)	20	20	20	20	20
- Tốc độ di chuyển đầu đùn khi không đùn vật liệu (mm/s)	130	130	130	130	130
- Đường kính sợi nhựa in (mm)	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
- Hệ số đùn nhựa	1	1	1	1	1
- Nhiệt độ đầu đùn/bàn nhiệt ở lớp đầu (°C)	200/60	200/60	200/60	200/60	200/60
- Nhiệt độ đầu đùn/bàn nhiệt ở lớp sau (°C)	195/60	195/60	195/60	195/60	195/60

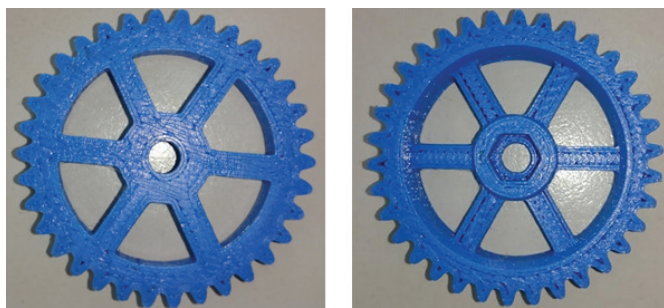


Hình 11: các mẫu in thử nghiệm



Hình 12: chi tiết gá đầu in được in bởi máy in 3D-FDM

Máy in 3D-FDM hoạt động tốt trên cơ sở các kết quả in thử nghiệm ở trên. Sản phẩm in đảm bảo các yêu cầu về độ chính xác hình học cũng như độ mịn bề mặt. Với kết quả đó, một số chi tiết ứng dụng đã được in bởi máy in 3D-FDM. Hình 12 thể hiện chi tiết gá đầu in được in bởi máy in 3D-FDM với vật liệu ABS thay thế cho chi tiết kim loại. Hình 13 thể hiện chi tiết bánh răng bằng vật liệu ABS được in bởi máy in 3D-FDM.



Hình 13: chi tiết bánh răng được in bởi máy in 3D-FDM

Kết luận

Mô hình máy 3D-FDM đã được thiết kế và chế tạo. Quá trình in thử nghiệm với vật liệu nhựa ABS cho sản phẩm in chính xác về mặt kích thước hình học, như vậy máy đảm bảo được tính năng kỹ thuật yêu cầu.

Một số chi tiết bằng nhựa ABS lắp ráp trên máy in 3D-FDM đã được in thay thế cho một số chi tiết kim loại.

Bài báo trình bày các kết quả về thiết kế và chế tạo máy in 3D theo phương pháp in FDM thuộc đề tài cấp bộ mã số B2016-GHA-06 đạt được các tính năng kỹ thuật yêu cầu.

Việc tối ưu chế độ in để đảm bảo chất lượng sản

phẩm cho các loại nhựa khác nhau sẽ được thực hiện nghiên cứu tiếp.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo thông qua đề tài mã số B2016-GHA-06, nhóm nghiên cứu xin trân trọng cảm ơn.

Tài liệu tham khảo

- [1] Ali Kamrani, Emad Abouel Nar (2006), *Rapid prototyping: Theory and practice*, Springer.
- [2] Gideon N. Levy, Ralf Schindel, J.P. Kruth (2003), "Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives", *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, **52(2)**, pp.589-609.
- [3] Trần Ngọc Hiền, Trần Ngọc Tú (2012), "Tích hợp kỹ thuật thiết kế ngược và công nghệ tạo mẫu nhanh trong chế tạo cơ khí", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, **59(10)**, pp.7-12.
- [4] <http://web.stratasys.com>
- [5] <http://www.3dsystems.com/>
- [6] <http://www.zcorp.com>
- [7] <http://www.materialstoday.com>
- [8] <http://www.cardiff.ac.uk>
- [9] Thiết kế chế tạo máy in chi tiết nhựa 3D, Bộ môn Cơ khí chính xác và Quang học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
- [10] <http://www.3dmaker.vn/>
- [11] Hong Seok Park, Ngọc Hien Tran (2015), "Computer aided process planning for 3D printing", *Journal of the Korean Society of Manufacturing Technology Engineers*, **24 (2)**, pp.148-154.

Ảnh hưởng của tần số lực cưỡng bức đến hiệu quả khử ứng suất trong công nghệ rung khử ứng suất dư

Nguyễn Văn Dương*, Bùi Mạnh Cường, Nguyễn Đình Chiến, Nguyễn Tài Hoài Thanh

Khoa Cơ khí, Học viện Kỹ thuật quân sự

Ngày nhận bài 25/11/2016, ngày chuyển phản biện 28/11/2016, ngày nhận phản biện 12/12/2016, ngày chấp nhận đăng 20/12/2016

Tần số lực cưỡng bức là thông số công nghệ quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả của quá trình rung khử ứng suất dư. Kết quả mô phỏng bằng phần mềm ANSYS cho chi tiết hàn dạng thanh cho thấy rung khử ứng suất dư tại tần số cộng hưởng cho mức độ biến dạng của chi tiết lớn hơn và do vậy hiệu quả khử ứng suất dư tốt hơn so với rung ngoài tần số cộng hưởng. Thử nghiệm trên chi tiết mẫu hàn với thiết bị rung khử ứng suất dư HV21 và đo ứng suất dư bằng phương pháp khoan lỗ với thiết bị RS200 cũng khẳng định quy luật ảnh hưởng trên của tần số rung. Các kết quả nghiên cứu có tác dụng định hướng cho việc lựa chọn tham số công nghệ trong ứng dụng phương pháp rung khử ứng suất dư cho các chi tiết trong sản xuất.

Từ khóa: lực cưỡng bức, rung khử ứng suất dư, ứng suất dư.

Chỉ số phân loại 2.3

Effects of applied load's frequency on the stress reduction result of vibration stress relieving technology

Summary

Frequency of applied load is an important technological parameter affecting the result of vibration stress relieving process. Simulation results with ANSYS package on welded sample show that resonant vibration creates higher deformation in samples; therefore, it can give better results in comparison with non-resonant vibration. The experiment on welded samples with vibration stress relief equipment HV21 and the residual stress measurement with RS200 system also confirm this rule. The obtained results have been used as recommendations for selecting technological parameters in application of vibration stress relieving for work pieces in reality.

Keywords: applied load, residual stress, vibration stress relieving.

Classification number 2.3

Đặt vấn đề

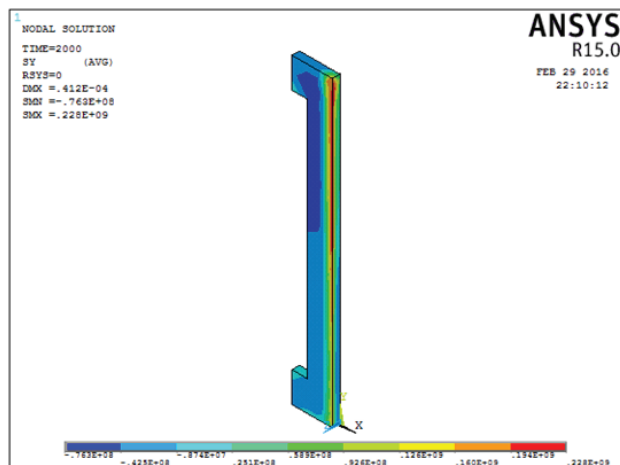
Khử ứng suất dư, làm ổn định hình dạng, kích thước cho kết cấu bằng phương pháp rung động có những ưu điểm nổi trội mà các phương pháp truyền thống khác như già hóa tự nhiên, ủ... không có được. Cụ thể, đây là phương pháp nhanh, tiết kiệm năng lượng và không làm thay đổi màu sắc, thẩm mỹ, tính chất vật liệu của chi tiết. Đặc biệt phương pháp này cho phép khử ứng suất dư cho kết cấu có khối lượng và kích thước lớn mà phương pháp truyền thống là ủ khử ứng suất dư không thực hiện được [1-3]. Bản chất của phương pháp là dùng lực cưỡng bức tuần hoàn tác dụng lên chi tiết, gây biến dạng vì mô dẫn đến tích thoát ứng suất dư [4, 5]. Để ứng dụng công nghệ này cần phải quan tâm làm sáng tỏ ảnh hưởng của các thông số công nghệ như tần số, cường độ đặt lực kích thích đến hiệu quả rung khử ứng suất dư trong kết cấu. Tác giả [6] đã mô phỏng ảnh hưởng của các tham số công nghệ đến quá trình rung khử ứng suất dư cho chi tiết bánh đà với ứng suất dư tạo bằng phương pháp đặt tải cơ học. Nghiên cứu này phát triển nghiên cứu ảnh hưởng của tham số công nghệ rung cho chi tiết hàn với ứng suất dư, dạng chi tiết phổ biến trong thực tế. Đồng thời, tiến hành nghiên cứu thực nghiệm và ứng dụng các kết quả nghiên cứu trong thực tế sản xuất.

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

Mô phỏng số quá trình rung khử ứng suất dư

Mô hình hình học được khảo sát là chi tiết có cấu tạo từ 2 thanh thép hàn với nhau bằng kỹ thuật hàn MIG. Mỗi thanh có dạng hình chữ nhật với kích thước 600x100x10 mm và được hàn dọc theo cạnh dài. Vật liệu dùng phân tích là loại thép CT38 với các chỉ tiêu cơ tính: $E = 210 \text{ GPa}$; $\nu = 0,33$; $\sigma_{ch} = 210 \text{ MPa}$; $\sigma_R = 380 \text{ MPa}$. Mô phỏng được thực hiện trên phần mềm ANSYS với mô hình vật liệu biến cứng động học với modul tiếp tuyến 6.800 MPa.

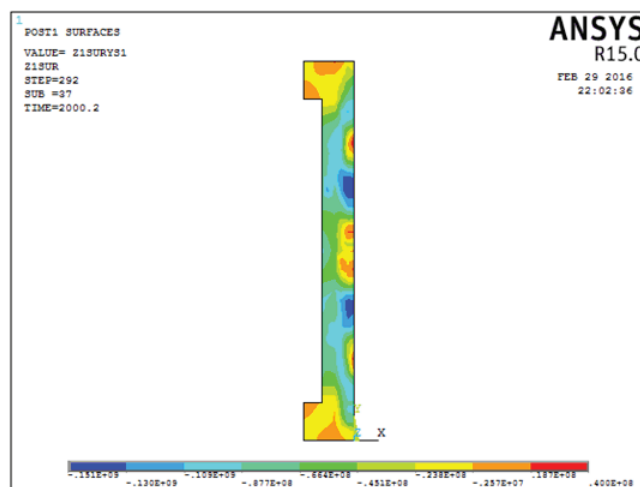
Mô phỏng ứng suất dư khi hàn gồm 2 bước: xác định trường nhiệt độ của chi tiết khi hàn, xác định ứng suất dư hàn từ dữ liệu trường nhiệt độ và cơ tính của vật liệu thay đổi theo nhiệt độ. Trong đó, phân bố dòng nhiệt trên bề mặt chi tiết hàn được giả thiết theo mô hình phân bố chuẩn xung quanh nguồn nhiệt hàn [7]. Do tính đối xứng của chi tiết, để tiết kiệm dung lượng tính toán, mô phỏng được thực hiện cho một nửa chi tiết với giả thiết ngàm cứng 2 đầu. Hình 1 thể hiện phân bố ứng suất dư trong chi tiết sau hàn với chế độ: điện áp hàn $U = 20 \text{ V}$, dòng điện hàn 150 A, vận tốc hàn 0,05 m/s.



Hình 1: phân bố ứng suất dư trong chi tiết sau hàn

Mô phỏng quá trình rung khử ứng suất dư được thực hiện trên chi tiết mô hình với 2 đầu ngàm cứng bằng cách tác dụng lực cường bức tuần hoàn vào điểm giữa chi tiết. Biên độ lực cường bức được lựa chọn từ 3.000 N với tần số rung khác nhau: 200 Hz, 315 Hz và 500 Hz. Kết quả mô phỏng cho thấy, khi rung tại tần số cộng hưởng của chi tiết 315 Hz (hình 2), đỉnh ứng suất dư trong chi tiết giảm từ giá trị 220 xuống 139 MPa. Đặc biệt, ứng suất dư trên bề mặt giảm rất mạnh, đến giá trị cỡ 40 MPa. Trong khi đó, mô phỏng rung khử ứng suất dư với cùng biên độ tại tần số ngoài

cộng hưởng cho phân bố ứng suất dư trong chi tiết hầu như không thay đổi. Điều này được giải thích là do khi rung tại tần số cộng hưởng, mức độ biến dạng của chi tiết lớn hơn, dẫn đến hiệu quả rung khử ứng suất dư cao hơn nhiều.



Hình 2: phân bố ứng suất dư trong chi tiết hàn sau rung tại tần số cộng hưởng 315 Hz và biên độ lực cường bức 5.900 N

Thực nghiệm trên mẫu nhỏ trong phòng thí nghiệm

Nghiên cứu thực nghiệm quá trình rung khử ứng suất dư trong phòng thí nghiệm được tiến hành cho các mẫu hàn được hàn theo chế độ tự động. Các mẫu nhỏ phù hợp cho điều kiện phòng thí nghiệm có tần số dao động riêng cỡ vài trăm Hz, song các đầu rung khử ứng suất dư hiện có cũng như của đề tài chế tạo chỉ tạo ra tần số khoảng 100 Hz. Vì vậy, trong quá trình rung, chi tiết được gắn cứng (tháo lắp được) vào một kết cấu để có thể rung ở tần số cộng hưởng phù hợp với dải làm việc của đầu rung khử ứng suất hiện có (hình 3).



Hình 3: kết cấu có gắn đầu rung khử ứng suất

Thiết bị rung khử ứng suất dư HV21 được thiết kế chế tạo tại Học viện Kỹ thuật quân sự bao gồm: các đầu rung khử ứng suất dạng động cơ điện với quả nặng

lệch tâm và bộ điều khiển trung tâm. Thiết bị này có thể tạo dao động với tần số lên đến 100 Hz và cho phép điều chỉnh biên độ lực ly tâm. Thiết bị có các chương trình dò tìm tần số cộng hưởng, chương trình rung tự động, giám sát hiển thị quá trình rung và chương trình phân tích, hiển thị dữ liệu rung trên máy tính.

Chi tiết trước khi rung được đo ứng suất dư theo tiêu chuẩn ASTM E837-01 bằng thiết bị khoan lỗ đo ứng suất dư RS200 [8]. Trong phương pháp này, người ta gắn lên vị trí cần đo ứng suất dư một cảm biến đo biến dạng đặc biệt để thu được biến dạng tích thoát theo 3 phương khác nhau khi khoan lỗ, từ đó xác định được ứng suất dư. Cảm biến đo sử dụng trong phép đo này là tem EA-06-062RE-120, đồng bộ với thiết bị và mũi khoan có đường kính 1/16 inch (1,56 mm). Cảm biến đo được dán ngay sát đường hàn và định hướng với trục của cảm biến 1, song song với đường hàn. Kết quả đo biến dạng và tính toán bằng phần mềm H-drill [9] của hệ thống cho ứng suất ở vị trí chiều sâu 1 mm:

- Ứng suất chính thứ nhất.
- Ứng suất chính thứ 2.
- Góc giữa phương của ứng suất chính thứ nhất và phương của cảm biến 1 (chiều dài đường hàn).

Nghiên cứu được tiến hành cho 4 mẫu thí nghiệm giống nhau, rung theo các tần số khác nhau. Trước khi rung, thực hiện vòng quét tự động từ 10-110 Hz để dò tìm sơ bộ tần số cộng hưởng của kết cấu. Với kết cấu dạng chế tạo trong nghiên cứu này có 2 đỉnh cộng hưởng thô vào khoảng 40 Hz và 80 Hz. Sau đó tiến hành dò tìm tần số cộng hưởng bằng tay trong dải hẹp 32-50 Hz, kết quả tần số cộng hưởng ở vùng này là 45,7 Hz. Kết quả tần số dao động khi biên độ bắt đầu giảm được lấy làm tần số cộng hưởng (tần số dao động riêng). Tần số dao động riêng có thể thay đổi đôi chút giữa các mẫu khác nhau do sự sai khác về mẫu và gá đặt trong quá trình thí nghiệm.

Sau đó điều chỉnh quả văng của động cơ rung về vị trí tương ứng với momen tĩnh $mr_0 = 9 \text{ kg.mm}$ và tiến hành rung tại tần số xác định.

- Mẫu 1 rung tại tần số cộng hưởng: $f_0 = 45,7 \text{ Hz}$, thời gian rung 15 phút.

- Mẫu 2 rung gần tần số gần cộng hưởng: $f_0 = 48 \text{ Hz}$, thời gian rung 15 phút.

- Mẫu 3 rung tại tần số thấp hơn tần số cộng hưởng: $f_0 = 35 \text{ Hz}$, thời gian rung 15 phút.

- Mẫu 4 rung tại tần số cao hơn tần số cộng hưởng: $f_0 = 60 \text{ Hz}$, thời gian rung 15 phút.

Ngoài ra, còn có thêm mẫu số 5 được rung với quả văng lệch tâm tại vị trí lệch tâm cực đại ($mr_0 = 11,5 \text{ kg.mm}$) với chế độ như mẫu số 4 ($f_0 = 60 \text{ Hz}$).

Kết quả rung khử ứng suất dư cho 5 chi tiết được tổng hợp trong bảng 1. Trong đó f_0 là tần số dao động riêng của chi tiết, được xác định từ việc dò tìm tần số cộng hưởng trước khi rung. $F_{\max}$ là lực rung lớn nhất (biên độ lực ly tâm) tạo ra trong quá trình rung, lực rung này liên quan đến tần số rung và vị trí quả văng lệch tâm (momen tĩnh):

$$F_{\max} = mr_0(2\pi f_0)^2 \quad (1)$$

Bảng 1: kết quả đo ứng suất dư trước và sau khi rung ở các tần số khác nhau

Mẫu	Chế độ rung (Hz)	$F_{\max}$ (N)	σ_1^0/σ_2^0 (Mpa)	σ_1^*/σ_2^* (Mpa)
1	$f_0 = 45,7$	742	126/25	68/-32
2	$f_0 = 48$	818	118/31	72/-46
3	$f_0 = 35$	438	123/45	108/46
4	$f_0 = 60$	1.279	110/38	115/27
5	$f_0 = 60$	1.634	120/28	118/32

σ_1^0, σ_2^0 là ứng suất chính thứ nhất, ứng suất chính thứ 2 xác định từ phép đo ứng suất dư trên mẫu trước khi rung; σ_1^*/σ_2^* là ứng suất chính thứ nhất, ứng suất chính thứ 2 xác định từ phép đo ứng suất dư trên mẫu sau khi rung khử ứng suất dư

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, khi rung ở tần số cộng hưởng (mẫu 1) cho hiệu quả khử ứng suất dư mạnh nhất: ứng suất chính thứ nhất giảm từ giá trị 126 MPa trước rung về giá trị 68 MPa sau khi rung. Trong khi đó rung ở các tần số khác xa tần số cộng hưởng, mẫu số 3 và mẫu số 4, ứng suất dư giảm không đáng kể, đặc biệt là với mẫu 3. Nguyên nhân ở đây là do rung ở tần số ngoài cộng hưởng nên mặc dù biên độ lực tác dụng lớn, đến 1.279 N với mẫu 4, nhưng mức độ biến dạng tạo ra trên mẫu trong quá trình rung rất nhỏ. Do biên độ biến dạng tạo ra nhỏ nên chưa đưa vật liệu đến vùng chảy dẻo để gây ra hiện tượng tích thoát ứng suất dư theo yêu cầu. Thậm chí đối với mẫu số 5, khi tăng biên độ lực rung lên rất lớn, đến 1.634 N, song biến dạng gây ra cho chi tiết trong quá trình rung cũng còn nhỏ, chưa đưa vật liệu qua vùng biến dạng nên ứng suất dư hầu như không đổi, từ 120 xuống 118 MPa.

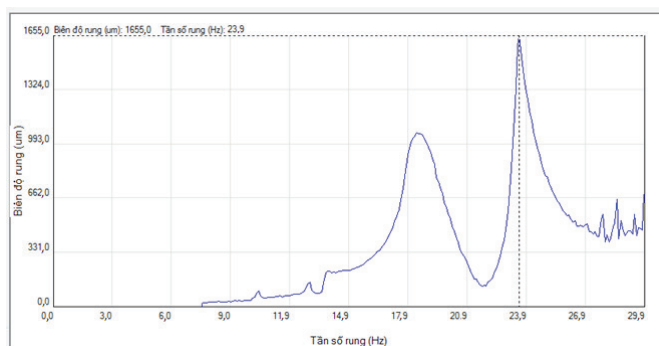
Trong các mẫu nghiên cứu, mẫu số 2 được rung ở tần số lân cận tần số cộng hưởng. Kết quả cho thấy,

mức độ suy giảm ứng suất dư cũng đạt khá cao, gần với mức độ khử ứng suất dư khi rung ở tần số cộng hưởng.

Ứng dụng cho chi tiết thực tế

Bàn máy dùng trong công nghiệp lắp ráp ô tô là chi tiết có kích thước lớn được gia công chính xác. Chi tiết này gồm tấm bản 6.000x3.000x35 mm, thép hộp đỡ dưới 200x120x10x6.000 mm (số lượng: 3), thép hộp đỡ 200x120x10x3.000 mm (số lượng: 5). Trên mặt bản có gia công 122 lỗ $\Phi 45H7$ có vai lỗ là $\Phi 56 \pm 0,2$. Sai lệch khoảng cách của 2 lỗ $\Phi 45H7$ xa nhau nhất (cách nhau 5.880 mm) là không quá 0,05 mm. Độ không phẳng yêu cầu trên toàn bộ tấm bản không vượt quá 0,2 mm. Bàn máy này được chế tạo bằng phương pháp hàn tấm thép rộng lên 4 thanh thép lớn, sau đó khoan phay phẳng mặt trên và tiến hành khoan lỗ.

Phôi sau hàn bao gồm mặt tấm trên có kích thước 6.000x3.000x40 mm được hàn trên các thanh thép hộp với khối lượng khoảng tổng cộng 7.100 kg. Sau khi hàn bề mặt chi tiết thường bị cong và có ứng suất dư khá lớn với độ cong của mặt trên vào khoảng 10 mm. Sau hàn chi tiết thường được ép trên máy ép thủy lực để hồi phục một phần kích thước và tiến hành khử ứng suất dư trước khi phay mặt trên và khoan lỗ. Quy trình công nghệ chế tạo trong đó có nguyên công rung khử ứng suất dư là bắt buộc. Chi tiết bàn máy khi rung được đặt trên 3 gối cao su, đặt đầu rung khử ứng suất dư tại 6 vị trí khác nhau bằng thiết bị rung khử ứng suất dư HV21. Tại mỗi vị trí, tiến hành dò tìm tần số cộng hưởng tự động. Hình 4 là đáp ứng biên độ tần số của chi tiết bàn máy khi rung khử ứng suất dư.



Hình 4: Đáp ứng biên độ tần số của chi tiết bàn máy

Từ phân tích đường đặc tính biên độ tần số cho thấy, nếu rung tại tần số cộng hưởng 23,9 Hz, biên độ dao động của các điểm trong chi tiết đạt giá trị lớn nhất, do vậy hiệu quả rung khử ứng suất dư cao nhất. Vì vậy, đã tiến hành rung cho chi tiết này tại 6 vị trí ở tần số cộng

hưởng, thời gian rung tại mỗi vị trí là 5 phút.

Sau khi rung khử ứng suất theo quy trình nêu trên, chi tiết được phay phẳng mặt trên (hình 5) và khoan lỗ theo quy trình chế tạo chi tiết. Kết quả sau khi phay phẳng mặt trên đến kích thước 6.000x3.000x35 mm chi tiết không có hiện tượng cong vênh và đã gia công đạt dung sai kích thước yêu cầu. Độ không phẳng yêu cầu trên toàn bộ tấm bản không quá 0,2. Trong quá trình làm việc sau chế tạo, 4 bàn máy không có hiện tượng cong vênh hay thay đổi kích thước. Các kết quả này cho thấy, ứng suất dư sau hàn đã được khử đáng kể, bởi nếu tồn tại ứng suất dư thì sau khi phay phẳng mặt trên sẽ xảy ra hiện tượng cong vênh bàn máy và thay đổi khoảng cách lỗ do trạng thái ứng suất dư bị phá vỡ bởi lớp vật liệu phía trên bị bóc đi, gây ra biến dạng ở phần còn lại. Tương tự như vậy, nếu tồn tại ứng suất dư thì sau khi khoan lỗ sẽ xuất hiện hiện tượng lỗ bị méo.



Hình 5: chi tiết bàn máy được phay phẳng bề mặt trên

Kết luận

Kết quả mô phỏng số và kết quả thực nghiệm với mẫu hàn đều cho thấy, khi tiến hành rung khử ứng suất dư tại tần số cộng hưởng cho hiệu quả khử ứng suất dư tốt nhất, đặc biệt với ứng suất dư trên lớp bề mặt. Hiện tượng này là do khi rung tại tần số cộng hưởng, biên độ dao động của các phần tử của kết cấu cao hơn, dẫn đến mức độ biến dạng của phần tử cao hơn và hiệu quả khử ứng suất dư cao hơn. Phương pháp rung khử ứng suất dư tại tần số cộng hưởng đã được ứng dụng để khử ứng suất dư sau hàn trong chế tạo chi tiết bàn máy đạt độ chính xác cao.

Lời cảm ơn

Các tác giả xin trân trọng cảm ơn Chương trình KC03/11-15 đã tạo điều kiện, hỗ trợ cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- [1] William F. Han (2000), *Vibratory residual stress relief and modification to in metals to conserve resource and prevent pollution*, Center of environmental and energy research - Alfred University.
- [2] M.C. Sun, Y.H. Sun, R.K. Wang (2009), "The vibratory stress relief of a marine shafting of 35#bar steel", *Materials Letters*, **58**, pp.299-303.
- [3] D. Rao, J. Ge and L. Chen (2004), "Vibratory Stress Relief in Manufacturing the Rails of a Maglev System", *J. of Manufacturing Science and Engineering*, **126(2)**, pp.388-391.
- [4] S. Kwofie (2009), "Plasticity model for simulation, description and evaluation of vibratory stress relief", *Materials Science and Engineering A*, **516**, pp.154-161.
- [5] Y.P. Yang (2009), "Understanding of Vibration Stress Relief with Computation Modeling", *Journal of Materials Engineering and Performance*, **18(7)**, pp.856-862.
- [6] N.V. Duong, B.M. Cuong, T.D. Xuan (2014), "Study on mechanical principle of residual stress relieving in work piece by vibratory force", *Proceedings of the 3rd International Conference on Engineering mechanics and Automation*, pp.260-264.
- [7] J.A. Goldak, M. Akhlaghi (2005), *Computational Welding Mechanics*, New York: Springer.
- [8] Determining Residual stresses by the Hole-Drilling Strain-Gauge Method, American Society for Testing and Materials, ASTM Standard E837-01.
- [9] W.C. Kroenke, A.M. Holloway, W.R. Mabe (2000), "Stress Calculation Update in ASTM E 837 Residual Stress Hole Drilling Standard", *Advances in Computational Engineering & Sciences. Tech Science Press*, **1**, pp.695-699.

Nghiên cứu sản phẩm nhiệt phân nhanh vỏ cà phê và xenlulo, lignin tách từ vỏ cà phê

Trần Ngọc Thắng^{1,2*}, Lê Thị Thanh Hương¹, Hồ Sơn Lâm³

¹Trường Đại học Công nghiệp TP Hồ Chí Minh

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng

Ngày nhận bài 18/10/2016, ngày chuyển phản biện 20/10/2016, ngày nhận phản biện 18/11/2016, ngày chấp nhận đăng 22/11/2016

Bài báo mô tả cấu trúc sản phẩm nhiệt phân của: vỏ cà phê và xenlulo, lignin tách ra từ vỏ cà phê. Các cấu tử trong sản phẩm được phân loại thành 6 nhóm: khí tổng hợp, hydrocarbon, hợp chất chứa oxy, hợp chất chứa ni tơ, nước, than. Cơ chế hình thành các sản phẩm này cũng được đề cập, phân tích dựa trên cấu trúc của nguyên liệu nhiệt phân.

Từ khóa: dầu sinh học, lignin, nhiệt phân, vỏ cà phê, xenlulo.

Chỉ số phân loại 2.4

A research on fast pyrolysis products of cellulose, lignin obtained from coffee husk

Summary

This paper focuses on the pyrolysis product's structure of coffee husk and parted components of coffee husk: cellulose, lignin. The product's chemical constituents are classified into six groups: synthetic gas, hydrocarbons, oxygen contained compounds, nitrogen contained compounds, water, and char, and these products' formation pathways are also mentioned, analyzed based on the structure of starting materials.

Keywords: bio-oil, cellulose, coffee husks, lignin, pyrolysis.

Classification number 2.4

Đặt vấn đề

Cuộc cách mạng công nghiệp đầu thế kỷ XXI tại Mỹ và châu Âu cũng chính là khởi điểm của cuộc cách mạng năng lượng. Khởi đầu là việc khai thác các nguồn năng lượng đầy sức mạnh, giải phóng con người khỏi sự lệ thuộc vào năng lượng cơ bắp đơn thuần, và cho đến nay than, dầu, khí thiên nhiên đã trở nên không thể thiếu trong các ngành công nghiệp và đời sống con người. Tuy nhiên, đặc điểm chung của những nhiên liệu này là không thể tái tạo. Điều đó đặt ra câu hỏi là xã hội sẽ như thế nào nếu như nguồn nhiên liệu hóa thạch trở nên cạn kiệt?

Việc tìm ra những nhiên liệu mới có tính chất gần giống nhiên liệu hóa thạch là một giải pháp hợp lý nhất và có thể coi là một cuộc cách mạng ngược của thế kỷ XXI, giảm sự phụ thuộc vào nhiên liệu truyền thống này. Dầu sinh học thu được từ quá trình nhiệt phân sinh khối được xem như là nhiên liệu thay thế tiềm năng nhất do đi từ nguồn nguyên liệu phong phú, dồi dào [1]. Đã có rất nhiều công trình nghiên cứu nhằm tìm ra phương pháp tối ưu cho sản phẩm này được công bố trên thế giới [2-5]. Tuy nhiên, khả năng ứng dụng vào thực tế sản xuất của một nguồn nhiên liệu mới phụ thuộc rất nhiều vào tính chất, thành phần của nó. Mỗi nguồn sinh khối khác nhau sẽ cho ra một loại dầu sinh học khác nhau.

Với đặc thù nền kinh tế truyền thống sản xuất nông nghiệp, Việt Nam là nước xuất khẩu gạo và cà phê lớn

*Tác giả liên hệ: Tel: 0983175684; Email: thangcnhh@gmail.com

thứ 2 trên thế giới [6], đi kèm với đó là lượng phế phụ phẩm nông nghiệp dồi dào, do đó việc tận dụng các phế phụ phẩm nông nghiệp này để sản xuất nhiên liệu, năng lượng đang là hướng đi tiềm năng, giúp giải quyết vấn đề môi trường cũng như bổ sung một nguồn năng lượng mới, đặc biệt là việc sử dụng vỏ cà phê và vỏ trấu [7]. Do vậy, việc nghiên cứu thành phần và cơ chế tạo thành sản phẩm là bước đi quan trọng để hiện thực hóa nhiệm vụ tạo ra nguồn nhiên liệu thay thế này.

Thực nghiệm

Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất được sử dụng là hóa chất tinh khiết dùng cho tổng hợp, phân tích trong phòng thí nghiệm: etanol (99,8%, Sigma-Aldrich), natri sunphat khan (Trung Quốc), nước sử dụng trong thí nghiệm là nước đã qua một lần chưng cất.

Nguyên liệu trong nghiên cứu này được lấy ở huyện Di Linh, tỉnh Lâm Đồng. Vỏ cà phê sau khi thu gom từ hòng xả của máy xay xát sẽ được loại ẩm bằng cách đặt trong tủ sấy ở nhiệt độ 110°C cho đến khi khối lượng không thay đổi. Nguyên liệu này tiếp tục được đem nghiền bằng máy nghiền dao với kích thước lỗ sàng 1 mm [7].

Các phương pháp phân tích sử dụng gồm: việc phân tích thành phần sản phẩm lỏng, khí được thực hiện trên máy sắc ký khối phổ GC-MS Agilent 6890-5973 sử dụng cột mao quản phân cực 122-1334 DB624 (30 m x 0,25 mm). Đối với pha khí, ngoài việc phân tích thành phần hợp chất hữu cơ (HCHC), hàm lượng H_2 , CO , CH_4 cũng được xác định bằng máy GC-MS Agilent 6890-5973 nhưng sử dụng cột MS-5A và đầu dò TCD.

Hàm lượng nước trong sản phẩm lỏng được phân tích theo phương pháp chuẩn độ thể tích trên máy Karl Fischer 803 Titrino Plus (Metrohm - Thụy Sĩ). Thành phần nguyên tố của nguyên liệu và sản phẩm than được phân tích tại Trung tâm Phân tích phân loại hàng hóa xuất nhập khẩu chi nhánh TP Hồ Chí Minh.

Nguyên liệu xenlulo, lignin sau khi phân tách từ vỏ cà phê được kiểm chứng bằng phương pháp phân tích FT-IR thực hiện trên máy FT-IR của hãng Thermo Electron Corporation.

Thành phần nguyên liệu

Thành phần xenlulo: thành phần xenlulo trong vỏ cà phê được xác định bằng phương pháp Kurschner - Hanack và Updegraff [8], cơ sở của phương pháp là dựa vào tính chất không tan trong nước và tính trở đối với dung dịch axit, bazơ loãng của xenlulo.

Bã vỏ cà phê sau khi đã loại bỏ các HCHC với thành phần chủ yếu gồm xenlulo, hemi xenlulo, lignin và tro được thủy giải trong dung dịch axit axetic và axit nitric để lại thành phần xenlulo không tan. Từ đó ta có thể xác định hàm lượng xenlulo trong vỏ cà phê. Phương pháp này cũng được sử dụng để tách xenlulo làm nguyên liệu cho những nghiên cứu tiếp theo.

Thành phần lignin: hàm lượng lignin trong vỏ cà phê được xác định theo phương pháp Klason (GT/T 2677.8-94) [9]. Theo đó, vỏ cà phê sau khi đã loại các HCHC sẽ được chiết tách bằng dung dịch H_2SO_4 72%. Hỗn hợp được ngâm khuấy trộn ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ, sau đó được pha loãng thành dung dịch axit 4% bằng nước cất và phản ứng trong 4 giờ ở nhiệt độ sôi của dung dịch, lignin không tan sẽ được lọc rửa cho đến khi pH đạt 7 thì sẽ được cân và xác định hiệu suất.

Tro: hàm lượng tro trong vỏ cà phê được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D1762-84 [10]. Trong đó, mẫu vỏ cà phê được đốt trong tủ nung ở 750°C để phân hủy các thành phần hữu cơ, phần còn lại là lượng tro trong vỏ cà phê.

Độ ẩm của nguyên liệu: độ ẩm của vỏ cà phê nguyên liệu ban đầu được xác định theo phương pháp sấy khô TCVN 1867:2001 [11]. Mẫu được sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ $105 \pm 2^\circ C$ cho đến khi khối lượng không thay đổi. Khi đó, độ giảm khối lượng của mẫu chính là độ ẩm của nguyên liệu.

Quy trình nhiệt phân

Thiết bị nhiệt phân là ống inox hình trụ có đường kính 60, dài 200 mm với đáy hình nón, phần đặt trong lò gia nhiệt dài 100 mm có kết nối với bộ phận điều khiển nhiệt độ PID. Bộ phận ngưng tụ dạng ống với lòng ống được làm mát bằng hỗn hợp đá, muối NaCl. Khí mang (N_2) qua bộ phận điều khiển lưu lượng trước khi đi vào thiết bị nhiệt phân theo hướng từ dưới lên. Bộ phận nạp liệu liên tục được dẫn động bởi mô tơ công suất 60 W với tốc độ quay được điều khiển để có thể thay đổi vận tốc nạp liệu theo yêu cầu.



Hình 1: sơ đồ nhiệt phân

Điều kiện nhiệt phân nhanh không xúc tác căn cứ vào kết quả nghiên cứu tối ưu hóa thực nghiệm với giá trị tối ưu (tại $H = 36,59\%$). Trong đó, nhiệt độ 450°C , lưu lượng khí mang 4 lít/phút, kích thước nguyên liệu 1 mm, thời gian lưu 4,2 giây [7].

Sản phẩm khí thoát ra từ quá trình nhiệt phân được lấy gián đoạn bằng bộ lấy khí nhằm ngăn chặn sự xâm nhập của không khí bên ngoài và phân tích thành phần bằng máy GC-MS.

Sản phẩm lỏng thu được sau quá trình ngưng tụ được phân tích hàm lượng nước trước khi tiến hành loại nước bằng Na_2SO_4 khan, sau đó phân tích thành phần chất lỏng bằng máy GC-MS theo phương pháp phân tích của D.K. Shen và cs [12]. Than của quá trình nhiệt phân được xác định thành phần nguyên tố trên máy Horiba EMGA 930.

Kết quả và thảo luận

Thành phần nguyên liệu

Thành phần các chất trong vỏ cà phê được thể hiện trong bảng 1.

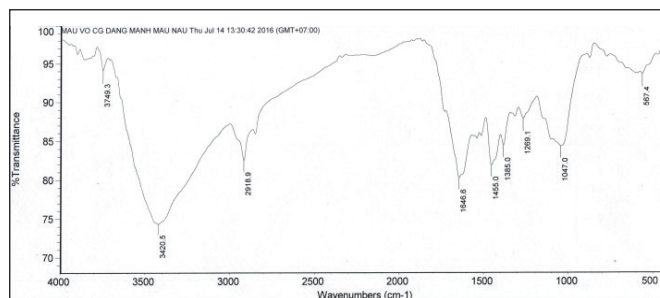
Bảng 1: thành phần vỏ cà phê

STT	Thành phần ligno - xenlulo	Hàm lượng (%)
1	Độ ẩm	8,00
2	Các HCHC chiết xuất	5,20
3	Xenlulo	27,00
4	Hemi-xenlulo	25,30 ^(*)
5	Lignin	26,46
6	Tro	8,04
	Tổng	100

Ghi chú: (*): hàm lượng hemi-xenlulo được tính toán dựa trên số liệu đã biết của các thành phần còn lại

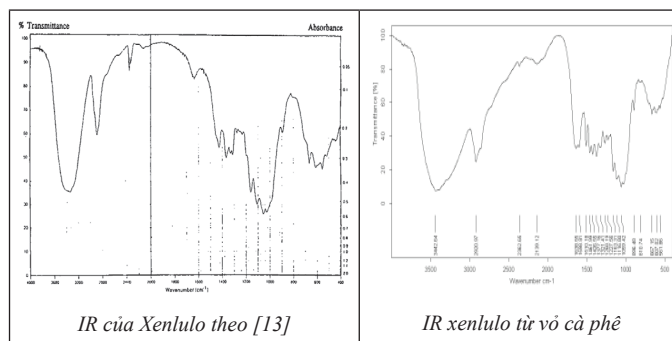
Xenlulo và lignin cô lập từ vỏ cà phê được phân tích phổ hồng ngoại IR. Kết quả IR của vỏ cà phê trước

khí phân tách thành các thành phần riêng biệt được thể hiện trong hình 2.



Hình 2: phổ IR của vỏ cà phê sau khi đã loại các HCHC

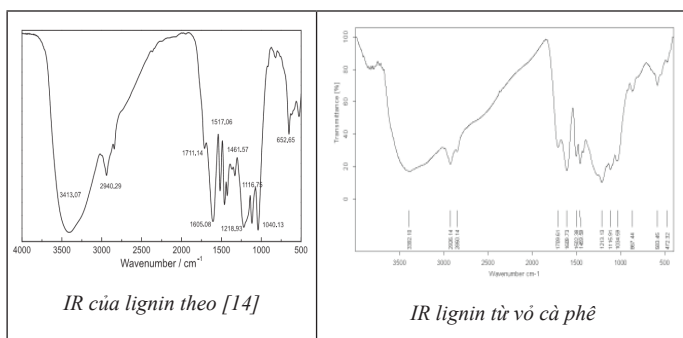
Kết quả IR của mẫu xenlulo tổng hợp ở phòng thí nghiệm (hình 3) cho thấy, hấp thụ ở số sóng 3.442 cm^{-1} thể hiện dao động của nhóm O-H, hấp thụ ở 2.920 cm^{-1} thể hiện dao động giãn C-H nhóm methylene và methyl. Trong vùng đặc trưng, dao động của methylene và nhóm methyl (dao động uốn và kéo cắt) được biểu diễn bởi hấp thụ 1.462 cm^{-1} và 1.426 cm^{-1} , hấp thụ ở số sóng 896 cm^{-1} mô tả dao động của liên kết C-O-C ở cầu nối $\beta(1-4)$ glycosidic đặc trưng trong phân tử xenlulo. Ngoài ra dao động của liên kết C-O-C trong kết cấu của pyrano cũng được biểu diễn bởi hấp thụ 1.163 cm^{-1} và 1.059 cm^{-1} . Từ đó ta có thể thấy mẫu tổng hợp mang đầy đủ đặc trưng của xenlulo.



Hình 3: phổ IR của xenlulo từ vỏ cà phê

Với lignin, pic hấp thụ ở 1.609 cm^{-1} và 1.502 cm^{-1} mô tả cho dao động dẫn của nối đôi $\text{C}=\text{C}$ trong khung benzen. Hấp thụ ở 3.392 cm^{-1} biểu diễn cho nhóm OH, mũi hấp thụ ở 2.926 cm^{-1} thể hiện dao động giãn C-H nhóm methylene và methyl, hấp thụ ở số sóng 2.850 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm methoxy gắn liền với vòng thơm, hấp thụ 1.709 cm^{-1} là mô tả dao động $\text{C}=\text{O}$ trong aldehyde hoặc keton, carbonyl. Trong vùng đặc trưng, dao động của methylene và nhóm methyl (dao động uốn và kéo cắt) được biểu diễn bởi hấp thụ 1.459 cm^{-1} và 1.425 cm^{-1} , dao động của C-H trong vòng benzen thể hiện ở hấp thụ số sóng 867 cm^{-1} . Liên kết C-O

trong cấu trúc phenol thể hiện ở bước hấp thụ 1.213 cm^{-1} (hình 4).



Hình 4: phổ IR của lignin từ vỏ cà phê

Nhiệt phân từng thành phần của vỏ cà phê

Kết quả nghiên cứu nhiệt phân vỏ cà phê, xenlulo, lignin tách từ vỏ cà phê được tổng hợp trong bảng 2.

Bảng 2: cơ cấu sản phẩm nhiệt phân không xúc tác

Nguyên liệu ban đầu		Xenlulo tách từ vỏ cà phê	Lignin tách từ vỏ cà phê	Vỏ cà phê đã loại HCHC
STT	Sản phẩm	% Khối lượng	% Khối lượng	% Khối lượng
1	(H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄)	20,33	15,20	21,63
2	Hydrocarbon	12,47	4,16	8,50
3	HCHC chứa ni tơ	3,30	3,50	5,59
4	HCHC chứa oxy	20,61	33,48	10,62
5	H ₂ O	25,09	28,86	19,56
6	Than	18,20	14,80	34,10
Tổng		100	100	100

Sản phẩm thể hiện trong bảng 2 cho thấy, sự phù hợp giữa các thành phần với nguyên liệu đầu vào. Tỷ lệ tạo thành khí tổng hợp của cả 3 loại nguyên liệu tương đối cân bằng, chứng tỏ cơ chế phản ứng gốc mạch hoạt động một cách thống nhất và tương đồng, không phụ thuộc nhiều vào nguồn gốc nguyên liệu. Giá trị này ở lignin có giảm hơn vì bản chất cấu trúc của nó có đặc thù riêng, được giới thiệu ở phần sau đây:

Tỷ lệ hydrocarbon giữa xenlulo, lignin và vỏ cà phê có sự khác biệt rõ. Trong khi xenlulo cho hàm lượng hydrocarbon là 12,47% thì lignin chỉ dưới 5,00%.

Tỷ lệ HCHC chứa oxy của lignin đạt 33,48% so với 20,61% và 10,61% của xenlulo và vỏ cà phê tương ứng, phù hợp với cơ chế cắt mạch của các nguyên liệu này.

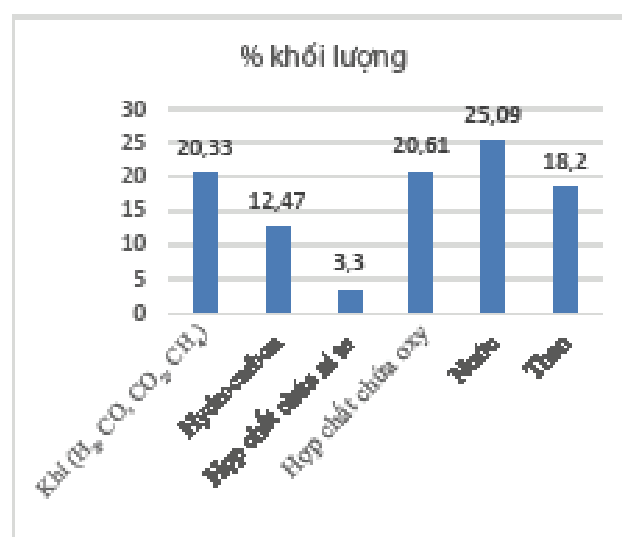
Các hợp chất chứa ni tơ chủ yếu nằm trong cấu trúc của vỏ cà phê, nên hợp chất chứa ni tơ trong sản phẩm nhiệt phân xenlulo và lignin là kết quả của sự phân tách không hoàn toàn nguyên liệu.

Sự hình thành nước trong sản phẩm là quá trình kết hợp giữa gốc tự do H[•] và HO[•] cộng với lượng nước trong nguyên liệu (khoảng 8,00%).

Than tạo thành sau phản ứng của vỏ cà phê nhiều nhất và chiếm khoảng 34% vì quá trình polyme hóa xảy ra trong phản ứng nhiệt phân. Mặt khác, trong vỏ có một lượng nhựa và polyme tự nhiên nên hàm lượng than của nguyên liệu này cao hơn so với xenlulo và lignin tách ra từ nó.

Cơ cấu, cơ chế hình thành sản phẩm từ những nguyên liệu khác nhau được thể hiện như sau:

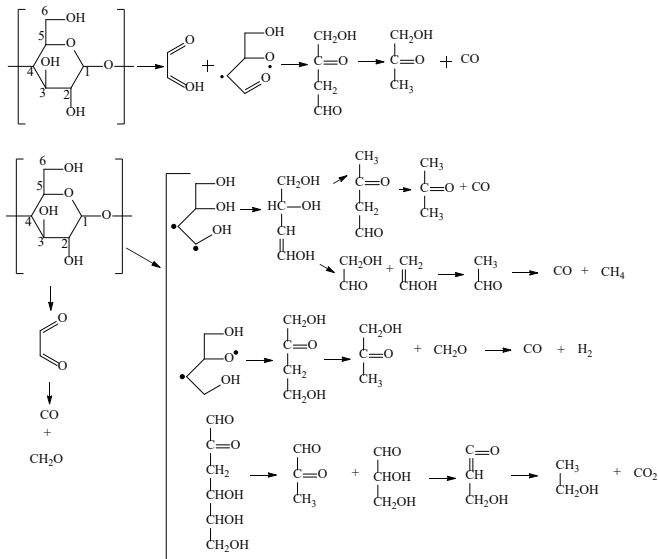
Nhiệt phân xenlulo: kết quả phân bố sản phẩm của quá trình nhiệt phân xenlulo tách từ vỏ cà phê được thể hiện trên hình 5.



Hình 5: cấu trúc sản phẩm khi nhiệt phân xenlulo

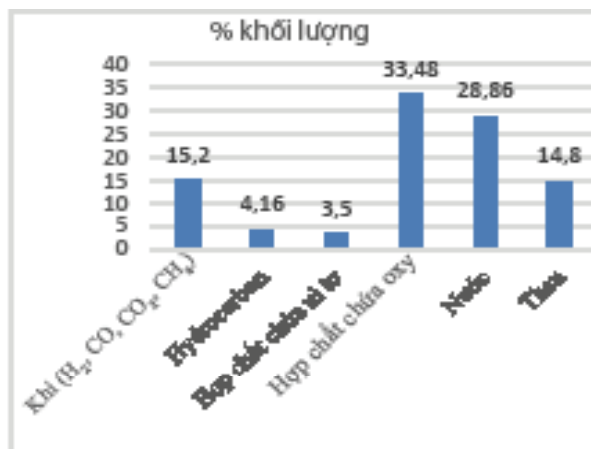
Hàm lượng nước chiếm 25,1% trong tổng sản phẩm có thể được giải thích do xenlulo được cấu tạo từ các mắt xích β -D-Glucose liên kết với nhau bằng liên kết 1.4 glucocid. Với thành phần oxy chiếm 46,25% trong thành phần nguyên liệu và đa phần ở dạng nhóm chức -OH nên quá trình dehydrate diễn ra mạnh mẽ.

Tỷ lệ và sự hình thành các sản phẩm khi nhiệt phân xenlulo có thể giải thích bởi cấu trúc của mạch xenlulo-hemixenulo tạo thuận lợi cho việc cắt mạch C₆ để tạo thành các gốc tự do $\cdot\text{CH}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{CO}\dots$ Các gốc tự do này nhanh chóng tái cấu trúc để tạo thành các sản phẩm như CH₄, H₂O, H₂, CO và CO₂. Quá trình cắt mạch có thể được biểu diễn theo hình 6.



Hình 6: cơ chế hình thành sản phẩm của quá trình nhiệt phân xenlulo

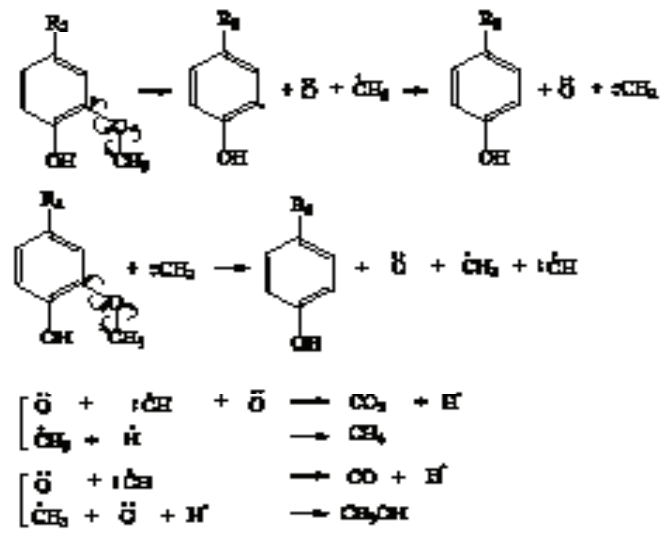
Nhiệt phân lignin: kết quả phân bố sản phẩm của quá trình nhiệt phân lignin tách ra từ vỏ cà phê được thể hiện trong hình 7.



Hình 7: cấu trúc sản phẩm khi nhiệt phân lignin

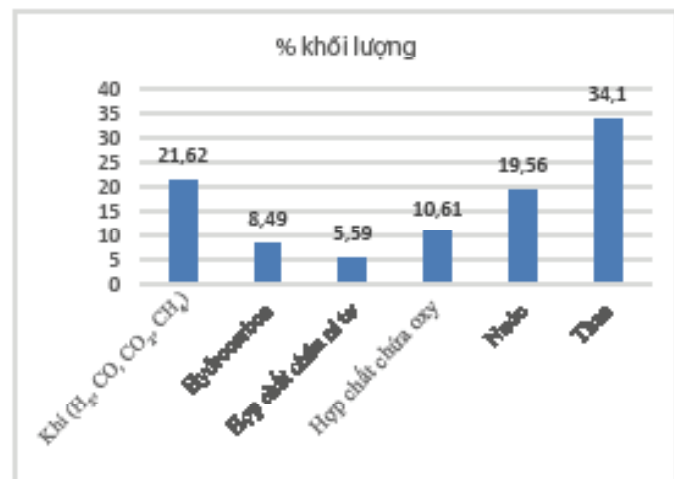
Cấu trúc của lignin chủ yếu là hydrocarbon có nhân benzen được kết nối với nhau theo nhiều dạng liên kết, các phân tử, đơn vị trong lignin cũng không đồng nhất mà bao gồm nhiều loại như: synapylancol, spirodienone, coniferylalcol, phenylcoumaran..., quá trình nhiệt phân các liên kết bị bẻ gãy tại các cầu nối

C-O tạo ra các tiền chất lignin alcohol và các sản phẩm nhẹ như formadehyde, metanol, metan... (hình 8).



Hình 8: cơ chế hình thành sản phẩm của quá trình nhiệt phân lignin

Nhiệt phân vỏ cà phê: kết quả phân bố sản phẩm của quá trình nhiệt phân vỏ cà phê thể hiện trong hình 9.



Hình 9: cấu trúc sản phẩm khi nhiệt phân vỏ cà phê

Vỏ cà phê là hỗn hợp của xenlulo-hemixenlulo và lignin cộng thêm một lượng lớn nhựa và polyme nên cơ chế của quá trình nhiệt phân vỏ để hình thành các sản phẩm tương tự như cơ chế của lignin và xenlulo tách ra từ nó. Điểm khác biệt lớn nhất là sự hình thành than là sản phẩm polyme hóa của phản ứng nhiệt phân và polymer tự nhiên tồn tại trong chính nó.

Kết luận

Với mục đích nghiên cứu sử dụng vỏ cà phê để tạo giá trị gia tăng cho sản phẩm chủ lực của vùng

Tây Nguyên là cây cà phê, trong công trình này chúng tôi đã tách xenlulo và lignin từ vỏ cà phê và sử dụng phương pháp nhiệt phân nhanh không xúc tác để khảo sát cơ cấu sản phẩm hình thành sau phản ứng và so sánh với kết quả nhiệt phân vỏ cà phê để từ đó xây dựng quy trình chế biến vỏ cà phê. Kết quả nghiên cứu cho thấy:

Sự hình thành các sản phẩm khi nhiệt phân không xúc tác xenlulo, lignin tách từ vỏ cà phê hoàn toàn phù hợp về cơ chế và cấu trúc sản phẩm của các công trình nghiên cứu đã công bố về nhiệt phân nhanh xenlulo và lignin sạch.

Một lượng lớn khí tổng hợp (H_2 , CO, CO_2 , CH_4) hình thành trong quá trình nhiệt phân nhanh vỏ cà phê cũng như xenlulo và lignin tách ra từ nó, chứng tỏ quá trình này cũng tuân theo cơ chế gốc mạch như nhiệt phân hydrocacbon trong hóa dầu.

Vỏ cà phê với độ ẩm 8% có thể thực hiện phản ứng nhiệt phân nhanh không xúc tác ở nhiệt độ 450°C, lưu lượng khí mang 4 lít/phút, kích thước nguyên liệu 1 mm, thời gian lưu 4,2 giây để nhận một số sản phẩm có giá trị như khí tổng hợp (21,62%), hydrocarbon (8,49%), các HCHC chứa oxy (10,61%) và than (34,10%).

Tài liệu tham khảo

[1] Dinesh Mohan, Charles U. Pittman, Philip H. Steele (2006), "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review", *Energy Fuels*, **20**, pp.848-889.

[2] T.A. Ngo, Jinsoo Kim, Seung-Soo Kim (2013), "Fast pyrolysis of palm kernel cake using a fluidized bed reactor: Design of experiment and characteristics of bio-oil", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19(1)**, pp.137-143.

[3] D.A. Granadosa, F. Chejne, P. Basub (2016), "A two dimensional model for torrefaction of large biomass particles", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **120**, pp.1-14.

[4] Maider Amutio, Gartzzen Lopez, Jon Alvarez, Rui Moreira, Gustavo Duarte, Joao Nunes, Martin Olazar, Javier Bilbao (2013), "Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project", *Bioresource Technology*, **129**, pp.512-518.

[5] Somsak Sirijanusorn, Keartisak Sriprateep, Adisak Pittiya (2013), "Pyrolysis of cassava rhizome in a counter-rotating twin screw reactor unit", *Bioresource Technology*, **139**, pp.343-348.

[6] Tổng cục Thống kê, *Niên giám thống kê 2014*.

[7] Trần Ngọc Thắng, Lê Thị Thanh Hương, Hồ Sơn Lâm (2015), "Nghiên cứu quá trình nhiệt phân vỏ hạt cà phê Lâm Đồng để nhận dầu sinh học", *Tạp chí Hóa học*, **53(4e3)**, tr.40-43.

[8] D.M. Updegraff (1969), "Semimicro determination of cellulose in biological materials", *Anal Biochem*, **32(3)**, pp.420.

[9] Shen Yao, Guofen Wu, Mian Xing, Shuke Zhou, Junwen Pu (2010), "Determination of lignin content in acacia spp. Using near-infrared reflectance spectroscopy", *Bioresources*, **5(2)**, pp.556-562.

[10] ASTM D 1762-84 (1990), *Standard method for chemical analysis of wood charcoal*, reapproved.

[11] TCVN 1867:2001, *Giấy và các tông - xác định độ ẩm - phương pháp sấy khô*.

[12] D.K. Shen, S. Gu (2009) "The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products", *Bioresource Technology*, **100(24)**, pp.6496-6504.

[13] C.Y. Liang, R. Marchessault (1959), "Infrared spectra of crystalline polysaccharides II. Native xenlulos in the region from 640 to 1700 cm^{-1} ", *Journal of Polymer Science*, **39(135)**, pp.269-278.

[14] L. Zhili, G. Yuanyuan (2011), "Extraction of lignin from sugar cane bagasse and its modification into a high performance dispersant for pesticide formulations", *Journal of Brazilian Chemical society*, **22(10)**, pp.1827-1840.

Nghiên cứu xử lý quặng urani vùng Pà Lừa - Pà Rông đã agglomerat hóa bằng phương pháp hòa tách đồng

Trần Thế Định*, Thân Văn Liên, Phạm Thị Thủy Ngân

Viện Công nghệ xạ hiếm, Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam

Ngày nhận bài 18/11/2016, ngày chuyển phản biện 23/11/2016, ngày nhận phản biện 12/12/2016, ngày chấp nhận đăng 22/12/2016

Bài báo giới thiệu kết quả nghiên cứu xử lý quặng urani vùng Pà Lừa - Pà Rông đã agglomerat hóa bằng phương pháp hòa tách đồng. Phương pháp này có giá chi phí đầu tư tương đối thấp cho việc thu hồi urani từ các loại quặng hàm lượng thấp. Các kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng, quặng urani vùng Pà Lừa - Pà Rông (tỉnh Quảng Nam) chứa 0,0905% U được xử lý bằng phương pháp hòa tách đồng với các điều kiện: kích cỡ hạt quặng < 1,0 cm (qua sàng 90%), độ ẩm của khối quặng 8%, chi phí axit H_2SO_4 35 kg/tấn quặng, nồng độ axit H_2SO_4 50 g/l, chất oxy hóa MnO_2 4 kg/tấn quặng, tốc độ tưới 30 l/m²/h, thời gian xử lý 11 ngày, hiệu suất thu hồi urani > 90%, đuôi quặng thải có hàm lượng urani < 0,01%.

Từ khóa: agglomerat, hòa tách đồng, Pà Lừa - Pà Rông, quặng urani.

Chỉ số phân loại 2.4

Research on the processing of Pa Lua - Pa Rong uranium agglomerated ore by the heap leaching method

Summary

This paper presents the results of Pa Lua - Pa Rong uranium agglomerated ore processing using the heap leaching method. This technique can offer a relatively low capital cost method for recovering uranium from some low grade ores. The experimental results showed that the Pa Lua - Pa Rong (Quang Nam province) uranium ore containing 0.0905% U was treated by heap leaching method with the conditions: Ores as coarse as < 1.0 cm (passing 90%), moisture of ore: 8%, consumption of H_2SO_4 : 35 kg/tonne of ore, concentration of H_2SO_4 : 50 g/l, MnO_2 oxidant: 4 kg/tonne of ore, rate of irrigation: 30 l/m²/h, the entire treatment cycle: 11 days, recoveries of U: > 90%, and the leached tails containing < 0.01% U.

Keywords: agglomerate, heap leaching, Pa Lua - Pa Rong, uranium ores.

Classification number 2.4

Đặt vấn đề

Hòa tách đồng đã trở thành phương pháp được sử dụng rộng rãi trong việc xử lý các loại quặng vàng, bạc, đồng và urani có hàm lượng thấp. Quá trình hòa tách đòi hỏi khối quặng phải có độ thấm tương đối tốt và vật liệu phải có sự đồng đều để tránh việc tạo kênh của dòng dung dịch. Các phần quặng nếu không được tiếp xúc tốt với dung dịch sẽ không được hòa tách hoặc rửa tốt [1-3].

Độ thấm không tốt của đồng quặng là một trong những nguyên nhân có ảnh hưởng rất lớn tới quá trình hòa tách đồng và hiệu suất thu hồi. Kết quả nghiên cứu tại Viện Công nghệ xạ hiếm và các tài liệu tham khảo trên thế giới chỉ ra rằng, cần phải nghiên cứu sâu hơn nữa trong công nghệ xử lý quặng urani cát kết nghèo theo phương pháp hòa tách đồng. Một trong các vấn đề cần nghiên cứu hoàn thiện là cải tiến kỹ thuật hòa tách thấm với việc sử dụng quá trình agglomerat hóa quặng

*Tác giả liên hệ: Tel: 0908422712

đầu vào nhằm cải thiện tính thấm của khối quặng, nâng cao độ ổn định của đồng và khả năng phân bố dòng dung dịch trong khối quặng và cuối cùng là nâng cao hơn hiệu suất thu hồi urani [4-6].

Mục tiêu của quá trình agglomerat hóa là các hạt nhỏ được tập hợp lại hoặc các hạt nhỏ được bám vào các hạt lớn hơn qua một quá trình xử lý để tạo ra các hạt có kích thước lớn hơn, đồng đều hơn, chịu được lực nén ép nhưng có độ thấm tốt để đảm bảo cho quá trình rửa không bị hạn chế bởi sự gây tắc, bít các đường dẫn của dòng dung dịch; quặng sau khi agglomerat phải giữ được bền trong môi trường hoà tách bằng axit [7, 8]. Quá trình agglomerat hóa có thể làm giảm thời gian hòa tách, tăng hiệu suất thu hồi (đồng thời làm giảm hàm lượng urani trong bã quặng), cho phép việc xây đồng thuận lợi hơn, và khi đó tăng phần tiếp xúc giữa quặng và tác nhân hòa tách do tạo ra khoảng trống trong khối quặng nhiều hơn.

Bài báo giới thiệu kết quả nghiên cứu đã đạt được về việc xử lý quặng urani vùng Pà Lừa - Pà Rông (tỉnh Quảng Nam) đã agglomerat hóa bằng phương pháp hòa tách đồng, trong đó tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ axit, chi phí axit, chi phí chất oxy hóa và tốc độ tưới đến hiệu suất thu hồi urani.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu, hóa chất và thiết bị

Quặng urani được sử dụng cho nghiên cứu là loại quặng nghèo vùng Pà Lừa - Pà Rông có hàm lượng $U_3O_8 = 0,0905\%$. Quặng được gia công đến kích thước < 1 cm (90%). Sau quá trình gia công, thành phần độ hạt $< 600 \mu m$ chiếm 18%.

Hóa chất sử dụng là: axit H_2SO_4 kỹ thuật và MnO_2 . Hệ thiết bị agglomerat dạng thùng quay làm việc liên tục, công suất tối đa 150 kg/h. Hệ hòa tách thấm là cột nhựa PVC có đường kính 0,105 m và chiều cao 1,2 m. Ngoài ra còn sử dụng: máy đập, máy nghiền, thiết bị sàng, máy trộn, cân, tủ sấy, máy đo thể oxy hóa - khử và pH, máy đo độ ẩm...

Phương pháp nghiên cứu

Khảo sát hiệu suất hòa tách quặng urani đã agglomerat bằng phương pháp hòa tách đồng với các thông số tổng chi phí axit là 35 kg H_2SO_4 /tấn quặng, trong đó chi phí axit cho công đoạn agglomerat hóa chiếm khoảng 2/5 tổng chi phí axit; độ ẩm của khối quặng sau khi agglomerat là 8%, hòa tách đồng được tiến hành với nồng độ axit 50 g/l và khối lượng quặng cho một mẻ hòa tách là 10 kg.

Để xác định hàm lượng urani và các nguyên tố khác, nghiên cứu đã sử dụng các phương pháp phân tích như phương pháp phân tích trắc quang trên máy SPECTRONIC 20D (USA), phương pháp chuẩn độ urani bằng $K_2Cr_2O_7$ (Davis and Gray method), phương pháp phân tích phổ khối plasma cảm ứng (ICP-MS Agilent 7500a), phương pháp phân tích nhiễu xạ Ronghen (SIEMENS D5005)...

Kết quả và thảo luận

Xác định các thông số của quá trình agglomerat hóa quặng trước khi hòa tách

Quặng urani dùng để nghiên cứu có hàm lượng U_3O_8 là 0,0905%, quặng được gia công đến kích thước < 1 cm (90%). Kết quả phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen cho thấy, khoáng vật chủ yếu chứa trong quặng là thạch anh, plagiocla, albit, calcit, kaolinit, sericit. Khoáng chứa urani chủ yếu trong quặng là nasturan. Về định lượng, thạch anh chiếm 58-70%, albit chiếm 9-16%, plagiocla 5-11%, calcit 1-4%.

Quặng được gia công xong, sau đó tiến hành công đoạn agglomerat hóa với các thông số cụ thể như sau: sử dụng chất kết dính là axit H_2SO_4 với khối lượng là 15 kg/tấn quặng, nồng độ dung dịch axit 250 g/l, thời gian agglomerat là 10 phút và tốc độ quay của thiết bị agglomerat 15 vòng/phút, lưu lượng tưới dung dịch axit H_2SO_4 là 20 l/h và độ ẩm của khối quặng là 8%.

Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý quặng urani đã agglomerat hóa bằng phương pháp hòa tách đồng

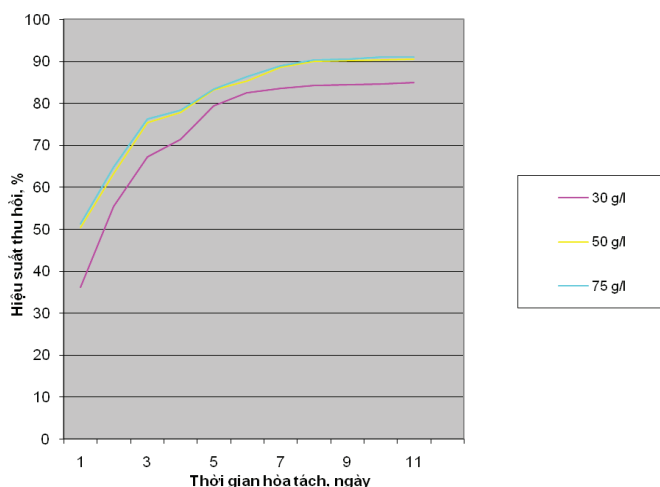
Mô tả thí nghiệm: hệ thống thí nghiệm gồm các cột nhựa PVC có đường kính trong $d = 0,105$ m, chiều cao

$H = 1,2$ m. Tác nhân hoà tách axit được cung cấp bằng các bơm định lượng. Trong thí nghiệm này, nạp 10 kg quặng ban đầu (cỡ hạt < 1 cm) đã agglomerat hóa vào cột thí nghiệm PVC. Tưới dung dịch axit sunfuric có nồng độ 50 g/l vào đỉnh cột với tốc độ 30 l/m²/h. Mốc tính thời gian hoà tách là thời điểm pha lỏng đi ra khỏi đầu dưới của cột. Tưới đến khi nào dung dịch ló ra ở đáy cột có pH < 1 thì dừng, để chảy hết qua 1 ngày thì tưới tiếp. Xác định thể tích tưới và thu, nồng độ urani, sắt trong mỗi lần tưới.

Tiến hành hòa tách khi bơm toàn bộ dung dịch axit đã chuẩn bị và thu dung dịch đã chảy qua cột làm dung dịch hòa tách. Rửa bằng dung dịch axit sunfuric loãng (1/1000). Thu toàn bộ dung dịch hòa tách + dung dịch rửa: xác định thể tích, phân tích hàm lượng urani, sắt trong dung dịch sau cùng và bã thải để tính hiệu suất thu hồi.

Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ axit đến hiệu suất thu hồi urani:

Thí nghiệm được tiến hành với các thông số như sau: nồng độ axit sunfuric thay đổi từ 30, 50 và 75 g/l, chi phí MnO₂ 4 kg/tấn quặng, tốc độ tưới 30 l/m²/h, chi phí axit 20 kg/tấn quặng.



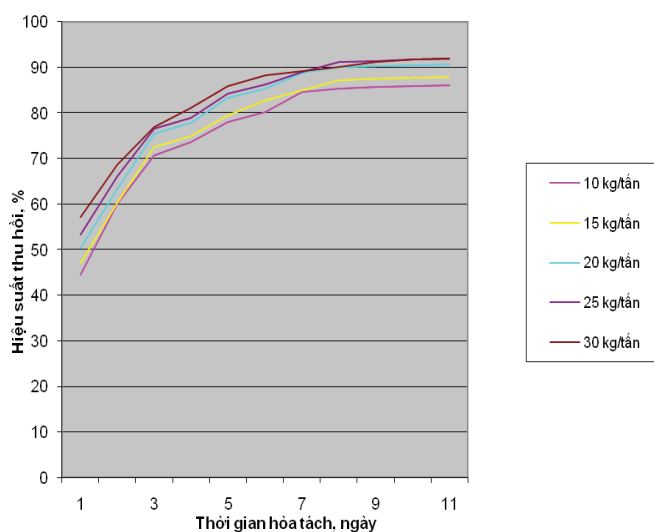
Hình 1: ảnh hưởng của nồng độ axit tới hiệu suất thu hồi urani

Từ hình 1 cho thấy, hiệu suất của quá trình hòa tách tỷ lệ thuận với nồng độ tác nhân hòa tách. Tuy nhiên, nồng độ axit không nên duy trì quá cao, vì trong quặng

urani còn chứa các tạp chất không mong muốn khác, khi tăng nồng độ axit sẽ làm tăng khả năng hòa tách của tạp chất, làm giảm tính chọn lọc và sản phẩm dung dịch thu được sẽ chứa nhiều tạp chất, gây khó khăn cho các giai đoạn xử lý tiếp theo. Qua số liệu thực nghiệm, chúng tôi đã lựa chọn được nồng độ axit sunfuric ở 50 g/l là phù hợp, cho hiệu suất thu hồi đạt 90,58%.

Nghiên cứu ảnh hưởng của chi phí axit đến hiệu suất thu hồi urani:

Thí nghiệm được tiến hành với các thông số như sau: chi phí axit thay đổi từ 10, 15, 20, 25 và 30 kg/tấn quặng; chi phí MnO₂ 4 kg/tấn quặng; nồng độ axit 50 g/l; tốc độ 30 l/m²/h. Sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi urani vào chi phí axit được chỉ ra ở hình 2.



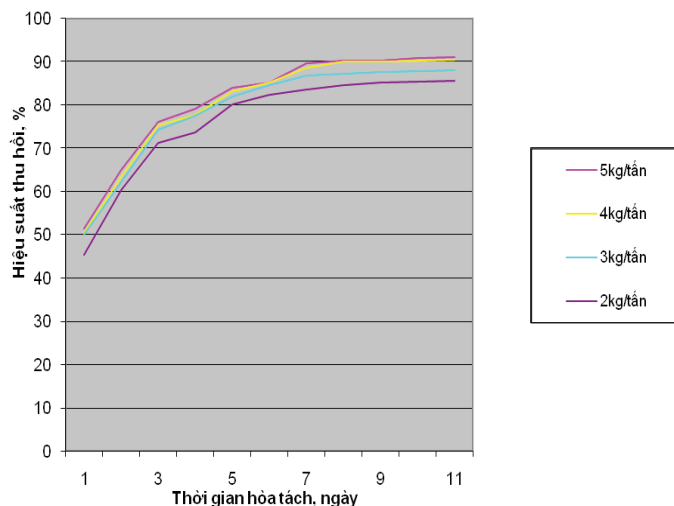
Hình 2: ảnh hưởng của chi phí axit tới hiệu suất thu hồi urani

Kết quả thí nghiệm cho thấy, trong quá trình hòa tách do tỷ lệ lỏng/rắn tương đối thấp dung dịch axit không thấm sâu vào trong hạt quặng do vậy phần lõi bên trong hạt quặng có kích thước lớn không phản ứng với axit, lượng axit vẫn còn dư trên bề mặt hạt quặng. Khi tăng chi phí axit thì tỷ lệ sắt và các tạp chất khác tan vào dung dịch nhiều hơn so với urani. Do đó phải lựa chọn một chi phí axit thích hợp để một mặt tránh tiêu hao axit không cần thiết, mặt khác việc tăng nồng độ tạp chất trong dung dịch có ảnh hưởng rất lớn tới quá trình xử lý dung dịch bằng trao đổi ion. Như vậy

qua kết quả thí nghiệm cho thấy, với chi phí axit 20 kg/tấn cho hiệu suất thu hồi urani đạt 90,58% là mức chi phí phù hợp.

Nghiên cứu ảnh hưởng của chi phí chất oxy hóa đến hiệu suất thu hồi urani:

Thí nghiệm được tiến hành với các thông số như sau: chi phí MnO_2 thay đổi từ 2, 3, 4 và 5 kg/tấn, tốc độ tưới 30 l/m²/h, chi phí axit 20 kg/tấn, nồng độ axit 50 g/l.



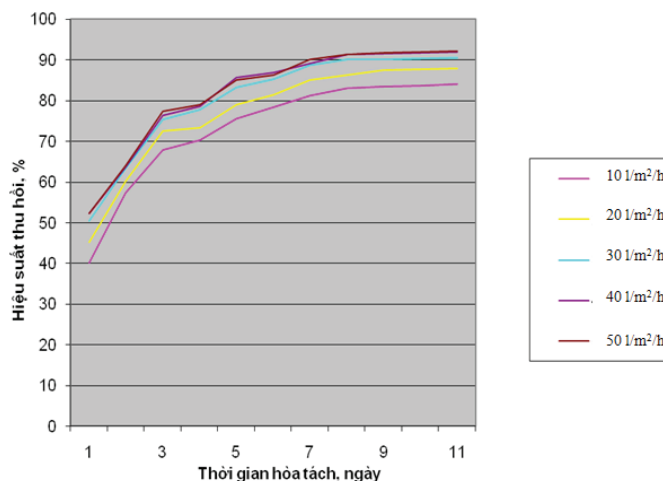
Hình 3: ảnh hưởng của chi phí MnO_2 tới hiệu suất thu hồi urani

Kết quả ở hình 3 cho thấy, nếu chi phí chất oxy hóa nhỏ hơn 3 kg/tấn quặng, khi đó hiệu suất thu hồi urani không cao do lượng Fe^{2+} khi đó chưa chuyển hoàn toàn thành Fe^{3+} ; còn khi chi phí chất oxy hóa lớn hơn 4 kg/tấn quặng, khi đó hiệu suất thu hồi urani tăng không đáng kể do sẽ làm tăng quá trình hòa tan tạp chất.

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy, chi phí chất oxy hóa được chọn là 4 kg/tấn quặng, vừa cho hiệu suất thu hồi urani đạt 90,58% vừa thu được dung dịch có thể oxy hoá khử trung bình, giảm được nồng độ của một số kim loại có khả năng cạnh tranh với urani khi trao đổi ion ở những bước tiếp theo.

Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ tưới tác nhân hòa tách đến hiệu suất thu hồi urani:

Thí nghiệm được tiến hành với các thông số như sau: tốc độ tưới thay đổi từ 10, 20, 30, 40, 50 l/m²/h; chi phí MnO_2 4 kg/tấn, chi phí axit 20 kg/tấn, nồng độ axit 50 g/l.



Hình 4: ảnh hưởng của tốc độ tưới tới hiệu suất thu hồi urani

Kết quả thực nghiệm cho thấy, khi tăng tốc độ tưới từ 10 l/m²/h đến 50 l/m²/h thì cho hiệu suất thu hồi urani tăng, tuy nhiên khi tăng tiếp đến 40-50 l/m²/h thì hiệu suất thu hồi urani không tăng nhiều, vì khi tăng tốc độ tưới thì tốc độ dịch chuyển tương đối giữa hạt quặng và dung dịch hoà tách tăng làm tăng tốc độ khuếch tán trong và ngoài, do đó tốc độ phản ứng xảy ra nhanh hơn, nhưng nếu tăng tốc độ tưới tới 40-50 l/m²/h sẽ có hiện tượng chảy theo kênh do có sự phân bố không đồng đều các cấp hạt dẫn đến hiệu suất hoà tách urani giảm và có thể gây ra hiện tượng các hạt quặng bị vỡ ra, dẫn đến khả năng di chuyển của dòng dung dịch khó khăn hơn. Qua kết quả thí nghiệm có thể thấy với tốc độ tưới 30 l/m²/h cho hiệu suất thu hồi urani cao (đạt 90,58%).

Kết luận

Nghiên cứu đã xác định được các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi urani khi tiến hành xử lý quặng cát kết urani hàm lượng thấp vùng Pà Lừa - Pà Rông bằng phương pháp hòa tách đồng có sử dụng quá trình agglomerat hóa quặng đầu vào. Các thông số cụ thể cho từng giai đoạn trong quy trình như sau:

- *Giai đoạn gia công*: quặng nguyên khai được gia công qua hai bậc bằng máy đập trung và máy đập nhỏ để thu nhận được quặng có kích thước < 1 cm (90%).

- *Giai đoạn agglomerat hóa*: độ ẩm khối quặng 8%, tốc độ quay của thiết bị 15 vòng/phút, chi phí axit

H_2SO_4 15 kg/tấn quặng, nồng độ axit H_2SO_4 250 g/l, lưu lượng tưới dung dịch 20 l/m²/h.

- *Giai đoạn hòa tách đồng*: chi phí axit H_2SO_4 20 kg/tấn quặng, nồng độ axit H_2SO_4 50 g/l, chi phí MnO_2 4 kg/tấn quặng, tốc độ tưới dung dịch hòa tách 30 l/m²/h; thời gian hòa tách 11 ngày, hiệu suất thu hồi urani đạt trên 90%.

Tài liệu tham khảo

[1] Thân Văn Liên (2013), “Xử lý mẫu công nghệ thu nhận urani”, *Báo cáo tổng kết nhiệm vụ KHCN cấp nhà nước*, Viện Công nghệ xạ hiếm - Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam, Hà Nội.

[2] Adirek Janwong (2012), *The agglomeration of nickel laterite ore*, Department of Metallurgical Engineering - The University of Utah.

[3] Thien Vethosodsakda (2012), *Evaluation of crushed ore agglomeration, liquid retention capacity, and column leaching*, Department of Metallurgical Engineering - The University of Utah, pp.24-58.

[4] Thân Văn Liên (2016), “Nghiên cứu cải tiến công nghệ xử lý quặng urani nghèo bằng phương pháp hòa tách thấm sử dụng quá

trình agglomerat hóa quặng đầu vào”, *Báo cáo tổng hợp đề tài KHCN cấp bộ*, Viện Công nghệ xạ hiếm - Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam, Hà Nội.

[5] Thân Văn Liên, Trần Thế Định (2015), “Nghiên cứu quá trình agglomerate quặng urani nghèo”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, **53(4C)**, tr.160-168.

[6] Deep Yellow Limited (2013), *Column Testwork Demonstrates Heap Leach Potential at the Omahola Project*, ASX announcement of Deep Yellow Limited.

[7] Lê Quang Thái (2011), “Hoàn thiện quy trình thử nghiệm công nghệ và thiết bị thu nhận urani kỹ thuật từ quặng cát kết Pà Lừa bằng kỹ thuật trộn ủ và trao đổi ion”, *Báo cáo tổng kết đề tài KHCN cấp bộ*, Viện Công nghệ xạ hiếm - Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam, Hà Nội.

[8] K.A. Lewandowski, T.C. Eisele, S.K. Kawatra (2010), “Agglomeration for copper heap leaching”, *XXV International Mineral Processing Congress (IMPC) 2010 proceedings*, Brisbane, QLD, Australia, pp.183-192.

Nghiên cứu tuyển quặng đuôi mẫu công nghệ mỏ sắt Bản Luộc, tỉnh Cao Bằng bằng phương pháp nung từ hóa - tuyển từ

Phạm Hòe^{1*}, Nguyễn Đình Tiết¹, Trần Thanh Phúc², Kiều Cao Thăng³

¹Công ty Cổ phần khoáng sản và luyện kim Việt Nam

²Viện Khoa học địa chất và khoáng sản

³Công ty TNHH đầu tư và phát triển công nghệ Văn Cường

Ngày nhận bài 6/9/2016, ngày chuyển phản biện 9/9/2016, ngày nhận phản biện 25/9/2016, ngày chấp nhận đăng 12/10/2016

Để có được một sơ đồ công nghệ nung từ hóa - tuyển từ hợp lý cho quặng đuôi mẫu CNBL-I mỏ sắt Bản Luộc, nhóm nghiên cứu đã tiến hành nghiên cứu thử nghiệm các yếu tố ảnh hưởng đến các chỉ tiêu tuyển như nhiệt độ nung quặng; hàm lượng chất hoàn nguyên trong phối liệu nung (hàm lượng %C); thời gian lưu mẫu trong lò nung và nghiên cứu chế độ tuyển từ quặng sau nung. Quá trình thực hiện chỉ thu được kết quả của mẫu $M < 2$, còn mẫu $M < 0,1$ không có tính khả thi khi dùng phương pháp nung từ hóa - tuyển từ.

Kết quả nghiên cứu của mẫu $M < 2$ đã xây dựng được sơ đồ công nghệ nung từ hóa - tuyển từ tối ưu cho đuôi quặng sắt mẫu CNBL cấp hạt < 2 mm. Trên sơ đồ này đưa ra được các chỉ tiêu tuyển hợp lý như nhiệt độ nung 850°C , hàm lượng chất hoàn nguyên 10%C, thời gian lưu mẫu trong lò 60' và tuyển từ có cường độ từ trường 800 oT. Với hàm lượng sắt nguyên khai của đuôi quặng mẫu $M < 2$ là 29,84%, sau khi tuyển thử theo sơ đồ tối ưu quy mô phòng thí nghiệm đã thu được tinh quặng có hàm lượng Fe 57-58%, tương ứng với thực thu là 75-78% và phần sản phẩm thải (đuôi) có hàm lượng Fe còn lại dưới mức cho phép (khoảng 10,55%). Đây là công nghệ hợp lý để tuyển lại quặng đuôi mẫu công nghệ Bản Luộc nhằm tận thu tài nguyên và bảo vệ môi trường.

Từ khóa: công nghệ sắt Cao Bằng, tuyển quặng đuôi, tuyển quặng sắt Bản Luộc.

Chỉ số phân loại 2.5

Đặt vấn đề

Hiện nay trên thế giới trong một số mỏ sắt magnetit có tính khả tuyển cao, việc khai thác quặng có hàm lượng Fe tối thiểu phải đạt 17% và được chế biến làm giàu theo các quy trình công nghệ khác nhau [1]. Để sản xuất sắt xộp, Công ty Cổ phần khoáng sản và luyện kim Việt Nam (MIREX) chủ yếu sử dụng nguồn quặng sắt có thành phần khoáng vật chính là magnetit (Fe_3O_4) ở Cao Bằng [2]. Quặng được khai thác chuyển về xưởng sản xuất nguyên liệu của Công ty để tuyển lấy quặng tinh có hàm lượng tổng sắt $> 65\%$ ($\text{TFe} > 65\%$) nhằm phục vụ sản xuất sắt xộp có chất lượng ($\text{TFe} \geq 90\%$).

Phần quặng thải (quặng đuôi) sau quá trình tuyển lấy quặng tinh [3] tiếp tục được gia công phân tích và thấy còn chiếm khoảng 21-22% trọng lượng mẫu nguyên

khai với hàm lượng sắt khoảng 33-35%, trong đó cấp hạt < 2 mm chiếm khoảng 8-11% với hàm lượng sắt 29,84% và cấp hạt $< 0,1$ mm chiếm khoảng 9-13% với hàm lượng sắt 35,5%. Như vậy, so với hàm lượng quặng nguyên khai được đưa vào khai thác (17%) thì còn cao chưa thể thải được. Để tránh thất thoát tài nguyên và bảo vệ môi trường, Công ty đã đề xuất và được Bộ Khoa học và Công nghệ giao thực hiện Dự án KH&CN “Hoàn thiện công nghệ sản xuất sắt xộp và nghiên cứu sử dụng sắt xộp để luyện một số thép hợp kim phục vụ kinh tế và quốc phòng” nhằm tiếp tục nghiên cứu tuyển quặng đuôi mẫu công nghệ sắt Bản Luộc, tỉnh Cao Bằng bằng phương pháp nung từ hóa - tuyển từ. Mục tiêu nghiên cứu là xác lập được các chỉ tiêu, chế độ và xây dựng được sơ đồ công nghệ tuyển để tận thu tối đa quặng tinh trong quặng đuôi mẫu CNBL-I.

*Tác giả liên hệ: hoe.pham@mirex.vn

Research on processing tailing ore from technological samples taken from the Ban Luoc iron mine, Cao Bang province by the magnetic roasting - magnetic processing method

Summary

In order to have a rational technological scheme of the magnetic roasting - magnetic processing method for tailing ore of Ban Luoc technological samples taken from the Ban Luoc iron mine, the authors have carried out a test research on factors influencing the processing norms such as ore burning temperature, content of originally reversed compounds in burning materials (content in %C), and time for keeping samples in furnace and a study on the regime of postburning magnetic processing. During implementation, they have received the results that only samples $M < 2$ are feasible, and the $M < 0.1$ samples are of unfeasibility when using the magnetic roasting - magnetic processing method.

Based on the results of the study on the $M < 2$ samples, a rational technological scheme of the magnetic roasting - magnetic processing method for tailing ore of Ban Luoc technological samples with < 2 mm grain size has been established. Rational processing norms have also been identified such as ore burning temperature of 850°C , the content of originally reversed components of 10%C, keeping time of samples in the furnace of 60 minutes, current strength of magnetic processing as 800 oersted. With a content of Fe crude ore of tailing sample $M < 2$ being 29.84%, after testing processing which follows the rational scheme at laboratory scale, the refined ore with Fe content of 57-58% is equivalent to the real content of 75-78%, and the Fe content of wasted (tailed) product is of under the allowed one (about 10.55%). Therefore, this is a rational technology for reprocessing of tailing samples of the Ban Luoc technological samples for by-product recovery of natural resources and environmental protection as well.

Keywords: processing of Ban Luoc iron ore, processing of tailing ore, technology for Fe from Cao Bang province.

Để áp dụng phương pháp tuyển từ đối với quặng đuôi có thành phần khoáng vật sắt không từ (hematit, gotit, limonit...) thì trước khi tuyển từ cần phải nung từ hóa phần quặng đuôi. Trong quá trình nung có chất khử, các khoáng vật sắt không từ hoặc từ yếu (Fe_2O_3) sẽ chuyển thành các khoáng vật magnetit từ mạnh (Fe_3O_4). Sau đó tiến hành tuyển từ các sản phẩm nung để thu sản phẩm có từ và tách các tạp chất. Phương pháp này được gọi là phương pháp “nung từ hóa - tuyển từ”. Nói chung hiệu suất tuyển, tỷ lệ thu hồi sắt của phương pháp nung từ hóa - tuyển từ là khả quan, được nhiều nơi áp dụng [4-8].

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Đặc điểm mẫu nghiên cứu

Mỏ sắt Bản Luộc được nghiên cứu và chọn làm mỏ đại diện cho các mỏ sắt ở Cao Bằng để tiến hành lập phương án lấy mẫu nghiên cứu công nghệ tuyển làm giàu quặng sắt phục vụ sản xuất sắt xộp [2]. Mẫu nghiên cứu có ký hiệu CNBL-I, khối lượng 10 tấn đại diện cho các thân quặng sắt trong mỏ. Việc gia công mẫu để nghiên cứu thành phần vật chất và công nghệ tuyển được tiến hành tại Trung tâm Công nghệ chế biến quặng phóng xạ thuộc Viện Công nghệ xạ hiếm.

Mẫu sử dụng để nghiên cứu tuyển thử nghiệm là sản phẩm đuôi của các quá trình tuyển mẫu CNBL-I gồm hai cấp hạt là < 2 mm (gọi là mẫu $M < 2$) và cấp hạt $< 0,1$ mm (gọi là mẫu $M < 0,1$). Mẫu $M < 2$ có trọng lượng 80 kg, $M < 0,1$ có trọng lượng 30 kg được tiến hành gia công giảm lược và gửi phân tích ronghen, hóa học. Từ các kết quả phân tích nhận thấy, quặng đuôi mẫu CNBL-I có thành phần khoáng vật chủ yếu là gotit, hematit, sét nhiều, xâm tán (bảng 1); hàm lượng sắt là 29,84% đối với mẫu $M < 2$ và 35,50% đối với mẫu $M < 0,1$ (bảng 2), do đó đã chọn phương pháp nung từ hóa - tuyển từ làm phương pháp tuyển thử nghiệm cho phần đuôi quặng sắt CNBL-I.

Bảng 1: kết quả phân tích ronghen đuôi quặng nguyên khai mẫu CNBL-I

Ký hiệu mẫu	Thành phần khoáng vật và khoáng hàm lượng (%) của đuôi quặng nguyên khai							
	Gorit	Hematit	Magnetit	Thạch anh	Illit	Kaolinit	Gipsit	Khoáng vật khác
M < 2	34-36	12-14	10-12	20-22	4-6	4-6	2-4	4%Ca
M < 0,1	42-44	10-12	-	6-8	11-13	20-22	2-4	Mon

Bảng 2: kết quả phân tích hóa toàn diện đuôi quặng nguyên khai mẫu CNBL-I

Ký hiệu mẫu	Hàm lượng chỉ tiêu phân tích (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe	Mn	TiO ₂	CaO	MgO	S	P	Cr ₂ O ₃	MKN
M < 2	39,32	3,44	29,84	0,69	0,793	6,96	0,25	<0,01	0,034	0,018	5,04
M < 0,1	19,44	13,01	35,50	0,48	0,67	1,42	0,42	<0,01	0,135	0,043	8,69

Phương pháp nghiên cứu

- Thu thập các tài liệu đã công bố về công nghệ tuyển quặng sắt bằng phương pháp nung từ hóa - tuyển từ trong nước và trên thể giới.

- Nghiên cứu thực nghiệm trong phòng nhằm xác lập tính ổn định của công nghệ và dây chuyền thiết bị tuyển.

- Để có được một sơ đồ tuyển tương đối hợp lý theo phương pháp nung từ hóa - tuyển từ, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu và thử nghiệm các yếu tố ảnh hưởng tới chỉ tiêu tuyển và chọn những điều kiện tốt nhất để làm điều kiện cho quá trình tuyển đã chọn. Các yếu tố ảnh hưởng đến chỉ tiêu tuyển có nhiều nhưng chúng tôi chỉ chọn những yếu tố có tính chất quyết định ảnh hưởng tới sự tăng/giảm của các chỉ tiêu nghiên cứu được triển khai theo các bước: nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến chỉ tiêu tuyển; nghiên cứu ảnh hưởng của lượng cacbon cho vào mẫu nung đến các chỉ tiêu tuyển; nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian lưu mẫu trong lò đến các chỉ tiêu tuyển; nghiên cứu chế độ tuyển từ quặng sau nung.

Quá trình nghiên cứu thí nghiệm, phân tích các mẫu hóa toàn diện và phân tích nhiễu xạ ronghen được tiến hành ở Trung tâm Phân tích thí nghiệm địa chất thuộc Tổng cục Địa chất khoáng sản. Các thiết bị chính phục vụ cho thí nghiệm là lò nung 1000°C, tủ sấy, khay nung và máy tuyển từ 138T- CЭM.

Trình tự nghiên cứu

- + Cân khối lượng mẫu đem nung.
- + Cân khối lượng than cần trộn vào mẫu (tùy từng thí nghiệm mà có khối lượng than khác nhau).
- + Trộn đều mẫu và than.
- + Cho mẫu đã trộn đều vào khay nung và đặt trong lò nung.

+ Điều chỉnh nhiệt độ của lò nung ở các cấp nhiệt độ khác nhau cho từng thí nghiệm đặt ra.

+ Sau khi đạt đến nhiệt độ cần thiết lưu mẫu trong lò khoảng 30, 60, 90 phút tùy từng thí nghiệm đặt ra.

+ Tắt lò và để mẫu nguội đến nhiệt độ phòng.

+ Cân và xác định khối lượng mẫu sau nung.

+ Tuyển từ bằng máy tuyển từ nam châm vĩnh cửu với cường độ từ trường 800 oT.

+ Cân xác định khối lượng quặng tinh quặng đuôi sau tuyển từ.

Kết quả và thảo luận

Đối với mẫu M < 0,1

Mẫu M < 0,1 sau khi nung ở các cấp nhiệt độ: 700, 750, 800, 850°, được tuyển từ ướt đều cho kết quả không khả quan. Chúng tôi đã làm rất nhiều thí nghiệm, tuyển lại quặng tinh nhiều lần nhưng hàm lượng sắt trong quặng tinh không cao. Các quặng tinh có hàm lượng sắt chỉ từ 44,39 đến 45,27%. Hàm lượng sắt trong quặng đuôi còn nhiều, từ 25,05 đến 35,02% (bảng 3).

Bảng 3: kết quả phân tích hóa các sản phẩm mẫu M < 0,1 sau khi nung - tuyển từ ở các cấp nhiệt độ khác nhau

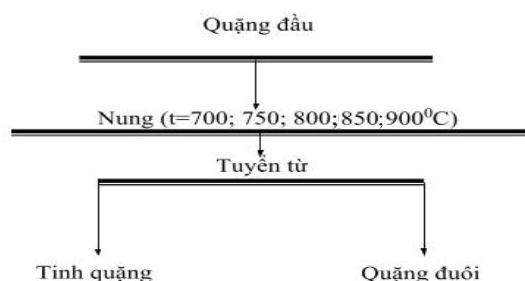
STT	Nhiệt độ nung	Sản phẩm	Hàm lượng (%)		
			TFe	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	700°	Quặng tinh	44,39	9,17	19,88
	700°	Quặng đuôi	35,02	13,68	22,90
2	750°	Quặng tinh	45,27	12,21	18,62
	750°	Quặng đuôi	31,81	13,54	23,10
3	800°	Quặng tinh	45,17	12,88	20,22
	800°	Quặng đuôi	29,73	12,58	22,36
4	850°	Quặng tinh	45,07	12,55	20,18
	850°	Quặng đuôi	25,05	13,19	25,22

Điều này chứng tỏ quặng sắt xâm nhiễm rất mịn nên khi tuyển từ quặng sau nung thường bị bỏ từ, làm cho các khoáng vật không từ cũng đi vào tinh quặng, dẫn đến hiệu quả phân tuyển không tốt.

Do mẫu M < 0,1 không có tính khả thi khi dùng phương pháp nung từ hóa - tuyển từ nên chúng tôi không nghiên cứu tiếp các yếu tố ảnh hưởng đến các chỉ tiêu tuyển mà chỉ tập trung nghiên cứu vào mẫu M < 2.

Đối với mẫu $M < 2$

Thí nghiệm được thực hiện với các mẫu quặng, các mẫu đều thực hiện với nhiệt độ nung thay đổi 700°C, 750°C, 800°C, 850°C và 900°C, với thời gian lưu mẫu 60 phút trong lò kín. Sau khi chọn được chế độ nhiệt tối ưu, nung tiếp các mẫu quặng ở nhiệt độ đã chọn và thay đổi hàm lượng cacbon từ 5%, 7%, 10%, 12% để chọn hàm lượng chất hoàn nguyên tối ưu. Khi chọn được nhiệt độ và hàm lượng cacbon tối ưu, tiến hành nung tiếp các mẫu quặng với thời gian lưu mẫu trong lò khác nhau 45', 60', 90', từ đó chọn được thời gian nung tối ưu. Khi chọn được nhiệt độ nung, hàm lượng cacbon, thời gian lưu mẫu trong lò nung, tiến hành nghiên cứu các chế độ tuyển từ quặng sau nung. Việc nung trong lò kín để đảm bảo điều kiện thiếu oxy và không cháy than. Sơ đồ thí nghiệm nung ở các cấp nhiệt độ khác nhau thể hiện trên hình 1.



Hình 1: sơ đồ nung - tuyển từ quặng đuôi mẫu CNBL-I cấp hạt $M < 2$ ở các cấp nhiệt độ khác nhau

Từ các kết quả thí nghiệm nhận thấy Mẫu $M < 2$ khi nung ở nhiệt độ 850°C, hàm lượng cacbon 10%, thời gian lưu mẫu trong lò 60' cho hiệu quả tốt nhất. Sản phẩm quặng tinh thu được khi tuyển từ có mức thu hoạch là 40,49% với hàm lượng sắt là 57,49%, tương ứng với mức thực thu 78,76% (bảng 4, 5) và thành phần khoáng vật được thể hiện trong bảng 6.

Bảng 4: kết quả thí nghiệm tuyển từ quặng sắt $M < 2$ (850°C, 10%C, lưu 60')

Sản phẩm	Thu hoạch (%)	Hàm lượng Fe (%)	Thực thu (%)
Quặng tinh	40,49	57,49	78,76
Đuôi	59,51	10,55	21,24
Tổng	100,00	29,55	100,00

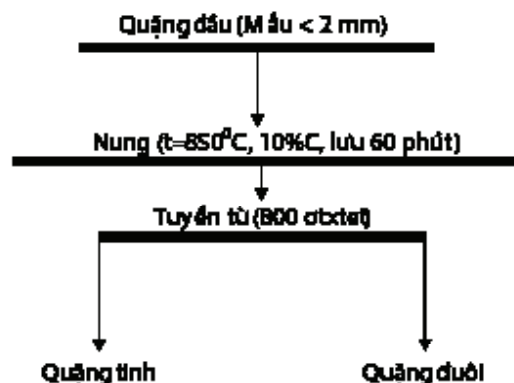
Bảng 5: kết quả phân tích hóa tinh quặng mẫu $M < 2$ (850°C, 10%C, lưu 60')

Sản phẩm	Hàm lượng (%)		
	TFe	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Quặng tinh (850°C, 10% C, lưu 60')	57,49	3,16	11,50

Bảng 6: kết quả phân tích ronghen tinh quặng mẫu $M < 2$ (850°C, 10%C, lưu 60')

Ký hiệu mẫu	Thành phần khoáng vật và khoáng hàm lượng (%)						
	Magnetit (Fe ₃ O ₄)	Maghemit (γFe ₂ O ₃)	Hematit (Fe ₂ O ₃)	Thạch Anh (SiO ₂)	Felspat	Kaolinit+Clorit	Amphibol
M < 2-TQ	38-40	23-25	20-22	2-4	2-4	2-4	1-3

Trong nghiên cứu chế độ tuyển từ sau nung đã làm các thí nghiệm: mẫu sau nung được phân cấp hạt hẹp, sau đó tuyển từ và tinh quặng tuyển từ lại được tuyển lại nhiều lần cũng cho kết quả không tốt hơn nhiều so với tuyển từ một lần. Ngoài ra, còn thí nghiệm nghiền mẫu quặng đã nung rồi đem tuyển từ nhưng cũng không mang lại kết quả tốt hơn so với không nghiền quặng, mặt khác thu hoạch và hàm lượng sắt trong quặng đuôi lại tăng lên. Vì vậy, sơ đồ công nghệ nung - tuyển từ tối ưu cho đuôi quặng sắt mẫu CNBL cấp hạt < 2 mm được thể hiện như hình 2.



Hình 2: sơ đồ nung từ hóa - tuyển từ tối ưu quặng đuôi mẫu CNBL cấp hạt < 2

Các chỉ tiêu công nghệ đạt được như sau:

Tên sản phẩm	Hàm lượng TFe (%)	Thực thu (%)
Tinh quặng sắt	57-58	75-78

Kết luận và kiến nghị

- Mẫu M < 0,1 sau khi nung ở các cấp nhiệt độ: 700, 750, 800, 850°C, sau đó tuyển từ ướt đều cho kết quả không khả quan. Điều này chứng tỏ quặng sắt xâm nhiễm rất mịn nên khi tuyển từ quặng sau nung thường bị bỏ từ, làm cho các khoáng vật không từ cũng đi vào tinh quặng, dẫn đến hiệu quả phân tuyển không tốt.

- Kết quả nghiên cứu với mẫu M < 2 đã xây dựng được sơ đồ công nghệ nung từ hóa - tuyển từ tối ưu cho đuôi quặng sắt mẫu CNBL cấp hạt < 2 mm. Sơ đồ này đã đưa ra được các chỉ tiêu tuyển hợp lý như nhiệt độ nung 850°C, hàm lượng chất hoàn nguyên 10%C, thời gian lưu mẫu trong lò 60' và tuyển từ có cường độ từ trường 800 oTstet.

- Các kết quả nghiên cứu cho thấy, dùng phương pháp nung từ hóa đã thu được tinh quặng sắt có hàm lượng 57-58% với mức thực thu đạt 78%. Đây là công nghệ hợp lý để tuyển lại quặng đuôi mẫu công nghệ Bản Luộc (CNBL-I) nhằm tận thu tài nguyên và bảo vệ môi trường.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả xin cảm ơn Bộ KH&CN về sự giúp đỡ kinh phí và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho Đề tài: "Nghiên cứu công nghệ tuyển làm giàu quặng sắt để sản xuất sắt xộp của Công ty Cổ phần khoáng sản và luyện kim Việt Nam" thuộc Dự án Hoàn thiện công nghệ sản xuất sắt xộp và nghiên cứu sử dụng sắt xộp để luyện một số thép hợp kim phục vụ kinh tế và quốc phòng. Các tác giả cũng xin cảm ơn Trung tâm Công nghệ chế biến quặng phóng xạ thuộc Viện Công

nghệ xạ hiếm (Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam, Bộ KH&CN), bộ phận tuyển khoáng và phân tích thí nghiệm của Trung tâm Phân tích thí nghiệm địa chất thuộc Bộ Tài nguyên và Môi trường; cảm ơn các nhà khoa học đã có những ý kiến đóng góp quý báu cho bài báo.

Tài liệu tham khảo

- [1] Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam (2002), *Tài nguyên quặng sắt Việt Nam*.
- [2] Phạm Hòe và nnk (2005), *Khảo sát đánh giá các mỏ sắt ở Cao Bằng nhằm lựa chọn mỏ đại diện để lấy mẫu nghiên cứu công nghệ*, Sở KH&CN tỉnh Cao Bằng và Công ty Cổ phần khoáng sản và luyện kim Việt Nam.
- [3] Phạm Hòe và nnk (2016), *Báo cáo tổng hợp kết quả nghiên cứu tính khả tuyển và tuyển thăm dò mẫu CNBL bằng nhiều phương pháp tuyển khác nhau*, Công ty Cổ phần khoáng sản và luyện kim Việt Nam.
- [4] V.L. Egorov (1977), *Các phương pháp tuyển từ, tuyển điện và đặc biệt để tuyển quặng*, Nedra.
- [5] Bùi Danh Phong và nnk (1976), *Báo cáo kết quả nghiên cứu khả năng tuyển quặng sắt Vũ Lao - Bảo Hà - Yên Bái*, Trung tâm Phân tích thí nghiệm địa chất.
- [6] Lâm Văn Đồng và nnk (2011), *Báo cáo nghiên cứu tính khả tuyển quặng mỏ Làng Vinh - Làng Cọ - Lào Cai*, Viện Khoa học công nghệ mỏ - Vinacomin.
- [7] Trần Văn Lùng (2008), *Tuyển từ, tuyển điện và các phương pháp tuyển khác*, Nhà xuất bản Giao thông vận tải.
- [8] Trần Thị Thanh Phúc và nnk (2015), *Nghiên cứu mẫu kỹ thuật laterit xác định tính khả tuyển, khả năng thu hồi tinh quặng sắt đáp ứng yêu cầu sử dụng trong luyện kim*, Viện Khoa học địa chất và khoáng sản Việt Nam.

Đánh giá tác động của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn đối với môi trường thủy sinh

Hoàng Linh Lan^{1*}, Lê Thị Phương Nhung¹, Đỗ Thành Trung², Lê Văn Công²

¹Viện Dầu khí Việt Nam

²Tổng công ty Khoan và Hóa phẩm Dầu khí

Ngày nhận bài 8/6/2016, ngày chuyển phản biện 10/6/2016, ngày nhận phản biện 5/7/2016, ngày chấp nhận đăng 18/7/2016

Trong nghiên cứu này, tác động của một tổ hợp hóa phẩm ức chế ăn mòn - chống đóng cặn (chế tạo trên cơ sở các dẫn xuất của Imidazolin [Ethylene Diamine Tetra (Methylene Phosphonic Acid) Sodium] - EDTMPS và các chất phụ gia) được đánh giá đối với môi trường thủy sinh ở Việt Nam. Kết quả cho thấy, tổ hợp được xếp vào nhóm C của thang phân loại hóa phẩm sử dụng ngoài khơi của Anh (OCNS) và vào nhóm có khả năng phân rã sinh học dễ dàng theo hướng dẫn của PetroVietnam và Tổ chức Hợp tác và phát triển kinh tế (OECD).

Từ khóa: độ độc cấp tính, khả năng phân rã sinh học, tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn.

Chỉ số phân loại 2.7

Assessing the impact of corrosion and scale inhibitor on aquatic ecosystem of Vietnam

Summary

In this study, the impact evaluation of corrosion and scale inhibitor (based on derivatives of Imidazoline - EDTMPS and some additives) was conducted on aquatic ecosystem of Vietnam. The results indicated that, the corrosion and scale inhibitor can be classified into group C according to the OCNS and into potential easy biodegradable group according to the guidance of PetroVietnam and the OECD.

Keywords: acute toxicity test, corrosion and scale inhibitor, testing for biodegradability.

Classification number 2.7

Đặt vấn đề

Trong hệ thống thu gom và vận chuyển dầu khí, nhằm kiểm soát, hạn chế và giải quyết vấn đề về ăn mòn và đóng cặn, cho đến nay, các tổ hợp hóa phẩm ức chế là phương pháp được sử dụng thường xuyên và có hiệu quả hơn cả [1-3]. Để có thể sử dụng trong ngành công nghiệp dầu khí, ngoài yêu cầu về hiệu quả chống ăn mòn - chống đóng cặn, các hóa phẩm ức chế còn cần phải đảm bảo tính thân thiện môi trường. Trong nghiên cứu này, tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn chế tạo trên cơ sở dẫn xuất Imidazolin, EDTMPS và các chất phụ gia (dung môi, chất hoạt động bề mặt) (bảng 1) [4] sẽ được thử nghiệm đánh giá tính thân thiện môi trường thông qua khả năng phân rã sinh học hiếu khí và mức độ gây độc cấp tính trong môi trường nước biển tự nhiên ở Việt Nam.

Bảng 1: thành phần tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn

Thành phần tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn	Tỷ lệ (% khối lượng)
Dẫn xuất Imidazolin	6,7
EDTMPS	13,3
Dung môi, chất hoạt động bề mặt (NP10, Isopropanol, axit citric)	80,0

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Thử nghiệm đánh giá độ độc cấp tính

Nguyên tắc: thử nghiệm đánh giá độ độc cấp tính được thực hiện theo các hướng dẫn thử nghiệm theo tiêu chuẩn ISO 9001:2008 [5] nhằm đánh giá mức độ gây độc cấp tính của các thành phần hòa tan

*Tác giả liên hệ: lanhl@vpi.pvn.vn

và lơ lửng trong pha nước của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn đối với ấu trùng “Tôm sú” (*Penaeus monodon*) và ấu trùng *Artemia* (*Artemia salina*). Theo đó, các sinh vật thử nghiệm được nuôi trong môi trường nước biển có chứa chất thử nghiệm. Sau thời gian thử nghiệm, các chỉ số LC50 của hóa phẩm sẽ được xác định. Giá trị LC50 càng cao, hóa chất càng ít độc và ngược lại.

Bảng 2: tóm tắt thông tin thử nghiệm độ độc cấp tính

Sinh vật thử nghiệm	Thời gian thử nghiệm	Giá trị thể hiện mức độ độc
Ấu trùng <i>Artemia</i>	48 giờ	LC50 - 48 giờ: nồng độ ước lượng của hóa phẩm mà tại đó gây chết 50% số lượng <i>Artemia</i> sau 48 giờ thử nghiệm
Ấu trùng “Tôm sú”	96 giờ	LC50 - 96 giờ: nồng độ ước lượng của hóa phẩm mà tại đó gây chết 50% số lượng ấu trùng “Tôm sú” sau 96 giờ thử nghiệm

Sinh vật thử nghiệm: ấu trùng “Tôm sú” được thu tại trại tôm ở thành phố Vũng Tàu giai đoạn ấu trùng (khoảng 8 ngày tuổi) và được nuôi ổn định trong điều kiện phòng thí nghiệm trước khi tiến hành thử nghiệm. Các cá thể khỏe mạnh, có kích thước đồng đều được chọn để thử nghiệm. Ấu trùng *Artemia* được cho nở từ trứng trong môi trường nước biển trong điều kiện sục khí liên tục. Ấu trùng ở giai đoạn Nauplii (sau khi nở 10-15 giờ) được sử dụng cho thử nghiệm.

Tiến hành thử nghiệm: chuẩn bị các cốc chứa sinh vật thử nghiệm với các nồng độ chất thử nghiệm khác nhau.

Đối với ấu trùng “Tôm sú”: mỗi cốc thử nghiệm chứa 1 cá thể, mỗi nồng độ thử nghiệm sử dụng 15 cốc. Tiến hành thử nghiệm đối với 6 nồng độ hóa phẩm (0, 5, 30, 50, 70, 100 ppm). Thời gian cho mỗi thử nghiệm là 96 giờ [5].

Đối với ấu trùng *Artemia*: mỗi cốc thử nghiệm chứa khoảng 20 cá thể, sử dụng 2 cốc lặp cho mỗi nồng độ thử nghiệm. Tiến hành thử nghiệm đối với 6 nồng độ hóa phẩm (0, 5, 30, 50, 100, 200 ppm). Thời gian cho mỗi thử nghiệm là 48 giờ [5].

Thực hiện song song loạt mẫu đối chứng với các

điều kiện thí nghiệm tương tự như ở loạt mẫu thử nghiệm, gồm có dãy mẫu trắng chỉ chứa môi trường thử nghiệm (nước biển) và loạt mẫu chất độc chuẩn $K_2Cr_2O_7$.

Điều kiện thử nghiệm: nhiệt độ $26 \pm 2^\circ C$, độ mặn $30 \pm 2\text{‰}$, không sục khí và không cho ăn trong suốt thời gian thử nghiệm.

Xác định số sinh vật sống sót sau mỗi 24 giờ cho đến khi kết thúc thí nghiệm.

Tính toán kết quả: dựa vào số liệu thu được từ thực nghiệm, tính toán các giá trị LC50 cùng với khoảng tin cậy 95% theo phương pháp Probit (Probit Analysis) sử dụng phần mềm BioStat (AnalystSoft Inc., Canada).

Thử nghiệm khả năng phân rã sinh học hiếu khí

Nguyên tắc: thử nghiệm khả năng phân rã sinh học hiếu khí được thực hiện theo phương pháp bình kín (OECD 306) [6]. Khả năng phân rã sinh học của mẫu thử trong môi trường nước biển được xác định bằng tỷ lệ giữa nhu cầu oxy sinh hóa (BOD) và nhu cầu oxy hóa học (COD) của mẫu thử sau những thời gian khác nhau (0, 5, 15 và 28 ngày). Kết quả khả năng phân rã sinh học được tính theo đơn vị % của COD.

Môi trường thử nghiệm: nước biển đã “làm già” bằng cách sục khí nhẹ trong 1 tuần ở điều kiện không có ánh sáng, được bổ sung các dung dịch khoáng, sau đó được bão hòa không khí ở nhiệt độ thí nghiệm.

Tiến hành thử nghiệm: thiết lập dãy thử nghiệm gồm có các loạt bình thử nghiệm như sau:

Mẫu thử nghiệm: gồm môi trường thử nghiệm và chất thử nghiệm (tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn) với nồng độ 2,1 mg/l.

Mẫu kiểm soát: kiểm tra sự hoạt động của vi sinh, gồm môi trường thử nghiệm và Natri benzoat với nồng độ 2,9 mg/l.

Mẫu trắng: chỉ chứa duy nhất môi trường thử nghiệm.

Dùng ống xi-phông chuyển các dung dịch trên vào đầy các bình thử nghiệm (không để có bọt khí trong bình).

Mỗi loạt mẫu được thực hiện lặp 3 lần, ở nhiệt độ $20 \pm 2^\circ C$, kéo dài 28 ngày.

Đo hàm lượng oxy hòa tan vào các ngày 0, 5, 15, và 28.

Tính toán kết quả:

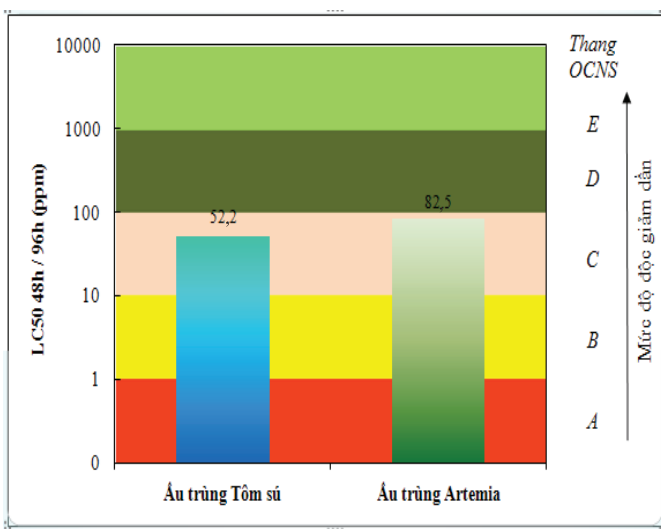
$$\% \text{ PRSH (phân rã sinh học)} = \frac{\text{BOD thực} - m_N}{\text{Nồng độ mẫu (mg/l)} \times \text{COD}} \times 100$$

Trong đó: BOD thực = BOD mẫu - BOD mẫu trắng; m_N : Oxy tiêu thụ bởi sự nitrat hóa (nếu có).

Kết quả và thảo luận

Thử nghiệm đánh giá độ độc cấp tính

Kết quả thử nghiệm độ độc cấp tính của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn trên ấu trùng “Tôm sú” và ấu trùng Artemia được tóm tắt ở bảng 3; đánh giá phân loại mức độ độc của tổ hợp ức chế trên các đối tượng sinh vật thử nghiệm được minh họa ở hình 1.



Hình 1: kết quả thử nghiệm độ độc cấp tính của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn trên ấu trùng “Tôm sú” và Artemia

Kết quả thử nghiệm độ độc cấp tính của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn cho thấy, các giá trị LC50-96 giờ trên ấu trùng “Tôm sú” và LC50-48 giờ trên ấu trùng Artemia lần lượt là 52,2 ppm và 82,5 ppm. Căn cứ vào hệ thống phân loại mức độ độc cấp tính pha nước theo OCNS [7], tổ hợp ức chế được xếp vào nhóm C ở thang phân loại có các mức độ từ A đến E, trong đó E là mức độ độc tốt nhất/ít độc nhất (hình 1). Ngoài ra, kết quả thử nghiệm cũng cho thấy, giá trị NOEC (No Observed Effect Concentration) - nồng độ của tổ hợp không gây

chết sinh vật thử nghiệm đối với ấu trùng “Tôm sú” và ấu trùng Artemia được xác định lần lượt là 5 ppm và 10 ppm (bảng 3).

Bảng 3: tóm tắt kết quả thử nghiệm độ độc của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn trên ấu trùng “Tôm sú” và ấu trùng Artemia

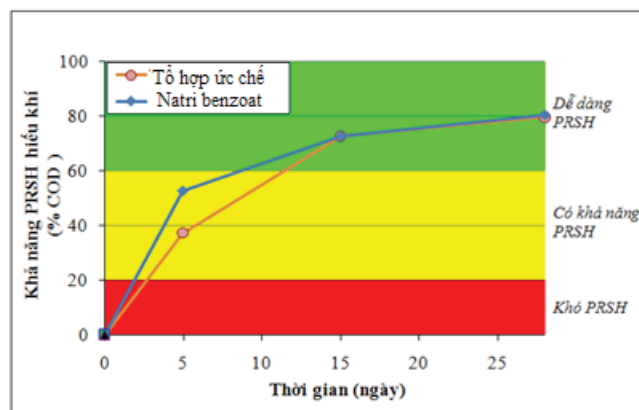
Sinh vật thử nghiệm	Nồng độ (ppm)	Ức chế khả năng sống sót (%)	LC50 (ppm)
Ấu trùng “Tôm sú”	0	0	52, 2
	5	0	
	30	20,0	
	50	33,3	
	70	66,7	
	100	100,0	
Ấu trùng Artemia	0	0	82,5
	10	0	
	30	14,6	
	50	22,5	
	100	51,2	
	200	92,7	

Thử nghiệm phân rã sinh học hiếu khí

Tỷ lệ phân rã sinh học hiếu khí của tổ hợp ức chế đạt 79,5% sau 28 ngày thử nghiệm được trình bày trong bảng 4 và hình 2. Với kết quả này, theo hướng dẫn của PetroVietnam liên quan đến sử dụng và thải hóa chất trong các hoạt động dầu khí ngoài khơi ban hành năm 2005 [8] và tài liệu của OECD ban hành năm 1992 [6], tổ hợp ức chế được xếp vào nhóm có khả năng phân rã sinh học dễ dàng.

Bảng 4: tóm tắt kết quả thử nghiệm khả năng phân rã sinh học hiếu khí của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn.

Chất thử nghiệm	Khả năng phân rã sinh học hiếu khí (% của COD)			
	Ngày 0	Ngày 5	Ngày 15	Ngày 28
Tổ hợp ức chế	0	37,0	72,5	79,5
Natri benzoate (chất kiểm soát)	0	52,8	72,6	80,4



Hình 2: kết quả thử nghiệm khả năng phân rã sinh học hiếu khí của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn

Kết luận

Nồng độ của tổ hợp chất ức chế ăn mòn - chống đóng cặn được chế tạo trên cơ sở các dẫn xuất Imidazolin, EDTMPS và các chất phụ gia (dung môi, chất hoạt động bề mặt) không gây chết đối với sinh vật thử nghiệm ấu trùng "Tôm sú" và ấu trùng *Artemia* được xác định lần lượt là 5 và 10 ppm. Tổ hợp ức chế được xếp vào nhóm C của thang phân loại OCNS và vào nhóm có khả năng phân rã sinh học dễ dàng (79,5% trong 28 ngày) theo hướng dẫn của PetroVietnam và OECD.

Tài liệu tham khảo

- [1] P. Roberge (2002), *Corrosion handbook*, Mc Graw Hill Publ.
- [2] T.P. Lekan, S.G. Alhaji, K.L. Ganiyu, G. Babagana, S.B. Adebiori (2013), "Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation", *International Journal of Industrial Chemistry*.
- [3] Nguyễn Phương Tùng (2005), "Xây dựng công nghệ sản xuất các hóa phẩm chống sa lắng muối trong vỉa và các thiết bị khai thác dầu thô", *Báo cáo khoa học đề tài độc lập cấp nhà nước mã số ĐTDL2004/06*.
- [4] Hoàng Linh Lan, Lê Thị Phương Nhung và nnk (2015), "Đánh giá hiệu quả của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn cho hệ thống đường ống dẫn dầu", *Tạp chí Dầu khí*, số 5, trang 42-48.
- [5] ISO 14669:1999, Water quality - Determination of acute lethal toxicity to marine copepods (Copepoda, Crustacea).
- [6] OECD (1992), *OECD guideline for testing of chemicals*.
- [7] OSPAR Decision 2000/2 on a Harmonised Mandatory Control System for the Use and Reduction of the Discharge of Offshore Chemicals.
- [8] Tổng công ty Dầu khí Việt Nam (2005), *Hướng dẫn thực hiện các quy định liên quan đến sử dụng và thải hoá chất, dung dịch khoan trong các hoạt động thăm dò, phát triển mỏ và khai thác dầu khí ngoài khơi Việt Nam*.

Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt và điều kiện đông tụ tới tính chất hình học của hạt vi nang chitosan - dầu gấc

Trần Hải Đăng^{1*}, Đào Thị Kim Thoa², Tạ Thị Minh Ngọc²

¹Viện Công nghệ sinh học và Môi trường, Trường Đại học Nha Trang

²Khoa Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Nha Trang

Ngày nhận bài 2/2/2016, ngày chuyển phản biện 22/2/2016, ngày nhận phản biện 4/4/2016, ngày chấp nhận đăng 20/4/2016

Vi nang dầu gấc được tạo thành bằng cách nhỏ giọt nhũ tương chitosan - dầu gấc trong dung dịch kiềm NaOH hoặc KOH. Hỗn hợp dung dịch chitosan - dầu gấc được đồng hóa ở áp suất 4 bars bằng thiết bị đồng hóa (hiệu IKA T18 Basic, Ultra_Turrax) tạo thành nhũ tương dầu trong nước (o/w). Các yếu tố được khảo sát bao gồm loại kiềm, nồng độ kiềm và chất nhũ hóa. Tính chất hình học của hạt được đánh giá thông qua kích thước và độ tròn của hạt. Kết quả nghiên cứu cho thấy, quá trình tạo hạt cũng như tính chất hạt tạo thành không chịu ảnh hưởng bởi các yếu tố khảo sát. Vi nang tạo thành có độ rời rạc cao, độ tròn trung bình.

Từ khóa: chitosan, dầu gấc, ImageJ, vi nang.

Chỉ số phân loại 2.10

Effects of surfactants and coagulation conditions on the morphology of Gac oil - chitosan microcapsules

Summary

Gac oil was encapsulated by dripping Gac oil - chitosan emulsion into alkaline solution. Gac oil - chitosan emulsion was homogenized at 4 bars using homogeniser IKA Ultra_Turrax T18 Basic and formed an oil emulsion in water. Investigated factors included alkaline types, alkaline concentration, and surfactants. Encapsulation process was evaluated through the microcapsule's size and roundness using image analysis (ImageJ). Results showed that the alkaline solution and surfactants had no influence on the microcapsule morphology. The formed microcapsule was highly separated and had a medium roundness.

Keywords: chitosan, Gac oil, ImageJ, microcapsule.

Classification number 2.10

Mở đầu

Công nghệ vi nang là quá trình mà trong đó các hạt (dạng rắn) hay các giọt (dạng lỏng) của vật liệu có hoạt tính sinh học (lõi, nhân) được bao lại trong một mạng lưới tạo bởi các vật liệu sinh học (vỏ, màng bao) để tạo ra các phần tử có kích thước micromet (từ 1 đến 1.000 μm). Vật liệu làm lõi có thể là hương liệu, dầu, chất béo, vitamin, chất tạo màu, enzyme, probiotique. Vật liệu làm vỏ có thể là tinh bột, protein, gôm và một số vật liệu khác như cyclodextrin, liposome, vi sinh vật... [1, 2]. Đây là một công cụ mạnh giúp biến đổi và bảo vệ hoạt tính của nhân, đồng thời nâng cao giá trị sử dụng của chúng [3]. Dầu gấc được tách từ phần màng đỏ bao quanh hạt gấc. Dầu gấc có mức không bão hòa cao, có chứa hai loại axit béo chính là axit oleic (35,22%), axit linoleic (31,44%) và đặc biệt rất giàu các hợp chất carotenoids như beta-carotene và lycopene [4]. Beta-carotene có khả năng chống oxy hóa mạnh, có thể trung hòa 20 loại gốc tự do, làm chậm quá trình lão hóa, ngăn chặn tế bào ung thư... Do đó, dầu gấc rất nhạy cảm với các tác nhân môi trường (oxy, ánh sáng, nhiệt độ...). Các kết quả nghiên cứu trước đó cho thấy, dầu gấc bảo quản trực tiếp ở nhiệt độ thường sau 3 tháng có hàm lượng beta-carotene giảm tới trên 60% [5]. Tuy nhiên, dầu gấc dưới dạng vi nang tạo thành theo phương pháp đông tụ sử dụng vỏ bao chitosan có thể giữ độ ổn định hàm lượng beta-carotene tới 50% sau 24 tháng ở cùng điều kiện nhiệt độ bảo quản [6].

*Tác giả liên hệ: Email: tran.hdang@gmail.com

Việc tạo vi nang với chitosan đã được chứng minh mang lại hiệu quả bảo vệ tích cực đối với dầu gấc [7]. Bản chất của quá trình tạo hạt chitosan trong môi trường kiềm là quá trình trao đổi proton giữa gốc amine NH_4^+ của phân tử chitosan với gốc OH^- trong môi trường. Khả năng phân ly cũng như nồng độ OH^- có trong môi trường ảnh hưởng tới tốc độ trao đổi ion, dẫn đến ảnh hưởng tới tính chất của hạt vi nang tạo thành. Độ nhớt của dung dịch nhũ tương là một trong những yếu tố ảnh hưởng tới khả năng chảy và tạo giọt (giọt hình tròn, giọt hình giọt sương, giọt hình cầu...) trong quá trình tạo hạt. Một trong những yếu tố ảnh hưởng tới độ nhớt của nhũ tương là chất hoạt động bề mặt. Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của môi trường kiềm và chất hoạt động bề mặt tới tính chất hình học của hạt vi nang dầu gấc tạo thành thông qua phân tích hình ảnh trên phần mềm ImageJ.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Quy trình tạo vi nang

Dung dịch chitosan 3,5% được chuẩn bị trong axit acetic 1%. Nhũ tương chitosan - dầu gấc được tạo thành bằng cách đồng hóa hỗn hợp (chitosan, dầu gấc 3%, chất nhũ hóa 5%) tại tốc độ 19.000 v/ph trong 10 phút. Nhũ tương sau đó được nhỏ giọt vào dung dịch kiềm NaOH hoặc KOH với các nồng độ khác nhau (0,5; 1; 1,5 và 2M). Hạt được ngâm trong dung dịch kiềm 60 phút, rửa bằng nước cất 3 lần và để khô tự nhiên.

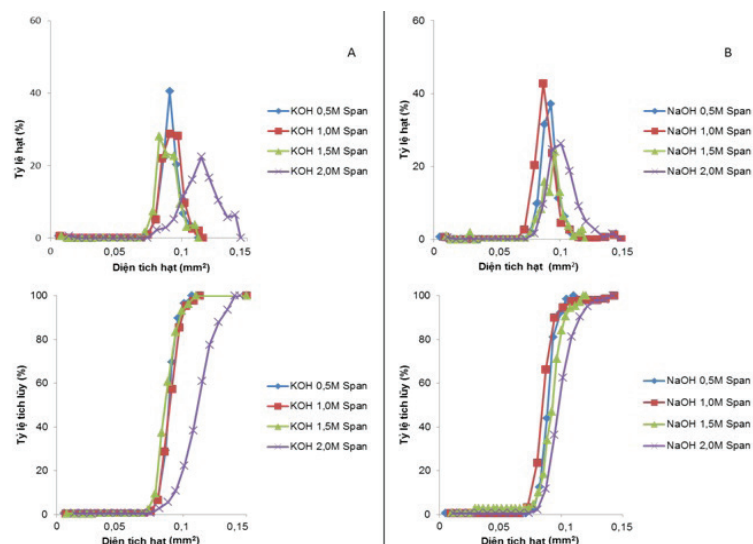
Phân tích tính chất vật lý của hạt vi nang

Hạt vi nang được chụp ảnh trong buồng tối, đảm bảo cường độ sáng và phương chiếu sáng ổn định. Hình ảnh thu được sau đó được xử lý trên phần mềm ImageJ 14.6. Các tính chất phân tích bao gồm: kích thước hạt, phân bố kích thước, phân bố tích lũy, độ tròn và tính rời rạc của hạt.

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của điều kiện đồng tụ tới kích thước hạt vi nang

Chúng tôi sử dụng phần mềm ImageJ 14.6 để phân tích phân bố kích thước hạt cũng như hình dạng của hạt dựa trên 3 thông số: diện tích, độ tròn, tính bề mặt. Phân bố kích thước của hạt được xác định thông qua phân bố diện tích hạt. Kết quả được thể hiện trong hình 1.



Hình 1: phân bố hạt theo diện tích ở các điều kiện đồng tụ khác nhau: (A): KOH; (B): NaOH

Bảng 1: giá trị Mode của phân bố diện tích hạt theo nồng độ kiềm (mm²)

Dung dịch kiềm	Nồng độ kiềm (M)			
	0,5	1,0	1,5	2,0
KOH	0,091	0,091	0,083	0,115
NaOH	0,093	0,087	0,096	0,101

Bảng 2: giá trị Median của phân bố diện tích hạt theo nồng độ kiềm (mm²)

Dung dịch kiềm	Nồng độ kiềm (M)			
	0,5	1,0	1,5	2,0
KOH	0,089	0,090	0,086	0,112
NaOH	0,084	0,089	0,092	0,112

Phổ phân bố kích thước hạt đồng tụ trong NaOH và KOH là đồng dạng với nhau và với các nồng độ khảo sát. Phổ phân bố kích thước hạt tạo thành theo phương pháp này rất tập trung (giá trị CV% < 10). Đối với nồng độ 0,5M, mức độ tập trung của hạt cao hơn so với 3 nồng độ còn lại (CV% ~ 5-6%).

Giá trị Mode và Median của các mẫu khảo sát tương đối tập trung và nằm trong khoảng 0,083-0,115 (mm²) (bảng 1, 2), tương ứng với đường kính hạt 325-383 μm . Nếu chỉ xem xét giá trị Mode, sự ảnh hưởng của nồng độ kiềm tới kích thước hạt không được thể hiện rõ rệt. Tuy nhiên, khi quan sát đồ thị tỷ lệ tích lũy trong hình 1, chúng tôi nhận thấy có sự thay đổi về giá trị Median giữa các nồng độ kiềm khác nhau. Đối với mẫu NaOH, giá trị Median tăng dần theo nồng độ NaOH sử dụng. Đối với mẫu KOH, giá trị Median tại 3 nồng độ (0,5, 1,0 và 1,5M) không có sự khác biệt rõ rệt, trong khi tại nồng độ 2,0M giá trị này tăng vọt. Ta có thể dễ dàng quan sát thấy điều này trên đồ thị hình 1, đường thể hiện tỷ lệ tích lũy của mẫu KOH 2,0M nằm tách hẳn so với đồ thị thể hiện tỷ lệ tích lũy của 3 nồng độ còn lại.

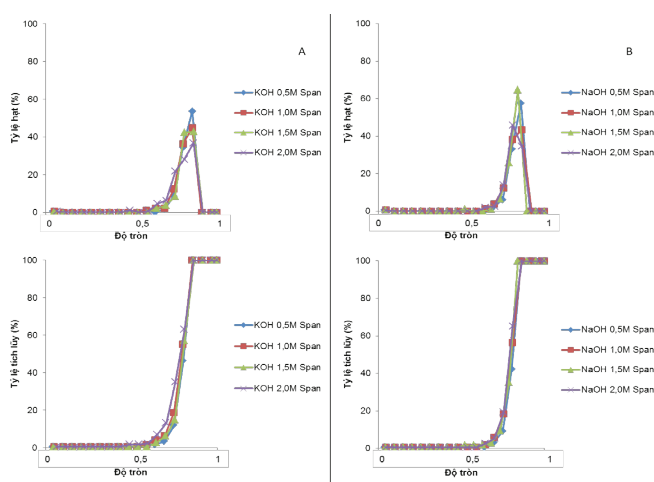
Điều này có thể giải thích dựa trên tốc độ khuếch tán và tốc độ đông tụ khác nhau giữa các nồng độ kiềm và loại kiềm. Ở nồng độ kiềm thấp, sự khuếch tán diễn ra chậm đồng thời với sự mất nước của hạt tăng lên, dẫn tới hạt co lại, giảm kích thước. Ở nồng độ kiềm cao, sự đông tụ diễn ra tức khắc trên bề mặt hạt tạo thành lớp vỏ cứng ngăn cản sự khuếch tán ion OH^- vào bên trong hạt cũng như sự mất nước của hạt, dẫn đến kích thước hạt không giảm đi.

Ảnh hưởng của điều kiện đông tụ tới hình dạng hạt

Hình dạng của hạt được xác định thông qua các thông số như độ tròn (circularity) và tính chất bề mặt (solidity).

Độ tròn của hạt: độ tròn của hạt là giá trị thể hiện hình dạng một hạt gần với hình tròn nhất. Trong tính toán, độ tròn được tính thông qua tỷ lệ giữa diện tích của hạt và chu vi của hạt theo công thức:

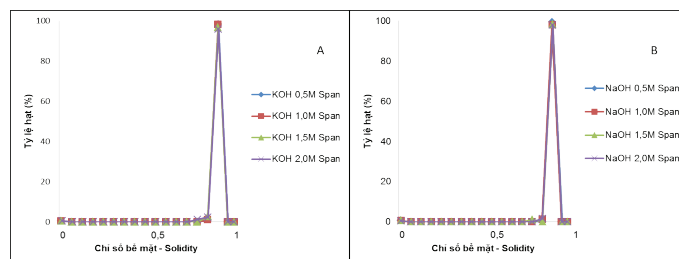
$$\text{Độ tròn} = \frac{4\pi \times \text{Diện tích}^2}{\text{Chu vi}}$$



Hình 2: tính chất hình học của hạt chitosan tạo thành trong dung dịch KOH (A) và trong dung dịch NaOH (B)

Kết quả ở hình 2 cho thấy, trong các điều kiện tạo hạt khác nhau, độ tròn của hạt là tương đồng, không phụ thuộc vào loại dung dịch kiềm cũng như nồng độ dung dịch kiềm sử dụng. Theo phương pháp phân tích này, hạt có hình dạng méo với giá trị độ tròn thấp (giá trị độ tròn lớn nhất đạt 0,84-0,86) và giá trị Median đạt 0,80.

Tính chất bề mặt của hạt: tính chất bề mặt của hạt có thể được thể hiện thông qua chỉ số bề mặt solidity (tỷ lệ giữa chu vi thực và chu vi ngoại tiếp nhỏ nhất). Giá trị này càng gần với 1 thì bề mặt hạt càng nhẵn và ngược lại.



Hình 3: chỉ số bề mặt của hạt xác định theo phần mềm ImageJ:
(A) KOH; (B) NaOH

Khi phân tích theo phương pháp sử dụng chỉ số bề mặt solidity, chúng tôi nhận thấy các mẫu vi nang đều có bề mặt có tính trơn cao với giá trị solidity đạt 0,91-0,98 (hình 3). Điều này được quan sát ở tất cả các mẫu kiềm và các nồng độ kiềm khảo sát.

Kết luận

Trong khoảng khảo sát của đề tài, quá trình tạo hạt cũng như tính chất hạt tạo thành không chịu ảnh hưởng bởi các yếu tố khảo sát. Vi nang tạo thành có độ rời rạc cao, có độ tròn trung bình và bề mặt tương đối liên tục.

Lời cảm ơn

Kết quả nghiên cứu này là một phần của đề tài “Nghiên cứu ứng dụng công nghệ sản xuất vi nang chứa các hợp chất thiên nhiên có hoạt tính sinh học sử dụng trong sản xuất thực phẩm” thuộc Chương trình khoa học và công nghệ trọng điểm cấp nhà nước “Nghiên cứu ứng dụng và phát triển công nghệ sau thu hoạch” (KC07/11-15). Các tác giả xin cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã tài trợ kinh phí để thực hiện đề tài này.

Tài liệu tham khảo

- [1] N.J. Zuidam, E. Shimoni (2010), “Overview of Microencapsulates for Use in Food Products or Processes and Methods to Make Them, in Encapsulation Technologies for ActiveFood Ingredients and Food Processing”, *N.J. Zuidam and V.A.*, pp.3-31.
- [2] K.G.H. Desai, H. Jin Park (2005), “Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients”, *Drying Technology*, **23**(7), pp.1361-1394.
- [3] C.P. Champagne, P. Fustier (2007), “Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods”, *Curr Opin Biotechnol*, **18**(2), pp.184-190.
- [4] H. Aoki, et al (2002), “Carotenoid pigments in GAC fruit (Momordica cochinchinensis SPRENG)”, *Biosci Biotechnol Biochem*, **66**(11), pp.2479-2482.
- [5] Nguyễn Tường Vi, Trần Từ An (2010), “Độ ổn định của một số chất có hoạt tính sinh học trong dầu gấc Việt Nam”, *Tạp chí Dược học*, **1**, tr.15-21.
- [6] H.D. Tran, et al (2013), “Microencapsulation of Gac oil in chitosan microcapsules”, *XXI International Conference on Bioencapsulation*, Bioencapsulation Research Group.
- [7] H.D. Tran, et al (2013), “Microencapsulation of Gac oil in chitosan bead”, *XXI International conference on Bioencapsulation*, Bioencapsulation Research Group.

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 59 - Number 1 - January 2017

Vấn đề nhận giá trị và duy nhất đối với đa thức vi phân của hàm phân hình p-adic.

Nguyễn Xuân Lai

Nghiên cứu phương pháp so sánh độ tương đồng văn bản bằng độ đo cosine.

Phạm Thị Hải Vân, Phạm Hữu Lợi

Nghiên cứu sự phân bố asen trong trầm tích tại khu vực tây bắc Hà Nội bằng phương pháp chiết đơn.

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

Ảnh hưởng của sự thay đổi cấu trúc cation đến tính chất hóa lý và điện hóa của chất lỏng ion nhóm ammonium tứ cấp.

Võ Duy Thanh, Lê Mỹ Loan Phụng, Phùng Quán, Trần Văn Mẫn

Đa dạng họ Lan (Orchidaceae) ở Vườn Quốc gia Phú Quốc, tỉnh Kiên Giang.

Đặng Văn Sơn, Trương Bá Vương, Nguyễn Thị Mai Hương, Hoàng Nghĩa Sơn, Mai Trường, Nguyễn Hồng Quân, Lê Minh Dũng

Nghiên cứu thiết kế và chế tạo máy in 3D-FDM.

Trần Ngọc Hiền, Bùi Văn Hưng

Ảnh hưởng của tần số lực cưỡng bức đến hiệu quả khử ứng suất trong công nghệ rung khử ứng suất dư.

Nguyễn Văn Dương, Bùi Mạnh Cường, Nguyễn Đình Chiến, Nguyễn Tài Hoài Thanh

Nghiên cứu sản phẩm nhiệt phân nhanh vỏ cà phê và xenlulo, lignin tách từ vỏ cà phê.

Trần Ngọc Thắng, Lê Thị Thanh Hương, Hồ Sơn Lâm

Nghiên cứu xử lý quặng urani vùng Pà Lừa - Pà Rông đã agglomerat hóa bằng phương pháp hòa tách đồng.

Trần Thế Định, Thân Văn Liên, Phạm Thị Thủy Ngân

Nghiên cứu tuyển quặng đuôi mẫu công nghệ mỏ sắt Bản Luộc, tỉnh Cao Bằng bằng phương pháp nung từ hóa - tuyển từ.

Phạm Hòe, Nguyễn Đình Tiết, Trần Thanh Phúc, Kiều Cao Thắng

Đánh giá tác động của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn đối với môi trường thủy sinh.

Hoàng Linh Lan, Lê Thị Phương Nhung, Đỗ Thành Trung, Lê Văn Công

Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt và điều kiện đông tụ tới tính chất hình học của hạt vi nang chitosan - dầu gấc.

Trần Hải Đăng, Đào Thị Kim Thoa, Tạ Thị Minh Ngọc

1 Value sharing problem and uniqueness for differential polynomials of p-adic meromorphic functions.

Nguyen Xuan Lai

6 A research on the text comparison method using cosine similarity.

Pham Thi Hai Van, Pham Huu Loi

12 Study on the distribution of arsenic in sediment at the Northwest Hanoi by single-step extraction procedure.

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

18 The effect of cation structure to the physicochemical and electrochemical properties of quaternary ammonium ionic liquids.

Vo Duy Thanh, Le My Loan Phung, Phung Quan, Tran Van Man

24 Diversity of Orchidaceae from Phu Quoc National Park, Kien Giang province.

Dang Van Son, Truong Ba Vuong, Nguyen Thi Mai Huong, Hoang Nghia Son, Mai Truong, Nguyen Hong Quan, Le Minh Dung

32 Study on the design and manufacture of 3D-FDM printer.

Tran Ngoc Hien, Bui Van Hung

37 Effects of applied load's frequency on the stress reduction result of vibration stress relieving technology.

Nguyen Van Duong, Bui Manh Cuong, Nguyen Dinh Chien, Nguyen Tai Hoai Thanh

42 A research on fast pyrolysis products of cellulose, lignin obtained from coffee husk.

Tran Ngoc Thang, Le Thi Thanh Huong, Ho Son Lam

48 Research on the processing of Pa Lua - Pa Rong uranium agglomerated ore by the heap leaching method.

Tran The Dinh, Than Van Lien, Pham Thi Thuy Ngan

53 Research on processing tailing ore from technological samples taken from the Ban Luoc iron mine, Cao Bang province by the magnetic roasting - magnetic processing method.

Pham Hoe, Nguyen Dinh Tiet, Tran Thanh Phuc, Kieu Cao Thang

58 Assessing the impact of corrosion and scale inhibitor on aquatic ecosystem of Vietnam.

Hoang Linh Lan, Le Thi Phuong Nhung, Do Thanh Trung, Le Van Cong

62 Effects of surfactants and coagulation conditions on the morphology of Gac oil - chitosan microcapsules.

Tran Hai Dang, Dao Thi Kim Thoa, Ta Thi Minh Ngọc